

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**REVISITANDO A FOTÓLISE DO 1*H*-1,2,3-TRIAZOL E 1*H*-1,2,3-  
BENZOTRIAZOL**

Dissertação de Mestrado

BRUNO BERCINI DE ARAÚJO

Porto Alegre

Fevereiro de 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BRUNO BERCINI DE ARAÚJO

**REVISITANDO A FOTÓLISE DO 1*H*-1,2,3-TRIAZOL E 1*H*-1,2,3-  
BENZOTRIAZOL**

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

Prof. Dr. Paulo Fernando Bruno Gonçalves  
Orientador

Porto Alegre

Fevereiro de 2022

“The rigor of science requires that we distinguish well the undraped figure of nature itself from the gay-colored vesture with which we clothe it at our pleasure.”

Heinrich Hertz, citado por Ludwig Boltzmann,  
Carta a *Nature*, 28 de fevereiro de 1895

## Agradecimentos

Nessa jornada no mestrado entre 2019 e 2022 aprendi e cresci muito como cientista, pesquisador e pessoa. Entretanto, essa caminhada não foi solitária e muitos me ajudaram para minha formação de mestre e na construção dessa dissertação na qual me orgulho. Primeiro agradeço ao meu orientador Paulo F. B. Gonçalves, pela amizade, orientação, conselhos em momentos difíceis e de indecisão e por não ter me abandonado mesmo com as frequentes mudanças de rumos do trabalho e diversas adversidades enfrentadas ao longo do desenvolvimento do mestrado. Ao professor Paulo Netz, por ter permitido o meu acesso a *Prigogine*, assim disponibilizando recursos computacionais extremamente importantes para o desenvolvimento dessa dissertação, e Jones de Andrade, por ter, no meio de uma pandemia, mantido a *Prigogine* funcionando e disponível. Ao professor Hubert Stassen, pelas conversas e dicas sobre química quântica e computacional, e professora Livia Streit pela companhia no laboratório em tempos anteriores a pandemia. A membros do meu grupo de pesquisa em especial Eduarda Gil e Ana Carolina Longoni pelas conversas e tardes agradáveis no laboratório. Agradeço aos órgãos de fomento CNPq, pela bolsa de mestrado, e CAPES pelo acesso a artigos.

Agradeço amigos do instituto de química que me forneceram companhia e apoio ao longo dessa jornada e, para citar alguns, Arthur Exner, Daniele Prestes, Eduam Boeira, Maurício Closs, Renata Cardoso, Sheila Krigger e Vanessa Ribas. Agradeço, também, a amigos de fora do instituto pela amizade, que se fortaleceu e se fortalece mesmo em momentos de isolamento, em especial a Eduardo Campos, Gabrielle Tesche, Germano Lorenzett, Leonardo Cruz, Pedro Ferraz, Thiago Trindade, Victória Paiva e a todas as novas amizades feitas nesse período.

Gostaria de agradecer, de forma especial, a Caroline Weber pelo companheirismo, tanto em momentos bons quanto ruins, conversas, apoio e acreditar na minha capacidade de concluir essa dissertação. A Jorge de Araújo Marilina Bercini, Paula de Araújo e Rosa Chieza por todo apoio dado nesse momento tão crítico. Por último e, não menos importante, agradeço a Luciane Sperotto e Ygor Ferrão que, desde 2016, me ajudam a melhorar e ser melhor.

# Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	<b>19</b>
<b>2. Revisão de Literatura</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1 Fotofísica e Fotoquímica</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2 <i>Benchmark</i> e Aplicações das Metodologias SA-CASSCF e MS-CASPT2 para o estudo de moléculas similares ao Triazois</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3 Fotoquímica de Triazois e Benzotriazois</b> .....	<b>27</b>
<b>3. Objetivos</b> .....	<b>38</b>
<b>4. Metodologia</b> .....	<b>39</b>
<b>5. Resultados e Discussão</b> .....	<b>41</b>
<b>5.1 Geometria e Energias de Excitação do TRZ e BTZ</b> .....	<b>41</b>
5.1.1 1H-1,2,3-Triazol.....	41
5.1.2 1H-1,2,3-Benzotriazol.....	46
<b>5.2 Abertura do Anel Triazol do TRZ e BTZ</b> .....	<b>52</b>
5.2.1 1H-1,2,3-Triazol.....	52
5.2.2 1H-1,2,3-Benzotriazol.....	61
<b>5.3 Geometria e Energias de Excitação do TRZ-Aberto e BTZ-Aberto</b> ...	<b>70</b>
5.3.1 TRZ-Aberto.....	70
5.3.2 BTZ-Aberto.....	74
<b>5.4 Extrusão de N<sub>2</sub> por TRZ-Aberto e BTZ-Aberto</b> .....	<b>81</b>
5.4.1 TRZ-Aberto.....	81
5.4.2 BTZ-Aberto.....	96
5.4.3 1H-AziBTZ.....	109
5.4.4 Fulvenimina.....	112
<b>6. Conclusão</b> .....	<b>116</b>
<b>7. Referências</b> .....	<b>121</b>
<b>8. Anexos</b> .....	<b>129</b>
<b>8.1 Revisão de teoria</b> .....	<b>129</b>
8.1.1 Aproximação Adiabática e de Born-Oppenheimer.....	129
8.1.2 Princípio e Método Variacional.....	132
8.1.3 Método Hartree-Fock.....	133
8.1.4 Interação de Configuração.....	138
8.1.4 CASSCF - Complete Active Space Self-Consistent Field.....	141
8.1.5 Teoria de Perturbação e CASPT2 – Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory.....	144

<b>8.2 Coordenadas PES .....</b>	<b>148</b>
8.2.1 Reação de abertura do anel triazol para o TRZ e BTZ .....	148
8.2.2 Extrusão de N <sub>2</sub> por TRZ-Aberto e BTZ-Aberto.....	159
8.2.2 Formação de 1H-AziBTZ e Fulvenimina .....	169

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estruturas do 1H-1,2,3-Triazol e 1H-1,2,3-Benzotriazol. ....	19
<b>Figura 2.</b> Os processos de desativação possíveis para moléculas no estado excitado juntamente com suas velocidades representados no diagrama de Jablonski. ....	21
<b>Figura 3.</b> Coordenada de reação fotoquímica arbitrária. O reagente é excitado do $S_0$ para o $S_1$ e retorna para o $S_0$ através do ponto de InCo, formando os produtos. ....	22
<b>Figura 4.</b> Estrutura do Isotiazol (esquerda) e Tiazol (direita). ....	24
<b>Figura 5.</b> Processo de desativação do Isotiazol. ....	25
<b>Figura 6.</b> Processo de desativação do Tiazol. ....	25
<b>Figura 7.</b> PES para a fotodecomposição da Azoacetoneitrila. ....	26
<b>Figura 8.</b> Geometrias obtidas para TRZ e BTZ. ....	41
<b>Figura 9.</b> EA(12,9) selecionado para o TRZ. ....	43
<b>Figura 10.</b> EA(14,12) selecionado para o BTZ. ....	49
<b>Figura 11.</b> PES para o TRZ partindo do $S_1(^1n\pi^*)$ construída por MEP/LIIC. ....	53
<b>Figura 12.</b> Estrutura de InCo $S_1/S_0$ para o TRZ. ....	54
<b>Figura 13.</b> Visão frontal e lateral da InCo $S_2/S_0$ após abertura do anel triazol do TRZ. ....	55
<b>Figura 14.</b> PES para abertura do anel triazol do TRZ. ....	55
<b>Figura 15.</b> PES completa para o processo de abertura do anel triazol para o TRZ. ....	60
<b>Figura 16.</b> PES da abertura do anel triazol para BTZ obtida por LIIC. ....	61
<b>Figura 17.</b> Geometria do ponto de InCo $(^1\pi\sigma^*)_{(f)(1)}/S_0$ para o BTZ. ....	63
<b>Figura 18.</b> PES completa para o processo de abertura do anel triazol para o BTZ. ....	69
<b>Figura 19.</b> Estruturas para o TRZ-Aberto e BTZ-Aberto. ....	70
<b>Figura 20.</b> EA(12,10) selecionado para TRZ-Aberto. ....	72
<b>Figura 21.</b> EA(16,14) selecionado para o BTZ-Aberto. ....	77
<b>Figura 22.</b> PES obtida para a extrusão de $N_2$ não-concertada do TRZ-Aberto. ....	82
<b>Figura 23.</b> PES completa para a extrusão de $N_2$ não-concertada do TRZ-Aberto. ....	87
<b>Figura 24.</b> PES para a reação de extrusão do $N_2$ concertada do TRZ-Aberto. ....	89
<b>Figura 25.</b> TS encontrado no $S_0$ para a reação de extrusão de $N_2$ concertada do TRZ-Aberto. ....	90
<b>Figura 26.</b> PES completa para a reação de extrusão de $N_2$ concertada por TRZ-Aberto. ....	94
<b>Figura 27.</b> PES para a relaxação do $(S_2)_{min}^2$ após extrusão de $N_2$ . ....	96
<b>Figura 28.</b> Molécula de BTZ-Aberto com átomos enumerados. ....	97
<b>Figura 29.</b> PES do processo de dissipação de energia do BTZ-Aberto partindo do $S_2$ . ....	97
<b>Figura 30.</b> Estrutura da InCo $S_2/S_0$ para o processo de dissipação de energia do BTZ-Aberto. ....	98

<b>Figura 31.</b> Fulvenimina, o produto de rearranjo de hetero-Wolff, com átomos enumerados. ....	98
<b>Figura 32.</b> PES para os estados singletos da reação de N <sub>2</sub> não-concertada por BTZ-Aberto. ....	100
<b>Figura 33.</b> PES completa para a reação de extrusão de N <sub>2</sub> não-concertada por BTZ-Aberto. ....	106
<b>Figura 34.</b> Estrutura otimizada para o tripleto do INT formado após a extrusão de N <sub>2</sub> . ....	107
<b>Figura 35.</b> EA(12,11) selecionado para o intermediário formado após a extrusão de N <sub>2</sub> . ....	107
<b>Figura 36.</b> PES para a formação de 1H-AziBTZ, no singlete, a partir do (S <sub>0</sub> ) <sub>min</sub> . ....	110
<b>Figura 37.</b> PES para a formação de 1H-AziBTZ, no tripleto, a partir do (T <sub>1</sub> ) <sub>min</sub> . ....	112
<b>Figura 38.</b> PES para a formação de Fulvenimina, no singlete, a partir do (S <sub>0</sub> ) <sub>min</sub> . ....	113
<b>Figura 39.</b> Estrutura do TS para a reação de rearranjo do INT no S <sub>0</sub> . ....	114
<b>Figura 40.</b> Esquema de como ocorre a reação de fotólise e extrusão de N <sub>2</sub> concertado e não-concertado para o TRZ. ....	118
<b>Figura 41.</b> Esquema da reação de fotólise do BTZ. ....	119
<b>Figura 42.</b> Esquema para a extrusão de N <sub>2</sub> e formação de 1H-AziBTZ e Fulvenimina. ....	120



## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Possíveis intermediários após a extrusão de N <sub>2</sub> . .....	27
<b>Esquema 2.</b> Reação de fotólise de 4-fenil-1,2,3-triazol. ....	27
<b>Esquema 3.</b> Reação de fotólise de BTZ em metanol. ....	28
<b>Esquema 4.</b> Possíveis intermediários da reação de fotólise de benzotriazóis. 28	
<b>Esquema 5.</b> Composto diazo e produto de rearranjo. ....	28
<b>Esquema 6.</b> Reação de fotólise de 1H-naftol[2,3-d]triazol em metanol. ....	29
<b>Esquema 7.</b> Reação de pirólise de BTZ. ....	29
<b>Esquema 8.</b> Reação de fotólise 5-cloro-1-(4-clorofenil)benzotriazol. ....	29
<b>Esquema 9.</b> Reação de fotólise de 4-fenil-1,2,3-triazol, não deuterado e deuterado. ....	30
<b>Esquema 10.</b> Dimerização do nitreno formado.....	31
<b>Esquema 11.</b> Reação de fotólise de BTZ. ....	32
<b>Esquema 12.</b> Reação de extrusão de N <sub>2</sub> .....	32
<b>Esquema 13.</b> Formação dos produtos a partir do intermediário (b). ....	33
<b>Esquema 14.</b> Ciclização de (d') para (a'). ....	33
<b>Esquema 15.</b> Isômeros E (e.1) e Z (e.2) de (e). ....	35
<b>Esquema 16.</b> Formação de produtos de polimerização do BTZ.....	35
<b>Esquema 17.</b> Formação de produtos de fotólise de 4Me-BTZ. ....	36

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Comparação de parâmetros geométricos do TRZ obtidos no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP com dados obtidos na literatura.....	42
<b>Tabela 2.</b> Erros Absolutos e Relativos para o TRZ comparando dados obtidos no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP e CCSD(T)/ANO-L-VDZP.....	43
<b>Tabela 3.</b> Comparação das energias de excitação, caráter das transições e força de oscilador obtidas por MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP e EOM-CCSD/ANO-L-VDZP com valores encontrados na literatura para o TRZ.....	44
<b>Tabela 4.</b> Energias de excitação, caráter das transições, força de oscilador e SOC obtidas por MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados para os estados tripletos para o TRZ.....	45
<b>Tabela 5.</b> Comparação de parâmetros geométricos do BTZ obtidos no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP e dados obtidos na literatura.....	46
<b>Tabela 6.</b> Erros Absolutos e Relativos para o BTZ comparando a estrutura obtida no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP e a encontrada na literatura.....	47
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros geométricos obtidos para o TRZ e BTZ no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP e ordens de ligação. ....	48
<b>Tabela 8.</b> Comparação das energias de excitação, caráter das transições e força de oscilador obtidas por MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP e EOM-CCSD/ANO-L-VDZP com dados encontrados na literatura para o BTZ. ....	49
<b>Tabela 9.</b> Energias de excitação, caráter das transições, força de oscilador e SOC obtidas por MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados para os estados tripletos para o BTZ. ....	50
<b>Tabela 10.</b> Energias de excitação para o TRZ e BTZ calculadas no nível de teoria MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP e MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP, respectivamente.	51
<b>Tabela 11.</b> Formato e caráter dos orbitais do TRZ no início e ponto de InCo. ....	56
<b>Tabela 12.</b> Orbitais ( $\mathbf{a}'$ ), ( $\mathbf{g}'$ ) e ( $\mathbf{i}'$ ) e suas ocupações no $S_0$ , em preto, e no estado $S_2$ , em vermelho, ao longo da PES para estados singletos. ....	57
<b>Tabela 13.</b> Ordens de ligação de Mayer para o TRZ. Ordens de ligação para o $S_0$ em preto e para o estado $S_2$ em vermelho.....	59
<b>Tabela 14.</b> Formato e caráter dos orbitais do BTZ no início e ponto de InCo. ....	63
<b>Tabela 15.</b> Orbitais ( $\mathbf{a}$ ), ( $\mathbf{h}$ ) e ( $\mathbf{l}$ ) e suas ocupações nos estados $S_0$ , em preto, $S_1$ , em azul, e $(^1\pi\sigma^*)_{(f)(l)}$ , em laranja, ao longo da PES para estados singletos.....	66
<b>Tabela 16.</b> Ordens de ligação de Mayer para o BTZ. Ordens de ligação para o $S_0$ , em preto, para o estado $S_1$ , em azul, e para o estado $(^1\pi\sigma^*)_{(f)(l)}$ em laranja. ....	67
<b>Tabela 17.</b> Comparação de parâmetros geométricos do TRZ-Aberto otimizados no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP e dados obtidos na literatura.....	71
<b>Tabela 18.</b> Erros absolutos e relativos entre a estrutura do TRZ-Aberto otimizado nos níveis de teoria MP2/ANO-L-VTZP e G4.....	71
<b>Tabela 19.</b> Comparação das energias de excitação, forças de oscilador e caráter dos estados excitados para o TRZ-Aberto obtido nos níveis de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP considerando sete estados e EOM-CCSD/ANO-L-VDZP com dados encontrados na literatura.....	73
<b>Tabela 20.</b> Energias, forças de oscilador e caráter dos estados tripletos do TRZ-Aberto obtidos no nível de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP considerando sete estados. ....	74

<b>Tabela 21.</b> Comparação dos comprimentos de ligação e ângulos do anel triazol para o BTZ-Aberto otimizado no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP com dados encontrados na literatura.....	75
<b>Tabela 22.</b> Erros absolutos e relativos entre a estrutura do BTZ-Aberto otimizado nos níveis de teoria MP2/ANO-L-VTZP e B3LYP/6-311G**.....	75
<b>Tabela 23.</b> Parâmetros geométricos e ordens de ligação obtidos para o TRZ-Aberto e BTZ-Aberto no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP.....	76
<b>Tabela 24.</b> Comparação das energias de excitação, forças de oscilador e caráter dos estados excitados para o BTZ-Aberto obtido nos níveis de teoria MS-CASPT2(16,14)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados e EOM-CCSD/ANO-L-VDZP com dados encontrados na literatura.....	78
<b>Tabela 25.</b> Energias, forças de oscilador e caráter dos estados tripletos do BTZ-Aberto.....	79
<b>Tabela 26.</b> Energias de excitação para o TRZ-Aberto e BTZ-Aberto calculadas no nível de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP e MS-CASPT2(16,14)/ANO-L-VDZP, respectivamente.....	79
<b>Tabela 27.</b> Orbitais no início e final da reação de extrusão de N <sub>2</sub> não-concertada do TRZ-Aberto.....	83
<b>Tabela 28.</b> Orbitais ( <b>o'</b> ) e ( <b>q'</b> ) ao longo da reação de extrusão de N <sub>2</sub> não-concertada por TRZ-Aberto.....	85
<b>Tabela 29.</b> Ordens de ligação de Mayer para o S <sub>0</sub> com configuração CS <sub>(o')</sub> , em preto, e CS <sub>(q')</sub> , em cinza.....	88
<b>Tabela 30.</b> Orbitais no início e final da reação de extrusão de N <sub>2</sub> concertada do TRZ-Aberto.....	90
<b>Tabela 31.</b> Orbitais ( <b>p'</b> ) e ( <b>q'</b> ) ao longo da reação de extrusão de N <sub>2</sub> concertada por TRZ-Aberto. Ocupações dos orbitais no estado S <sub>0</sub> .....	92
<b>Tabela 32.</b> Ordens de ligação de Mayer para o S <sub>2</sub> para o TRZ-Aberto.....	94
<b>Tabela 33.</b> Orbitais no início e final da reação de extrusão de N <sub>2</sub> não-concertada do BTZ-Aberto.....	101
<b>Tabela 34.</b> Orbitais ( <b>t</b> ) e ( <b>u</b> ) ao longo da reação de extrusão de N <sub>2</sub> não-concertada por BTZ-Aberto.....	103
<b>Tabela 35.</b> Ordens de ligação de Mayer para o S <sub>0</sub> em preto, e S <sub>1</sub> , em azul.....	105
<b>Tabela 36.</b> Energias relativas e caráter dos estados singletos e tripletos para o INT formado obtidas no nível de teoria MS-CASPT2(10,9)/ANO-L-VDZP considerando três estados.....	108
<b>Tabela 37.</b> Ordens de ligação de Mayer para o S <sub>0</sub> com caráter ( <b>f.1</b> ) <sup>1</sup> ( <b>g.1</b> ) <sup>1</sup> , em azul, e caráter CS, em preto.....	111
<b>Tabela 38.</b> Ordens de ligação de Mayer para o S <sub>0</sub> com caráter ( <b>f.1</b> ) <sup>1</sup> ( <b>g.1</b> ) <sup>1</sup> , em azul, e caráter CS, em preto.....	114

## Lista de Figuras do Anexo

<b>Figura Anexo 1.</b> PES de um diatômico arbitrário. ....	132
<b>Figura Anexo 2.</b> Gráficos relacionando o tamanho da base com a energia obtida pelo método HF para a molécula de TRZ (a esquerda) e o custo computacional (a direita). Para fins de comparação foi calculada a energia do TRZ pelo método CISD. ....	136
<b>Figura Anexo 3.</b> Representação das configurações eletrônicas de cada determinante excitado obtidas coma configuração de HF como referência. ....	139
<b>Figura Anexo 4.</b> Relação entre o número de excitações e tamanho de base para a qualidade da função de onda. Quanto maior o número de excitações e maior o conjunto de base melhor a qualidade da função de onda.....	140
<b>Figura Anexo 5.</b> Representação da separação dos orbitais moleculares em orbitais inativos, ativos e externos realizada no método CASSCF. ....	142
<b>Figura Anexo 6.</b> Comparação entre as energias para TRZ e BTZ obtidas por HF (verde), CASSCF (azul anil), EA (12,9) para o TRZ e EA (14,12) para o BTZ e CISD (azul escuro). As energias foram obtidas utilizando uma base Double- $\zeta$ . ....	143

## Símbolos e Abreviaturas

1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol	BTZ
1 <i>H</i> -1,2,3-Triazol	TRZ
1 <i>H</i> -Azirinas derivada de BTZ	1 <i>H</i> -AziBTZ
<i>Atomic Mean Field Integrals</i>	AMFI
<i>Atomic Natural Orbital-Large-Valence Double-<math>\zeta</math> Polarized</i>	ANO-L-VDZP
<i>Atomic Natural Orbital-Relativistic Core-Correlated</i>	ANO-RCC
<i>Atomic Natural Orbitals-Large-Valence Triple-<math>\zeta</math> Polarized</i>	ANO-L-VTZP
<i>Atomic Natural Orbital-Small-Minimal Basis</i>	ANO-S-MB
<i>Atomic Natural Orbital-Small-Valence Double-<math>\zeta</math> Polarized</i>	ANO-S-VDZP
<i>Augmented Correlation-Consistent Polarized Valence Triple-<math>\zeta</math></i>	aug-cc-pVTZ
<i>Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr</i>	B3LYP
<i>Closed-Shell</i>	CS
<i>Configuration Interaction</i>	CI
<i>Configuration Interaction Singles</i>	CIS
<i>Configuration Interaction Singles and Doubles</i>	CISD
<i>Configuration Interaction Singles Doubles and Triples</i>	CISDT
<i>Correlation-Consistent Polarized Valence Double-<math>\zeta</math></i>	cc-pVDZ
<i>Coupled-Cluster Approximative Triples</i>	CC3
<i>Coupled-Cluster Single Doubles and Connected Triples</i>	CCSD(T)
<i>Density Functional Theory</i>	DFT
<i>Domain-Based Local Pair Natural Orbitals-CCSD(T)</i>	DLPNO-CCSD(T)
<i>Electron Spin Resonance</i>	ESR
<i>Equation of Motion Coupled Cluster Singles and Doubles</i>	EOM-CCSD

Espaço Ativo	EA
Estado Excitado $N$ Singleto	$S_n$
Estado Fundamental	$S_0$
Estado $N$ Tripleto	$T_n$
<i>Full Configuration Interaction</i>	FCI
Gaussian-4	G4
<i>Gradient-Enhanced Kriging</i>	GEK
Hartree-Fock	HF
<i>High Performance Liquid Chromatography</i>	HPLC
Intermediário formado após a extrusão de $N_2$	INT
<i>Internal Conversion</i>	IC
Intersecção Cônica	InCo
<i>Intersystem Crossing</i>	ISC
<i>Intrinsic Reaction Path</i>	IRC
<i>Ionization Potential-Electron Affinity</i>	IPEA
<i>Linear Interpolation of Internal Coordinates</i>	LIIC
<i>Minimum Energy Path</i>	MEP
<i>Møller–Plesset Second-Order Perturbation Theory</i>	MP2
<i>Multiconfigurational Self-Consistent Field</i>	MCSCF
<i>Multi-State Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory</i>	MS-CASPT2
<i>Open-Shell MP2</i>	UMP2
<i>Potential Energy Surface</i>	PES
Ressonância Magnética Nuclear	RMN
<i>Self-Consistent Field</i>	SCF

<i>Spin-Orbital Coupling</i>	SOC
<i>State-Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field</i>	SA-CASSCF
<i>Transition State</i>	TS
<i>Valence Triple-<math>\zeta</math> Polarization</i>	TZVP
<i>Vibrational Relaxation</i>	VR

## RESUMO

Nesta dissertação todas as etapas da reação de fotólise de 1*H*-1,2,3-Triazol e 1*H*-1,2,3-Benzotriazol foram investigadas. Para isso, foi utilizado o método *state-of-art* para o estudo de estados excitados, MS-CASPT2, análise de orbitais de interesse e descritores químicos de aromaticidade e ordem de ligação de Mayer. Os resultados demonstram que a reação de fotólise para o 1*H*-1,2,3-Triazol começa com a transição  $S_0 \rightarrow S_2$ , enquanto para o 1*H*-1,2,3-Benzotriazol, com a transição  $S_0 \rightarrow S_1$ . No estado excitado há abertura do anel triazol, com os sistemas retornando para o  $S_0$  através de uma intersecção cônica. No  $S_0$ , com configuração aberta, ocorre a extrusão de  $N_2$ . Para o 1*H*-1,2,3-Triazol com conformação aberta, a extrusão de  $N_2$  pode ocorrer de forma concertada ou não-concertada, apresentando barreiras energéticas de 38,70 kcal·mol<sup>-1</sup> e 71,77 kcal·mol<sup>-1</sup>, respectivamente, no  $S_0$ . Foi observada que a reação de extrusão de  $N_2$  pode ocorrer no estado excitado, ao contrário que foi afirmado anteriormente na literatura. Já para o 1*H*-1,2,3-Benzotriazol com conformação aberta, apenas a rota não-concertada foi localizada apresentando uma barreira energética de 70,86 kcal·mol<sup>-1</sup> no  $S_0$ . As reações de rearranjo de hetero-Wolff e formação de Azirina apresentaram barreiras energéticas semelhantes.

**Palavras-Chave:** 1*H*-1,2,3-Triazol; 1*H*-1,2,3-Benzotriazol; MS-CASPT2; Fotólise.



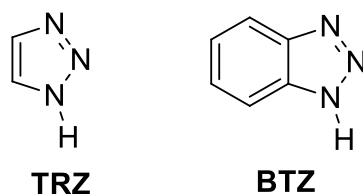
## ABSTRACT

In the present dissertation all steps of 1*H*-1,2,3-Triazole and 1*H*-1,2,3-Benzotriazole's photolysis were investigated with *state-of-art* methodology (MS-CASPT2), orbital analysis, chemical descriptors of aromaticity and Mayer's bond order were employed. Results have shown that the 1*H*-1,2,3-Triazole photolysis reaction begins with the  $S_0 \rightarrow S_2$  transition, while the 1*H*-1,2,3-Benzotriazole with the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition. In the excited states, the triazole ring opens and the systems relaxes back to the  $S_0$  via conical intersection. With open-ring conformation the  $N_2$  extrusion reaction can happen. For the 1*H*-1,2,3-Triazole with open-ring conformation, the  $N_2$  extrusion happen through two paths: concerted or non-concerted with energy barriers of  $71.77 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $38.70 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively, both in the  $S_0$ . Despite of what is found in the literature, the  $N_2$  extrusion reaction can happen in the excited states. For the 1*H*-1,2,3-Benzotriazole with an open-ring conformation, only the non-concerted path was found with an energy barrier of  $70.86 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  in the  $S_0$ . The hetero-Wolff rearrangement and the Azirine formation had similar energies barriers.

**Key-Words:** 1*H*-1,2,3-Triazole; 1*H*-1,2,3-Benzotriazole; MS-CASPT2; Photolysis.

## 1. Introdução

O 1*H*-1,2,3-Triazol (TRZ) é uma molécula cíclica de cinco membros composta de dois átomos de carbonos e três átomos nitrogênios, sendo o composto mais simples de uma grande classe de moléculas chamada de Triazóis. Os compostos que compõem essa classe apresentam diversas aplicações, entretanto o 1*H*-1,2,3-Benzotriazol (BTZ) e seus derivados recebem destaque por sua versatilidade sendo principalmente utilizados em síntese de fármacos,<sup>1-3</sup> inibidores de corrosão<sup>4-7</sup> e uso em síntese orgânica.<sup>8-11</sup> As estruturas desses dois compostos estão apresentadas na Figura 1.



**Figura 1.** Estruturas do 1*H*-1,2,3-Triazol e 1*H*-1,2,3-Benzotriazol.

Com sua variada gama de aplicações, os resíduos gerados acabam sendo descartados inadequadamente e, conforme amplamente reportado na literatura, a detecção de TRZ, BTZ e derivados em rios, lagoas, esgotos urbanos, águas tratadas e afins é comum.<sup>12-23</sup> Dessa forma, eles são considerados poluentes emergentes, ou seja, são substâncias encontradas em corpos de água, devido a atividade humana, com seus efeitos ao meio ambiente não conhecidos. Os poluentes emergentes, também, são geralmente negligenciados por programas de tratamento de água com suas concentrações não são regularmente monitoradas.

Como será exposto adiante, essa classe é conhecida por decompor-se liberando N<sub>2</sub> ao serem irradiados. Como são encontrados livres no meio ambiente e, portanto, expostos à radiação eletromagnética, é de suma importância identificar os processos fotofísicos e fotoquímicos que essa classe de compostos pode sofrer. Dessa forma, essa dissertação tem como intuito o estudo detalhado desses processos utilizando como modelo para essa classe as moléculas o TRZ e o BTZ.

## 2. Revisão de Literatura

### 2.1 Fotofísica e Fotoquímica

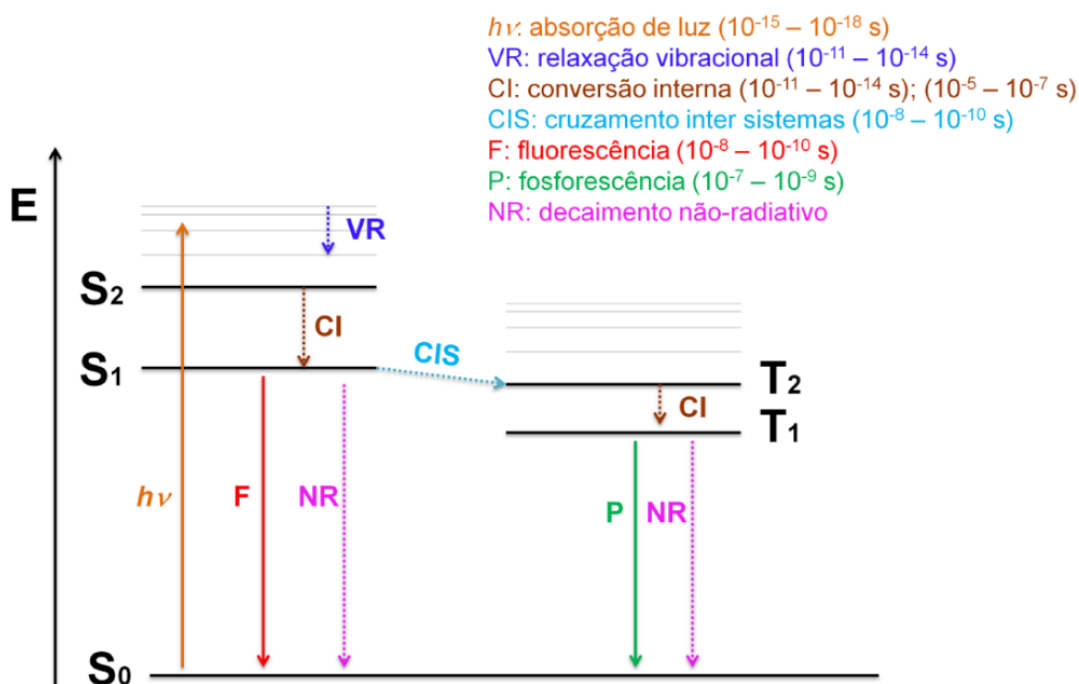
A radiação eletromagnética é um assunto pertinente à química, pois ao interagir com moléculas promove mudanças, por vezes radicais, nas características e propriedades moleculares, como por exemplo, comprimentos de ligação, distribuição de carga e reatividade.<sup>24</sup> Entre os vários processos que a absorção de fótons por moléculas pode promover, destaca-se a excitação de elétrons de um orbital ocupado para um orbital virtual. Essa excitação leva as moléculas para estados excitados mais energético. O excesso de energia eletrônica acumulada leva moléculas a passarem por diversos processos de dissipação de energia para retornar ao estado fundamental ( $S_0$ ).<sup>25</sup> Os processos promovidos pela absorção de fóton podem ser classificados de acordo com sua natureza. Se o sistema, ao ser fotoexcitado, dissipa energia e retorna ao  $S_0$  sem passar por reações químicas, os processos são classificados como fotofísicos. Caso ocorram reações químicas no estado excitado, com a formação de novas espécies no retorno para o  $S_0$ , os processos são classificados como fotoquímicos.

Há dois tipos de processos de dissipação fotofísicos:

- Processos radiativos, ou seja, processos que envolvem emissão de um fóton, e são divididos em duas categorias:
  - Fluorescência: envolve transição radiativa entre estados de mesma multiplicidade, por exemplo a transição entre o primeiro estado excitado singleto ( $S_1$ ) para o  $S_0$ ;
  - Fosforescência: envolve a transição radiativa entre estados de diferentes multiplicidades, por exemplo a transição entre o primeiro estado tripleto ( $T_1$ ) para o  $S_0$ .
- Processos não-radiativos, ou seja, processos que não envolvem a emissão de fóton, divididos em:
  - Conversão interna (IC, em inglês): envolve a transição sem emissão de fóton entre estados de mesma multiplicidade;

- Cruzamento intersistema (ISC, em inglês): envolve a transição sem emissão de fóton entre estados de diferentes multiplicidades;
- Relaxação vibracional (VR, em inglês): envolve a colisão da molécula excitada com moléculas da sua vizinhança dissipando energia vibracional.

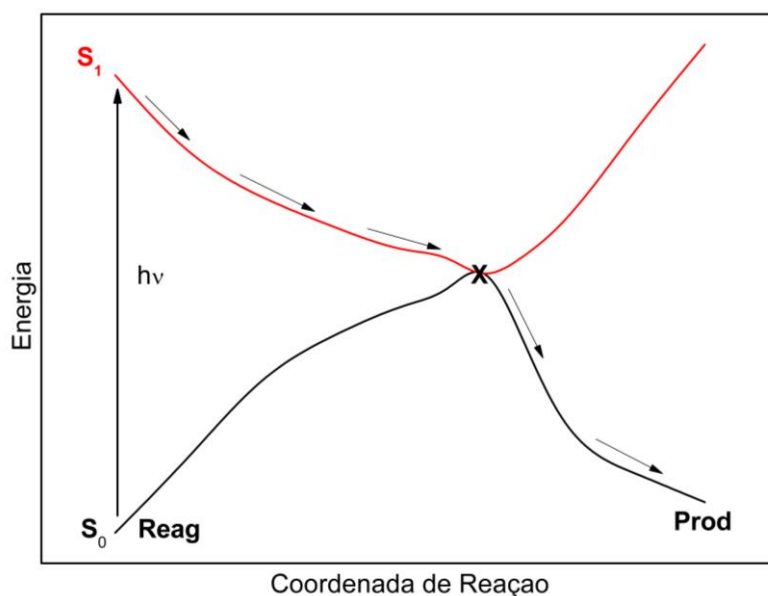
Os fenômenos fotofísicos podem ser representados através um diagrama de Jablonski apresentado na Figura 2. Escalas temporais dos processos estão destacadas.



**Figura 2.** Os processos de desativação possíveis para moléculas no estado excitado juntamente com suas velocidades representados no diagrama de Jablonski. Linhas cheias e pontilhadas representam, respectivamente, transições radiativas e não-radiativas.

Como dito anteriormente, o excesso de energia eletrônica pode promover reações no estado excitado, ou seja, moléculas podem sofrer mudanças químicas no estado excitado formando novas espécies.<sup>25</sup> Entre as diversas reações possíveis, destaca-se a fotodegradação ou fotólise, que consiste na quebra de ligações covalentes devido à absorção de fótons.<sup>26</sup> Isso é possível, pois como dito anteriormente, elétrons ao serem fotoexcitados passam a ocupar orbitais virtuais enfraquecendo ligações entre os átomos e as tornando lábeis. Uma vez ocorrida a reação no estado excitado, as espécies químicas devem retornar ao  $S_0$ . Para moléculas orgânicas, um caminho usual para o retorno ao

$S_0$  ocorre através de um ponto de Intersecção Cônica (InCo).<sup>25</sup> De forma geral, InCo são pontos nos quais dois estados eletrônicos ou mais apresentam a mesma energia (estados degenerados) e mesma geometria molecular. A Figura 3 apresenta uma Superfície de Energia Potencial (PES, em inglês) para uma reação fotoquímica arbitrária em que há a conversão interna entre  $S_0$  e  $S_1$  através de um ponto de InCo.



**Figura 3.** Coordenada de reação fotoquímica arbitrária. O reagente é excitado do  $S_0$  para o  $S_1$  e retorna para o  $S_0$  através do ponto de InCo, formando os produtos. O ponto de InCo está destacado no gráfico.

Como é demonstrado na Figura 3, os fenômenos fotofísicos e fotoquímicos ocorrem em um intervalo de tempo muito curtos. Dessa maneira há dificuldades inerentes ao estudo experimental de fenômenos no estado excitado, apesar das várias técnicas experimentais disponíveis. Em vista disso, técnicas *in silico* capazes de descrever corretamente o comportamento de moléculas no estado excitado se tornam especialmente atraentes. Na ampla gama de técnicas teóricas existentes, duas metodologias se destacam no estudo do estado excitado: as metodologias *State-Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field* (SA-CASSCF) e *Multi-State Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory* (MS-CASPT2).

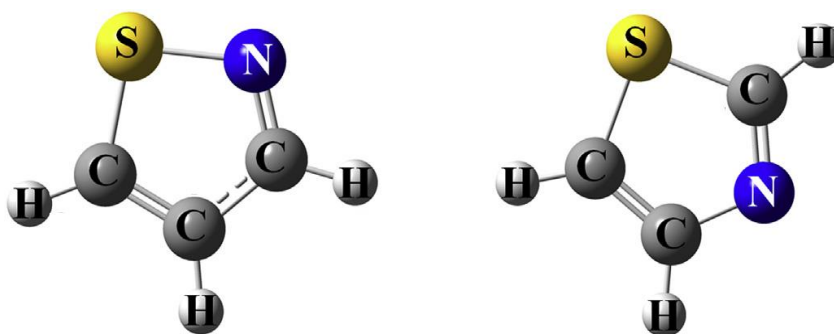
## 2.2 *Benchmark* e Aplicações das Metodologias SA-CASSCF e MS-CASPT2 para o estudo de moléculas similares ao Triazois

Nessa sessão serão apresentados artigos publicados em revistas relevantes para a área que utilizaram as metodologias SA-CASSCF e MS-CASPT2 para estudar processos fotofísicos e fotoquímicos. Serão, primeiro, apresentados três *benchmarks*, dois para o MS-CASPT2 e um para o SA-CASSCF, para demonstrar sua acurácia na descrição de estados excitados. Após, serão apresentados artigos que empregam esses métodos a compostos similares aos Triazois. A descrição da teoria por trás dessas metodologias se encontra no Anexo 8.1.

A qualidade do MS-CASPT2 é atestada na literatura através de um *benchmark* realizado em 2008 por Schreiber e colaboradores.<sup>27</sup> Nesse artigo são realizados diversos cálculos de energia de excitação utilizando MS-CASPT2 e outros métodos *Coupled-Cluster*, como o *Coupled-Cluster Approximative Triples* (CC3), usado como referência, para comparar a qualidade dos resultados obtidos. O grupo de moléculas escolhidas para esse estudo vieram a ser conhecidas como *Thiel's test set*. A partir dos cálculos realizados foi atestado que as energias de excitação calculadas por MS-CASPT2 e CC3 eram de similar qualidade com um desvio absoluto médio de 0,08 eV.<sup>27</sup> Em 2010, o mesmo grupo, mas agora em um estudo liderado por Silva-Junior, testaram a influência da função de base na energia de excitação calculada por MS-CASPT2.<sup>28</sup> Decidiu-se, então, substituir a base *Valence Triple- $\zeta$  Polarization* (TZVP) pela base *Augmented Correlation-Consistent Polarized Valence Triple- $\zeta$*  (aug-cc-pVTZ). As duas bases são de qualidade *Triple- $\zeta$* , entretanto a base aug-cc-pVTZ apresenta orbitais atômicos difusos. Na análise das energias de excitação calculadas, observou-se que as duas bases produziam resultados equiparáveis. Em geral, as energias de excitação obtidas por MS-CASPT2 apresentam um erro entre 0,1 a 0,2 eV comparado ao dado experimental fazendo que esse método seja capaz de obter resultados quantitativos sobre estados excitados.<sup>29</sup> Contudo, esse método apresenta um erro considerável no cálculo para a força de oscilador.<sup>30</sup>

Em 2019, Helmich-Paris publicou um *benchmark* em que apresenta um estudo sistemático de energias de excitação obtidas através do método SA-CASSCF.<sup>30</sup> Para isso, foram estudadas transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\sigma \rightarrow \pi^*$  do *Thiel's test set*<sup>27</sup>. As energias de excitação calculadas foram comparadas ao método CC3, utilizado como referência. O estudo atestou que o erro absoluto médio e desvio padrão apresentaram valores de 0,98 eV e 0,87 eV, respectivamente. O autor, com os resultados obtidos, concluiu que o SA-CASSCF tem um dos piores desempenhos em relação a outros métodos testados na literatura para o cálculo de energias de excitação.<sup>30</sup>

Em 2018, um estudo realizado por Jun Cao investigou a influência da posição do átomo de nitrogênio e os processos dissipativos envolvidos na desativação do Isotiazol e do Tiazol, apresentados na Figura 4, utilizando a metodologia MS-CASPT2.<sup>31</sup>

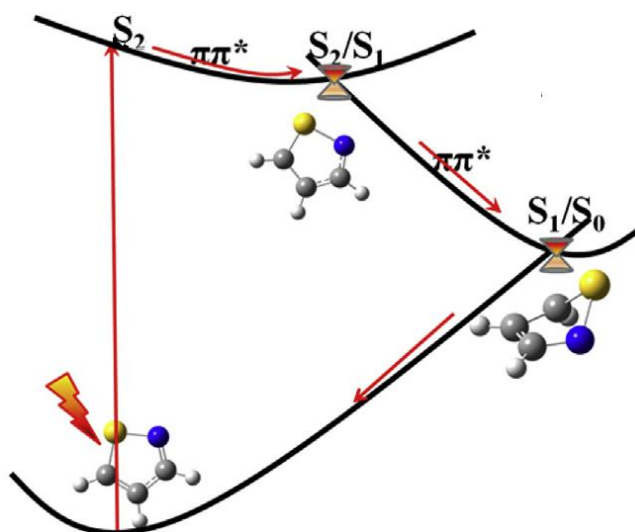


**Figura 4.** Estrutura do Isotiazol (esquerda) e Tiazol (direita).<sup>31</sup>

A análise da PES do Isotiazol obtida no nível de teoria CASPT2(8,6)/6-31G\*, revela um caminho preferencial para a desativação desse composto. O caminho obtido está representado na Figura 5. Nessa coordenada de reação, o sistema é excitado para o  $S_2$ , que apresenta um caráter  $\pi\pi^*$ . No  $S_2$ , o sistema dissipa energia até atingir um ponto de InCo  $S_2/S_1$ . Nesse ponto, ocorre a IC e o Isotiazol passa a popular o  $S_1$ . Nesse estado há a deformação da estrutura do Isotiazol e o átomo de enxofre acaba por sair do plano de anel. No final, para voltar para o  $S_0$ , ocorre novamente uma conversão interna, mas agora entre o  $S_1/S_0$ , através de uma InCo.<sup>31</sup>

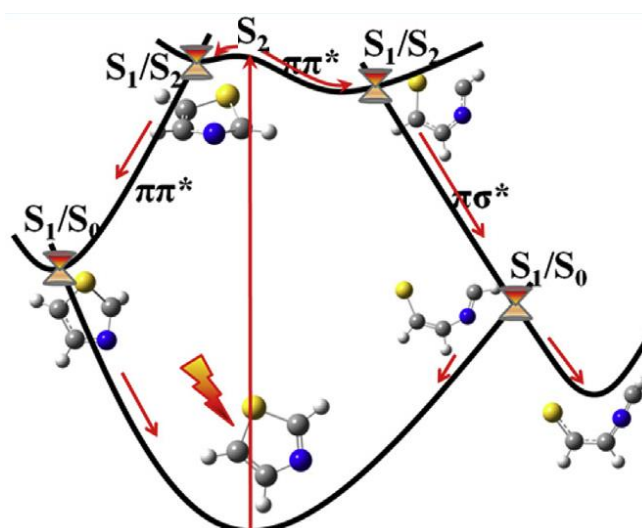
Na PES do Tiazol, que foi construída no mesmo nível de teoria, foram encontrados dois caminhos majoritários de dissipação de energia, apresentados na Figura 6. Partindo do estado  $S_2$ , também de caráter  $\pi\pi^*$ , há dois caminhos

distintos a serem seguidos. No primeiro, o sistema passa por IC através de um ponto de InCo  $S_2/S_1(^1\pi\pi^*)$ . Ao longo da coordenada de reação o anel tiazol sofre deformações até voltar para o  $S_0$  através de uma InCo.



**Figura 5.** Processo de desativação do Isotiazol. Partindo da geometria inicial o sistema passa por um ponto de InCo entre  $S_2$  e  $S_1$ . No  $S_1$  ocorre a deformação do anel até um ponto de InCo entre  $S_1$  e  $S_0$  é atingido. Após isso o sistema retorna para a geometria inicial.<sup>31</sup>

O segundo caminho começa de forma semelhante, entretanto ocorre uma IC entre os estados  $S_2/S_1(^1\pi\sigma^*)$ . Esse estado  $S_1(^1\pi\sigma^*)$  é dissociativo, portanto, não apresenta um mínimo de energia com a diminuição da energia do sistema



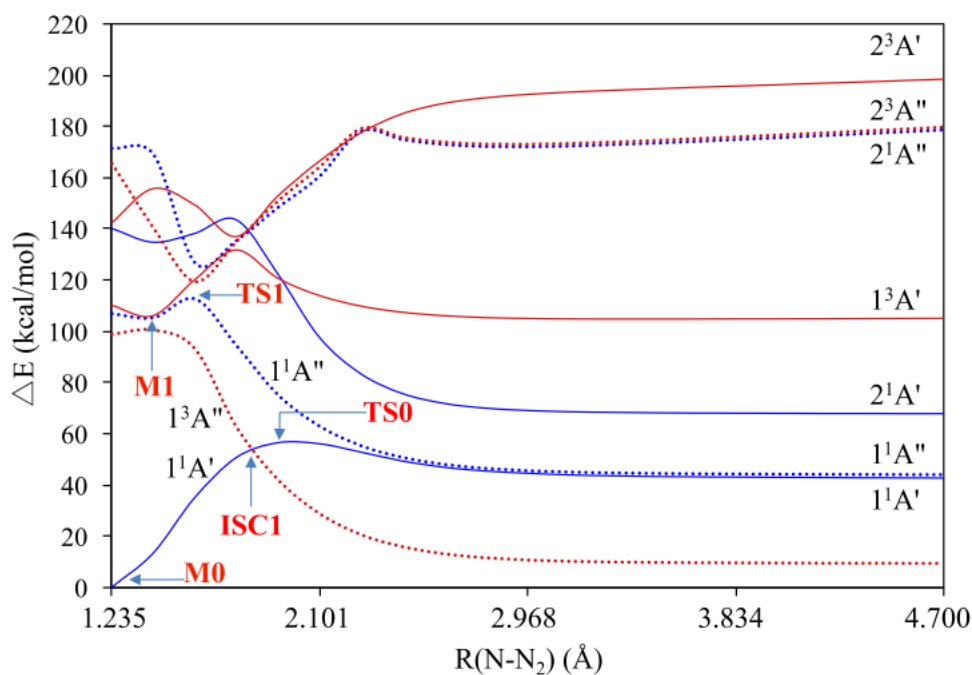
**Figura 6.** Processo de desativação do Tiazol. Partindo da geometria inicial o sistema pode seguir por dois caminhos. O caminho a esquerda o sistema dissipa energia por meio da deformação do anel retornando ao estado inicial. O caminho da direita há a quebra da ligação S-C, ao retornar para o estado fundamental o sistema pode manter a conformação aberta ou não.<sup>31</sup>



concomitante ao aumento da distância S-C. O sistema, agora com conformação aberta, retorna para o  $S_0$  através de uma InCo.

Em 2020, Algarra e Soto publicaram um estudo experimental e computacional sobre o mecanismo da decomposição térmica e fotoquímica da Azoacetone nitrila.<sup>32</sup> Em vista que azidas orgânicas apresentam ampla gama de aplicações, é interessante entender os processos de decomposição e espécies envolvidas nesses processos. Portanto, para essa investigação as geometrias iniciais foram otimizadas com CASSCF(16,14) e base ANO-*Relativistic Core-Correlated* (ANO-RCC) com esquema de contração (C,N)[4s3p2d1f](H)[3s2p1d]. Os pontos utilizados para a construção da PES, Figura 7, da decomposição da Azido-acetonitrila foram obtidos utilizando *Linear Interpolation of Internal Coordinates* (LIIC) e energias calculadas com MS-CASPT2 e mesma base e EA.

A PES obtida indica que a fotodissociação ocorre no  $S_1$  e rapidamente o sistema passa por uma IC, voltando para o  $S_0$  através de um ponto de InCo. No  $S_0$  é formado um nitreno e o sistema rearranja para HNCHCN após superar uma pequena barreira de energia. Essa nova espécie por sua vez, sofre foto-rearranjo para HNCHNC ao ser excitado ao  $S_1$ .

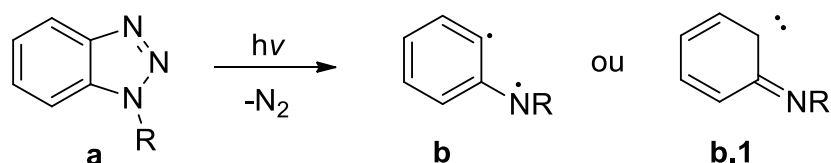


**Figura 7.** PES para a fotodecomposição da Azoacetone nitrila.<sup>32</sup>

## 2.3 Fotoquímica de Triazóis e Benzotriazóis

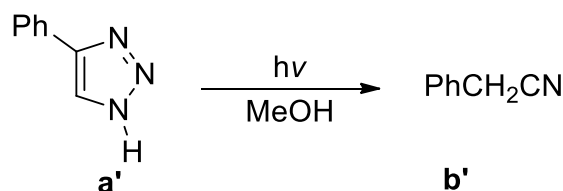
O processo de fotólise do TRZ, BTZ e derivados é complexo, envolvendo diversos intermediários e produtos assim, como a participação vários estados eletrônicos tanto singleto como tripleto. Nessa seção serão discutidos de forma cronológica vários estudos, tanto experimentais quanto teóricos, que contribuíram para o entendimento desse processo.

Em 1968, Burgess e colaboradores investigaram a fotólise de derivados de TRZ e BTZ (**a**) com o intuito de descobrir uma possível rota para a síntese de 1*H*-azirinas.<sup>33</sup> A rota esperada era que o intermediário formado após a extrusão de N<sub>2</sub> sofresse uma reação de fechamento do anel, mas, na realidade, é observado que o intermediário formado reage com o solvente abstraindo hidrogênio. Essa reação indica que ocorre a formação de radicais provenientes da reação de fotólise, entretanto os autores não conseguem determinar se o intermediário é uma espécie de diradical (**b.1**) ou um carbeno (**b**).<sup>33</sup>



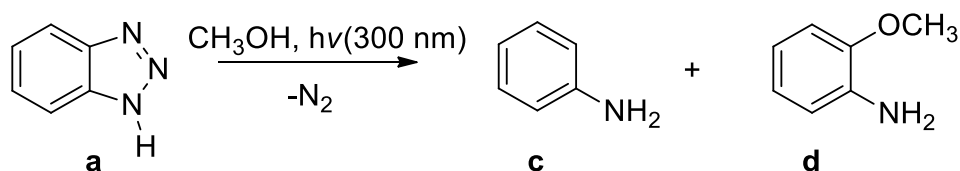
**Esquema 1.** Possíveis intermediários após a extrusão de N<sub>2</sub>.

Em 1969, Boyer e Selvarajan publicaram dois artigos sobre esse tema.<sup>34,35</sup> Para o estudo da reação de fotólise de TRZ, os autores reportaram a fotólise de 4-fenil-1,2,3-triazol (**a'**) em metanol. O produto majoritário observado foi a fenilacetoneitrila (**b'**). Argumenta-se que (**b'**) é, aparentemente, o produto de rearranjo de (**a'**), mas não é estabelecido nenhum tipo de mecanismo para fundamentar essa argumentação.<sup>34</sup>



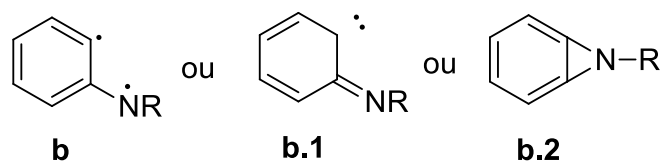
**Esquema 2.** Reação de fotólise de 4-fenil-1,2,3-triazol.

Para estudar a reação de fotólise de BTZ, os autores reportaram a reação de fotólise de BTZ (**a**) em metanol a 300 nm. Assim, observou-se a formação de anilina (**c**) e 2-metoxianilina (**d**) em baixo rendimento. Foi argumentado que a formação de (**c**) ocorre pela abstração de hidrogênio do solvente e (**d**) por inserção do BTZ em uma molécula de metanol.



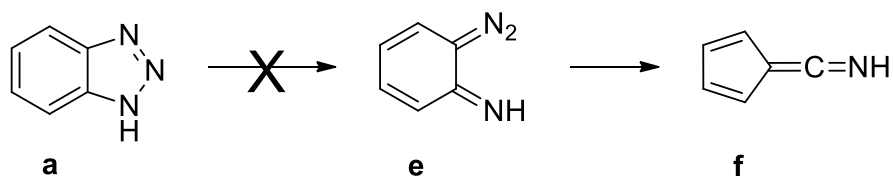
**Esquema 3.** Reação de fotólise de BTZ em metanol.

A formação de (**d**) é tipicamente associada a intermediários carbenos (**b.1**), mas é argumentado que, em princípio, essas reações também possam envolver intermediários diradical (**b**) ou até mesmo azirinas (**b.2**). Dessa maneira, o número de intermediários possíveis formados após a extrusão de  $N_2$  sobe de dois para três.



**Esquema 4.** Possíveis intermediários da reação de fotólise de benzotriazóis.

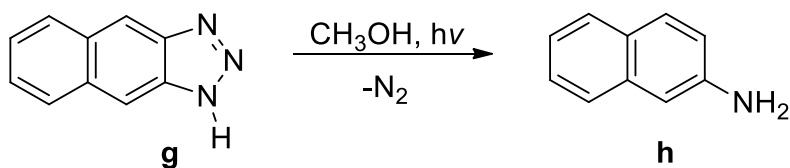
Os autores afastam a hipótese de formação de um diazocomposto (**e**) após a abertura do anel triazol em (**a**) por falta de evidências. Para a formação de (**e**) seria esperado a detecção do produto de rearranjo (**f**), como é observado em reações típicas de rearranjo de Wolff.



**Esquema 5.** Composto diazo e produto de rearranjo.

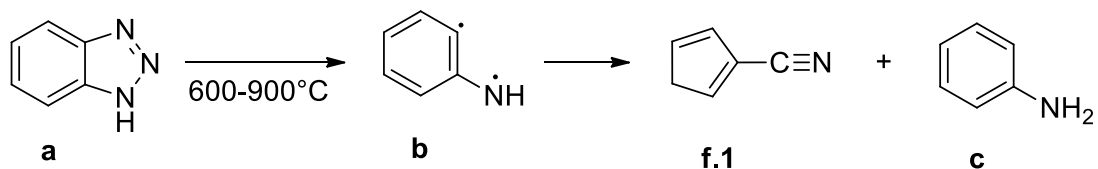
O artigo ainda aprofunda a investigação da natureza do intermediário formado após a extrusão de  $N_2$ . Para isso, foi estudada a reação de fotólise de 1*H*-naftol[2,3-*d*]triazol (**g**) em metanol. A formação quase que exclusiva de  $\beta$ -naftolamina (**h**) devida à abstração de hidrogênio foi observada enquanto o

produto de inserção do metanol não. Os autores concluíram, portanto, que o intermediário formado deve ter caráter de diradical (**b**).<sup>35</sup>



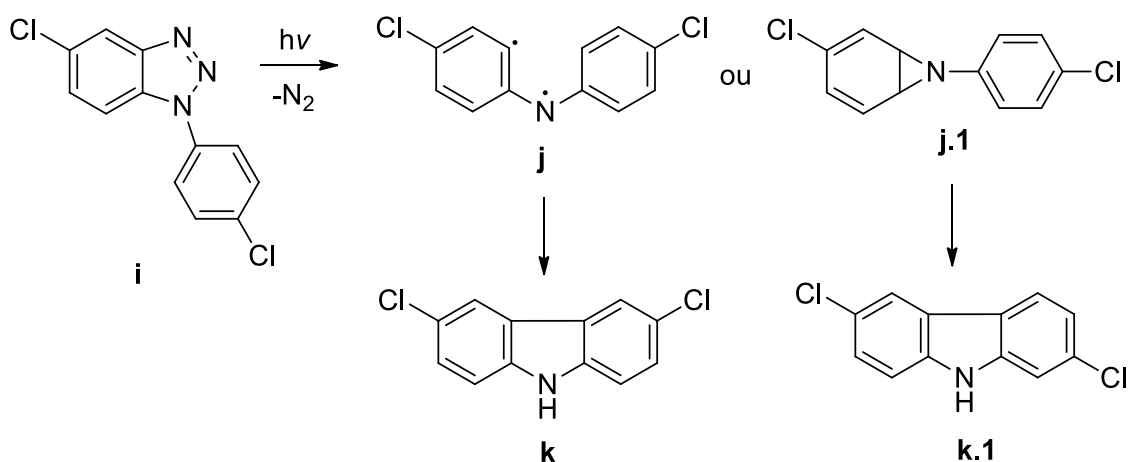
**Esquema 6.** Reação de fotólise de 1H-naftol[2,3-d]triazol em metanol.

Em artigos de 1968 e 1970, Crow e Wentrup estudaram a decomposição térmica de BTZ e derivados.<sup>36,37</sup> O produto majoritário formado nessa reação foi o 1-cianociclopentadieno (**f.1**) e, em pequenas quantidades, anilina (**c**). Nota-se que a formação de (**c**) corrobora com a hipótese de formação de um intermediário diradical (**b**).



**Esquema 7.** Reação de pirólise de BTZ.

Em 1970, Ohashi e colaboradores se dispuseram a elucidar a natureza do intermediário formado após a extrusão de N<sub>2</sub>.<sup>38</sup> Para esse fim, foi estudada a reação de fotólise de 5-cloro-1-(4-clorofenil)benzotriazol (**i**) e a distribuição dos produtos formados. A lógica empregada foi que, caso fosse formado o intermediário diradical (**j**) o produto majoritário seria (**k**) e se caso o intermediário fosse cíclico (**j.1**) o produto majoritário seria (**k.1**).

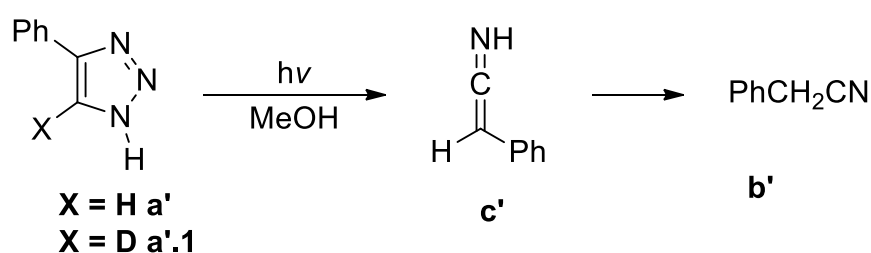


**Esquema 8.** Reação de fotólise 5-cloro-1-(4-clorofenil)benzotriazol.

Através de análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN) foi confirmada a formação majoritária de (**k**). Dessa forma, os autores concluíram que o intermediário cíclico não deve ser formado.<sup>38</sup>

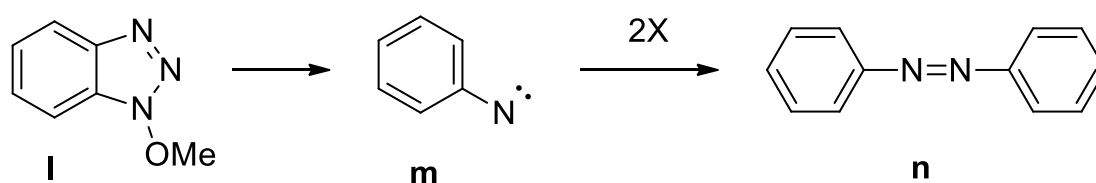
Em 1972, o mesmo grupo de pesquisadores retomou o estudo da reação de degradação de BTZ e derivados.<sup>39</sup> Como apontado anteriormente, há grandes diferenças nos produtos obtidos pela pirólise de BTZ e seus derivados e a fotólise desses compostos. Para avaliar a natureza do intermediário formado foram realizados cálculos com a metodologia *Extended Hückel Molecular Orbitals*. Os resultados obtidos através dessa metodologia indicavam que o intermediário formado após a extrusão de N<sub>2</sub> apresenta caráter predominantemente diradical.<sup>39</sup>

Em 1972, Selvarajan e Boyer publicaram um artigo reexaminando a reação de fotólise de (**a'**) reportada por eles em 1969.<sup>40</sup> Estudos da época indicavam que a fotólise de azirinas “não-cíclicas” (compostos nas quais os carbonos ligados ao nitrogênio não participavam de outros ciclos) não produziam derivados de nitrilas, como por exemplo (**b'**). Desse modo, os autores concluíram que azirinas não poderiam ser intermediários formados após a extrusão de N<sub>2</sub> em reações de fotólise de TRZ e derivados.<sup>40</sup> Portanto, é inferido que os produtos formados devam ser formado a partir uma espécie cetenimina (**c'**), que por sua vez sofrem (foto)isomerização para nitrilas. Assim, para compreender de forma aprofundada como ocorre a formação dos produtos dessa reação foram irradiadas amostras de (**a'**) não deuterado e deuterado (**a'.1**) no C5 com o intuito de identificar por qual mecanismo ocorre a perda de hidrogênio por esse carbono. Dos produtos analisados dessa reação só foi observado a formação de (**b'**) não deuterado, indicando que não ocorre migração de hidrogênio entre carbonos ao longo da formação de (**b'**).



**Esquema 9.** Reação de fotólise de 4-fenil-1,2,3-triazol, não deuterado e deuterado.

Em 1973 e 1974, Serve publicou três artigos reportando a fotólise de três derivados distintos de BTZ com substituição no N1 do anel triazol e os produtos formados.<sup>41-43</sup> Com seus estudos, foi capaz de substanciar indícios que haviam na literatura acerca da reação de fotólise desses compostos. Interessante destacar que pela primeira vez foi observado o produto de dimerização (**n**) de derivado de BTZ ao irradiar 1-metoxi-1,2,3-benzotriazol (**I**), indicando que é possível a formação de uma espécie nitreno (**m**) ao longo da reação. Outro fato interessante, é que o artigo destaca que um dos *referees* comenta que é possível a formação de (**e**) nessas reações de fotólise, algo que foi descartado em estudo anterior.



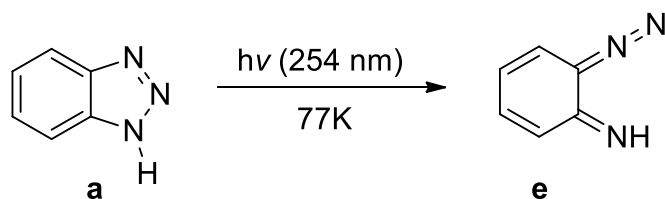
**Esquema 10.** Dimerização do nitreno formado.

Em 1975, Gilchrist e colaboradores investigaram o intermediário formado na reação de pirólise de derivados de TRZ utilizando marcação de <sup>13</sup>C. Pela análise dos produtos formados, os autores inferem que ocorre a formação de uma espécie de carbeno anteriormente à formação de cetenimina (**c'**).<sup>44</sup> Por mais que sejam estudos de natureza diferente, essa observação pode fornecer pistas sobre o caminho que a reação de fotólise pós extrusão de N<sub>2</sub> segue.

Em 1980, Murai e colaboradores estudaram os intermediários formados na reação de fotólise de BTZ através de ressonância de spin eletrônico (ESR, em inglês).<sup>45</sup> Durante a irradiação das amostras, o espectro de ESR apontavam a formação de espécies dirradicais no estado tripleto. Esses sinais foram atribuídos a formação da espécie (**b**) após a extrusão de N<sub>2</sub>.

Em 1987, Shizuka e colaboradores estudaram as propriedades fotofísicas e fotoquímicas do BTZ.<sup>46</sup> O estudo da reação de fotólise do BTZ foi realizado irradiando a amostra a 254 nm a uma temperatura de 77 K. Ao ser irradiada, a matriz rígida, inicialmente incolor, muda de cor, se tornando amarelada concomitantemente ao surgimento de bandas que não eram observadas

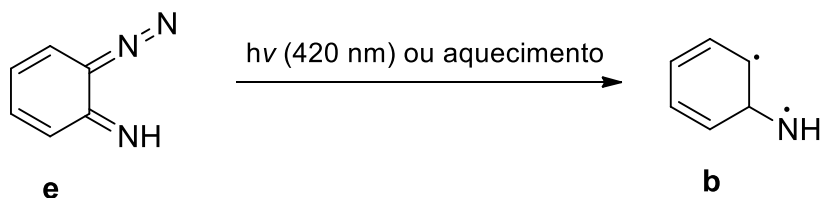
inicialmente no espectro de infravermelho e de absorção. Esses fenômenos foram atribuídos a formação de (**e**), algo que era apenas cogitado na literatura.



**Esquema 11.** Reação de fotólise de BTZ.

A detecção do composto (**e**) demonstra então, que a extrusão de N<sub>2</sub> não ocorre diretamente com a abertura de anel, como era descrito na literatura, mas sim em etapas. Além do mais, esse composto, nas condições trabalhadas, seria estável. A espécie (**e**) também não apresentou sinais no ESR, portanto não é um diradical. Os autores especulam que a quebra da ligação N-N ocorreria no S<sub>1</sub>(<sup>1</sup>ππ\*).

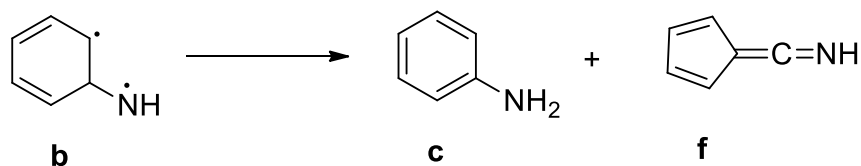
Para o estudo da estabilidade de (**e**), algumas amostras foram irradiadas a 420 nm, enquanto outras foram aquecidas. Tanto para amostras aquecidas quanto para irradiadas observou-se o desaparecimento da cor amarelada com a matriz se tornando incolor novamente. Desse modo, os autores atribuem ao fato de (**e**) se decompor em (**b**) e N<sub>2</sub>. A reação fotoquímica ocorreu com rendimento quântico elevado.



**Esquema 12.** Reação de extrusão de N<sub>2</sub>.

Após encontradas evidências para uma extrusão de N<sub>2</sub> em etapas, foi analisada a influência do meio reacional. Soluções de metanol e MeOH/EtOH (10:1) foram irradiadas e os resultados encontrados foram consistentes com os descritos na literatura, mas foi reportada grande quantidade de produtos provenientes da polimerização de (**a**) pós irradiação. A irradiação de amostra gasosa de BTZ também foi realizada. Ao analisar os produtos da reação, observou-se formação majoritária de (**f**) e minoritária de (**c**) e compostos provenientes da polimerização de BTZ. Ressalta-se que na reação de fotólise realizada com solvente quase não há formação de (**f**), enquanto em fase gasosa

este é o produto majoritário. Esse fato pode ser atribuído à conclusão equivocada de que (e) não participava dessa reação.

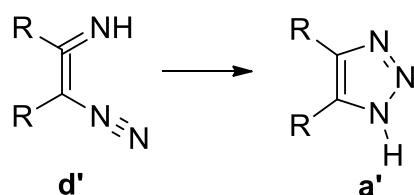


**Esquema 13.** Formação dos produtos a partir do intermediário (b).

Os autores especulam que (b) é formado inicialmente no estado singlete e postulam que os dois estados de spin estariam em equilíbrio térmico já que é necessário a presença de (b) tanto singlete quanto tripleto para explicar os produtos obtidos. Para racionalizar a formação de (f) e por que ela é favorecida em fase gasosa, os autores inferem que sua formação deve ocorrer a partir de (b) no estado tripleto. Entretanto, eles ponderam que mais estudos, principalmente teóricos, são necessários.<sup>46</sup>

A reação de extrusão de N<sub>2</sub> por (e) com a formação de (f) é conhecida como rearranjo de hetero-Wolff. Descoberta em 1902 por Ludwig Wolff, o rearranjo é uma reação típica de diazocompostos e é muito utilizada em síntese orgânica principalmente na síntese de β-aminoácidos a partir de α-aminoácidos e compostos cíclicos com anéis altamente tensionados.<sup>47</sup> Hoje, é conhecido que o rearranjo pode ocorrer de duas maneiras: concertada, ou seja o rearranjo ocorre concomitantemente à extrusão de N<sub>2</sub> ou em etapas. A primeira etapa seria a extrusão de N<sub>2</sub> e a formação de um carbeno ou diradical e, então, depois o rearranjo propriamente dito.<sup>47-49</sup>

Em 1989, Bakulev e Gloriov, com o emprego do método computacional MINDO/3, investigaram a ciclização de diazocompostos (d') para TRZ.<sup>50</sup> Esse artigo, por mais que não aborde a fotoquímica de TRZ e derivados, aponta para que diazocompostos também sejam presentes nas suas reações de fotólise.



**Esquema 14.** Ciclização de (d') para (a').

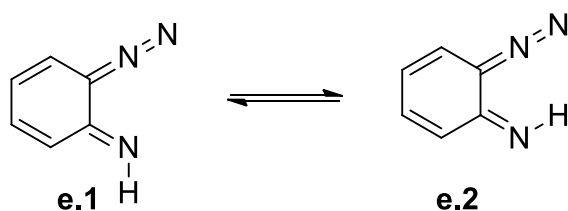


Até esse período, a reação de fotólise de BTZ parece estar solidamente fundamentada através de pesquisas avançadas sobre ela. Recapitulando, a reação começa com o BTZ (**a**) ser irradiado promovendo-o ao um estado excitado. No estado excitado, ocorre a abertura de anel triazol formando (**e**). Após, (**e**) sofre (foto)decomposição, liberando N<sub>2</sub> se convertendo a (**b**), que por sua vez, pode reagir com o solvente, com outra molécula de (**b**) ou rearranjar para (**f**). Ainda assim, alguns pontos ainda são pouco conhecidos, como por exemplo, em qual estado de spin de (**b**) ocorre o rearranjo para (**f**) e se é possível a formação de (**b.2**) e qual papel ele exerceria na reação. A formação de (**b.2**), em reações térmicas é esperada, pois azirinas são identificadas como intermediários da reação de rearranjo.<sup>51</sup> Dessa forma, é possível esperar que (**b.2**) seja formado no meio reacional. A partir desse ponto, estudos sobre essa reação mudam de propósito, se tornando mais aplicados e com menor foco no estudo dos mecanismos de reação, portanto será apresentado apenas alguns exemplos considerados importantes. Para o TRZ, é esperado que a sua reação de fotólise siga um caminho similar, apesar de ter suas peculiaridades.

Em 1998, Andreozzi e colaboradores analisaram os rendimentos quânticos e cinética da reação de fotólise de BTZ a 300 K em soluções com diferentes valores de pH.<sup>52</sup> Com seus resultados, concluíram que o pH afeta significativamente a reação de fotólise de BTZ, pois em altos valores de pH o BTZ está desprotonado. Maiores rendimentos quânticos para a fotólise foram observados para a forma não dissociada de BTZ.

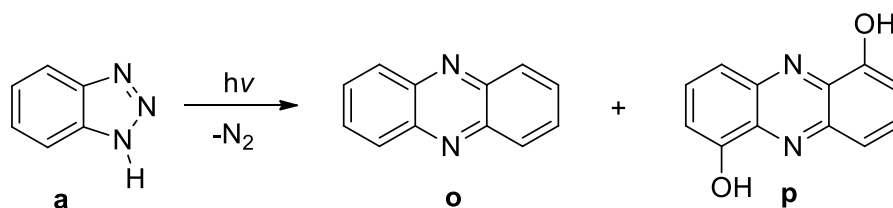
Em 2000, Wang e colaboradores realizaram o estudo de *flash photolysis* do BTZ em solução aquosa em temperatura ambiente a 248 nm.<sup>53</sup> Os produtos encontrados foram os mesmos já reportados pela literatura. Através da análise de *laser flash photolysis* foi descoberto que a quebra da ligação N-NH no estado excitado ocorre de forma eficiente muito rapidamente (< 2 ps). Após a quebra da ligação N-NH há a competição entre a formação do ciclo triazol e a extrusão de N<sub>2</sub>. O rendimento quântico da extrusão de N<sub>2</sub> depende fortemente do pH do meio, mas sempre possui valores abaixo de 1%.

Também em 2000, Kiszka e colaboradores irradiaram amostras de BTZ em matriz de argônio e nitrogênio em uma temperatura de 12-14 K a 254 nm. Inicialmente ocorre a quebra da ligação N-NH e a formação de (I). Insatisfeitos com a pouca caracterização de (e), feita quase exclusivamente por uma banda no infravermelho, os autores reportam uma caracterização mais profunda desse composto. Foi levantada a hipótese de que dois isômeros de (e) se formavam, o E (e.1) e o Z (e.2). Para determinar qual isômero era formado, foi comparado o espectro de infravermelho experimental com o espectro de infravermelho calculado utilizando o funcional *Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr* (B3LYP) e base 6-31G\*. Desse modo, os autores concluíram que era formado majoritariamente o isômero (e.1). Como citado anteriormente, o caminho preferencial de (e) é para formar novamente BTZ. Minoritariamente, há a formação de (f) que foi detectado diretamente apresentando bandas no infravermelho.<sup>54</sup>



**Esquema 15.** Isômeros E (e.1) e Z (e.2) de (e).

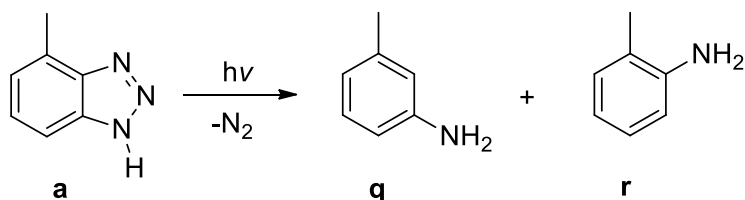
Em 2011, Liu e colaboradores analisaram por *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) os produtos formados na reação de fotólise de BTZ. Esse artigo foi o primeiro em que os produtos de polimerização foram identificados, por mais que anteriormente fossem relatados.<sup>55</sup>



**Esquema 16.** Formação de produtos de polimerização do BTZ.

Em 2016, Weidauer e colaboradores analisaram a reação de fotólise de BTZ e derivados em solução aquosa irradiando as amostras com luz solar simulada (290-800 nm) por 24 horas.<sup>56</sup> Ao final da reação, foi observado a formação de 36 produtos. Entre os principais produtos formados está anilina (b), 4-aminofenol e 2-aminofenol assim como seus produtos de dimerização (o) e

(p). Apesar da formação dos produtos de dimerização, os autores fazem uma ressalva, advertindo que na natureza os produtos de dimerização não seriam formados, pois a concentração de BTZ é menor. Na fotólise de 4Me-BTZ (**a**) foi observada a formação de dois tipos de anilina, a *m*-toluidina (**q**) e a *o*-toluidina (**r**).<sup>56</sup> Esse fato pode ser um indício da formação (**b.2**) no meio reacional.



**Esquema 17.** Formação de produtos de fotólise de 4Me-BTZ.

Em 2017, Bégué e colaboradores analisaram a degradação térmica de BTZ utilizando as metodologias *Density Functional Theory* (DFT) e CASPT2.<sup>57</sup> Desse modo, foram calculadas barreiras energéticas para a abertura do anel BTZ, extrusão de  $N_2$ , rearranjo de hetero-Wolff e formação de azirina. Primeiramente foi estudada abertura térmica do anel triazol de BTZ que ocorre com uma barreira energética calculada de 28 kcal·mol<sup>-1</sup> no nível de teoria B3LYP/6-311G\*\*. Em segundo lugar, foi determinado que a extrusão de  $N_2$  ocorre com barreiras energéticas calculadas de 37 kcal·mol<sup>-1</sup> para (**e.1**) e 35 kcal·mol<sup>-1</sup> para (**e.2**) no nível de teoria CASPT2(8,8)/6-311G\*\*. Através da avaliação de qual determinante era dominante na função de onda do estado fundamental, os autores concluíram que (**b**) era, de fato, um diradical e não um carbeno no estado singlete. A formação de (**f**) a partir de (**b**), ou seja, reação de hetero-Wolff concertada, ocorre com uma barreira energética de 27 kcal·mol<sup>-1</sup> no nível de teoria B3LYP/6-311G\*\*, entretanto esse caminho só foi localizado com DFT. Já a formação de (**f**) partindo de (**e.1**) e (**e.2**) ocorre com uma barreira energética 38 kcal·mol<sup>-1</sup> no nível de teoria CASPT2(8,8)/6-311G\*\*. Para a formação de (**b.2**) foi encontrada uma barreira energética de 22,5 kcal·mol<sup>-1</sup> no nível de teoria CASPT2(8,8)/6-311G\*\*. Como a barreira energética calculada para a formação de (**b.2**) é menor que para o rearranjo de hetero-Wolff, os autores consideraram que essa reação deva ocorrer necessariamente.<sup>57</sup>

Em 2019, Gil e colaboradores realizaram a análise teórica da reação de fotólise do BTZ e TRZ com o estudo das PES do  $S_0$  e estados excitados de baixa energia com a metodologia MS-CASPT2, SA-CASSCF e estudos de dinâmica

não-adiabática.<sup>58</sup> Os autores verificaram que a reação de fotólise de BTZ começa com a clivagem da ligação N-NH no  $S_1$ . Após a clivagem, os sistemas retornam para o  $S_0$  através de um ponto de InCo mantendo a conformação de anel aberto. Para extrusão de  $N_2$ , os autores consideraram que a reação de extrusão deva ocorrer necessariamente no  $S_0$ , pois quando os sistemas contendo anéis abertos foram otimizadas no  $S_1$  eles retornaram para a geometria de InCo  $S_1/S_0$ . O estudo de dinâmica não-adiabática foi realizado para o TRZ com a metodologia SA-CASSCF. Nesse estudo apenas estados singletes foram considerados. Os resultados obtidos indicaram que a reação seguia em grande parte o que o estudo estático havia apontado. Das 92 trajetórias propagadas, somente em duas houve a clivagem da ligação N-NH, e em 27 houve apenas a extrusão de  $N_2$ . Das 63 restantes, ocorre a migração de hidrogênio do átomo de carbono central para o carbono terminal, com 18 trajetórias essa migração ocorre de maneira não concertada e 45 de maneira concertada a extrusão de  $N_2$ .<sup>58</sup>

Apesar de ter sido extensivamente estudada tanto experimental como computacionalmente ainda há espaço para investigação na reação de fotólise de BTZ e TRZ. Uma lacuna deixada pelos estudos anteriores foi o papel dos estados tripletes durante a reação. Outro ponto é a utilização de SA-CASSCF e espaços ativos reduzidos para a otimização geométricas. Não foram explorados outros caminhos de desativação do BTZ e TRZ, assim como o comportamento fotoquímico das espécies formadas após a abertura de anel. A formação dos produtos **(b.2)** e **(f)** foi explorada utilizando DFT e MS-CASPT2 com espaços ativos reduzidos, apenas com a identificação de estados de transição, sem a investigação da topologia do caminho de reação, da influência dos estados excitados e o caráter dos estados participantes da reação. Portanto, há espaço para um estudo que utilize uma metodologia unificada, homogênea e clara para que os detalhes e nuances sejam completamente elucidados e as lacunas apontadas anteriormente sejam sanadas.

### 3. Objetivos

Essa dissertação de mestrado tem como objetivo revisar, expandir e elucidar os processos de dissipação de energia, fotólise e subsequentes reações dos compostos 1*H*-1,2,3-Triazol e 1*H*-1,2,3-Benzotriazol no estado fundamental e estados excitados. Para isso a metodologia computacional multiconfiguracional MS-CASPT2 é utilizada extensivamente junto com o algoritmo MEP e o método LIIC para a construção de PES necessárias para explicar, racionalizar e entender os caminhos que a reação de fotólise de TRZ e BTZ podem seguir. Para isso, procurou-se a:

- Obtenção de geometrias otimizadas com métodos, bases e espaços ativos adequados;
- Obtenção de energias de alta qualidade através da combinação do método MS-CASPT2, espaço ativos e bases adequadas;
- Caracterização da região de Franck-Condon, com determinação de energia de excitação e caráter de estados singletos e tripletos e suas respectivas forças de oscilador;
- Mapeamento e caracterização das curvas de energia potencial do estado fundamental e estados excitados de baixa energia tanto singletos como tripletos;
- Identificação e otimização de pontos de InCo utilizando metodologia MS-CASPT2 e espaços ativos completos;
- Comparação entre os processos químicos, fotoquímicos e fotofísicos estudados dos compostos TRZ e o BTZ;
- Identificação e análise do número de ocupação dos orbitais de interesse ao longo dos processos químicos e fotoquímicos das reações estudadas;
- Obtenção e interpretação de descritores de interesse químico, como ordem de ligação.

## 4. Metodologia

Para o estudo dos estados fundamental e excitados que participam dos processos de desativação, fotólise e reações subsequentes do BTZ e TRZ foram empregados os métodos multiconfiguracionais SA-CASSCF e MS-CASPT2 com EA adequados. Os EAs foram inicialmente obtidos para a base ANO-S-*Minimal Basis* (ANO-S-MB), uma base mínima, para facilitar a escolha dos orbitais participantes.<sup>59</sup> Os orbitais foram escolhidos utilizando o *software* Luscius.<sup>60</sup> Após, a construção dos EAs, esses foram expandidos para a base ANO-*Large Valence Double- $\zeta$  Polarized* (ANO-L-VDZP)<sup>61,62</sup>, que então foi utilizada tanto em otimizações geométricas e cálculos de energia. Para reduzir o custo computacional, foi utilizada a decomposição de Cholesky para acelerar o cálculo de integrais de dois elétrons.<sup>63</sup> Para evitar estados intrusos foi utilizado um *Imaginary Shift* de 0,1 u.a.. Foi utilizado um valor padrão de 0,25 u.a. de *Ionization Potential-Electron Affinity (IPEA) Shift*, pois em estudos anteriores do BTZ e TRZ esse valor também foi utilizado.<sup>58,64</sup>

As estruturas de equilíbrio e intermediários de camada fechada encontrados no estado fundamental foram otimizadas empregando o método *Møller–Plesset Second-Order Perturbation Theory* (MP2) e a base ANO-*Large Valence Triple- $\zeta$  Polarized* (ANO-L-VTZP). Desse modo, é possível obter geometrias com um alto nível de teoria sem o alto custo computacional do MS-CASPT2.<sup>65</sup> Para a construção das PES foram utilizadas duas estratégias: o algoritmo MEP e a técnica de LIIC. O algoritmo de MEP constrói PES através de uma série de otimizações geométricas, representando o caminho de menor energia que a reação pode seguir, já a técnica de LIIC conecta, através da interpolação linear, duas estruturas otimizadas de apresentam importância para reação. Os demais pontos pertencentes a PES foram otimizados no nível de teoria MS-CASPT2/ANO-L-VDZP com o *Gradient-Estimated Kriging* (GEK) para tornar a otimização geométrica mais rápida.<sup>66,67</sup> Os pontos de InCo foram otimizados na mesma metodologia, mas sem GEK, pois os autores do GEK não recomendam seu uso nesses casos. Para todos os cálculos a simetria C<sub>1</sub> foi considerada. Todos os cálculos citados foram realizados utilizando o *software* OpenMolcas 21.04.<sup>68,69</sup> O *software* OpenMolcas não computa matrizes de

densidade que apresentem spin diferentes, portanto a energia dos estados tripletos foi obtida utilizando mesmo espaço ativo e base em cálculo separado. Força de oscilador e Acoplamentos Spin-Orbital (SOC, em inglês) foram obtidos empregando *Atomic Mean Field Integrals* (AMFI).<sup>70</sup>

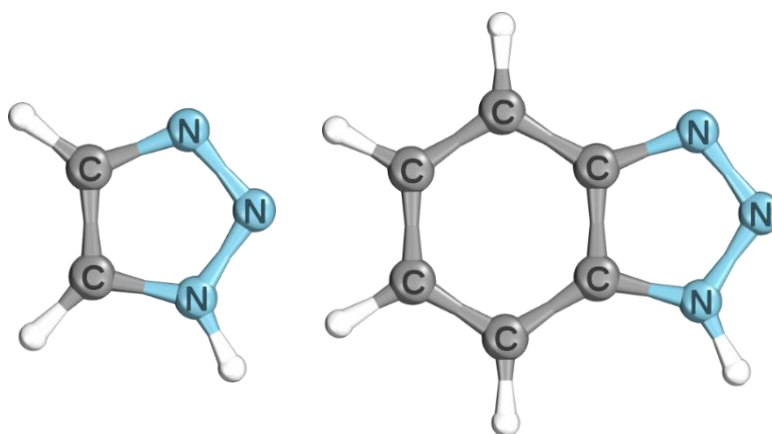
Como citado anteriormente, as forças de oscilador obtidas por MS-CASPT2 apresentam baixa qualidade.<sup>30</sup> Desta maneira, para assegurar que as forças de oscilador obtidas estavam adequadas, os resultados de MS-CASPT2 foram comparados aos da metodologia *Equation of Motion Coupled-Cluster Singles and Doubles* (EOM-CCSD).<sup>71</sup> Esse método apresenta erros para energia de excitação da mesma ordem que o MS-CASPT2.<sup>29</sup> Para o cálculo de EOM-CCSD o *software* Gaussian16 A.03 foi utilizado.<sup>72</sup> Para garantir uma comparação consistente, além da mesma geometria a base ANO-L-VDZP foi empregada e, como no *software* Gaussian 16 A.03 essa base não está implementada, foi utilizado o *Basis Set Exchange* para gerar essa base no formato adequado.<sup>73</sup>

As ordens de ligação de Mayer<sup>74</sup> foram obtidas e interpretadas para estruturas consideradas importantes para as reações. Definidos inicialmente para a onda Hartree-Fock (HF), posteriormente foram redefinido para funções de onda que tratam correlação eletrônica adequadamente.<sup>75</sup> Esses descritores foram obtidos utilizando o *software* Multiwfn.<sup>76</sup> As estruturas e orbitais foram renderizados com o *software* IboView.<sup>77</sup>

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Geometria e Energias de Excitação do TRZ e BTZ

As estruturas obtidas no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP para o TRZ e BTZ são apresentadas na Figura 8. Para avaliar as estruturas obtidas, os comprimentos de ligação e ângulos entre os átomos foram comparados a dados encontrados na literatura. Os dados da literatura utilizados nessa comparação foram selecionados seguindo dois fatores: o ano em que foram publicados, com preferência a publicações mais atuais, e para dados teóricos, o nível de teoria utilizado.



**Figura 8.** Geometrias obtidas para TRZ e BTZ.

#### 5.1.1 1H-1,2,3-Triazol

Para TRZ, foi encontrada apenas uma referência experimental sobre a determinação de sua estrutura.<sup>78</sup> Essa referência estima os comprimentos de ligação e ângulo do TRZ fazendo uma média com os valores observados por cristalografia de raio-X para seus derivados. Assim, a estrutura obtida, que será utilizada ao longo do trabalho, foi comparada com a estrutura obtida no nível de teoria *Coupled Cluster Single Doubles and Connected Triples* (CCSD(T))/ANO-L-VDZP para garantir que a estrutura obtida por MP2/ANO-L-VTZP era satisfatória. Dados computacionais sobre a geometria de TRZ são encontrados em maior quantidade na literatura em diferentes níveis de teoria, como por exemplo HF, MP2, DFT e MS-CASPT2.<sup>50,58,79-83</sup>



**Tabela 1.** Comparação de parâmetros geométricos do TRZ obtidos no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP com dados obtidos na literatura. Para garantir a qualidade dos parâmetros obtidos, foi realizado a otimização do TRZ no nível de teoria CCSD(T)/ANO-L-VDZP. Comprimentos de ligação em Angstrom e ângulos em graus.

TRZ	MP2 <sup>a</sup>	CCSD(T) <sup>a,1</sup>	MP2 <sup>b</sup>	MS-CASPT2 <sup>c</sup>	Exp. <sup>d</sup>
R(N-NH)	1,343	1,362	1,344	1,356	1,355
R(N-N)	1,324	1,321	1,324	1,324	1,309
R(C-NH)	1,351	1,370	1,351	1,365	1,356
R(N-C)	1,357	1,383	1,357	1,379	1,370
R(C-C)	1,382	1,394	1,379	1,394	1,378
∠(N-N-NH)	106,5	107,0	106,5	107,0	108,2
∠(N-N-C)	108,8	108,9	108,8	108,7	108,2
∠(N-C-C)	109,2	108,9	109,2	109,0	109,9
∠(N-NH-C)	112,3	111,9	112,3	112,1	110,2
∠(NH-C-C)	103,2	103,3	103,3	103,3	104,4

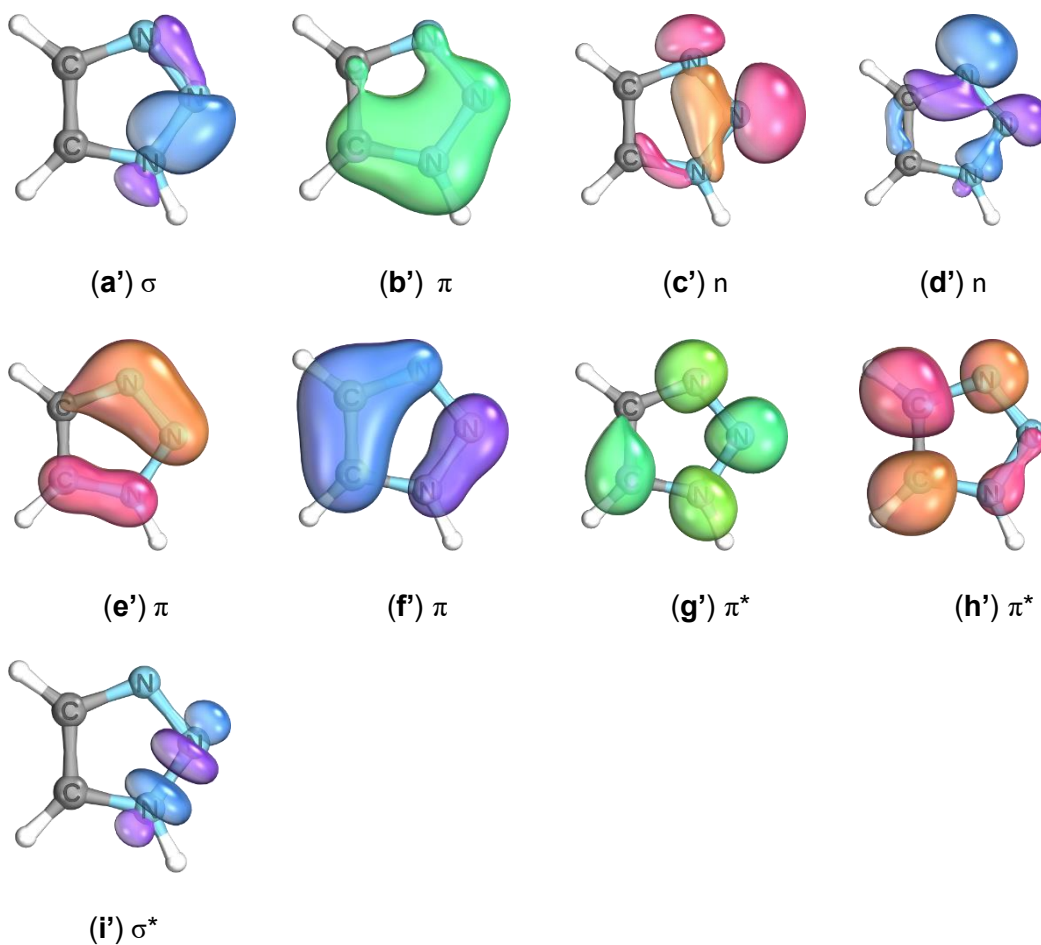
ANO-L-(<sup>a</sup>VTZP/<sup>a,1</sup>VDZP) <sup>b</sup> aug-cc-pVTZ, Ref.<sup>82</sup> <sup>c</sup> MS(7)-(10,8)/ANO-L-VDZP, Ref.<sup>58</sup> <sup>d</sup> Ref.<sup>78</sup>

Os resultados obtidos com MP2/ANO-L-VTZP estão de acordo com os encontrados na literatura. É observada pouca diferença entre os resultados obtidos por MP2 com a base ANO-L-VTZP e aug-cc-pVTZ com os comprimentos de ligação e ângulos com valores semelhante. Na Tabela 2, são avaliados os erros absolutos e relativos em comparação ao resultado no nível de teoria CCSD(T)/ANO-L-VDZP. Não foram comparados com os dados experimentais, pois, como dito anteriormente, os parâmetros encontrados são fruto de médias de derivados de TRZ.

O erro absoluto de valor mais elevado encontrado foi de 0,026 Angstrom para ligação R(N-C), representando um erro relativo de 1,88%. Entre os ângulos o erro absoluto mais elevado foi para ∠(N-N-NH) que apresenta um desvio de 0,5°, representando um erro relativo de 0,47%. Com a análise dos erros absolutos e relativos, é observada concordância entre os resultados nos níveis de teoria MP2/ANO-L-VTZP e CCSD(T)/ANO-L-VDZP, o que garante uma geometria satisfatória para o TRZ. Após a otimização da geometria, o EA foi selecionado. Na Figura 9 estão apresentados os orbitais selecionados para o EA.

**Tabela 2.** Erros Absolutos e Relativos para o TRZ comparando dados obtidos no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP e CCSD(T)/ANO-L-VDZP. Comprimentos em Angstrom e ângulos em graus.

TRZ	Erro Absoluto	Erro Relativo (%)
R(N-NH)	0,019	1,40
R(N-N)	0,003	0,23
R(C-NH)	0,019	1,39
R(N-C)	0,026	1,88
R(C-C)	0,012	0,86
$\angle$ (N-N-NH)	0,5	0,47
$\angle$ (N-N-C)	0,1	0,09
$\angle$ (N-C-C)	0,3	0,28
$\angle$ (N-NH-C)	0,4	0,36
$\angle$ (NH-C-C)	0,1	0,10



**Figura 9.** EA(12,9) selecionado para o TRZ.

No EA(12,9) selecionado são encontrados três orbitais  $\pi$ , dois orbitais  $n$ , dois orbitais  $\pi^*$  e o par  $\sigma/\sigma^*$ . A adição do par  $\sigma/\sigma^*$  é de especial importância, pois, como demonstrado pelos estudos da fotólise do TRZ, a primeira etapa da reação consiste na abertura do anel triazol devido ao aumento da distância N-NH. Em comparação ao trabalho anterior encontrado na literatura,<sup>58</sup> o EA aqui definido inclui um orbital  $n$  a mais (orbital ( $c'$ )). É esperado que a inclusão desse orbital garanta uma descrição mais acurada dos estados excitados, principalmente dos estados nos quais a transição majoritária envolva um orbital  $n$ .

Na literatura foram encontradas somente duas referências, uma experimental e outra computacional, que analisaram os comprimentos de onda de absorção do TRZ.<sup>58,84</sup> Na Tabela 3 são comparadas as energias de excitação obtidas nos níveis de teoria MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados e EOM-CCSD/ANO-L-VDZP com os valores encontrados na literatura. Como exposto na Tabela 3, a energia de excitação para o  $S_1$  calculada no nível de teoria MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados apresentou valores semelhantes aos dados experimentais.

**Tabela 3.** Comparação das energias de excitação, caráter das transições e força de oscilador obtidas por MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP e EOM-CCSD/ANO-L-VDZP com valores encontrados na literatura para o TRZ. Energias de excitação em eV.

TRZ	MS-CASPT2 <sup>a</sup>	$f_{osc}$	EOM-CCSD <sup>b</sup>	$f_{osc}$	MS-CASPT2 <sup>c</sup>	$f_{osc}$	Exp. <sup>d</sup>
$S_1$	6,02 ( $^1n\pi^*$ )	0,020	6,30 ( $^1n\pi^*$ )	0,010	6,10 ( $^1\pi\pi^*$ )	0,109	6,02 ( $^1\pi\pi^*$ )
$S_2$	6,50 ( $^1\pi\pi^*$ )	0,022	6,65 ( $^1\pi\pi^*$ )	0,076	6,18 ( $^1n\pi^*$ )	0,014	-
$S_3$	7,39 ( $^1n\pi^*$ )	0,000	7,12 ( $^1\pi\pi^*$ )	0,008	6,88 ( $^1\pi\pi^*$ )	0,073	-
$S_4$	7,42 ( $^1n\pi^*$ )	0,024	7,48 ( $^1\pi\pi^*$ )	0,058	7,51 ( $^1n\pi^*$ )	0,014	-

<sup>a</sup> MS(5)-(12,9)/ANO-L-VDZP <sup>b</sup> ANO-L-VDZP <sup>c</sup> MS(7)-(10,8)/ANO-L-VDZP, Ref.<sup>58</sup> <sup>d</sup> Fase Gasosa, Ref.<sup>84</sup>

Samir e colaboradores, no artigo que analisam o espectro de absorção de TRZ em fase gasosa, atribuíram o caráter ( $^1\pi\pi^*$ ) para a transição  $S_0 \rightarrow S_1$ . Corroborando com o dado experimental, o estudo de Gil e colaboradores também atribui caráter ( $^1\pi\pi^*$ ) a essa transição. Entretanto, nos resultados obtidos por esse estudo no nível de teoria MS-CASPT2 e EOM-CCSD, a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  apresenta caráter ( $^1n\pi^*$ ). Para solucionar esse impasse sobre o caráter do  $S_1$  é preciso levar em consideração dois fatores. Primeiro, no artigo experimental

o único argumento apresentado pelos autores para o motivo dessa classificação é que por transições ( $^1\pi\pi^*$ ) serem comuns em compostos aromáticos, essa transição deveria ter esse caráter.<sup>84</sup> Além do mais, não foram realizados esforços para caracterização completa do espectro de absorção obtido. O segundo ponto é a falta do orbital ( $\mathbf{c}'$ ) no EA(10,8) utilizado por Gil e colaboradores, o que implica em energias de excitação inconsistentes para transições de caráter ( $^1n\pi^*$ ). Conseqüentemente, ao considerar os pontos apresentados, a classificação correta do caráter da transição  $S_0 \rightarrow S_1$  é o caráter ( $^1n\pi^*$ ). Para as demais transições, os resultados no nível de teoria MS-CASPT2 e EOM-CCSD obtidos apresentaram boa concordância. Mesmo com as forças de oscilador apresentaram valores distintos em cada método empregado, os dois métodos determinaram que o  $S_2(^1\pi\pi^*)$  é o estado opticamente ativo por apresentar maior força de oscilador. Para o  $S_1$  a contribuição majoritária é a transição ( $\mathbf{d}'$ )  $\rightarrow$  ( $\mathbf{g}'$ ), no  $S_2$  a transição ( $\mathbf{f}'$ )  $\rightarrow$  ( $\mathbf{g}'$ ), no  $S_3$  a transição ( $\mathbf{c}'$ )  $\rightarrow$  ( $\mathbf{g}'$ ) e no  $S_4$  a transição ( $\mathbf{d}'$ )  $\rightarrow$  ( $\mathbf{h}'$ ).

A energia dos estados tripletos, o valor de SOC entre os estados singletos e tripletos e forças de oscilador foram determinados. Todas essas propriedades foram calculadas no mesmo nível de teoria utilizado para o estados singletos e estão dispostas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Energias de excitação, caráter das transições, força de oscilador e SOC obtidas por MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados para os estados tripletos para o TRZ. Energias de excitação em eV e SOC em  $\text{cm}^{-1}$ .

TRZ	MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP	$f_{osc}$	SOC
T <sub>1</sub>	4,67 ( $^3\pi\pi^*$ )	-	Abaixo de 10 $\text{cm}^{-1}$
T <sub>2</sub>	5,23 ( $^3n\pi^*$ )	-	Abaixo de 10 $\text{cm}^{-1}$
T <sub>3</sub>	5,81 ( $^3\pi\pi^*$ )	-	Abaixo de 10 $\text{cm}^{-1}$
T <sub>4</sub>	6,32 ( $^3\pi\pi^*$ )	-	Abaixo de 10 $\text{cm}^{-1}$
T <sub>5</sub>	6,77 ( $^3n\pi^*$ )	-	Abaixo de 10 $\text{cm}^{-1}$

A partir do T<sub>4</sub>( $^3\pi\pi^*$ ), os estados tripletos apresentam energias similares aos estados singletos. Entretanto, como é esperado para compostos sem a presença de átomos do terceiro período, os valores de SOC foram pequenos. Esse fato indica que, pelo menos na região de Franck-Condon, não há a

possibilidade de ISC. Como transições  $S_n \rightarrow T_n$  são proibidas por spin, as forças de oscilador calculadas apresentaram energia abaixo de  $10^{-5}$  valor padrão de corte do OpenMolcas para esse tipo de cálculo.

### 5.1.2 1H-1,2,3-Benzotriazol

Para o BTZ, dados experimentais sobre sua estrutura são mais recentes e encontrados em maior quantidade, assim não é necessária utilizar a média dos parâmetros estruturais obtidos dos seus derivados.<sup>85-88</sup> Os parâmetros estruturais de raio-X do BTZ foram encontradas utilizando a ferramenta de busca *Cambridge Structural Database*.<sup>89</sup> Dados computacionais também são encontrados em maior quantidade em uma grande variedade de metodologias empregadas para a determinação da estrutura do BTZ, como por exemplo HF, MP2, DFT e CASSCF.<sup>54,57,58,90-97</sup> A Tabela 5 compara os resultados obtidos no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP com dados encontrados na literatura.

**Tabela 5.** Comparação de parâmetros geométricos do BTZ obtidos no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP e dados obtidos na literatura. Diferenças entre comprimentos de ligação em Angstrom, ângulos em graus e erros relativos em %.

BTZ	MP2 <sup>a</sup>	MP2 <sup>b</sup>	B3LYP <sup>b</sup>	CASSCF <sup>c</sup>	Exp. <sup>d</sup>
R(N-NH)	1,352	1,353	1,359	1,335	1,344
R(N-N)	1,315	1,316	1,284	1,271	1,315
R(C-NH)	1,357	1,357	1,361	1,357	1,360
R(N-C)	1,369	1,370	1,378	1,375	1,374
R(C-C)	1,411	1,411	1,405	1,386	1,397
∠(N-N-NH)	108,3	108,3	108,9	109,5	108,7
∠(N-N-C)	108,1	108,1	108,7	108,4	108,4
∠(N-C-C)	109,1	109,1	108,5	108,2	107,9
∠(N-NH-C)	111,6	111,6	110,8	110,5	110,5
∠(NH-C-C)	103,0	103,0	103,1	103,3	104,5

<sup>a</sup> ANO-L-VTZP <sup>b</sup> aug-cc-pVTZ, Ref.<sup>95</sup> <sup>c</sup> C,N(14s9p4d)/H(8s)->C,N[4s3p1d]/ H[2s1p], 1s1p1d orbitais de Rydberg, Ref.<sup>96</sup> <sup>d</sup> Ref.<sup>88</sup>

Como realizado para o TRZ, a Tabela 6 expõe a comparação entre os erros absolutos e relativos da estrutura do BTZ obtida no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP e os valores experimentais encontrados na literatura.<sup>88</sup> O comprimento de ligação com maior desvio foi comprimento R(C-C) que apresentou um erro absoluto de 0,014 Angstrom, representando um erro relativo de 1,00%. O ângulo que apresentou maior desvio foi o ângulo  $\angle$ (NH-C-C) apresentando um erro absoluto de 1,5°, com um erro relativo de 1,44%. A análise da estrutura otimizada para o BTZ no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP indica que ela é adequada.

**Tabela 6.** Erros Absolutos e Relativos para o BTZ comparando a estrutura obtida no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP e a encontrada na literatura.<sup>88</sup> Diferenças entre comprimentos de ligação em Angstrom, ângulos em graus e erros relativos em %.

BTZ	Erro Absoluto	Erro Relativo (%)
R(N-NH)	0,008	0,60
R(N-N)	0,000	0,00
R(C-NH)	0,003	0,22
R(N-C)	0,005	0,36
R(C-C)	0,014	1,00
$\angle$ (N-N-NH)	0,4	0,37
$\angle$ (N-N-C)	0,3	0,28
$\angle$ (N-C-C)	1,2	1,11
$\angle$ (N-NH-C)	1,1	1,00
$\angle$ (NH-C-C)	1,5	1,44

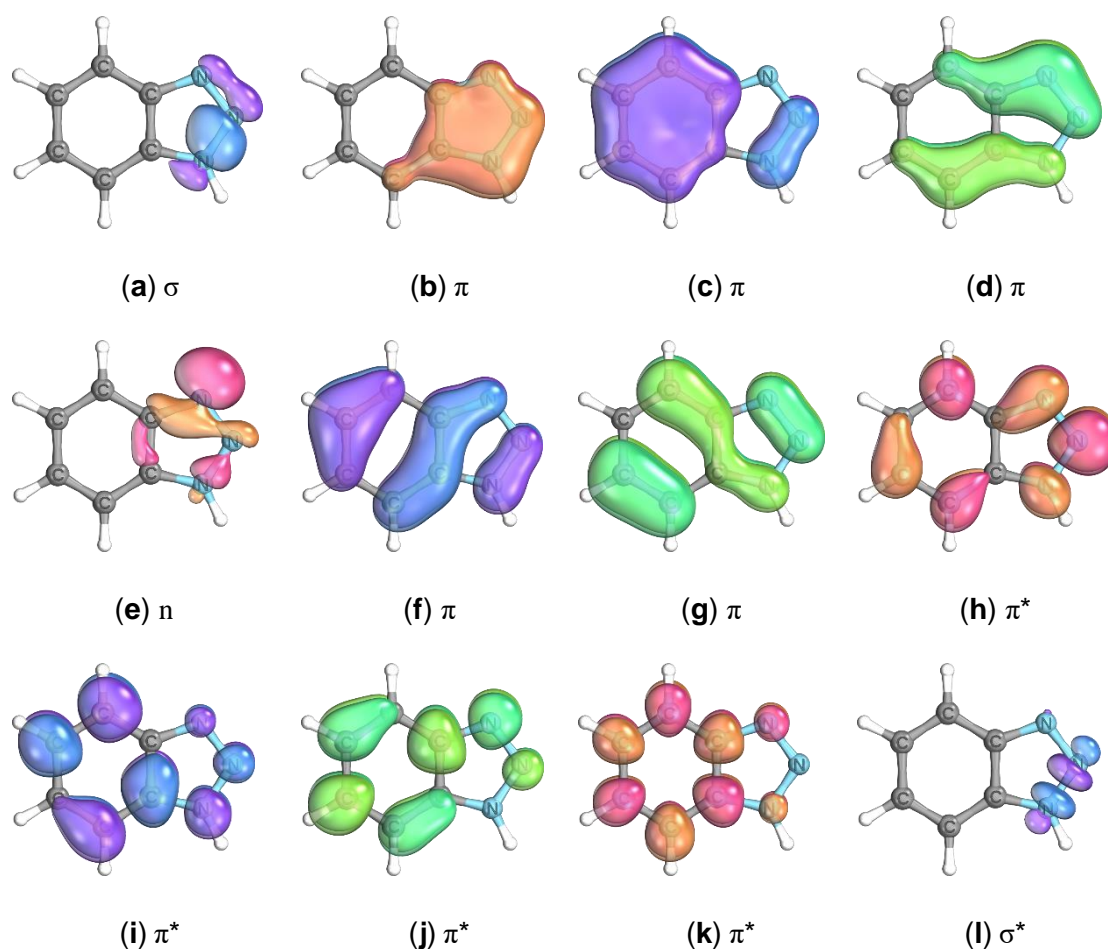
O anel triazol, tanto no TRZ ou no BTZ, não apresentou mudanças significativas nos comprimentos de onda e ângulos. A variação mais significativa é o leve aumento do comprimento de ligação C-C e do ângulo  $\angle$ (N-N-NH). Os compostos apresentam valores muito similares de ordem de ligação, com a ligação N-NH exibindo os menores valores. A maior variação de ordem de ligação é encontrada para a ligação C-C, de 1,57 no TRZ para 1,26 no BTZ.

**Tabela 7.** Parâmetros geométricos obtidos para o TRZ e BTZ no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP e ordens de ligação. Comprimento em Angstrom e ângulos em graus.

	TRZ	Ordem de Ligação	BTZ	Ordem de Ligação
R(N-NH)	1,343	1,09	1,352	1,07
R(N-N)	1,324	1,34	1,315	1,40
R(C-NH)	1,351	1,25	1,357	1,15
R(N-C)	1,357	1,29	1,369	1,21
R(C-C)	1,382	1,57	1,411	1,26
∠(N-N-NH)	106,5		108,3	
∠(N-N-C)	108,8		108,1	
∠(N-C-C)	109,2		109,1	
∠(N-NH-C)	112,3		111,6	
∠(NH-C-C)	103,2		103,0	

No EA(14,12), apresentado na Figura 10, para o BTZ foram incluídos cinco orbitais  $\pi$ , um orbital  $n$ , quatro orbitais  $\pi^*$  e o par  $\sigma/\sigma^*$ . O EA selecionado é semelhante ao do TRZ, entretanto, o EA do BTZ apresenta dois orbitais  $\pi$  e dois orbitais  $\pi^*$  a mais e um orbital  $n$  a menos. Inicialmente foram selecionado dois orbitais  $n$ , cada um deles centrados em um átomo N do anel triazol, contudo após a otimização do EA, um dos orbitais  $n$  apresentava ocupação de 1,99, indicando que esse orbital não participa das transições dos estados considerados além de tornar o EA instável. Por esses motivos, esse orbital  $n$  foi deixado de fora do EA. O par  $\sigma/\sigma^*$  foi incluído no EA do BTZ pelo mesmo motivo que justifica sua presença no EA do TRZ.

Com o EA definido, as energias de excitação foram calculadas no nível de teoria MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados e EOM-CCSD/ANO-L-VDZP. As energias de excitação obtidas foram comparadas a valores encontrados na literatura.<sup>46,58,92,96,98–101</sup> Ao contrário do caso do TRZ, são encontrados diversos artigos, tanto experimentais quanto computacionais, que investigam a fotofísica do BTZ. Na Tabela 8 são apresentadas a energia de excitação, caráter e força de oscilador dos estados singletos.



**Figura 10.** EA(14,12) selecionado para o BTZ.

**Tabela 8.** Comparação das energias de excitação, caráter das transições e força de oscilador obtidas por MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP e EOM-CCSD/ANO-L-VDZP com dados encontrados na literatura para o BTZ. Energias de excitação em eV.

BTZ	MS-CASPT2 <sup>a</sup>	$f_{osc}$	EOM-CCSD <sup>b</sup>	$f_{osc}$	MS-CASPT2 <sup>c</sup>	$f_{osc}$
S <sub>1</sub>	4,67 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,057	4,89 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,060	4,48 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,036
S <sub>2</sub>	5,37 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,127	5,65 ( <sup>1</sup> $n\pi^*$ )	0,007	5,05 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,079
S <sub>3</sub>	5,63 ( <sup>1</sup> $n\pi^*$ )	0,009	5,67 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,112	5,27 ( <sup>1</sup> $n\pi^*$ )	0,010
S <sub>4</sub>	6,64 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,007	6,69 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,000	6,27 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,963

<sup>a</sup> MS(5)-(14,12)/ANO-L-VDZP <sup>b</sup> ANO-L-VDZP <sup>c</sup> C,N(14s9p4d)/H(8s)->C,N[4s3p1d]/ H[2s1p] + 1s1p1d orbitais de Rydberg, Ref.<sup>96</sup>

	MS-CASPT2 <sup>d</sup>	$f_{osc}$	Exp
S <sub>1</sub>	4,63 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,065	4,88 <sup>e</sup> /4,5 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ ) <sup>f</sup>
S <sub>2</sub>	5,19 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,076	5,2 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ ) <sup>f</sup>
S <sub>3</sub>	5,61 ( <sup>1</sup> $n\pi^*$ )	0,015	----
S <sub>4</sub>	6,71 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,019	----

<sup>d</sup> MS(7)-(14,12)/ANO-L-VDZP, Ref.<sup>58</sup> e "EPA Glass", Ref.<sup>46</sup> <sup>f</sup> Fase Gasosa 90°C, Ref.<sup>92,98,99,101</sup>



Na Tabela 8 é observado que as energias de excitação calculadas no nível de teoria MS-CASPT2 apresentam valores semelhantes aos dados da literatura. A energia de excitação para os estados  $S_1$  e  $S_2$  nesse nível de teoria são superestimadas por 0,17 eV em comparação com os valores experimentais obtidos em fase gasosa. As forças de oscilador indicam que o  $S_2$  é o estado opticamente ativo. O  $S_1$  apresenta como contribuição majoritária a transição  $(f) \rightarrow (h)$ , o  $S_2$  a transição  $(g) \rightarrow (h)$ , o  $S_3$  a transição  $(e) \rightarrow (h)$  e o  $S_4$  a transição  $(d) \rightarrow (h)$ . No nível de teoria EOM-CCSD/ANO-L-VDZP, o  $S_2$  e o  $S_3$  se encontram invertidos.

As energias para os estados tripletos foram obtidas no mesmo nível de teoria que os estados singletos. Além das energias de excitação, foram calculadas as forças de oscilador e SOC entre estados singletos e tripletos. Na Tabela 9 estão expostos esses valores.

Novamente, como esperado, os valores de SOC foram muito baixos e mesmo com a proximidade de energia entre alguns estados tripletos e singletos, não é considerado, nesse momento, possível ISC. As forças de oscilador também apresentaram valores abaixo de  $10^{-5}$  devido ao fato que a transição  $S_n \rightarrow T_n$  ser proibida por spin.

**Tabela 9.** Energias de excitação, caráter das transições, força de oscilador e SOC obtidas por MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados para os estados tripletos para o BTZ. Energias de excitação em eV e SOC em  $\text{cm}^{-1}$ .

BTZ	MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP	$f_{osc}$	SOC
$T_1$	3,60 ( ${}^3\pi\pi^*$ )	-	Abaixo de $10 \text{ cm}^{-1}$
$T_2$	4,30 ( ${}^3\pi\pi^*$ )	-	Abaixo de $10 \text{ cm}^{-1}$
$T_3$	4,98 ( ${}^3n\pi^*$ )	-	Abaixo de $10 \text{ cm}^{-1}$
$T_4$	5,04 ( ${}^3\pi\pi^*$ )	-	Abaixo de $10 \text{ cm}^{-1}$
$T_5$	5,45 ( ${}^3n\pi^*$ )	-	Abaixo de $10 \text{ cm}^{-1}$

Para finalizar a discussão das energias de excitação, na Tabela 10 são comparadas as energias de excitação para os estados singletos do BTZ e TRZ obtidas no nível MS-CASPT2(12,9)-ANO-L-VDZP e MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados, respectivamente. Em primeira avaliação, é

perceptível o deslocamento batocrômico dos comprimentos de onda de absorção para o BTZ em relação ao TRZ.

**Tabela 10.** Energias de excitação para o TRZ e BTZ calculadas no nível de teoria MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP e MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP, respectivamente. Energias de excitação em eV.

	TRZ	BTZ
S <sub>1</sub>	6,02 ( <sup>1</sup> nπ*)	4,67 ( <sup>1</sup> ππ*)
S <sub>2</sub>	6,50 ( <sup>1</sup> ππ*)	5,37 ( <sup>1</sup> ππ*)
S <sub>3</sub>	7,39 ( <sup>1</sup> nπ*)	5,63 ( <sup>1</sup> nπ*)
S <sub>4</sub>	7,42 ( <sup>1</sup> nπ*)	6,64 ( <sup>1</sup> ππ*)

A redução das energias de excitação para todos os estados excitados do BTZ é atribuída diretamente a presença do anel benzênico. No BTZ, os estados de caráter (<sup>1</sup>ππ\*) apresentam energias de excitação menores que estados (<sup>1</sup>nπ\*) em comparação ao TRZ, com apenas um estado (<sup>1</sup>nπ\*) entre os quatro primeiros estados excitados.

## 5.2 Abertura do Anel Triazol do TRZ e BTZ

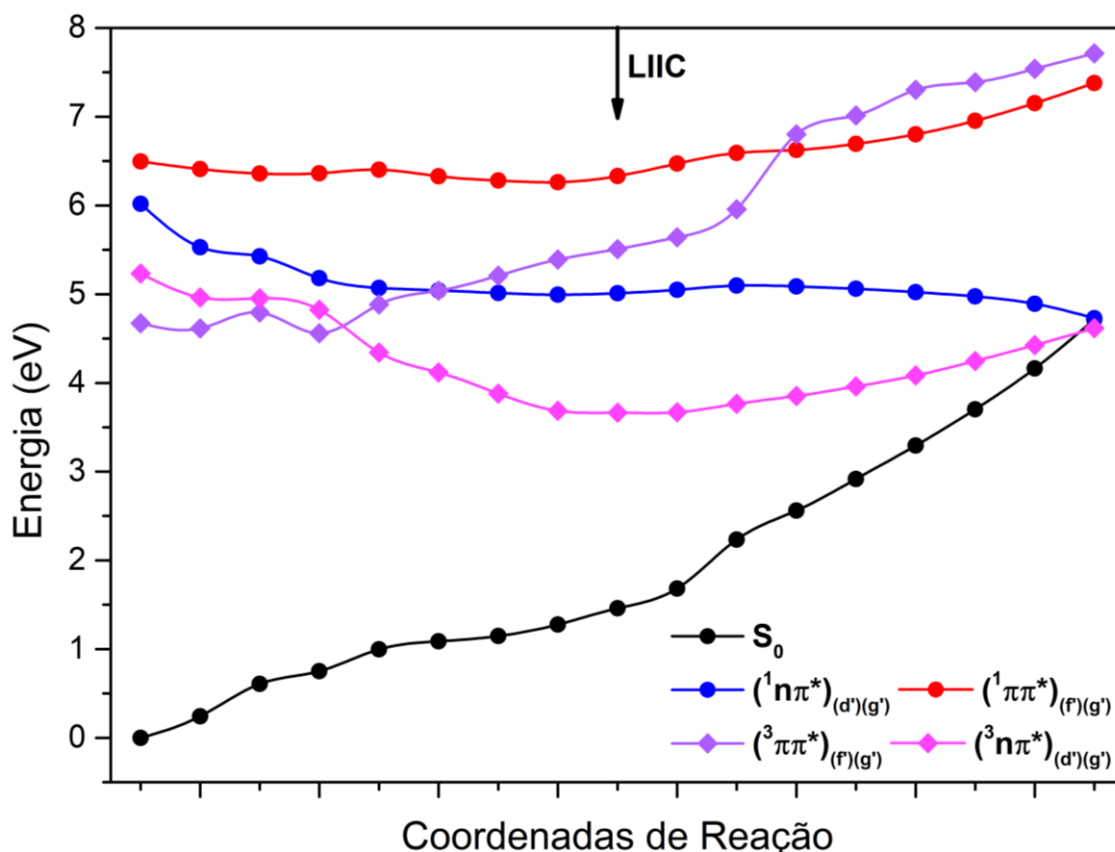
Discutidos os resultados obtidos para o estudo fotofísico do TRZ e BTZ, a análise dos comportamentos fotoquímicos desses compostos pode ser feita. Nessa e nas próximas sessões, portanto, serão apresentadas e discutidas as PES necessárias para o entendimento do processo de fotólise do TRZ e BTZ.

### 5.2.1 1H-1,2,3-Triazol

Visto que as forças de oscilador dos estados  $S_1$  e  $S_2$  apresentam valores muito próximos para o TRZ, foram construídas duas PES: uma partindo do  $S_1$  e outra do  $S_2$ . Os pontos utilizados para construir a PES da Figura 11 foram obtidos utilizando tanto MEP quanto LIIC. As estruturas obtidas por MEP foram otimizadas no nível de teoria MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados. Partindo do  $S_1$ , o sistema relaxa até assumir uma estrutura de mínimo,  $(S_1)_{\min}$ . Para determinar se o sistema poderia voltar ao  $S_0$  através da fluorescência em  $(S_1)_{\min}$ , foram investigadas se havia a existência de um ponto de InCo  $S_1/S_0$  energeticamente acessível e a força de oscilador entre  $S_1$  e o  $S_0$  para avaliar a possibilidade de fluorescência.

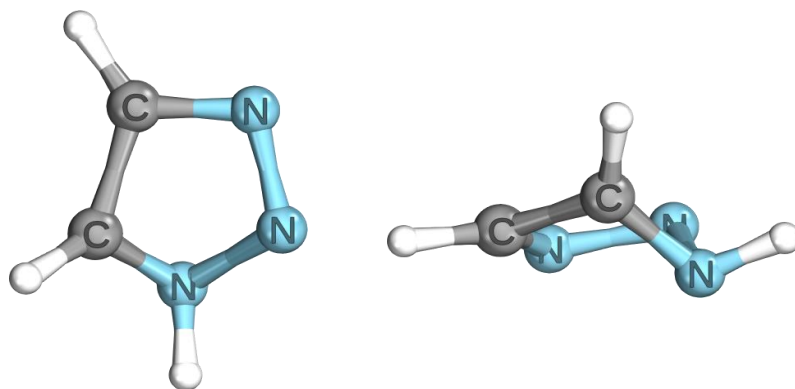
Um ponto de InCo  $S_1/S_0$  foi encontrado, com diferença de energia de 0,02 eV entre esses estados, 0,27 eV abaixo do  $S_1$ . Para conectar o  $S_1$  ao ponto de InCo foi utilizada a técnica de LIIC. As energias para esses pontos foram calculadas no nível de teoria MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados. A diferença de energia entre o  $(S_1)_{\min}$  e o ponto de InCo calculada foi de apenas 0,10 eV, dessa forma o ponto de InCo é considerado energeticamente acessível, indicando uma rota para IC entre o  $S_1/S_0$ . Apesar da força de oscilador entre o  $(S_1)_{\min}$  e o  $S_0$  calculada ter sido 0,035 a possibilidade de fluorescência é descartada, pois na literatura não é encontrado nenhum relato sobre emissão do TRZ. Foi avaliada a participação de estados tripletos no processo de dissipação de energia do  $S_1$ . Dessa forma, em pontos em que a diferença de energia entre estados singletos e tripletos era abaixo de 0,40 eV valores de SOC foram obtidos. Contudo, como os valores de SOC ficaram abaixo de  $10 \text{ cm}^{-1}$ , a possibilidade de ISC foi descartada.

Ao longo da PES, o TRZ sofre deformações severas no anel triazol. O ponto de InCo, Figura 12, é o ponto no qual a estrutura do TRZ apresenta maiores distorções com o NH saindo do plano do anel triazol proporcionando uma conformação de “envelope” ao TRZ. Há, também, a deformação dos ângulos das ligações C-H, que estão dispostas fora do plano do anel.



**Figura 11.** PES para o TRZ partindo do S<sub>1</sub>(<sup>1</sup>nπ\*) construída por MEP/LIIC. Ponto a partir que LIIC é utilizado foi marcado na PES. Estados singletos indicados por círculos e tripletos por losangos.

Para estudar a reação de abertura do anel triazol no TRZ foi utilizado o MEP. Todos os pontos da PES foram otimizados no nível de teoria MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados partindo do estado S<sub>2</sub>. Na Figura 13 está disposta a PES obtida para apenas os estados singletos. A participação dos estados tripletos será avaliada posteriormente.

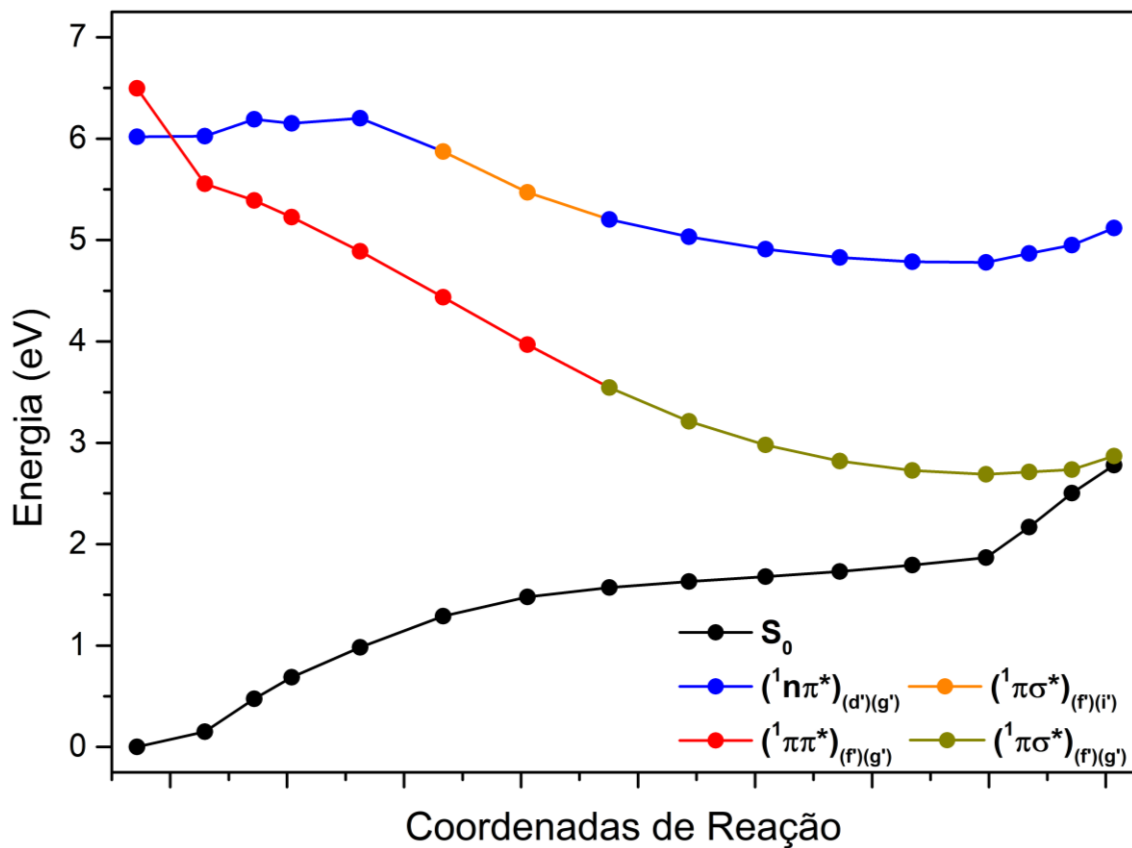


**Figura 12.** Estrutura de InCo  $S_1/S_0$  para o TRZ. Visão frontal e lateral.

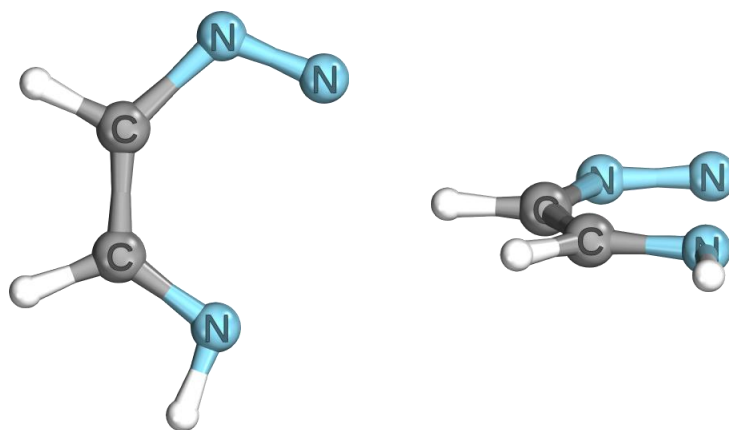
Logo no início da PES, é observado o aumento expressivo da energia eletrônica do estado  $S_1$  com o aumento da distância N-NH o que impede sua participação no processo de fotólise do TRZ. Ocorre a mudança de seu caráter para  $(^1\pi\sigma^*)_{(f)(i)}$ , logo após retornando ao seu caráter original. O estado  $S_2$  apresenta queda na energia eletrônica com o aumento da distância N-NH. Como o estado  $S_1$  mantém o mesmo nível de energia, ocorre, inclusive o cruzamento entre o  $S_2$  e  $S_1$ . A energia do  $S_2$  continua a diminuir até um ponto de mínimo de energia  $(S_2)_{\min}$  com distância N-NH de 2,795 Angstrom. Perto de  $(S_2)_{\min}$ , em uma distância N-NH de 3,014 Angstrom, foi encontrado um ponto de InCo  $S_2/S_0$  0,18 eV acima do mínimo. Para garantir que não havia barreira energética que impedisse o IC entre  $S_2/S_0$  através do ponto de InCo, a técnica de LIIC foi utilizada para obter os dois últimos pontos da PES antes da InCo. Dessa forma, a energia desses pontos não indicam barreira energética entre  $(S_2)_{\min}$  e InCo  $S_2/S_0$ . No ponto de InCo os estados  $S_2$  e  $S_0$  apresentam diferença de energia de 0,09 eV, portanto podem ser considerados degenerados. O  $(S_2)_{\min}$  encontrado antes do ponto de InCo já havia sido relatado na literatura, mas com uma barreira energética de 0,12 eV no nível de teoria MS-CASPT2(10,8)/ANO-L-VDZP considerando sete estados.<sup>58</sup> Assim como reportado por Gil e colaboradores, a fotólise do TRZ ocorre a partir de um estado  $\pi\pi^*$ . Entretanto, é observado que o  $S_2$  muda seu caráter ao longo da PES. Isso ocorre devido a mudança de caráter do orbital ( $g'$ ). Posteriormente, será discutido o formato e caráter desse orbital ao longo da reação de fotólise. Com a mudança de caráter do  $S_2$ , conclui-se que a reação de fotólise começa em um estado  $\pi\pi^*$  e termina em um estado  $\pi\sigma^*$ .

Na Figura 14 está exposta a estrutura obtida no ponto de InCo  $S_2/S_0$ . Apesar da estrutura ser praticamente planar, ao longo da PES o anel triazol do

TRZ sofreu distorções para fora do plano, principalmente no início da PES. A estrutura de InCo obtida é similar a relatada na literatura.<sup>58</sup>



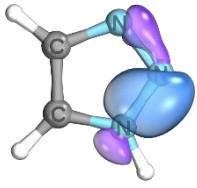
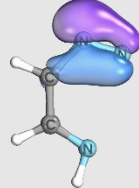
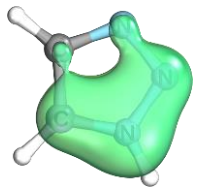
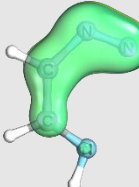
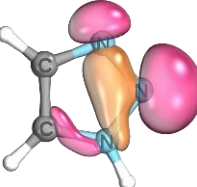
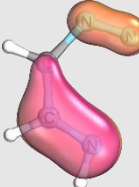
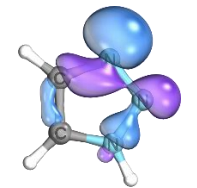
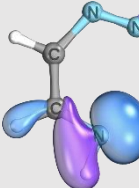
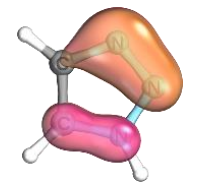
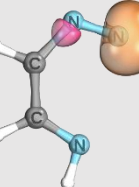
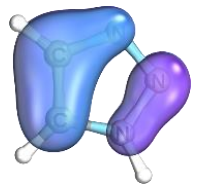
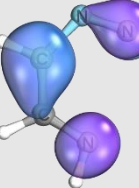
**Figura 13.** PES para abertura do anel triazol do TRZ. Estão apresentados apenas os estados singletos considerados importantes.

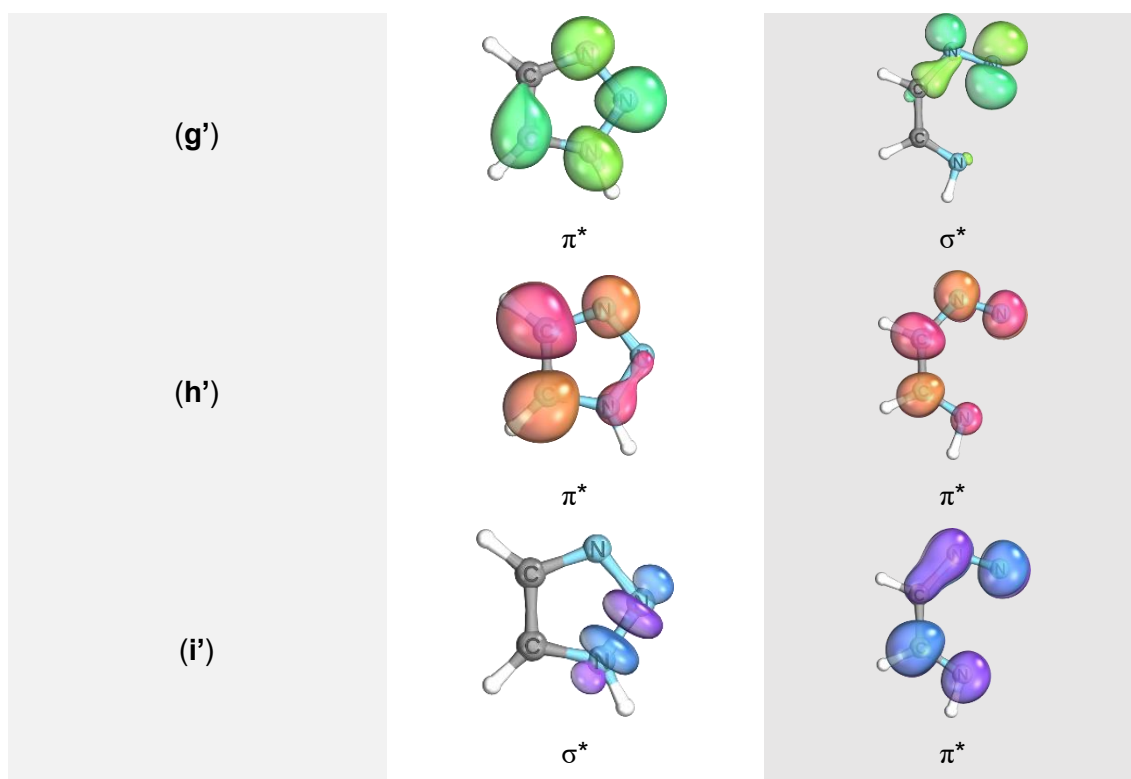


**Figura 14.** Visão frontal e lateral da InCo  $S_2/S_0$  após abertura do anel triazol do TRZ.

Na Tabela 11 estão dispostos todos os orbitais do TRZ no início e no final da reação de fotólise. O caráter desses orbitais é destacado.

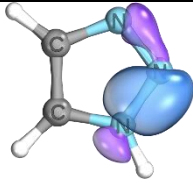
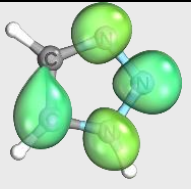
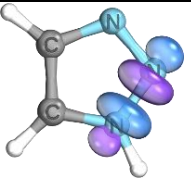
**Tabela 11.** Formato e caráter dos orbitais do TRZ no início e ponto de InCo.

TRZ	Início	Final
(a')	 $\sigma$	 n
(b')	 $\pi$	 $\pi$
(c')	 n	 $\pi$
(d')	 n	 n
(e')	 $\pi$	 n
(f')	 $\pi$	 $\pi$

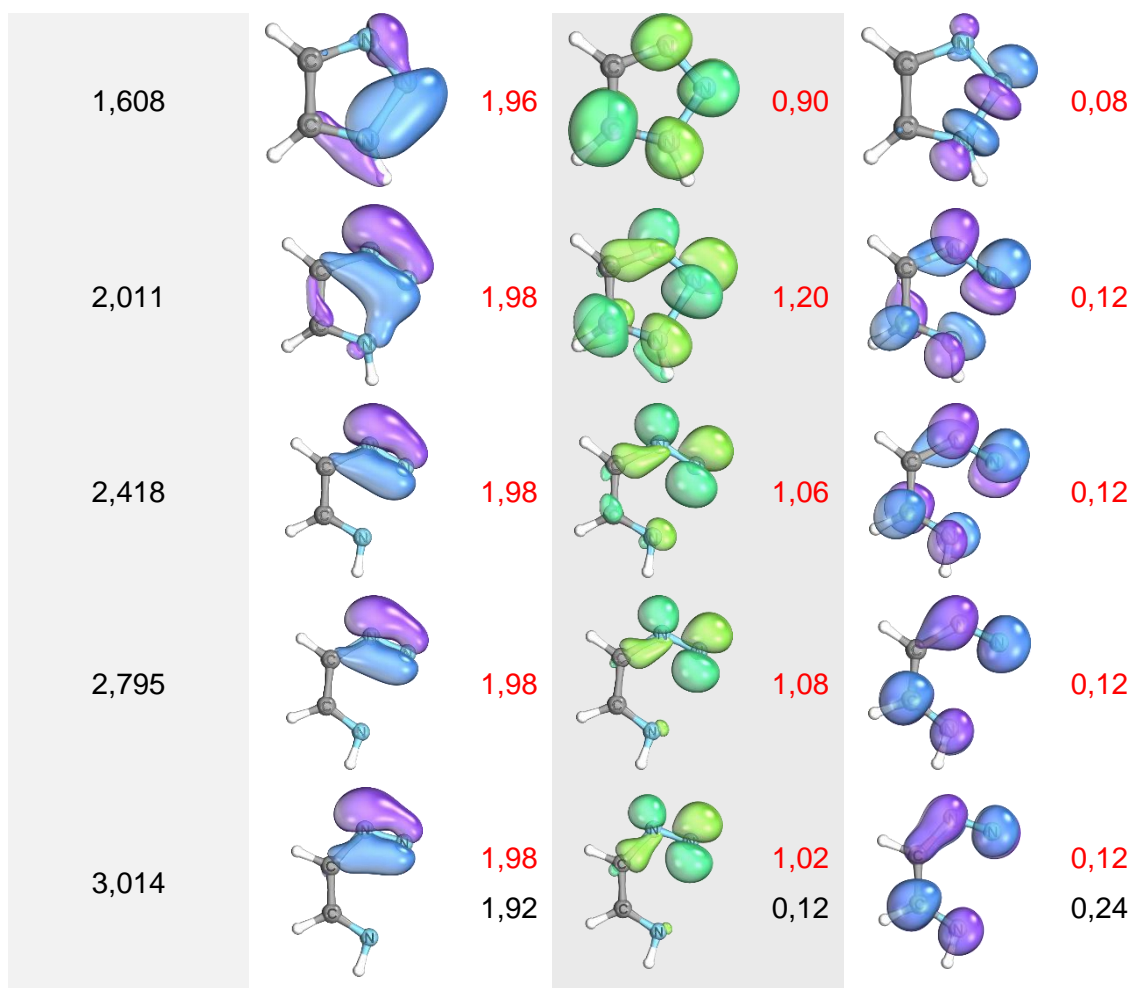


O formato do orbital (g') é semelhante com o orbital (a') no ponto de InCo. Essa semelhança é inusitada, pois, como o orbital (a') e (i') formam o par correlacionado  $\sigma/\sigma^*$ , era esperado que esse par, ao longo da coordenada de reação, mantivesse formatos semelhantes. Para análise aprofundada dessa observação, é destacada a evolução dos formatos dos orbitais (a'), (g') e (i') ao longo da reação, visto que esses orbitais foram identificados como os mais importantes para a fotólise do TRZ. Na Tabela 12 estão dispostos os orbitais citados junto com sua ocupação.

**Tabela 12.** Orbitais (a'), (g') e (i') e suas ocupações no  $S_0$ , em preto, e no estado  $S_2$ , em vermelho, ao longo da PES para estados singletos. Distâncias em Angstrom.

Distância N-NH	Orbital Molecular					
	(a')	Oc.	(g')	Oc.	(i')	Oc.
1,343		1,98		0,10		0,02
		1,96		0,80		0,04





Analisando os orbitais ( $\mathbf{g}'$ ) e ( $\mathbf{i}'$ ) fica claro a forma que ocorre a mudança do formato e caráter desses orbitais. Ambos os orbitais, ao longo da PES, sofrem rotações devido a perda de planaridade do TRZ durante a reação. No caso de ( $\mathbf{g}'$ ), que inicialmente está fora do plano molecular, termina a reação no eixo da ligação N-NH apresentando caráter semelhante a  $\sigma^*$ . Já ( $\mathbf{i}'$ ), passa pelo processo contrário e, no ponto de InCo, se encontra fora do plano molecular apresentando caráter  $\pi^*$ . A rotação dos orbitais observada garante que o processo de fotólise garante a mudança de caráter do  $S_2$ .

A ocupação de ( $\mathbf{a}'$ ) não varia substancialmente no  $S_2$  indicando que esse orbital não contribui de forma significativa na descrição desse estado. A ocupação do orbital ( $\mathbf{g}'$ ) de 0,80 na região de Franck-Condon no  $S_2$  sofre leve aumento ao longo da PES, terminando em 1,02 no ponto de InCo. Para finalizar a discussão, o orbital ( $\mathbf{i}'$ ), com ocupação de 0,04 na região de Franck-Condon no  $S_2$ , sofre um ligeiro aumento até 0,12, ocupação que se mantém até o ponto

de InCo. Era esperado que a ocupação de ( $i'$ ) aumentasse com a abertura do anel triazol, algo que não é observado. O motivo para isso é, novamente, devido a rotação sofrida pelo orbital e o fato que o orbital ( $i'$ ) não participa ativamente da reação de fotólise.

As ordens de ligação de Mayer são discutidas para finalizar a análise da PES para os estados singletos. Na Tabela 13 estão dispostas as ordens de ligação de Mayer.

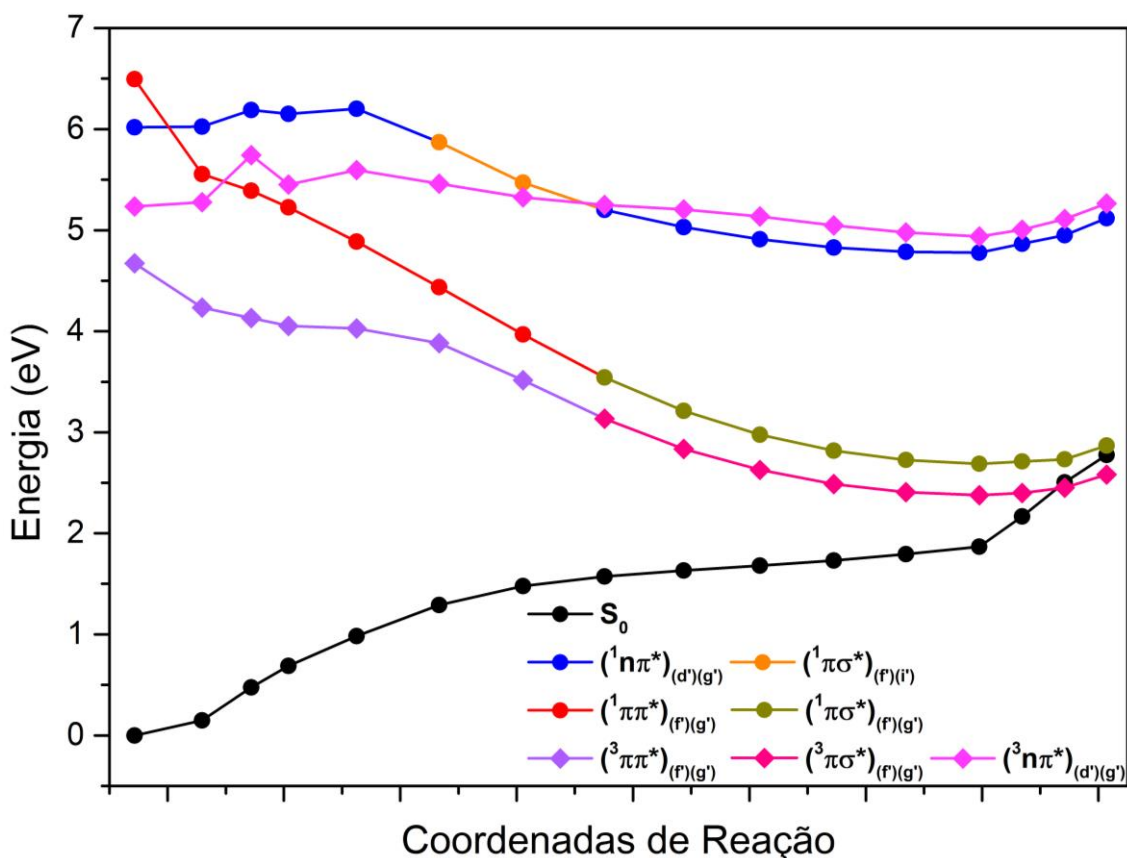
**Tabela 13.** Ordens de ligação de Mayer para o TRZ. Ordens de ligação para o  $S_0$  em preto e para o estado  $S_2$  em vermelho. Distâncias em Angstrom.

Distância N-NH	R(C-C)	R(C-N)	R(C-NH)	R(N-NH)	R(N-N)
1,343	1,57	1,29	1,25	1,09	1,34
	1,17	1,03	1,13	0,90	1,00
1,459	1,17	1,04	1,15	0,77	1,07
1,544	1,17	1,07	1,18	0,67	1,17
1,608	1,18	1,15	1,20	0,55	1,31
1,725	1,18	1,18	1,27	0,35	1,49
1,867	1,21	1,14	1,37	0,17	1,63
2,011	1,23	1,09	1,45	0,07	1,71
2,151	1,26	1,04	1,49	0,00	1,76
2,287	1,29	1,00	1,49	0,00	1,78
2,418	1,32	0,99	1,48	0,00	1,79
2,545	1,34	0,98	1,46	0,00	1,79
2,669	1,36	0,98	1,45	0,00	1,79
2,795	1,36	0,98	1,44	0,00	1,79
2,869	1,37	0,97	1,42	0,00	1,78
2,942	1,36	0,98	1,44	0,00	1,77
	1,36	0,96	1,42	0,00	1,77
3,014	1,36	0,96	1,42	0,00	1,77

Como é esperado para o estado excitado, as ordens de ligação apresentam valores mais baixos. Destaca-se a queda na ordem de ligação N-NH apresentando valor 0,90. Com o aumento da distância N-NH, o enfraquecimento dessa ligação se torna mais aparente, até o ponto de 2,011 Angstrom que apresenta ordem de ligação de 0,07 indicando que N e o NH não

interagem. Houve aumento expressivo da ordem de ligação N-N, até atingir seu valor máximo de 1,77 garantindo caráter de ligação dupla. A ligação C-NH também demonstra aumento em sua ordem de ligação passando de 1,13 para 1,42. Demais ligações mantiveram apresentaram valores de ordem de ligação relativamente constantes ao longo da reação.

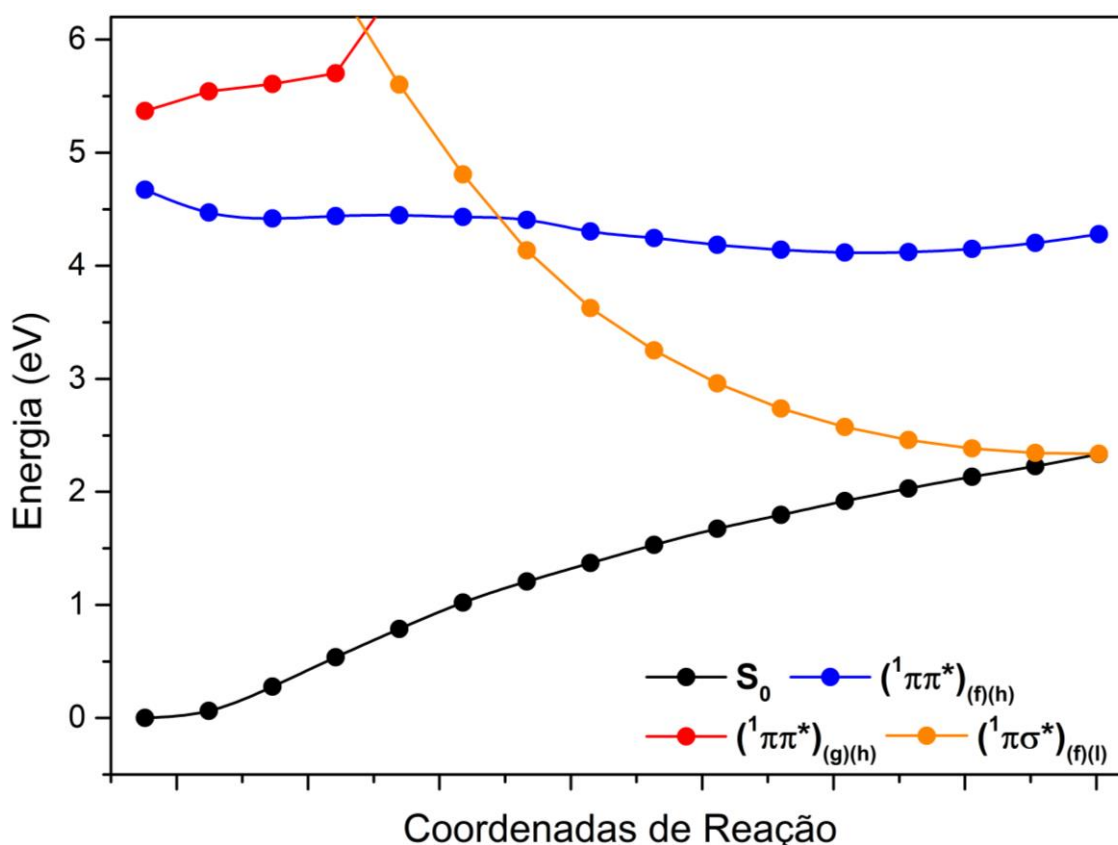
Para avaliar a participação dos estados tripletos na reação de fotólise é apresentada na Figura 15 a PES completa. As energias dos estados tripletos foram calculadas no mesmo nível de teoria. Na PES completa há três pontos nos quais os estados singletos e tripletos apresentam diferença de 0,4 eV. Em 1,459 Angstrom entre o estado  $S_2$  e  $T_1$ , diferença de 0,28 eV, em 2,287 Angstrom entre o estado  $S_2$  e  $T_1$ , diferença de 0,38 eV, e no ponto de InCo, diferença de 0,20 eV, entre o  $S_0$  e  $T_1$ . Como os valores SOC calculados para esses pontos ficaram abaixo de  $10 \text{ cm}^{-1}$ , a participação dos estados tripletos é descartada para essa etapa, já que a probabilidade de ocorrer ISC é baixa.



**Figura 15.** PES completa para o processo de abertura do anel triazol para o TRZ. Estados singletos representados por círculos e tripletos por losangos.

### 5.2.2 1H-1,2,3-Benzotriazol

Para o estudo da reação de abertura de anel do BTZ foi utilizada a técnica LIIC. Para a interpolação foram consideradas o ponto inicial a estrutura inicial do BTZ e ponto final o ponto de InCo. As energias foram calculadas no nível de teoria MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados. Não foi possível utilizar o MEP, pois, independente do estado escolhido para as otimizações ou parâmetros definidos para o MEP, não foi possível obter convergência nas otimizações geométricas logo no início do procedimento. Assim, não foi possível estudar a completa participação do  $S_2$  no processo de fotólise do anel triazol do BTZ.



**Figura 16.** PES da abertura do anel triazol para BTZ obtida por LIIC. Apenas estados singletos estão representados.

A PES apresentada na Figura 16 para a abertura do anel triazol para o BTZ é distinta da obtida para o TRZ. Para o BTZ, o estado opticamente ativo,  $S_2$ , não é o estado pelo qual a reação de fotólise ocorre. Esse estado, logo que a distância N-NH cresce, inclusive, apresenta um aumento expressivo da sua energia eletrônica, indicando que não há caminho direto, a partir do  $S_2$ , para a

abertura do anel triazol do BTZ. Essa observação encontra suporte na literatura, pois, como relatado por Borin e colaboradores, a fluorescência do BTZ tem origem desse estado.<sup>96</sup> O MEP a partir de  $S_2$  poderia fornecer informações importantes a cerca desse processo de desativação do BTZ, entretanto, como citado anteriormente, não foi possível realizar esse procedimento.

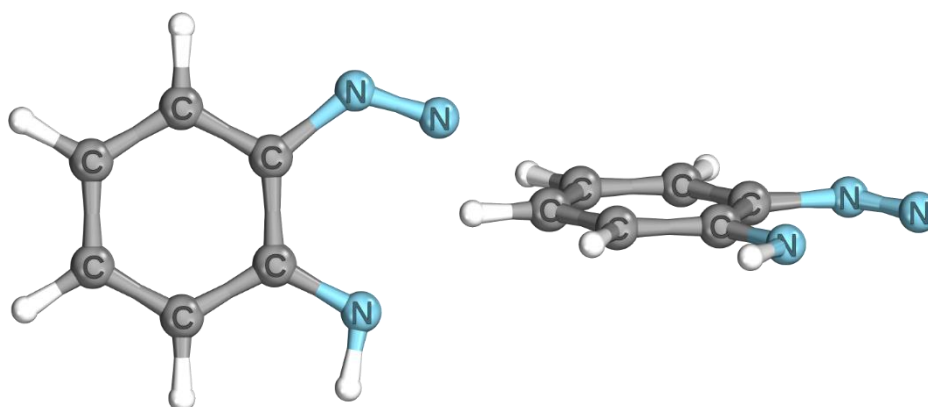
Os resultados obtidos indicam que a reação de fotólise deve começar no  $S_1$ . Esse estado apresenta pequena variação de sua energia eletrônica com o aumento da distância N-NH, com a presença de um mínimo local  $(S_1)_{\min}$  raso em 1,546 Angstrom. A presença de  $(S_1)_{\min}$  logo no início da reação pode explicar o baixo rendimento da reação de fotólise observado experimentalmente.<sup>53,54</sup> Do  $(S_1)_{\min}$  até 1,836 Angstrom de distância N-NH, há leve variação da energia eletrônica desse estado e, entre esses pontos, há um barreira energética de apenas 0,03 eV.

Essa região plana da PES para distâncias pequenas de N-NH é reportada, também, por Gil e colaboradores, no estudo da fotólise de BTZ com geometrias otimizadas e energias obtidas no nível de teoria SA-CASSCF(14,12)/ANO-S-VDZP considerando quatro estados. Entretanto, após correções da energia no nível de teoria MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP considerando quatro estados o mínimo encontrado desaparecia.<sup>58</sup> Entretanto, os resultados obtidos no nível de teoria MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados apontam claramente para um  $(S_1)_{\min}$  raso perto da região de Frank-Condon.

Os autores, também, afirmam que a reação começa a partir do  $S_2$  e que, com o aumento da distância N-NH, o BTZ passaria por uma IC para o  $S_1$ . Contudo, observa-se que o  $S_2$  apresenta aumento em sua energia eletrônica com o distanciamento dos átomos N e NH. Dessa forma, o caminho da reação de fotólise observado tem início no  $S_1$  e, após uma região plana, a uma distância N-NH de 1,933 Angstrom há o cruzamento do  $S_1$  com um estado com caráter  $(^1\pi\sigma^*)_{(f)(l)}$  e, para a reação de fotólise continuar, deve ocorrer uma IC  $S_1/(^1\pi\sigma^*)_{(f)(l)}$ . O estado  $(^1\pi\sigma^*)_{(f)(l)}$  é dissociativo e apresenta queda acentuada de energia eletrônica com o aumento da distância N-NH.

Em 2,804 Angstrom é encontrado o ponto de InCo  $(^1\pi\sigma^*)_{(f)(l)}/S_0$  apresentado na Figura 17. Esse ponto foi otimizado utilizando como ponto de

partida a geometria de InCo descrita na literatura.<sup>58</sup> Entretanto, enquanto na literatura a InCo foi otimizada no nível de teoria MS-CASPT2(12,11)/ANO-L-VDZP considerando três estados, foi utilizado o nível de teoria MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados para a otimização. A diferença de energia entre os estados  $(^1\pi\sigma^*)_{(f)(l)}$  e  $S_0$  na InCo foi de 0,01 eV indicando que esses estados estão degenerados.



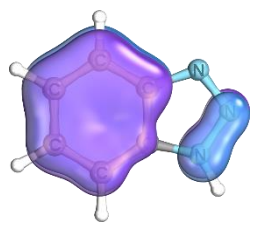
**Figura 17.** Geometria do ponto de InCo  $(^1\pi\sigma^*)_{(f)(l)}/S_0$  para o BTZ. Visão frontal e lateral.

Na tabela abaixo estão todos os orbitais do BTZ no início e no final da reação assim como o caráter deles. Todos orbitais sofrem mudanças em seu formato, alguns no caráter, com o avanço da reação.

**Tabela 14.** Formato e caráter dos orbitais do BTZ no início e ponto de InCo.

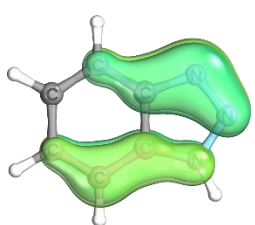
BTZ	Início	Final
(a)	<p style="text-align: center;"><math>\sigma</math></p>	<p style="text-align: center;"><math>\pi</math></p>
(b)	<p style="text-align: center;"><math>\pi</math></p>	<p style="text-align: center;"><math>\pi</math></p>

(c)



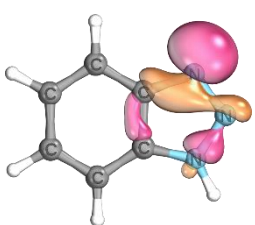
$\pi$

(d)



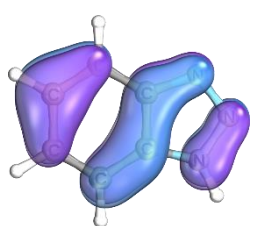
$\pi$

(e)



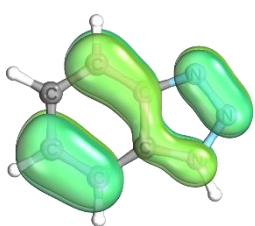
$\pi$

(f)



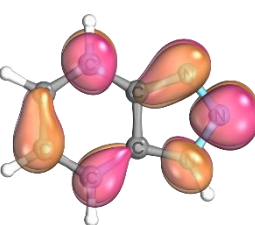
$\pi$

(g)

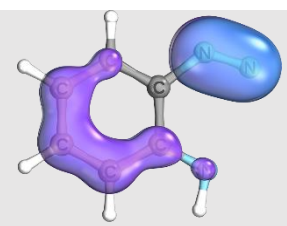


$\pi$

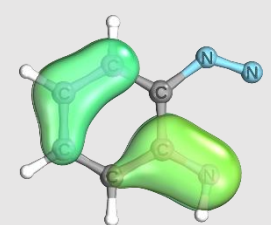
(h)



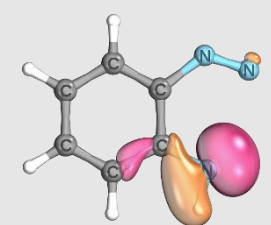
$\pi^*$



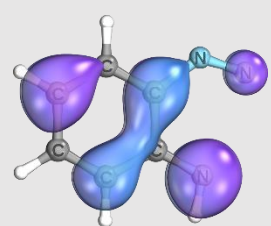
$\pi$



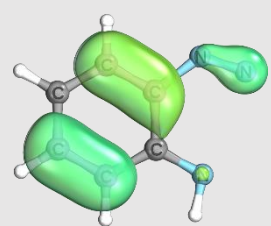
$\pi$



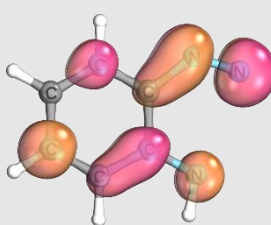
$\pi$



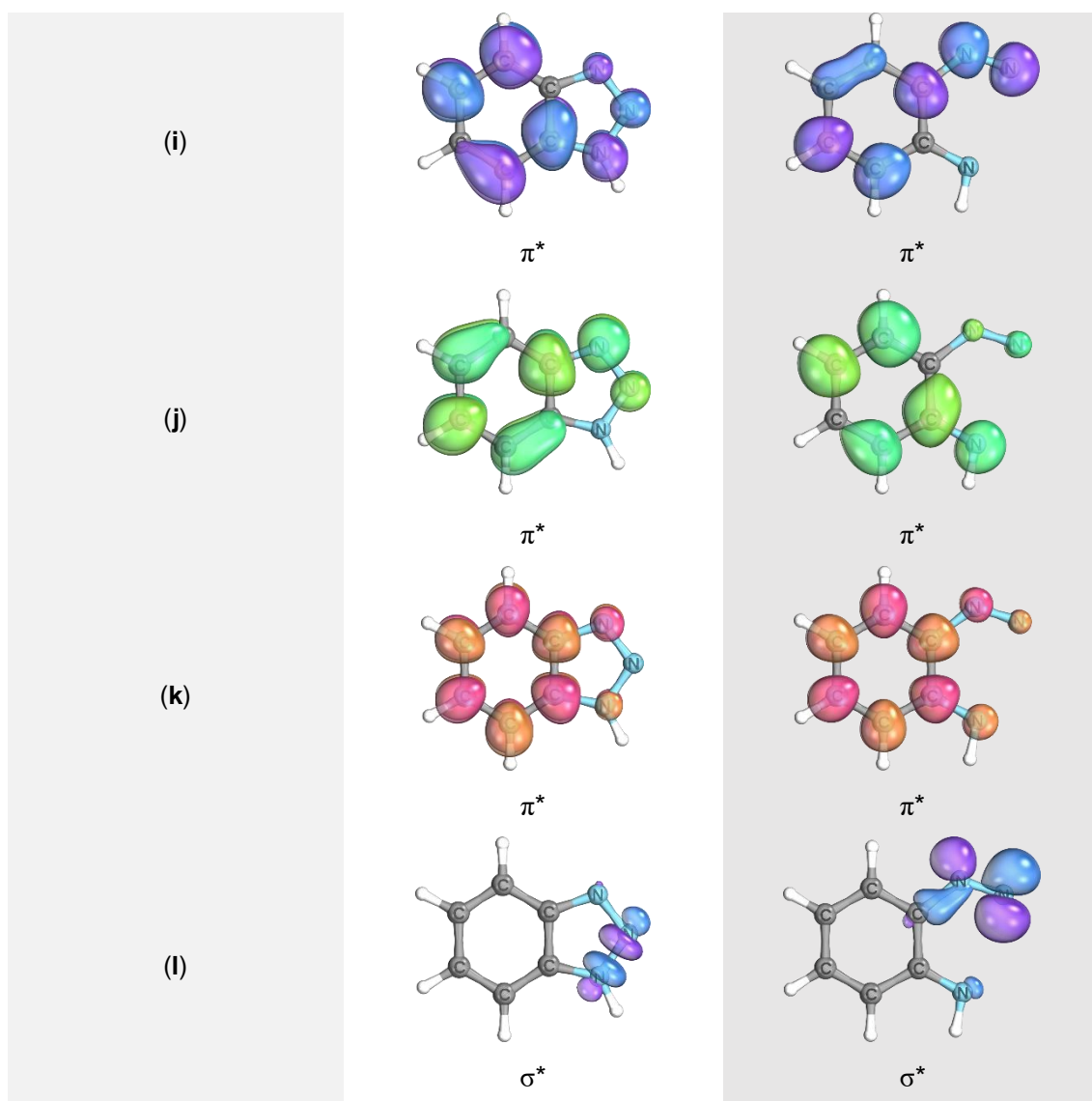
$\pi$



$\pi$



$\pi^*$



Ao contrário do observado anteriormente para o TRZ, para o BTZ, o par **(a)/(l)** manteve-se correlacionado ao longo da PES. Para investigar essas observações discrepantes, foi analisada mais profundamente a forma e ocupações, na Tabela 15, dos orbitais **(a)**, **(h)** e **(l)** em alguns pontos da PES.



**Tabela 15.** Orbitais (a), (h) e (l) e suas ocupações nos estados  $S_0$ , em preto,  $S_1$ , em azul, e  $(^1\pi\sigma^*)_{(h)(l)}$ , em laranja, ao longo da PES para estados singletos. Distâncias em Angstrom.

Distância N-NH	Orbitais Molecular					
	(a)	Oc.	(h)	Oc.	(l)	Oc.
1,352		1,98		0,14		0,02
		1,98		0,74		0,04
1,642		1,98		0,86		0,10
1,933		1,96		0,80		0,26
		1,98		0,14		1,02
2,223		1,98		0,14		1,02
2,514		1,98		0,12		1,02
2,804		1,98		0,12		1,02
		1,92		0,10		0,14

É notável a diferença da evolução dos formatos e caracteres dos orbitais (h) e (l) em relação aos orbitais (g') e (i') do TRZ. Essa diferença é explicada pela manutenção da planaridade do BTZ ao longo da reação. Dessa forma os orbitais (h) e (l) não sofrem rotações e, conseqüentemente, o orbital (l) mantém seu caráter  $\sigma^*$ . Dessa forma, para a reação de fotólise do anel triazol do BTZ o

estado ( ${}^1\pi\sigma^*$ )<sub>(f)(l)</sub> se torna necessário. Assim, reforça-se, que a perda de planaridade observada para o TRZ ao longo da reação causam rotações nos orbitais (**g'**) e (**i'**), fazendo que esses orbitais troquem de caráter. Como para o TRZ, o orbital (**a**) não apresenta mudanças significativas em sua ocupação ao longo da PES indicando que não participa significativamente da descrição dos estados envolvidos. O orbital (**h**), que apresenta alta ocupação no  $S_1$ , sofre uma queda brusca em sua ocupação no momento que o BTZ passa a popular o ( ${}^1\pi\sigma^*$ )<sub>(f)(l)</sub>. Para finalizar a discussão da abertura do anel triazol do BTZ, são apresentadas, na Tabela 16, as ordens de ligação de Mayer nos estados de interesse.

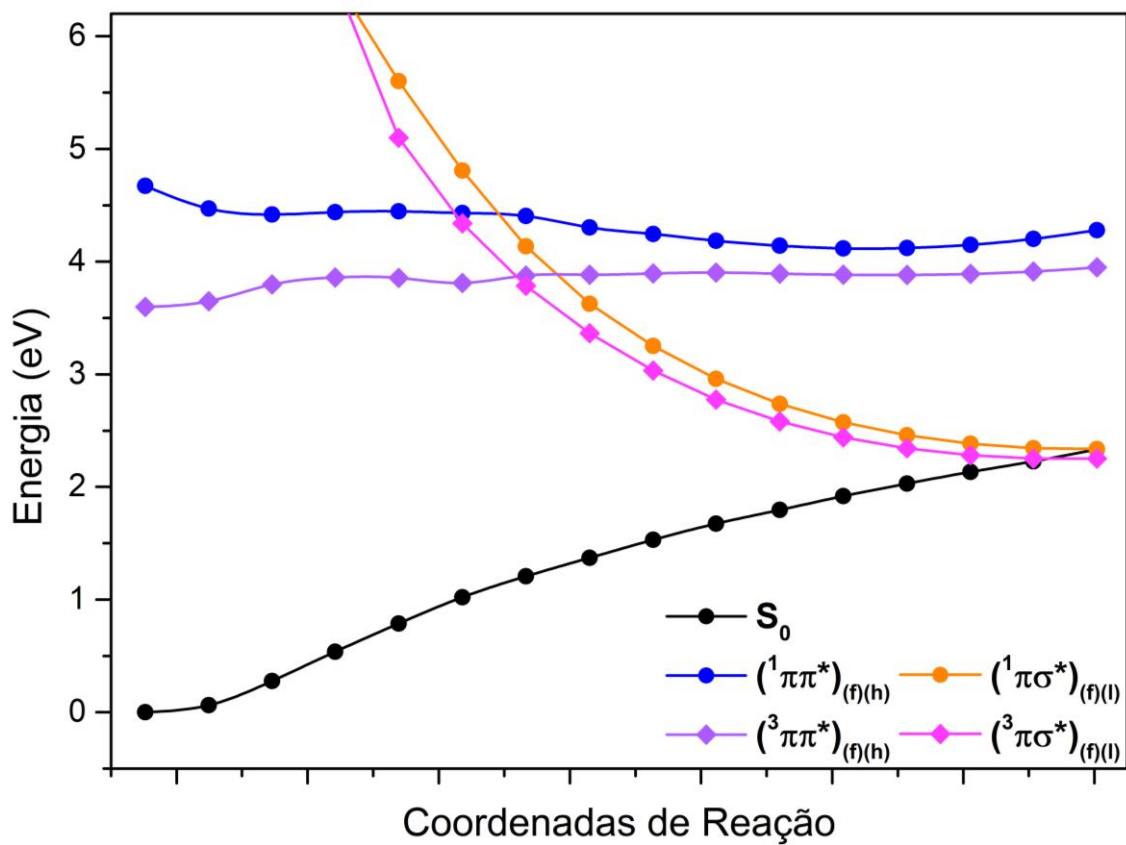
**Tabela 16.** Ordens de ligação de Mayer para o BTZ. Ordens de ligação para o  $S_0$ , em preto, para o estado  $S_1$ , em azul, e para o estado ( ${}^1\pi\sigma^*$ )<sub>(f)(l)</sub> em laranja. Distâncias em Angstrom.

Distância N-NH	C-C	C-N	C-NH	N-NH	N-N
1,352	1,26	1,21	1,15	1,07	1,40
	1,05	1,20	1,14	0,97	1,29
1,449	1,06	1,19	1,15	0,87	1,32
1,546	1,06	1,16	1,17	0,76	1,36
1,642	1,07	1,13	1,19	0,64	1,40
1,739	1,09	1,09	1,22	0,49	1,45
1,836	1,11	1,06	1,22	0,37	1,49
	1,12	1,04	1,23	0,25	1,54
1,933	1,17	1,01	1,35	0,00	1,66
2,030	1,17	1,01	1,37	0,00	1,68
2,127	1,17	1,01	1,37	0,00	1,70
2,223	1,18	1,00	1,37	0,00	1,72
2,320	1,18	1,00	1,37	0,00	1,73
2,417	1,18	0,99	1,37	0,00	1,74
2,514	1,18	0,99	1,37	0,00	1,76
2,611	1,19	0,99	1,37	0,00	1,77
2,707	1,19	0,99	1,37	0,00	1,78
	1,19	0,99	1,38	0,00	1,79
2,804	1,17	1,34	1,48	0,12	1,86

A ligação N-NH, quando o BTZ passa a popular o estado  $S_1$ , sofre diminuição na sua ordem de ligação que passa de 1,07 para 0,97. Com o aumento da distância N-NH, a ordem de ligação diminui ao valor 0,25. Após a IC, a ordem de ligação se torna nula indicando que N e o NH não interagem no estado  $(^1\pi\sigma^*)_{(f)(l)}$ . No ponto de InCo, surpreendentemente, a ordem de ligação N-NH no  $S_0$  não é nula indicando ainda há interação N-NH, mesmo que fracamente. Dessa forma, é possível racionalizar o porquê da ciclização ser um caminho observado experimentalmente após a abertura do anel triazol na fotólise de BTZ.<sup>54</sup> Novamente, a ordem de ligação da ligação N-N aumenta sensivelmente com valor de 1,86 no ponto de InCo no  $S_0$  indicando caráter de ligação dupla. Demais ligações se mantiveram relativamente constantes ao longo da reação.

Para avaliar a participação dos estados tripletos na reação, a PES completa, Figura 18, é apresentada. As energias dos estados tripletos foi computada no mesmo nível de teoria. O estado  $S_2$  foi excluído da Figura 18, pois não foi observada atuação importante no processo de fotólise. É observado que os estados tripletos apresentam comportamento semelhante aos estados singletos. O estado  $T_1$  apresenta um leve aumento da energia eletrônica com o aumento da distância N-NH. Já o estado  $(^3\pi\sigma^*)_{(f)(l)}$  apresenta caráter dissociativo e perfil semelhante ao estado  $(^1\pi\sigma^*)_{(f)(l)}$ . São identificados quatro pontos nos quais a diferença de energia entre os estados singletos e tripletos estava abaixo de 0,40 eV. Em 1,836 Angstrom entre os estados  $S_1$  e  $(^3\pi\sigma^*)_{(f)(l)}$ , com diferença de 0,09 eV. Em 1,933, 2,223 e na InCo entre os estados  $(^1\pi\sigma^*)_{(f)(l)}$  e  $(^3\pi\sigma^*)_{(f)(l)}$  com diferenças energéticas de 0,35 eV, 0,19 eV e 0,09 eV, respectivamente. Em todos os pontos os valores de SOC ficaram abaixo de  $10 \text{ cm}^{-1}$ , dessa forma a possibilidade de ocorrer ISC é extremamente baixa e, portanto, os estados tripletos não devem participar da reação de abertura do anel triazol em BTZ.

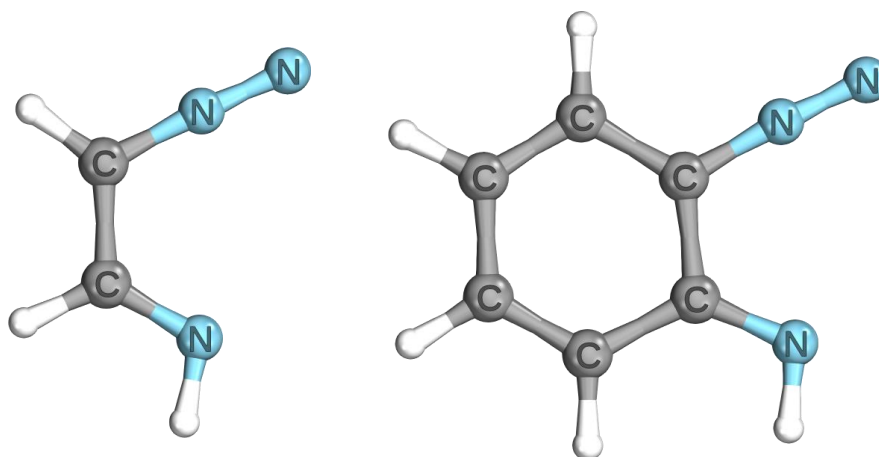
Discutidas as reações de abertura do anel triazol do TRZ e BTZ, uma nova etapa da reação é estudada. Na próxima etapa serão analisadas as espécies formadas após a abertura do anel triazol, a extrusão de  $N_2$  e os estados excitados dessas espécies.



**Figura 18.** PES completa para o processo de abertura do anel triazol para o BTZ. Estados singletos representados por círculos e tripletos por losangos.

### 5.3 Geometria e Energias de Excitação do TRZ-Aberto e BTZ-Aberto

É reportado na literatura que a espécie formada após a abertura do anel triazol no BTZ não apresenta sinais no ESR, dessa forma essa espécie não deve popular o estado tripleto.<sup>45,46</sup> Logo, após o ponto de InCo, o TRZ e o BTZ voltam a popular o  $S_0$  mantendo sua conformação aberta. Cálculos preliminares confirmaram que o  $S_0$ , tanto do TRZ-Aberto quanto do BTZ-Aberto, apresentam configuração de camada fechada. Em vista disso, não foi necessária a utilização de métodos *Open-Shell* na otimização dessas espécies. Na Figura 19, estão dispostas as estruturas obtidas para as espécies TRZ-Aberto e BTZ-Aberto no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP.



**Figura 19.** Estruturas para o TRZ-Aberto e BTZ-Aberto.

#### 5.3.1 TRZ-Aberto

Para o TRZ-Aberto, a estrutura obtida foi comparada com a obtida por Gil e colaboradores.<sup>58</sup> Nesse artigo, a geometria do TRZ-Aberto foi otimizada no nível de teoria SA-CASSCF(12,10)/ANO-S-VDZP considerando sete estados. Na Tabela 17 são comparados os comprimentos de ligação e ângulos do TRZ-Aberto.

**Tabela 17.** Comparação de parâmetros geométricos do TRZ-Aberto otimizados no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP e dados obtidos na literatura. Comprimentos de ligação em Angstrom e ângulos em graus.

TRZ-Aberto	MP2 <sup>a</sup>	SA-CASSCF <sup>b</sup>	G4 <sup>b,1</sup>
R(N-N)	1,136	1,136	1,131
R(C-NH)	1,291	1,282	1,278
R(N-C)	1,323	1,328	1,306
R(C-C)	1,437	1,453	1,447
∠(N-N-C)	177,3	177,9	177,7
∠(N-C-C)	116,3	119,4	119,6
∠(NH-C-C)	121,6	122,8	123,1

<sup>a</sup> ANO-L-VTZP <sup>b</sup> SA(7)-(12,10)/ANO-S-VDZP, <sup>b,1</sup> Ref.<sup>58</sup>

Os comprimentos de ligação e ângulos de ligação otimizados no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP apresentaram ótima concordância com os dados encontrados na literatura. Destaca-se o ângulo ∠(N-N-C), que no ponto de InCo apresentava valor de 114,4° e ao ser otimizado no S<sub>0</sub> apresenta ângulo de 177,3°. Os erros absolutos e relativos, Tabela 18, entre a estrutura obtida nos níveis de teoria MP2/ANO-L-VTZP e Gaussian-4 (G4) foram analisados para avaliar se a estrutura obtida era satisfatória.

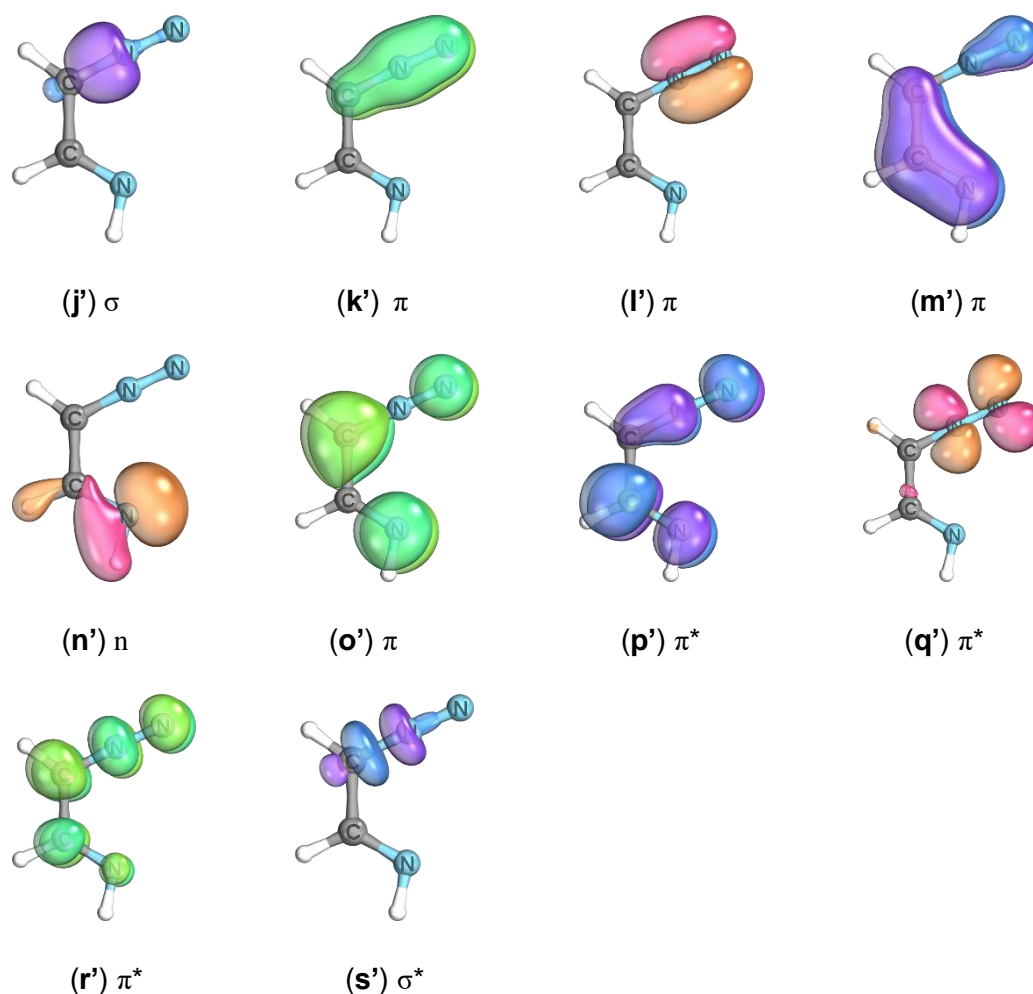
**Tabela 18.** Erros absolutos e relativos entre a estrutura do TRZ-Aberto otimizado nos níveis de teoria MP2/ANO-L-VTZP e G4. Diferenças entre comprimentos de ligação em Angstrom, ângulos em graus e erros relativos em %.

TRZ-Aberto	Erro Absoluto	Erro Relativo
R(N-N)	0,005	0,44
R(C-NH)	0,013	1,02
R(N-C)	0,017	1,30
R(C-C)	0,010	0,69
∠(N-N-C)	0,4	0,23
∠(N-C-C)	3,3	2,76
∠(NH-C-C)	1,5	1,22

O maior desvio nos comprimentos de ligação foi de 0,017 Angstrom para o comprimento de ligação N-C representando um erro relativo de 1,30%. Para o ângulo, o maior erro foi de 3,3° no ângulo ∠(N-C-C) representando um erro

relativo de 2,76%. Dessa forma, conclui-se que a estrutura obtida por MP2/ANO-L-VTZP é satisfatória e será utilizado ao longo do estudo.

O EA selecionado contém doze elétrons e dez orbitais, Figura 20, sendo eles um orbital  $n$ , quatro orbitais  $\pi$ , três orbitais  $\pi^*$  e o par  $\sigma/\sigma^*$  da ligação C-N. Novamente, o par  $\sigma/\sigma^*$  foi incluído devido a intenção de estudar o processo de extrusão de  $N_2$  pelo TRZ-Aberto. O orbital ( $e'$ ), que apresenta caráter  $n$  no final da reação de fotólise do TRZ, não foi incluído no EA, pois ao ser selecionado para participar do EA, se manteve duplamente ocupado.



**Figura 20.** EA(12,10) selecionado para TRZ-Aberto.

Para avaliar se a reação de extrusão de  $N_2$  poderia ocorrer no estado excitado as energias de excitação e forças de oscilador para o TRZ-Aberto foram obtidas. Os valores calculados no nível de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP foram comparados a dados da literatura. Como o estudo de Gil e colaboradores foi a única referência encontrada na literatura na qual examina as energias de excitação de TRZ-Aberto,<sup>58</sup> as energias de excitação também foram

estimadas no nível de teoria EOM-CCSD/ANO-L-VDZP. Em primeira análise, o nível de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados apresentava o S<sub>2</sub> com caráter (<sup>1</sup>nπ\*) e energia de excitação de 5,11 eV. A energia de excitação calculada para esse estado estava em concordância com os resultados obtidos metodologias comparadas, entretanto o EOM-CCSD e MS-CASPT2(12,10) considerando sete estados apontavam, para o S<sub>2</sub>, um caráter (<sup>1</sup>ππ\*). Para investigar essa discrepância, as energias de excitação do TRZ-Aberto foram recalculadas no nível de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP//MP2/ANO-L-VTZP considerando sete estados. Os resultados obtidos nesse nível de teoria revelam que o S<sub>2</sub> apresenta, de fato, caráter (<sup>1</sup>ππ\*). A Tabela 19 apresenta a comparação das energias de excitação, caráter e força de oscilador obtidas e encontradas na literatura.

**Tabela 19.** Comparação das energias de excitação, forças de oscilador e caráter dos estados excitados para o TRZ-Aberto obtido nos níveis de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP considerando sete estados e EOM-CCSD/ANO-L-VDZP com dados encontrados na literatura. Energias de excitação em eV.

TRZ-Aberto	MS-CASPT2 <sup>a</sup>	<i>f</i> <sub>osc</sub>	EOM-CCSD <sup>b</sup>	<i>f</i> <sub>osc</sub>	MS-CASPT2 <sup>c</sup>	<i>f</i> <sub>osc</sub>
S <sub>1</sub>	3,20 ( <sup>1</sup> ππ*)	----	3,30 ( <sup>1</sup> ππ*)	----	3,31 ( <sup>1</sup> ππ*)	----
S <sub>2</sub>	4,89 ( <sup>1</sup> ππ*)	0,298	5,10 ( <sup>1</sup> ππ*)	0,327	5,01 ( <sup>1</sup> ππ*)	0,079
S <sub>3</sub>	5,30 ( <sup>1</sup> nπ*)	0,007	5,45 ( <sup>1</sup> nπ*)	0,002	5,40 ( <sup>1</sup> nπ*)	----
S <sub>4</sub>	5,57 ( <sup>1</sup> ππ*)	0,008	6,13 ( <sup>1</sup> ππ*)	0,001	5,71 ( <sup>1</sup> nπ*)	----

<sup>a</sup> MS(7)-(12,10)/ANO-L-VDZP <sup>b</sup> ANO-L-VDZP <sup>c</sup> MS(7)-(12,10)/ANO-L-VDZP, Ref.<sup>58</sup>

Todas as metodologias indicam o estado S<sub>2</sub> como o estado opticamente ativo. O S<sub>1</sub>, que apresenta força de oscilador negligenciável, tem como transição majoritária (**o'**) → (**q'**), o S<sub>2</sub> a transição (**o'**) → (**p'**), o S<sub>3</sub> a transição (**n'**) → (**p'**) e o S<sub>4</sub> a transição (**n'**) → (**q'**). No S<sub>0</sub>, apesar de ter configuração de camada fechada, é observada uma contribuição de 15% para esse estado da transição (**o'**) → (**p'**).

As energias dos estados tripletos foram calculadas com o intuito de avaliar a possibilidade de ISC na região de Franck-Condon. Na Tabela 20 estão dispostas as energias, forças de oscilador e valores de SOC para os estados tripletos.



**Tabela 20.** Energias, forças de oscilador e caráter dos estados tripletos do TRZ-Aberto obtidos no nível de teoria MS-CASPT2(12, 10)/ANO-L-VDZP considerando sete estados. Valores de SOC em  $\text{cm}^{-1}$ .

TRZ-Aberto	MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP	$f_{osc}$	SOC
T <sub>1</sub>	3,06 ( <sup>3</sup> $\pi\pi^*$ )	----	Abaixo de 10 $\text{cm}^{-1}$
T <sub>2</sub>	3,33 ( <sup>3</sup> $\pi\pi^*$ )	----	28,7 (S <sub>1</sub> ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ ))
T <sub>3</sub>	4,96 ( <sup>3</sup> $n\pi^*$ )	----	22,3 (S <sub>3</sub> ( <sup>1</sup> $n\pi^*$ ))
T <sub>4</sub>	5,57 ( <sup>3</sup> $n\pi^*$ )	----	Abaixo de 10 $\text{cm}^{-1}$
T <sub>5</sub>	5,57 ( <sup>3</sup> $\pi\pi^*$ )	----	Abaixo de 10 $\text{cm}^{-1}$

Entre estados tripletos e singletos com diferença máxima de energia de 0,40 eV, apenas o T<sub>2</sub> e T<sub>3</sub> apresentam valores de SOC apreciáveis com o S<sub>1</sub> e S<sub>3</sub>, respectivamente. Contudo, como a transição para esses estados é pouco provável devido suas baixas forças de oscilador, o ISC está descartado para a região de Franck-Condon.

### 5.3.2 BTZ-Aberto

A estrutura do BTZ-Aberto otimizada no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP foi comparada às reportadas na literatura.<sup>54,57,58</sup> Dessa forma, os comprimentos de ligação e ângulos do BTZ-Aberto estão comparados na Tabela 21. Os valores de comprimentos de ligação e ângulos para o anel triazol no BTZ-Aberto otimizado é similar com os valores encontrados na literatura. Como observado para o TRZ-Aberto, o ângulo  $\angle(\text{N-N-C})$  se aproxima de 180° ao ser otimizado no S<sub>0</sub>, variando significativamente do ângulo de 124,6° observado no final da reação de fotólise de BTZ. Como reportado por Kiszka e colaboradores,<sup>54</sup> após a abertura do anel triazol no BTZ é formado o isômero E do BTZ-Aberto, dessa forma serão discutidos os processos de dissipação de energia no estado excitado e extrusão de N<sub>2</sub> apenas dessa espécie.

**Tabela 21.** Comparação dos comprimentos de ligação e ângulos do anel triazol para o BTZ-Aberto otimizado no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP com dados encontrados na literatura. Comprimentos de ligação em Angstrom e ângulos em graus.

BTZ-Aberto	MP2 <sup>a</sup>	SA-CASSCF <sup>b</sup>	B3LYP <sup>c</sup>
R(N-N)	1,136	1,137	1,138
R(C-NH)	1,303	1,287	1,306
R(N-C)	1,333	1,335	1,343
R(C-C)	1,458	1,465	1,460
∠(N-N-C)	176,3	178,0	176,8
∠(N-C-C)	114,4	117,4	114,9
∠(NH-C-C)	119,3	120,7	119,7

<sup>a</sup> ANO-L-VTZP <sup>b</sup> SA(4)-(14,13)/ANO-S-VDZP <sup>c</sup> 6-311+G\*\* Ref.<sup>57</sup>

Os erros, novamente, foram computados para avaliar a qualidade da estrutura otimizada no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP. Na Tabela 22 estão dispostos os erros absolutos e relativos, levando em consideração os parâmetros estruturais obtidos no nível de teoria B3LYP/6-311+G\*\* encontrado na literatura.

**Tabela 22.** Erros absolutos e relativos entre a estrutura do BTZ-Aberto otimizado nos níveis de teoria MP2/ANO-L-VTZP e B3LYP/6-311G\*\*. Diferenças entre comprimentos de ligação em Angstrom, ângulos em graus e erros relativos em %.

BTZ-Aberto	Erro Absoluto	Erro Relativo
R(N-N)	0,002	0,18
R(C-NH)	0,003	0,23
R(N-C)	0,010	0,74
R(C-C)	0,002	0,14
∠(N-N-C)	0,5	0,28
∠(N-C-C)	0,5	0,44
∠(NH-C-C)	0,4	0,33

O maior desvio para o comprimento de ligação foi encontrado para a ligação N-C, com erro de 0,010 Angstrom, representando um desvio de 0,74% em comparação ao dado de referência. Para o ângulo, o maior desvio foi do ângulo ∠(N-C-C) com erro de 0,5° representando um desvio de 0,44%. A análise de erros indica que a estrutura obtida é satisfatória.

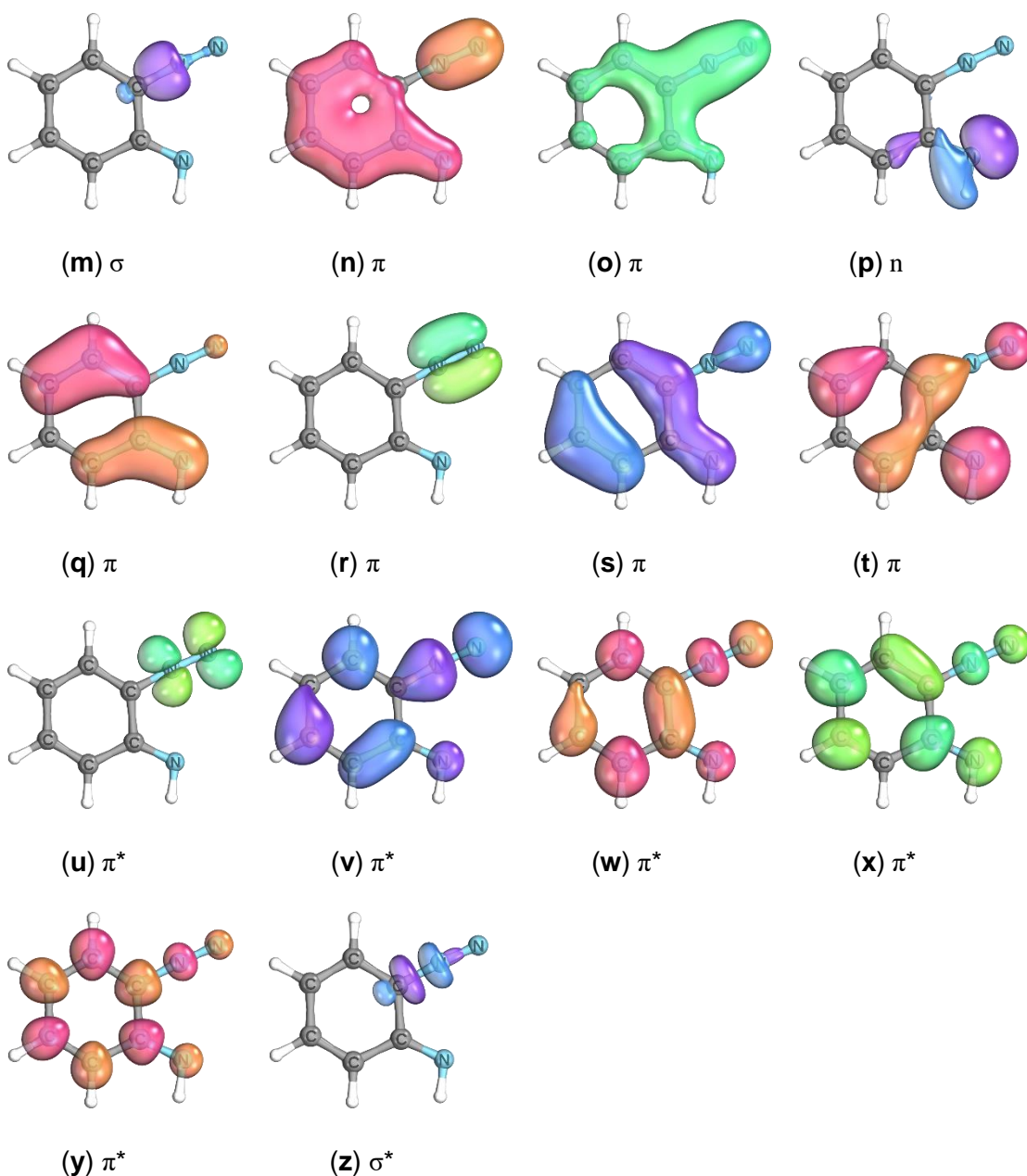
Os comprimentos de ligação e ângulos do anel triazol do TRZ-Aberto e BTZ-Aberto apresentaram valores similares, assim como ordens de ligação, no

nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP indicando que o anel benzênico não afeta significativamente a geometria das espécies. Na Tabela 23 são encontrados os parâmetros para o TRZ-Aberto e BTZ-Aberto, ordens de ligação

**Tabela 23.** Parâmetros geométricos e ordens de ligação obtidos para o TRZ-Aberto e BTZ-Aberto no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP. Comprimentos de ligação em Angstrom e ângulos em graus.

	TRZ-Aberto		BTZ-Aberto	
R(N-N)	1,136	2,19	1,136	2,18
R(C-NH)	1,291	1,68	1,303	1,62
R(N-C)	1,323	1,37	1,333	1,28
R(C-C)	1,437	1,21	1,458	1,10
∠(N-N-C)	177,3		176,3	
∠(N-C-C)	116,3		114,4	
∠(NH-C-C)	121,6		119,3	

Um EA(16,14), apresentado na Figura 21, foi selecionado para o BTZ-Aberto contendo um orbital  $n$ , seis orbitais  $\pi$ , cinco orbitais  $\pi^*$  e o par  $\sigma/\sigma^*$  da ligação C-N. Novamente, o outro orbital  $n$  não foi incluído no EA, pois sua inclusão tornava o EA instável além de estar duplamente ocupado. O par (**m**)/(**z**) foi incluído pelo mesmo motivo citado para o TRZ-Aberto. O EA selecionado se diferencia do encontrado na literatura pela presença do orbital (**p**). Dessa forma, entre os estados excitados reportados por Gil e colaboradores, não é esperado nenhum estado ( ${}^1n\pi^*$ ), o que pode levar à descrição incorreta dos estados excitados.<sup>58</sup>



**Figura 21.** EA(16,14) selecionado para o BTZ-Aberto.

Após a seleção do EA, a energia de excitação foi computada no nível de teoria MS-CASPT2(16,14)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados. Na literatura é encontrado um estudo experimental e um computacional que apresenta valores de energia de excitação dessa espécie.<sup>46,58</sup> Para garantir a qualidade da descrição dos estados excitados, as energias de excitação também foram calculadas no nível de teoria EOM-CCSD/ANO-L-VDZP. Na Tabela 24 são encontradas as energias, forças de oscilador e caráter dos estados excitados. Como citado anteriormente, nenhum estado apresenta caráter ( $^1n\pi^*$ ) no nível de teoria MS-CASPT2(14,13)/ANO-L-VDZP devido à ausência do orbital  $n$  no EA.

De acordo com as metodologias MS-CASPT2(16,14) e EOM-CCSD apenas um estado, entre os considerados, apresenta esse caráter.

**Tabela 24.** Comparação das energias de excitação, forças de oscilador e caráter dos estados excitados para o BTZ-Aberto obtido nos níveis de teoria MS-CASPT2(16,14)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados e EOM-CCSD/ANO-L-VDZP com dados encontrados na literatura. Energias de excitação em eV.

BTZ-Aberto	MS-CASPT2 <sup>a</sup>	$f_{osc}$	EOM-CCSD <sup>b</sup>	$f_{osc}$
S <sub>1</sub>	2,68 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	----	2,96 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	----
S <sub>2</sub>	3,01 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,238	3,34 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,195
S <sub>3</sub>	4,49 ( <sup>1</sup> $n\pi^*$ )	0,005	4,82 ( <sup>1</sup> $n\pi^*$ )	0,003
S <sub>4</sub>	4,79 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,063	5,35 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,028

BTZ-Aberto	MS-CASPT2 <sup>c</sup>	$f_{osc}$	Exp. <sup>d</sup>
S <sub>1</sub>	2,69 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	----	2,93*
S <sub>2</sub>	3,19 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,268	
S <sub>3</sub>	5,01 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	0,049	
S <sub>4</sub>	5,17 ( <sup>1</sup> $\pi\pi^*$ )	----	

<sup>a</sup> MS(5)-(16,14)/ANO-L-VDZP <sup>b</sup> ANO-L-VDZP <sup>c</sup> MS(5)-(14,13)/ANO-L-VDZP, Ref.<sup>58</sup> <sup>d</sup> "EPA Glass", Ref.<sup>46</sup> \*transição não atribuída a nenhum estado

Em relação as energias de excitação, todas as metodologias apresentam energias similares para o S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub>. A metodologia MS-CASPT2(16,14) e EOM-CCSD concordam sobre a classificação dos caracteres dos estados e forças de oscilador. A transição para o S<sub>1</sub> é muito improvável, visto que a força de oscilador desse estado apresenta valor abaixo de 10<sup>-5</sup>. Entretanto, na literatura é apenas reportado a energia de excitação em matriz rígida com valor de 2,93 eV.<sup>46</sup> Consequentemente, a atribuição a essa banda ao S<sub>1</sub> ou S<sub>2</sub> é complexa, pois somente analisando os resultados de MS-CASPT2(16,14), essa banda seria atribuída ao S<sub>2</sub>, pois apresenta energia próxima a 2,93 eV de acordo com a margem de erro observada para o método. No entanto, os resultados obtidos por EOM-CCSD indicam que essa banda está associada com a transição S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub>, visto que a energia do S<sub>1</sub> está próxima à observada experimentalmente. A dificuldade para atribuir um estado a banda observada surge, principalmente, do efeito que o meio pode apresentar nas forças de oscilador dos estados, já que os calculos são realizados em fase gasosa e o experimento em fase rígida.

O estado  $S_1$  apresenta como contribuição majoritária a transição  $(\mathbf{t}) \rightarrow (\mathbf{u})$ , o  $S_2$  a transição  $(\mathbf{t}) \rightarrow (\mathbf{v})$ , o  $S_3$  a transição  $(\mathbf{p}) \rightarrow (\mathbf{v})$  e o  $S_4$  a transição  $(\mathbf{s}) \rightarrow (\mathbf{v})$ . O estado opticamente ativo, de acordo com a metodologia MS-CASPT2(16,14), é o  $S_2$ . Ao contrário do TRZ-Aberto, o  $S_0$  não apresenta contribuição importante de alguma transição.

Para verificar se há ISC, as energias dos estados tripletos foram calculadas no mesmo nível de teoria que os estados singleto. Na Tabela 25 estão expostas as energias, força de oscilados e SOC dos estados tripletos entre estados com diferença energética de no máximo 0,40 eV. Os estados  $T_2$  e  $T_5$  demonstram valores apreciáveis de SOC com o estado  $S_2$  e  $S_3$ , respectivamente. Entretanto, os valores ainda são considerados pequenos e o ISC na região de Franck-Condon foi descartada. Quando for discutida a PES da extrusão de  $N_2$ , a participação dos estados tripletos será discutida de forma mais aprofundada.

**Tabela 25.** Energias, forças de oscilador e caráter dos estados tripletos do BTZ-Aberto. Valores de SOC em  $\text{cm}^{-1}$ .

BTZ-Aberto	MS-CASPT2(16,14)/ANO-L-VDZP	$f_{osc}$	SOC
$T_1$	2,11 ( $^3\pi\pi^*$ )	----	Abaixo de $10 \text{ cm}^{-1}$
$T_2$	2,66 ( $^3\pi\pi^*$ )	----	20,2 ( $S_2(^1\pi\pi^*)$ )
$T_3$	3,90 ( $^3\pi\pi^*$ )	----	Abaixo de $10 \text{ cm}^{-1}$
$T_4$	4,41 ( $^3n\pi^*$ )	----	Abaixo de $10 \text{ cm}^{-1}$
$T_5$	4,45 ( $^3\pi\pi^*$ )	----	12,8 ( $S_3(^1\pi\pi^*)$ )

Como realizado anteriormente, foi realizada a comparação entre as energias de excitação para os estados singletos do TRZ-Aberto e BTZ-Aberto. A Tabela 26 compara as energias e caracteres dos estados excitados.

**Tabela 26.** Energias de excitação para o TRZ-Aberto e BTZ-Aberto calculadas no nível de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP e MS-CASPT2(16,14)/ANO-L-VDZP, respectivamente. Energias de excitação em eV.

	TRZ-Aberto	BTZ-Aberto
$S_1$	3,20 ( $^1\pi\pi^*$ )	2,68 ( $^1\pi\pi^*$ )
$S_2$	4,89 ( $^1\pi\pi^*$ )	3,01 ( $^1\pi\pi^*$ )
$S_3$	5,30 ( $^1n\pi^*$ )	4,49 ( $^1n\pi^*$ )
$S_4$	5,57 ( $^1\pi\pi^*$ )	4,79 ( $^1\pi\pi^*$ )

De forma semelhante ao BTZ, o BTZ-Aberto também apresenta energias de excitação menores que o TRZ-Aberto. Para as duas espécies, o  $S_1$  apresenta força de oscilador negligenciável sendo o  $S_2$  o estado opticamente ativo.

## 5.4 Extrusão de N<sub>2</sub> por TRZ-Aberto e BTZ-Aberto

Nessa sessão serão discutidas a extrusão de N<sub>2</sub> por TRZ-Aberto e BTZ-Aberto e reações subsequentes. Os estados excitados estão representados pelo seu caráter e, se houver coincidência no caráter de dois ou mais estados, os orbitais participantes da transição serão indicados.

### 5.4.1 TRZ-Aberto

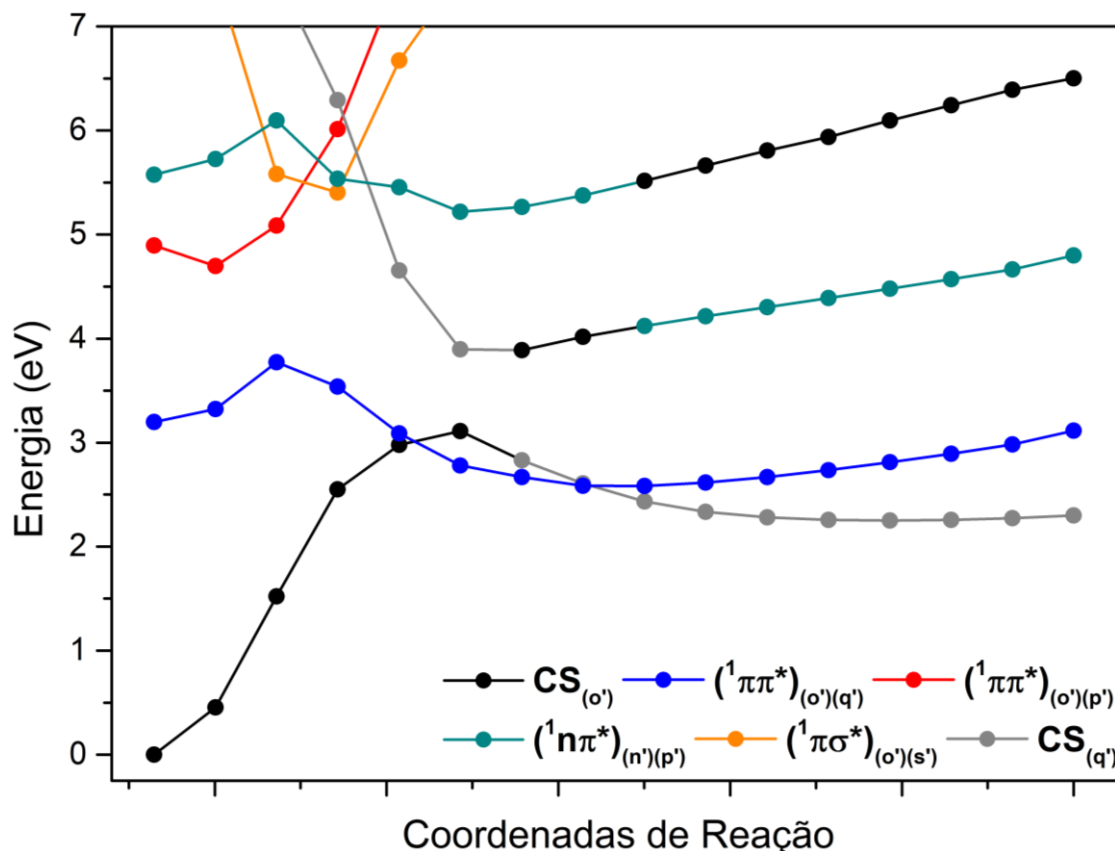
Como relatado por Gil e colaboradores,<sup>58</sup> a extrusão de N<sub>2</sub> pode ocorrer de forma concertada, com migração do hidrogênio do carbono ligado ao NH para o carbono terminal, ou não-concertada. Dessa forma, para estudar a extrusão de N<sub>2</sub> foram preparadas duas PES. A primeira, construída utilizando LIIC, considera a extrusão de N<sub>2</sub> não-concertada por TRZ-Aberto. A segunda, foi otimizado o Estado de Transição (TS) no S<sub>0</sub> e a PES foi construída utilizando *Intrinsic Reaction Path* (IRC).

Na Figura 22 estão apresentados a PES para os estados singletos da reação de extrusão não-concertada de N<sub>2</sub>. As energias foram calculadas no nível de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP considerando sete estados. A designação *Closed Shell* (CS) representam configurações de camada fechada. O S<sub>0</sub>, que no início da reação tem caráter CS<sub>(σ')</sub>, apresenta aumento expressivo da sua energia eletrônica com o aumento da distância C-N e, para a extrusão de N<sub>2</sub> ocorrer nessa superfície, o sistema deve superar uma barreira energética de 3,11 eV (71,77 kcal·mol<sup>-1</sup>). Após o (S<sub>0</sub>)<sub>max</sub>, em 2,215 Angstrom, o S<sub>0</sub> muda de configuração, passando de CS<sub>(σ')</sub> para CS<sub>(q')</sub>.

O S<sub>0</sub> e o S<sub>1</sub> se cruzam duas vezes ao longo da PES. A primeira vez ocorre antes do ponto (S<sub>0</sub>)<sub>max</sub> onde esses estados apresentam um diferença energética de 0,11 eV. Dessa forma, há a possibilidade de ocorrer IC S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>. Caso essa rota for seguida uma pequena variação na barreira energética seria observada que, agora, apresentaria o valor de 3,09 eV (71,23 kcal·mol<sup>-1</sup>). O sistema, então, retornaria para o S<sub>0</sub>, agora com caráter CS<sub>(q')</sub>, através de outra InCo S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub> em 2,572 Angstrom. A partir de 2,572 Angstrom, o S<sub>0</sub> é o estado de menor energia. No final da reação são formados dois fragmentos, o N<sub>2</sub> e a estrutura CCNH. Não



foram encontrados na literatura dados sobre a barreira energética da extrusão não-concertada de N<sub>2</sub> por TRZ-Aberto.

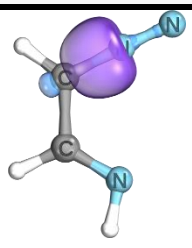
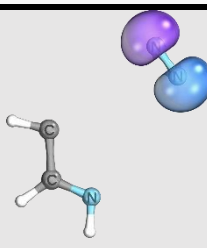
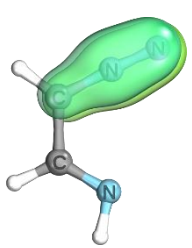
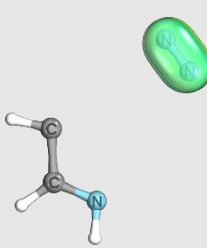
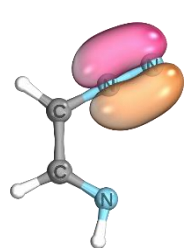
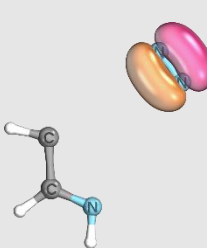
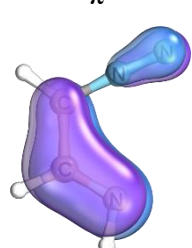
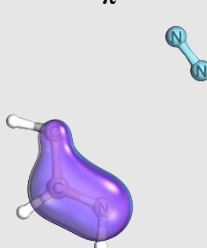
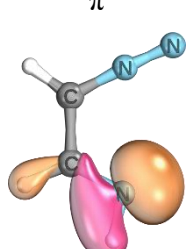
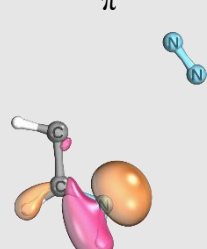


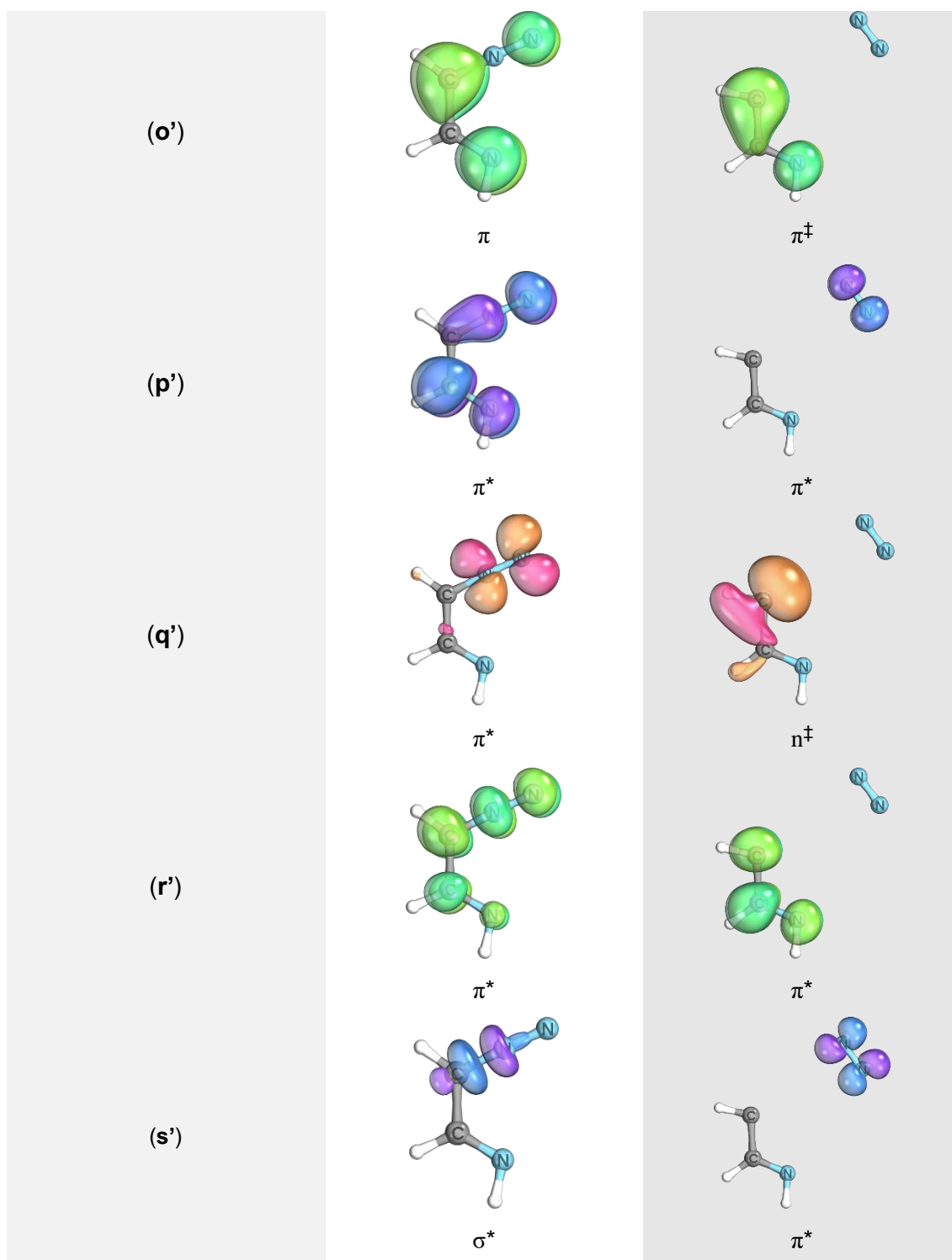
**Figura 22.** PES obtida para a extrusão de N<sub>2</sub> não-concertada do TRZ-Aberto. Caráter dos estados e orbitais explicitamente indicados.

Mesmo com força de oscilador negligenciável, a reação de extrusão de N<sub>2</sub> poderia ocorrer, uma vez que a barreira energética para esse estado tem valor de 0,57 eV (13,21 kcal·mol<sup>-1</sup>). Ainda que o LIIC não aponte um caminho para o S<sub>1</sub> a partir de outros estados excitados, não é possível descartar caminhos não lineares de dissipação de energia de estados excitados mais energéticos que, ao terem diminuição na energia eletrônica, façam com que o TRZ-Aberto passe a popular o S<sub>1</sub> com energia suficiente para a reação de extrusão acontecer.

A grandes distâncias de C-N, o S<sub>4</sub>(<sup>1</sup>nπ\*)<sub>(n')(p')</sub> mudam de caráter e passam a ter configuração de camada fechada, CS<sub>(o')</sub>. Para avaiar a mudança dos orbitais ao longa da PES, a Tabela 27 apresenta os orbitais no ponto inicial e final.

**Tabela 27.** Orbitais no início e final da reação de extrusão de N<sub>2</sub> não-concertada do TRZ-Aberto.

TRZ	Início	Final
(j')	 <p style="text-align: center;"><math>\sigma</math></p>	 <p style="text-align: center;"><math>\pi</math></p>
(k')	 <p style="text-align: center;"><math>\pi</math></p>	 <p style="text-align: center;"><math>\pi</math></p>
(l')	 <p style="text-align: center;"><math>\pi</math></p>	 <p style="text-align: center;"><math>\pi</math></p>
(m')	 <p style="text-align: center;"><math>\pi</math></p>	 <p style="text-align: center;"><math>\pi</math></p>
(n')	 <p style="text-align: center;"><math>n</math></p>	 <p style="text-align: center;"><math>n</math></p>

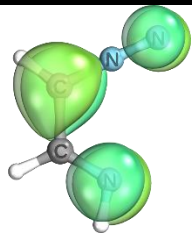
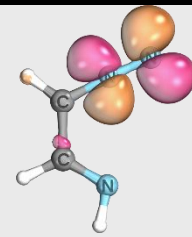
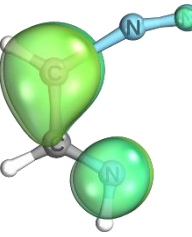
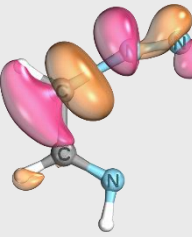
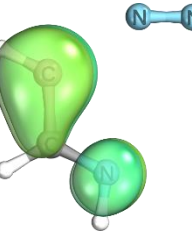
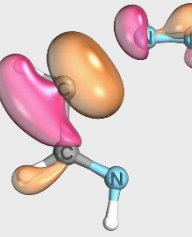
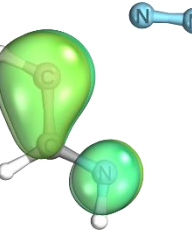
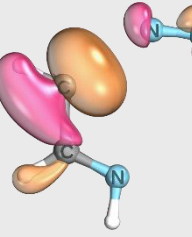


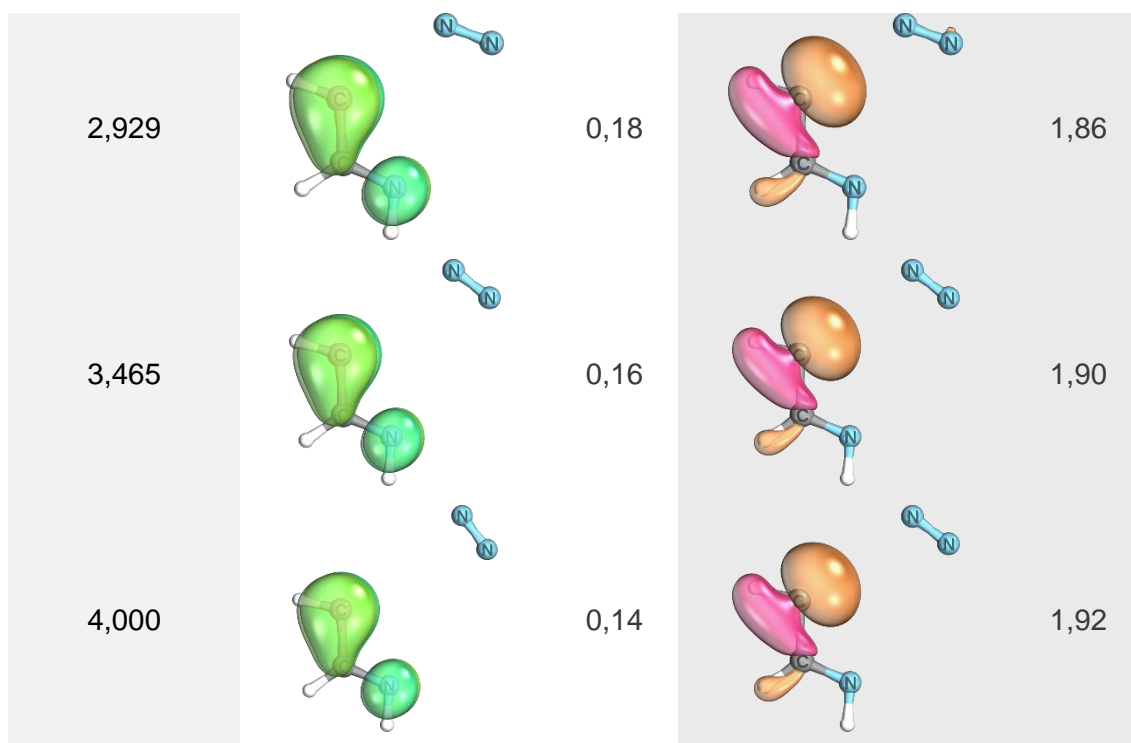
$\ddagger$  Orbitais participantes das configurações  $CS(\sigma')$  e  $CS(q')$

O  $S_2$  demonstra uma leve diminuição em sua energia eletrônica no início da PES e um mínimo local,  $(S_2)_{\min}$ , é encontrado em 1,502 Angstrom. Entretanto, com o aumento da distância C-N, a energia eletrônica desse estado aumenta consideravelmente fazendo, assim, com que esse estado não participe ativamente da extrusão de  $N_2$  não-concertada. O estado  $(^1\pi\sigma^*)_{(o')(s')}$ , observado

no início da PES, também apresenta atuação limitada nessa reação. Esse aumento significativo das energias eletrônicas desse estados é explicado pelas mudanças que os orbitais ( $\mathbf{p}'$ ) e ( $\mathbf{s}'$ ) sofrem ao longo da PES. Inicialmente, ( $\mathbf{p}'$ ) está deslocalizado ao longo da molécula, contudo, com o distanciamento dos átomos C e N, ( $\mathbf{p}'$ ) se torna centrado no  $\text{N}_2$ . De forma semelhante, o orbital ( $\mathbf{s}'$ ) passa pelo mesmo processo e se torna centrado no  $\text{N}_2$  com a evolução da reação. Conseqüentemente, como as transições que os orbitais ( $\mathbf{p}'$ ) e ( $\mathbf{s}'$ ) participam envolvem fragmentos diferentes, é esperado que a energia para essas transições aumente com o distanciamento dos fragmentos. As mudanças na forma e ocupação dos orbitais ( $\mathbf{o}'$ ) e ( $\mathbf{q}'$ ) estão dispostas na Tabela 28.

**Tabela 28.** Orbitais ( $\mathbf{o}'$ ) e ( $\mathbf{q}'$ ) ao longo da reação de extrusão de  $\text{N}_2$  não-concertada por TRZ-Aberto. Ocupações das configurações  $CS_{(\mathbf{o}' )}$ , em preto, e  $CS_{(\mathbf{q}' )}$ , em cinza, do  $S_0$ . Distância C-N em Angstrom.

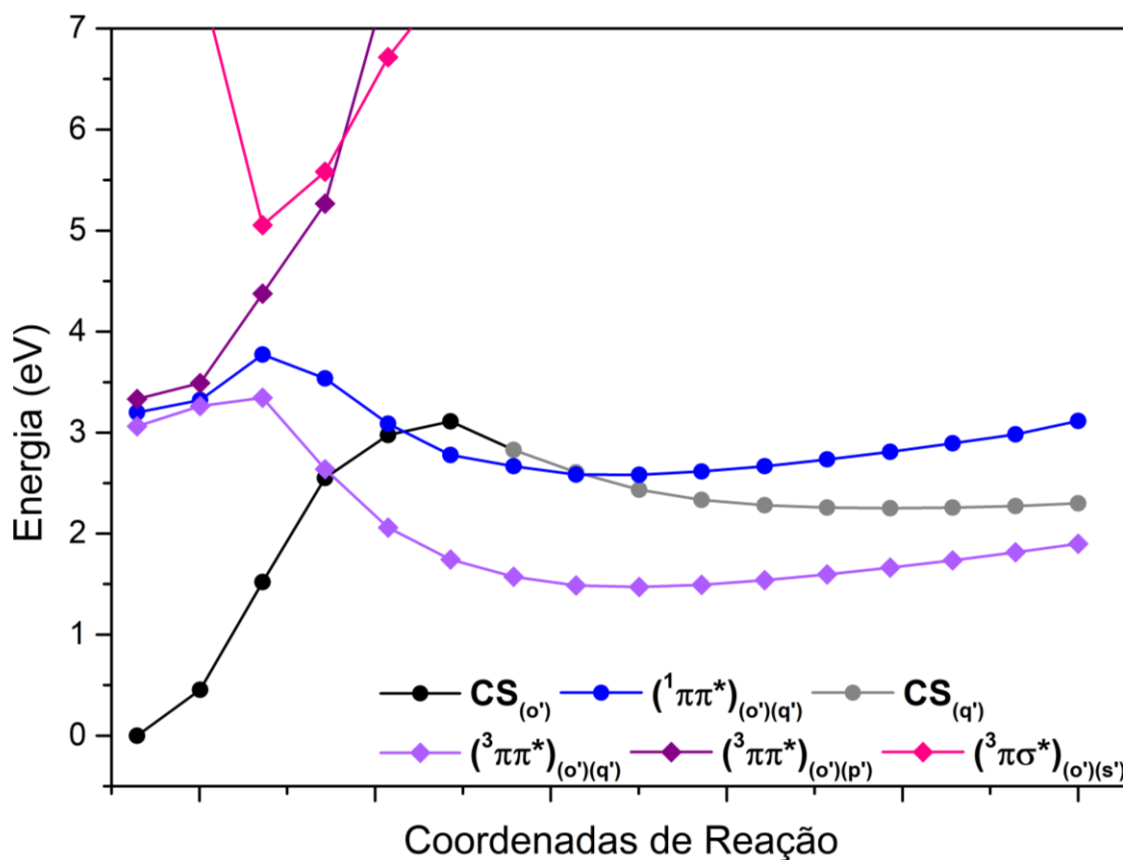
Distância C-N	Orbitais Molecular			
	( $\mathbf{o}'$ )	Oc.	( $\mathbf{q}'$ )	Oc.
1,323		1,90		0,08
1,858		1,88		0,12
2,215		1,44		0,70
2,394		0,40		1,62



Ao longo da PES, ( $\sigma'$ ), não passa por mudanças significativas no seu formato, se mantendo um orbital  $\pi$  do início ao fim da reação. Sua ocupação, que diminui desde o início da PES, cai consideravelmente após a mudança de caráter do  $S_0$ , terminando a reação com ocupação de 0,14. Já ( $q'$ ), inicialmente um orbital  $\pi^*$  centrado no  $N_2$  com ocupação de 0,08 no  $S_0$ , tem o aumento de sua ocupação até 1,92 e passa a ser um orbital  $n$ . Devido ao formato, ocupação e em qual átomo ( $q'$ ) está centrado, conclui-se que o CH no fragmento CCNH formado é um carbeno.

Para avaliar a influência dos estados tripletos, a PES completa, Figura 23, foi construída. Alguns estados singletos foram excluídos da PES completa, para a Figura 23 se tornar mais legível. Os estados tripletos apresentam perfil energético similar aos seus equivalentes singletos. O  $T_2$ , e o estado com caráter ( ${}^3\pi\sigma^*$ ) $_{(\sigma')(\sigma')}$  apresentam energias eletrônicas elevadas logo no início da PES. Para o  $T_1$  um ponto de máximo é encontrado em 1,680 Angstrom e a barreira energética calculada é de apenas 0,28 eV (6,55 kcal·mol<sup>-1</sup>). Contudo, como o valor de SOC entre os estados  $T_1$  e  $S_1$  é negligenciável, a probabilidade de ISC entre esses estados é baixa. Caso a reação comece no  $S_0$ , um ponto de cruzamento  $CS_{(\sigma')}/T_1$  é atingido antes que possa acontecer a IC  $S_0/S_1$ . Caso aconteça ISC entre esses estados, uma a barreira energética de 2,64 eV (60,83

kcal·mol<sup>-1</sup>) é observada para essa reação. Como os valores de SOC T<sub>1</sub>/S<sub>1</sub>, os valores de SOC para esses estados são negligenciáveis e é pouco provável que ocorra o ISC entre S<sub>0</sub>/T<sub>1</sub>.



**Figura 23.** PES completa para a extrusão de N<sub>2</sub> não-concertada do TRZ-Aberto. Estados singletos representados por círculos e tripletos por losangos.

Para verificar a estabilidade do CCNH, sua estrutura foi otimizada no nível de teoria MP2 *Open-Shell* (UMP2)/ANO-L-VTZP. O UMP2 foi utilizado devido à configuração eletrônica de estados tripletos serem sempre de camada aberta. Não foi possível otimizar a estrutura do CCNH no estado singlete, pois, independentemente da base utilizada, o hidrogênio do carbono central migrava para o carbono terminal, indicando a instabilidade dessa espécie no estado singlete.

As ordens de ligação para o TRZ-Aberto no estado S<sub>0</sub> para a reação de extrusão estão expostas na Tabela 29. As ordens de ligação C-C e C-NH não mudam de forma significativa ao longo da PES, inclusive quando há mudança no caráter do S<sub>0</sub>. A ordem de ligação C-N cai drasticamente com o aumento da distância C-N, sendo nula no ponto (S<sub>0</sub>)<sub>max</sub>. Com a formação de N<sub>2</sub>, a ordem de ligação N-N aumenta chegando a 2,68.

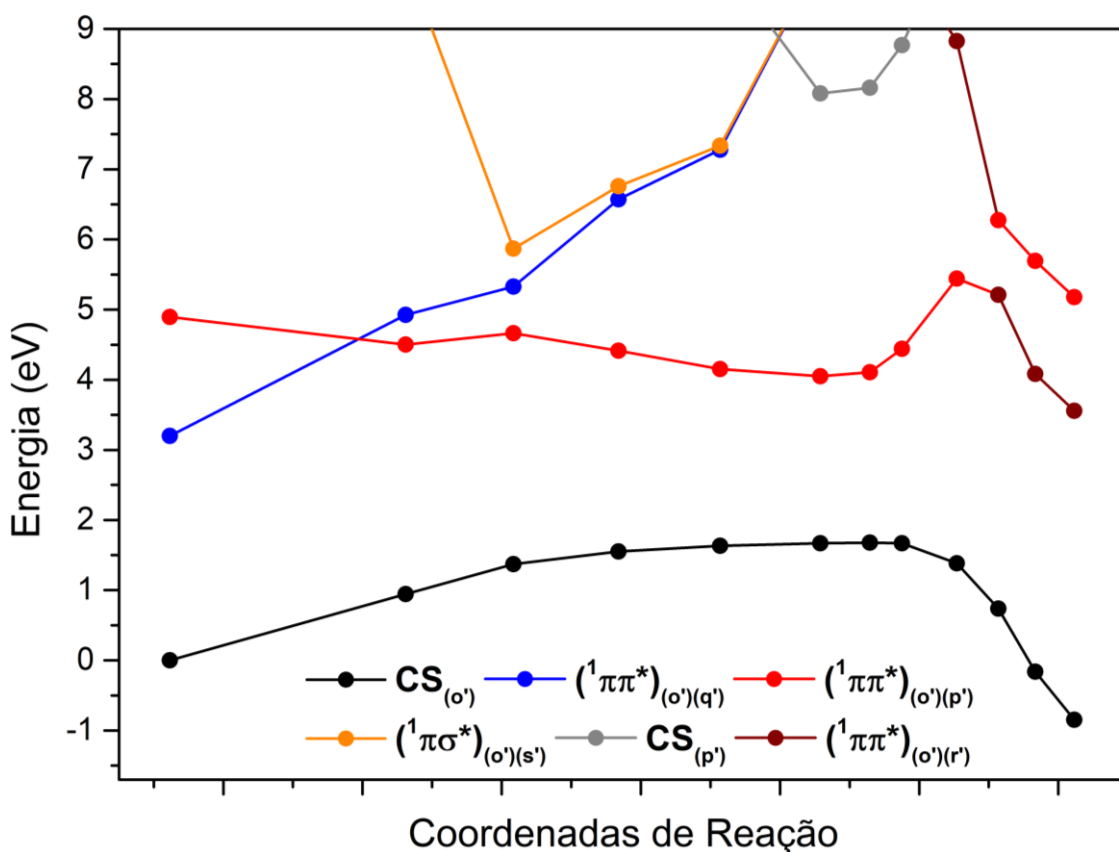
**Tabela 29.** Ordens de ligação de Mayer para o  $S_0$  com configuração  $CS(\sigma^*)$ , em preto, e  $CS(q^*)$ , em cinza. Distância C-N em Angstrom.

Distância C-N	C-C	C-N	C-NH	N-N
1,323	1,21	1,37	1,68	2,19
1,502	1,23	1,16	1,68	2,23
1,680	1,24	0,90	1,67	2,30
1,858	1,25	0,51	1,68	2,50
2,037	1,21	0,20	1,68	2,59
2,215	1,13	0,00	1,70	2,62
2,394	1,12	0,00	1,70	2,64
2,572	1,12	0,00	1,70	2,65
2,751	1,12	0,00	1,71	2,66
2,929	1,11	0,00	1,71	2,67
3,108	1,11	0,00	1,71	2,68
3,286	1,13	0,00	1,68	2,68
3,465	1,13	0,00	1,68	2,69
3,643	1,12	0,00	1,68	2,69
3,822	1,12	0,00	1,68	2,69
4,000	1,12	0,00	1,68	2,68

Como citado anteriormente, para construir a PES para a reação de extrusão de  $N_2$  concertada do TRZ-Aberto, primeiro foi otimizado o TS da reação no  $S_0$  no nível de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP considerando sete estados. O TS encontrado foi caracterizado pela presença de uma e, apenas uma, frequência imaginária. O algoritmo de IRC foi utilizado para garantir que o TS encontrado conectava, de fato, o TRZ-Aberto e o produto da reação. Os demais pontos da PES, Figura 24, apenas estados singletos, foram otimizados no mesmo nível de teoria que o TS.

Comparando a PES obtida para a reação concertada e não-concertada é perceptível a diferença entre os perfis energéticos dos estados. Como na reação não-concertada, a energia eletrônica do  $S_0$  aumenta com o alongamento da distância C-N, entretanto esse aumento não é drástico ocorrendo de forma gradual. Dessa forma, a barreira energética encontrada para essa reação foi mais baixa apresentando valor de 1,68 eV ( $38,70 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), uma diferença de

de 1,41 eV (32,53 kcal·mol<sup>-1</sup>) entre as duas reações. Esse resultado corrobora com os resultados de dinâmica não adiabática obtidos por Gil e colaboradores,<sup>58</sup> que apontaram para a reação concertada como caminho preferencial para a extrusão de N<sub>2</sub> no S<sub>0</sub>. Os autores, também, reportam uma barreira energética de 1,39 eV (32,05 kcal·mol<sup>-1</sup>) para essa reação obtida no nível de teoria G4. Lu e colaboradores,<sup>83</sup> que também estudaram a extrusão de N<sub>2</sub> concertada, reportam uma barreira energética de 1,96 eV (45,20 kcal·mol<sup>-1</sup>) no nível de teoria *Domain-Based Local Pair Natural Orbital* (DLPNO)-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311+G\*\*. A energia necessária para a reação ocorrer calculada no nível de teoria MS-CASPT2(12,10) apresenta boa cõncordancia com o valor obtido no nível de teoria G4. O TS no S<sub>0</sub> foi encontrado a uma distância C-N de 2,329 Angstrom e sua estrutura está apresentada na Figura 25.

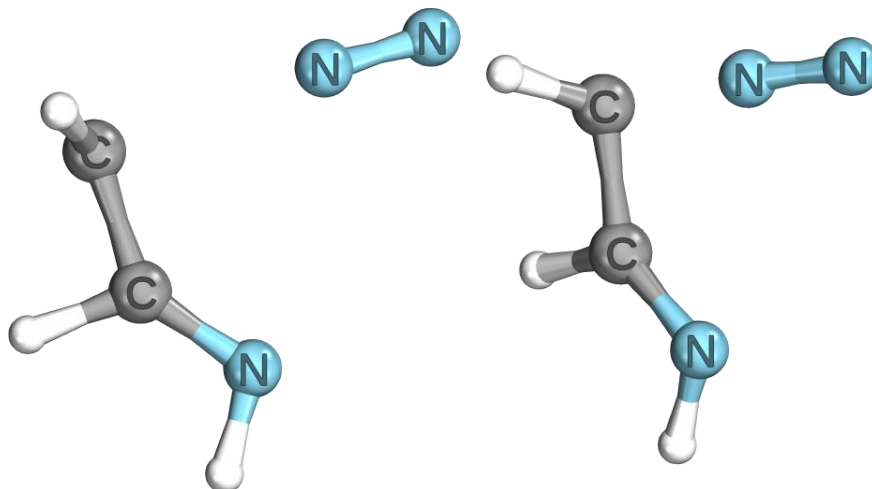


**Figura 24.** PES para a reação de extrusão do N<sub>2</sub> concertada do TRZ-Aberto. Apenas estados singletos estão representados.

A reação concertada se diferencia, também, pela constância no caráter do S<sub>0</sub>, que do início ao fim da reação se manteve com caráter CS<sub>(o')</sub>. O estado de caráter CS<sub>(p')</sub> faz uma breve participação na PES, apresentando nenhuma



influência sobre a reação. Como na reação não-concertada, o estado de caráter  $(^1\pi\sigma^*)_{(o')(s')}$  não apresenta participação ativa na reação.



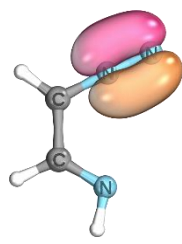
**Figura 25.** TS encontrado no  $S_0$  para a reação de extrusão de  $N_2$  concertada do TRZ-Aberto. Visão frontal e lateral da estrutura do TS.

Os estados  $S_1$  e o  $S_2$  apresentam comportamento inverso ao observado para a reação não-concertada. Dessa forma, com o aumento da distância C-N, a energia eletrônica do  $S_1$  aumenta, não a do  $S_2$ . A razão para esse comportamento está na evolução dos orbital  $(q')$  e  $(p')$  ao longo da reação, dispostos na Tabela 30.

**Tabela 30.** Orbitais no início e final da reação de extrusão de  $N_2$  concertada do TRZ-Aberto.

TRZ-Aberto	Início	Final
$(j')$	 $\sigma$	 $\pi$
$(k')$	 $\pi$	 $\pi$

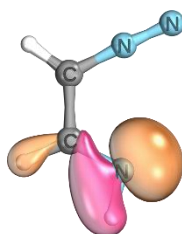
(l')



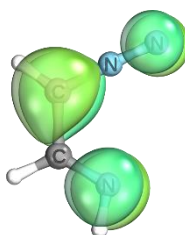
(m')



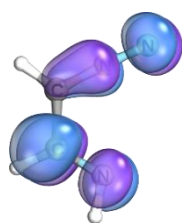
(n')



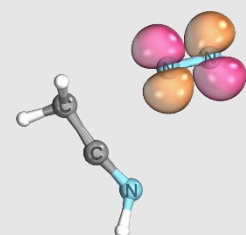
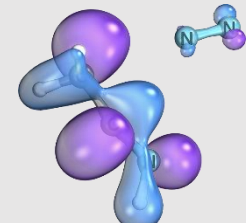
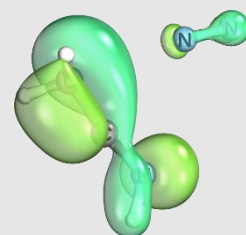
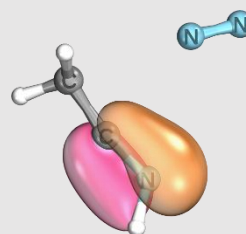
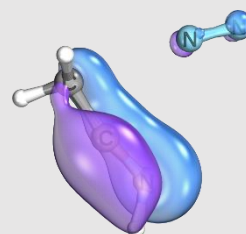
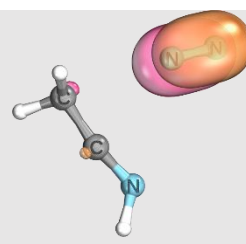
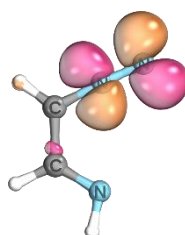
(o')

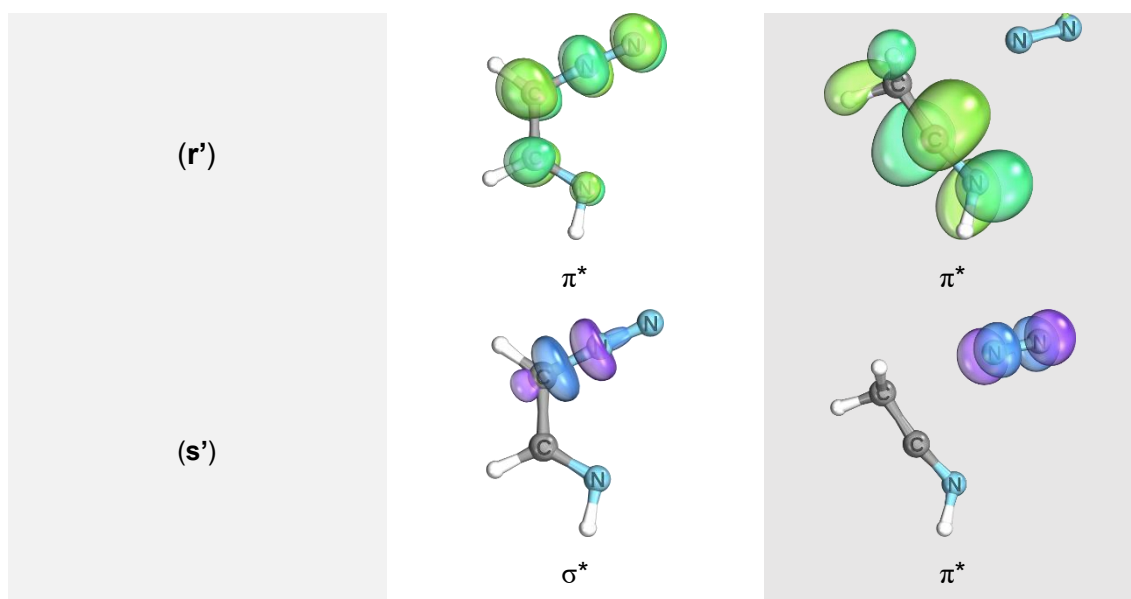


(p')



(q')



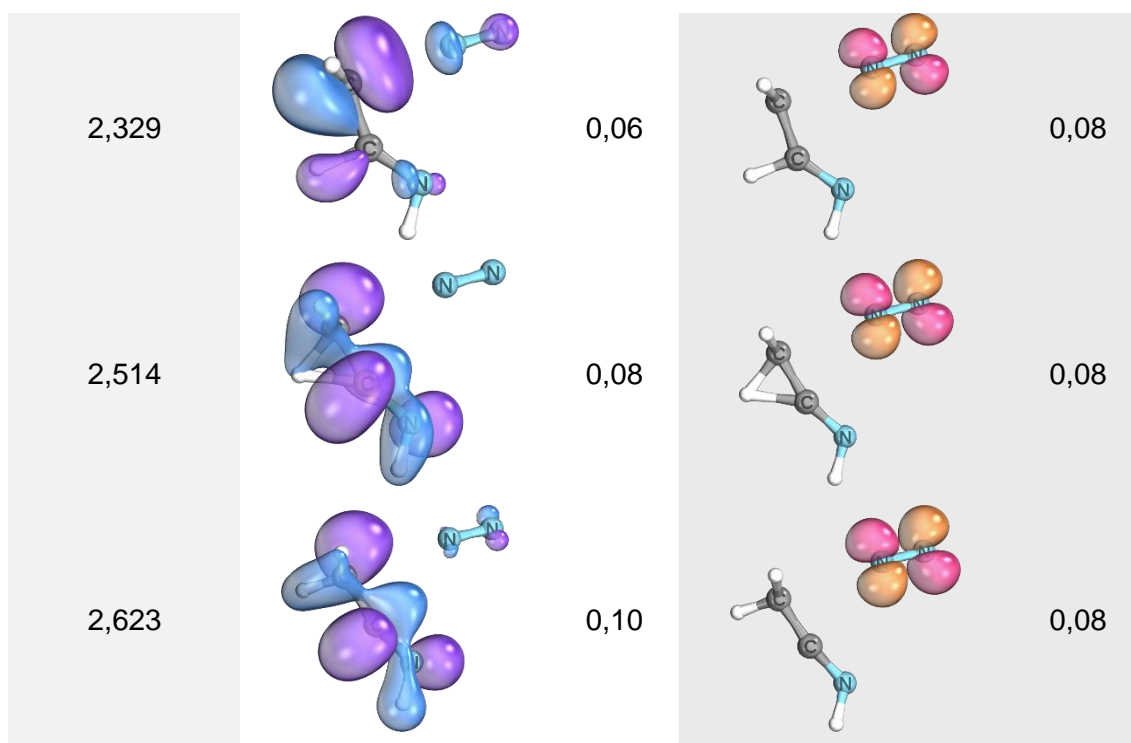


‡ Orbitais participantes das configurações  $CS(\sigma^*)$  e  $CS(\pi^*)$

Ao longo da reação, o orbital  $(q')$  se mantém em sua posição original centrada no  $N_2$ . Dessa forma, com o aumento da distância C-N, a transição  $(o') \rightarrow (q')$ , majoritária para o  $S_1$ , envolve fragmentos diferentes causando o aumento da energia eletrônica desse estado. A Tabela 31 compara a evolução do formato e ocupação dos orbitais  $(p')$  e  $(q')$ . A ocupação dos orbitais  $(p')$  e  $(q')$  não sofre grandes variações ao longo da reação, já que não participam significativamente da descrição do  $S_0$ .

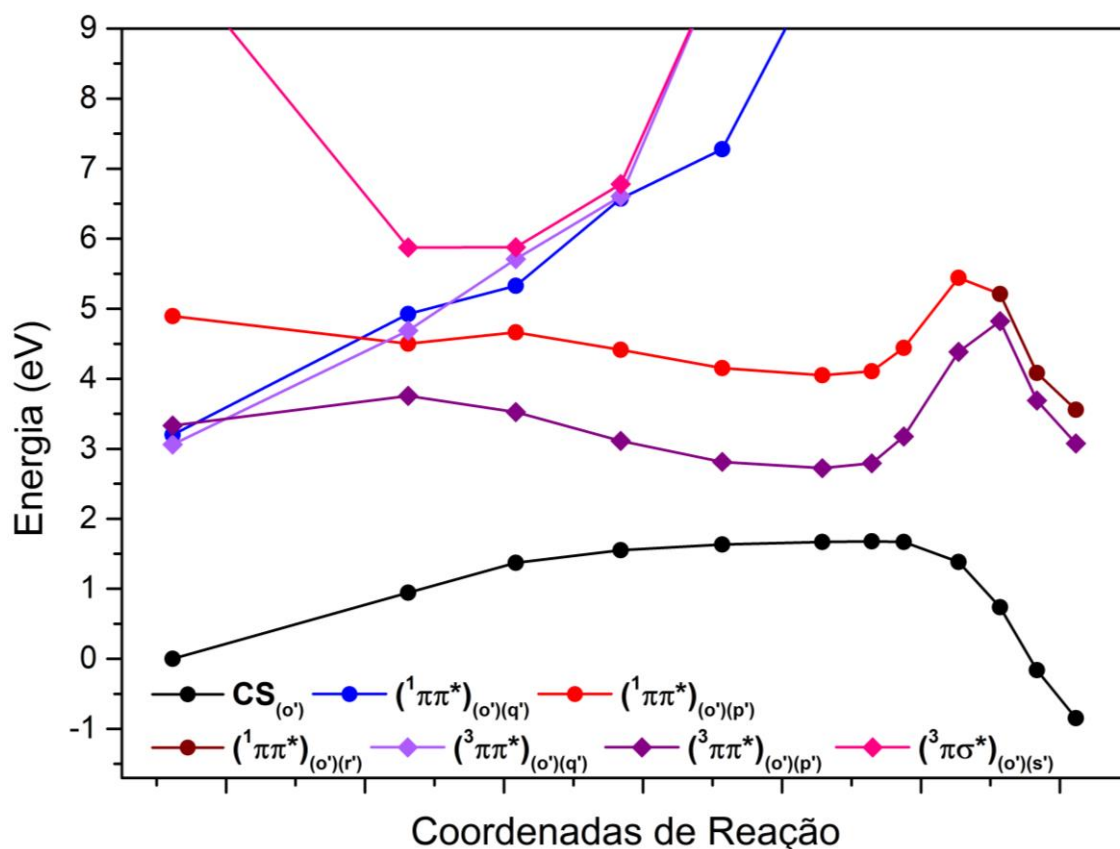
**Tabela 31.** Orbitais  $(p')$  e  $(q')$  ao longo da reação de extrusão de  $N_2$  concertada por TRZ-Aberto. Ocupações dos orbitais no estado  $S_0$ . Distância C-N em Angstrom.

Distância C-N	Orbital Molecular			
	$(p')$	Oc.	$(q')$	Oc.
1,323		0,12		0,08
1,968		0,04		0,08



A participação dos estados tripletos na reação foi estudada. Na PES completa, Figura 26, alguns estados singletos foram omitidos para tornar a interpretação dos resultados mais clara. A influência dos estados tripletos é limitada para essa reação. Em poucos pontos foi verificada diferença inferior a 0,4 eV. No final da PES, o estado  $S_2$  e  $T_2$ , apresentam energias compatíveis, entretanto, os valores de SOC entre os estados é inferior a 10  $\text{cm}^{-1}$ , dessa forma a probabilidade de ISC é considerada baixa.

No início da PES, é observado uma região plana na superfície do  $S_2$ . Nessa região há um ponto de mínimo local,  $(S_2)_{\text{min}}^1$ , raso e, para a reação de extrusão continuar, o TRZ-Aberto deve superar uma barreira de apenas 0,17 eV ( $3,80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Visto que em 2,258 Angstrom é encontrado um novo mínimo local,  $(S_2)_{\text{min}}^2$ , é necessário avaliar as ordens de ligação do TRZ-Aberto no  $S_2$ , Tabela 32, para estabelecer se já houve a extrusão de  $\text{N}_2$  nesse ponto.



**Figura 26.** PES completa para a reação de extrusão de  $N_2$  concertada por TRZ-Aberto. Estados singletos representados por círculos e tripletos por losangos.

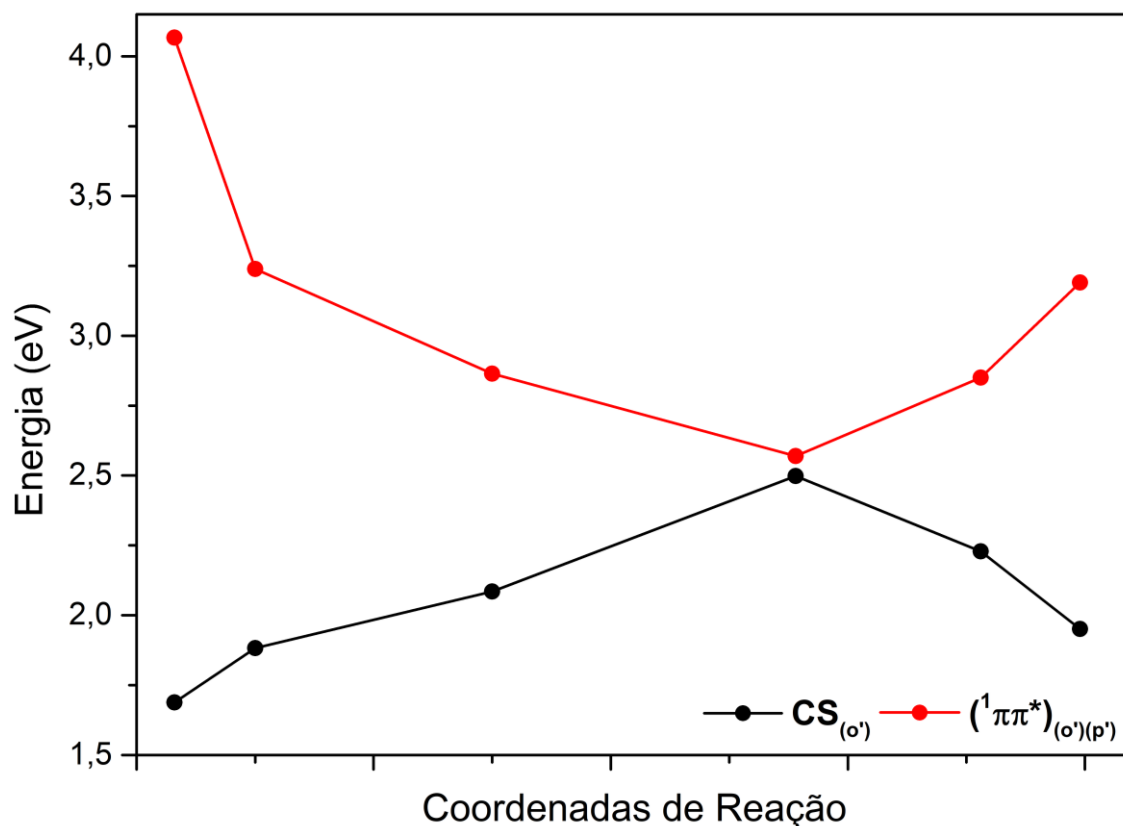
Como em  $(S_2)_{\min}^2$ , a ordem de ligação C-N é zero, conclui-se que nesse ponto já deve ter ocorrido a extrusão de  $N_2$ . Dessa forma, a barreira energética de 1,39 eV (32,03 kcal·mol<sup>-1</sup>) observada para distâncias C-N superiores a 2,258 Angstrom deve ser associada à migração do hidrogênio do carbono central para o carbono terminal.

**Tabela 32.** Ordens de ligação de Mayer para o  $S_2$  para o TRZ-Aberto.

Distância C-N	C-C	C-N	C-NH	N-N
1,323	1,45	0,92	1,35	2,06
1,662	1,29	0,66	1,45	2,08
1,817	1,23	0,30	1,47	2,40
1,968	1,25	0,14	1,44	2,53
2,114	1,27	0,08	1,41	2,58
2,258	1,29	0,00	1,39	2,61
2,329	1,30	0,00	1,37	2,62
2,375	1,32	0,00	1,36	2,62
2,454	1,25	0,00	1,42	2,64

2,514	1,21	0,00	1,48	2,63
2,567	1,24	0,00	1,57	2,63
2,623	1,27	0,00	1,58	2,63

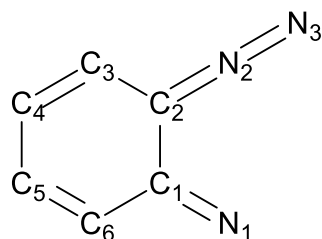
Para investigar possíveis caminhos de desativação do TRZ-Aberto, foi preparada uma PES utilizando MEP no nível de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP considerando sete estados. Na PES obtida, Figura 27, são apenas representados o  $S_2$  e o  $S_0$ . É utilizado a energia do TRZ-Aberto na geometria de equilíbrio no  $S_0$  como referência. A energia eletrônica do  $S_2$  diminui drasticamente com o pequeno aumento da distância C-N fazendo que o  $S_2$  se aproxime da superfície do  $S_0$ . Em 2,389 Angstrom é encontrado uma InCo  $S_2/S_0$ , com diferença de 0,07 eV entre os estados, indicando que, a partir de  $(S_2)_{\min}^2$ , o sistema passa por uma IC. No  $S_0$ , tanto o caminho da aproximação e afastamento C-N leva a energias mais baixas. Ao longo da PES não ocorre a migração do hidrogênio, que deve ocorrer somente no  $S_0$ , já que, como demonstrado anteriormente o fragmento CCNH não é estável no  $S_0$ . Além do mais, visto que o  $S_2$  é o estado opticamente ativo, conclui-se que a reação de extrusão de  $N_2$  a partir dos estados excitados é possível apresentando barreira energética inferior a calculada para o  $S_0$ , entretanto a migração do hidrogênio deve ocorrer somente no  $S_0$ . Essa afirmação vai de encontro com a conclusão de Gil e colaboradores,<sup>58</sup> que argumentam que a reação de extrusão do  $N_2$  para o TRZ-Aberto é sempre térmica e não fotoquímica. Porém, essa conclusão é baseada em cálculos que não consideraram adequadamente os estados excitados do TRZ-Aberto.



**Figura 27.** PES para a relaxação do  $(S_2)_{min}^2$  após extrusão de  $N_2$ . Energia da estrutura de equilíbrio do TRZ-Aberto no  $S_0$  como energia de referência.

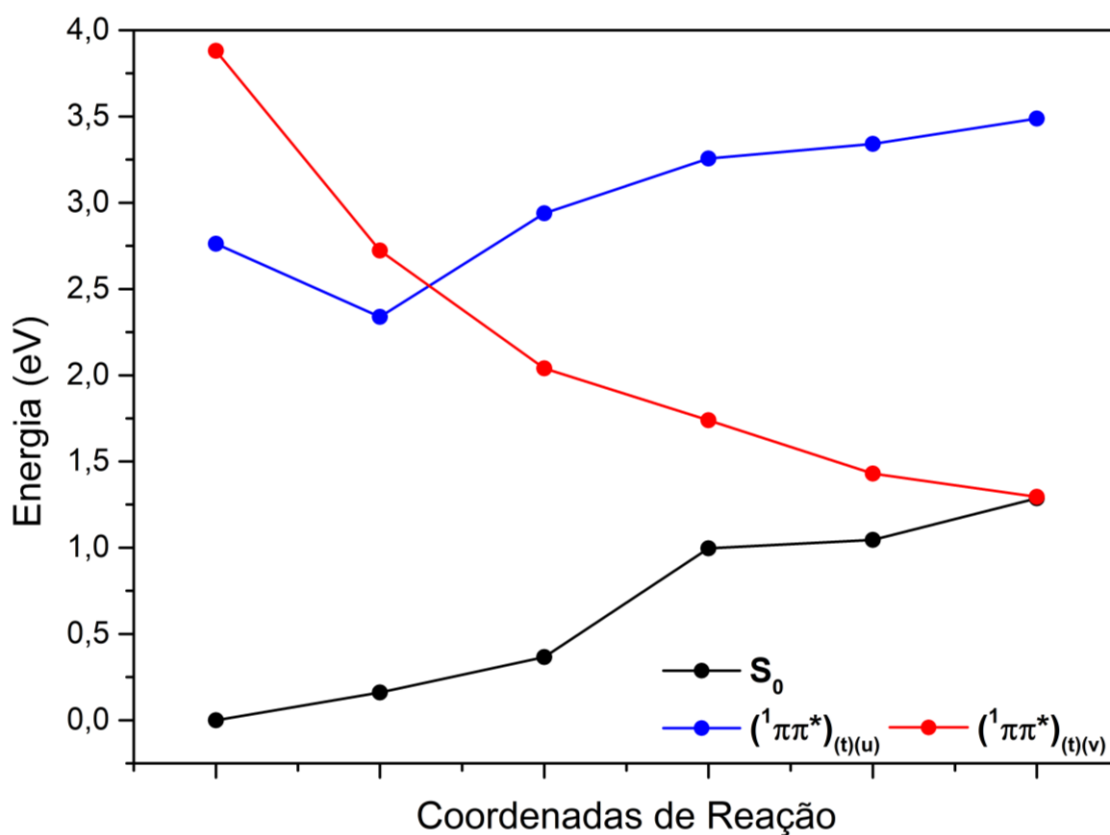
#### 5.4.2 BTZ-Aberto

Nessa seção os átomos do BTZ-Aberto serão enumerados para facilitar a identificação das ligações, ângulos e diedros referenciados. Na Figura 28 está disposta a molécula de BTZ-Aberto com átomos numerados. Para estudar processos de dissipação de energia nesse estado, o MEP foi utilizado para construir uma PES, Figura 29, partindo do  $S_2$ , visto que esse estado apresentou o maior valor de força de oscilador com o  $S_0$ . Como o custo computacional de otimizações MS-CASPT2 com um EA(16,14) é muito elevado, foi preparado um EA(12,10) retirando os pares  $\pi/\pi^*$  correlacionados que apresentaram ocupações mais próximas de dois ou zero. Dessa forma os orbitais (**n**), (**o**), (**x**) e (**y**) foram removidos do EA.



**Figura 28.** Molécula de BTZ-Aberto com átomos enumerados. Hidrogênios foram omitidos.

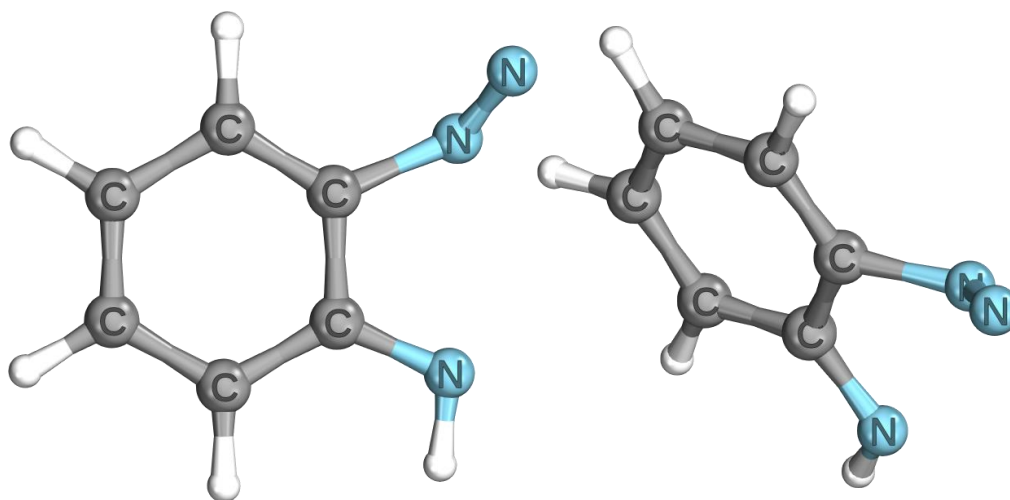
A estrutura do BTZ-Aberto, ao longo da PES, sofre deformações devido a dois processos que ocorrem concomitantemente. Esses processos envolvem a diminuição do ângulo C2-N2-N3 e a rotação do diedro C3-C2-N2-N3. Com o avanço da reação, o ângulo C2-N2-N3, que inicialmente apresentava valor de 176,3° que garantida uma disposição linear a esses átomos, diminui dando a aparência de “V” para C2-N2-N3. Ao mesmo tempo, o diedro C3-C2-N2-N3 sofre rotação fazendo que o N<sub>2</sub>, inicialmente no plano do anel benzênico, saia do plano do anel. O S<sub>1</sub>, que inicialmente apresenta um mínimo local, tem o aumento de energia com o avanço das deformações do BTZ-Aberto.



**Figura 29.** PES do processo de dissipação de energia do BTZ-Aberto partindo do S<sub>2</sub>.

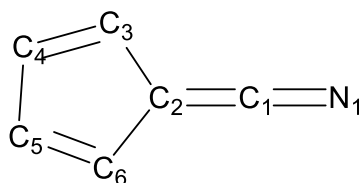


Com ângulo C2-N2-N3 de 123,3° e ângulo de diedro C3-C2-N2-N3 de 63,5° um ponto de InCo  $S_2/S_0$  é encontrado apresentando diferença energética de 0,01 eV. Na Figura 30 está disposta a estrutura da InCo.



**Figura 30.** Estrutura da InCo  $S_2/S_0$  para o processo de dissipação de energia do BTZ-Aberto.

Como para o TRZ-Aberto, é esperado que a reação de extrusão de  $N_2$  para o BTZ-Aberto também possa seguir dois caminhos distintos: o concertado e o não-concertado. Se a reação seguir o caminho concertado, o BTZ-Aberto irá se fragmentar em  $N_2$  e no produto do rearranjo de hetero-Wolff, Figura 31.



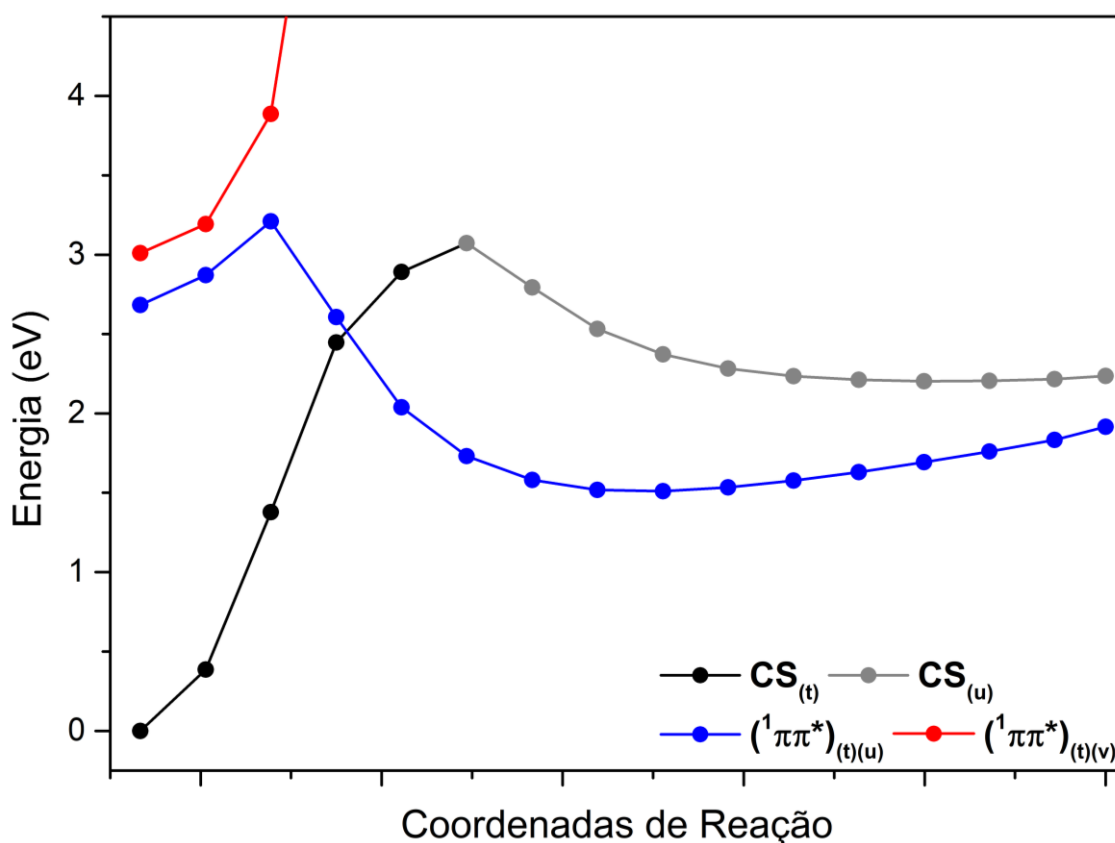
**Figura 31.** Fulvenimina, o produto de rearranjo de hetero-Wolff, com átomos enumerados. Hidrogênios foram omitidos.

Infelizmente, mesmo após inúmeras tentativas, não foi possível obter a PES para a extrusão de  $N_2$  concertada. As estratégias utilizadas, LIIC e otimização de estruturas críticas para a reação em nível de teoria inferior, não foram capazes de determinar um caminho ligando reagentes e produtos ou obter uma estrutura do TS para essa reação.

Na literatura, é reportado por Bégué e colaboradores<sup>57</sup> a otimização do TS da reação concertada no nível de teoria B3LYP/6-311+G\*\*, mas não em CASPT2. Dessa forma foi realizada a tentativa de, a partir da estrutura reportada,

otimizá-la em MS-CASPT2 e construir a PES para a reação de extrusão concertada. Contudo, essas tentativas apresentaram resultados positivos, assim foi investigado se a estrutura reportada era, de fato, o TS para essa reação. O primeiro elemento analisado foi a frequência imaginária observada que não indicava o afastamento do N<sub>2</sub> nem o rearranjo do anel benzênico de forma clara. Após foi realizado um cálculo de IRC no mesmo nível de teoria da otimização do TS, porém os resultados obtidos não mostravam um caminho direto entre os reagentes e produtos. Além do mais, quando otimizada essa estrutura no mesmo nível de teoria, foi obtida a estrutura do BTZ. Dessa forma, foram obtidas evidências para suspeitar que a reação de extrusão de N<sub>2</sub> concertada por BTZ-Aberto não ocorra. Uma das formas que poderia resolver essa questão seria utilizar a metodologia dinâmica não-adiabática para o BTZ ou BTZ-Aberto, entretanto o uso dessa metodologia está fora do escopo dessa dissertação.

Para a construção da PES da reação de extrusão de N<sub>2</sub> não concertada por BTZ-Aberto foi utilizada a técnica de LIIC. As energias foram calculadas no nível de teoria MS-CASPT2(16,14)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados singletos e três estados tripletos. A PES obtida para a reação não-concertada do BTZ-Aberto, apresentada na Figura 32, é similar à do TRZ-Aberto. O S<sub>0</sub>, inicialmente com caráter CS<sub>(t)</sub>, apresenta aumento da energia eletrônica com o crescimento da distância C2-N2. O aumento de energia eletrônica é observado até um ponto de máximo, (S<sub>0</sub>)<sub>max</sub>, em 2,235 Angstrom, ser atingido. No (S<sub>0</sub>)<sub>max</sub>, o caráter do S<sub>0</sub> muda de CS<sub>(t)</sub> para CS<sub>(u)</sub>, caráter que se mantém até o final da reação. A barreira energética encontrada para a reação no S<sub>0</sub> foi de 3,07 eV (70,86 kcal·mol<sup>-1</sup>).



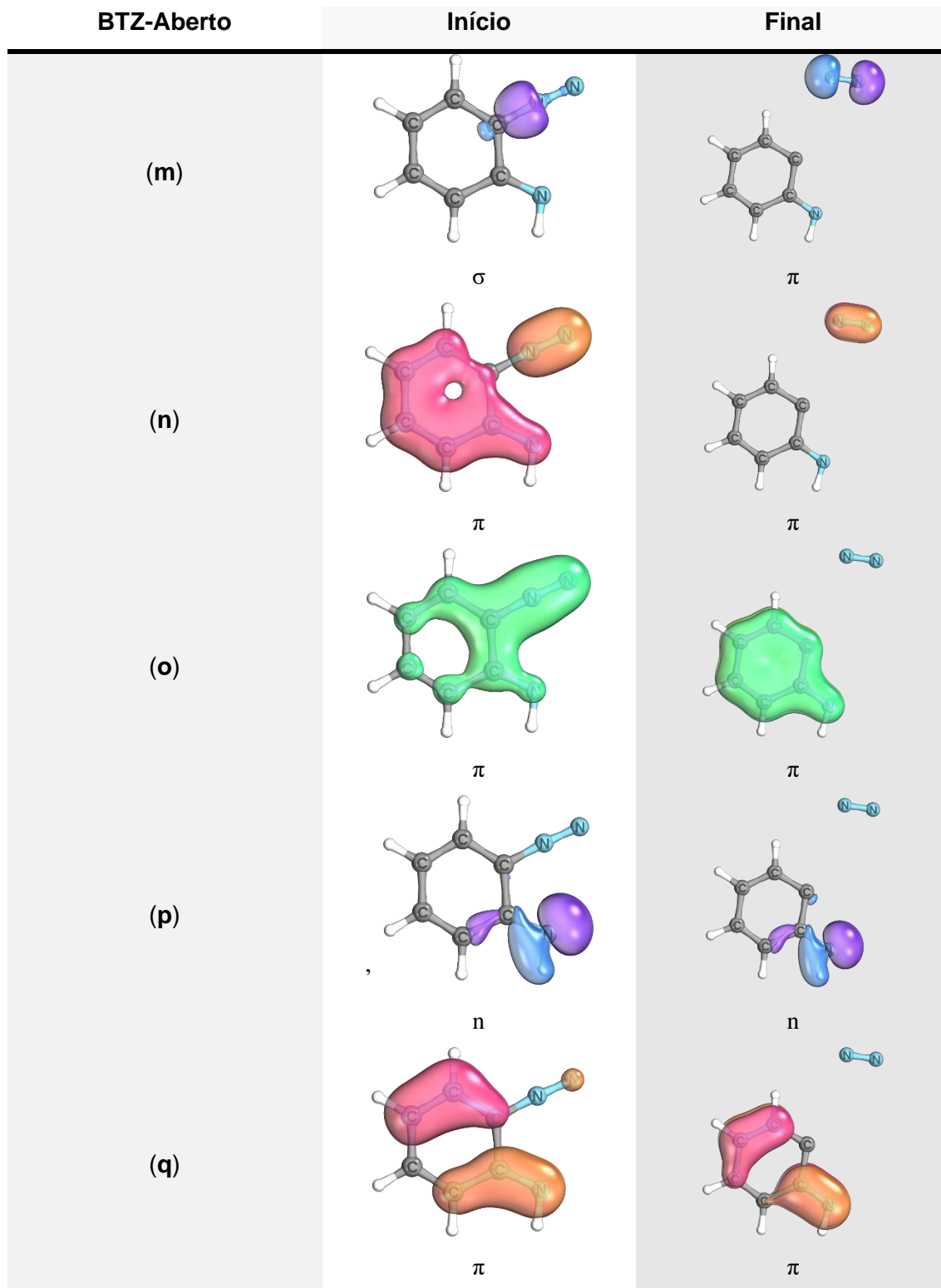
**Figura 32.** PES para os estados singletos da reação de  $N_2$  não-concertada por BTZ-Aberto.

Antes do  $(S_0)_{max}$ , há o cruzamento entre o  $S_0$  e  $S_1$  em 1,875 Angstrom. Com a IC  $S_0/S_1$  há redução na barreira energética para 2,61 eV (60,13 kcal·mol<sup>-1</sup>). Diferente do que é observado para TRZ-Aberto, o  $S_1$  e  $S_0$  só se cruzam uma única vez, assim o BTZ-Aberto se mantém na superfície do  $S_1$ . Na literatura é reportado uma barreira energética de 1,60 eV (37,10 kcal·mol<sup>-1</sup>) calculada no nível de teoria CASPT2(8,8)/6-311+G\*\*//B3LYP/6-311+G\*\*.<sup>57</sup> A discrepância observada entre os valores obtidos e encontrados na literatura pode ser explicada pela utilização do LIIC, pois essa técnica só garante o limite superior para barreiras energéticas, visto que podem existir caminhos “curvos” que apresentam barreiras de menor energia.

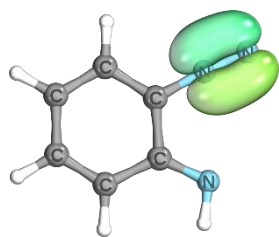
Se for considerada a possibilidade de a reação ocorrer no  $S_1$ , a barreira energética para esse estado tem o valor de 0,53 eV (12,14 kcal·mol<sup>-1</sup>). Mesmo com força de oscilador negligenciável entre o  $S_0$  e  $S_1$ , não é possível descartar que a reação ocorra no estado excitado, já que podem existir caminhos em estados excitados de alta energia que levem ao  $S_1$  e promovam a extrusão de  $N_2$ . A energia eletrônica do  $S_2$  aumenta significativamente com o distanciamento

C2-N2 mostrando pouca participação da reação de extrusão. Na Tabela 33 estão dispostos os orbitais no início e no fim da reação.

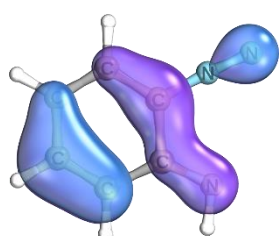
**Tabela 33.** Orbitais no início e final da reação de extrusão de N2 não-concertada do BTZ-Aberto.



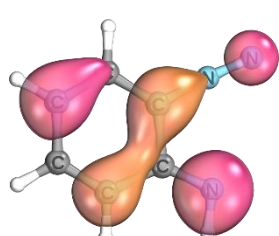
(r)



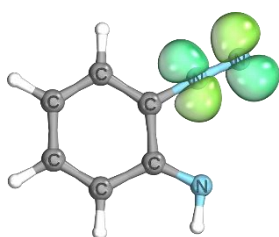
(s)



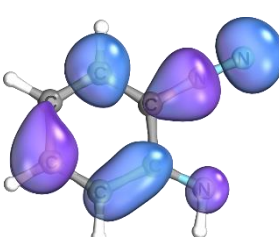
(t)



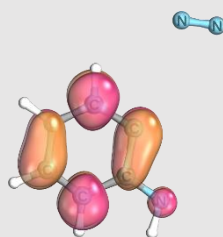
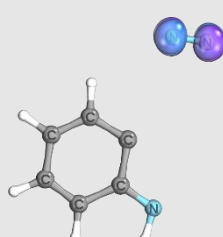
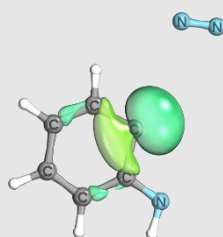
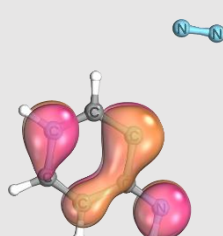
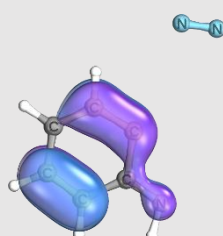
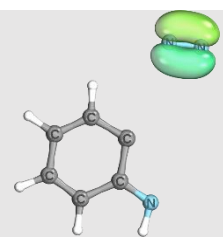
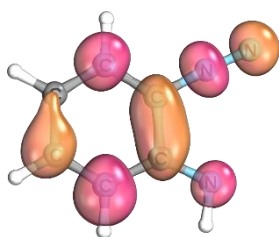
(u)

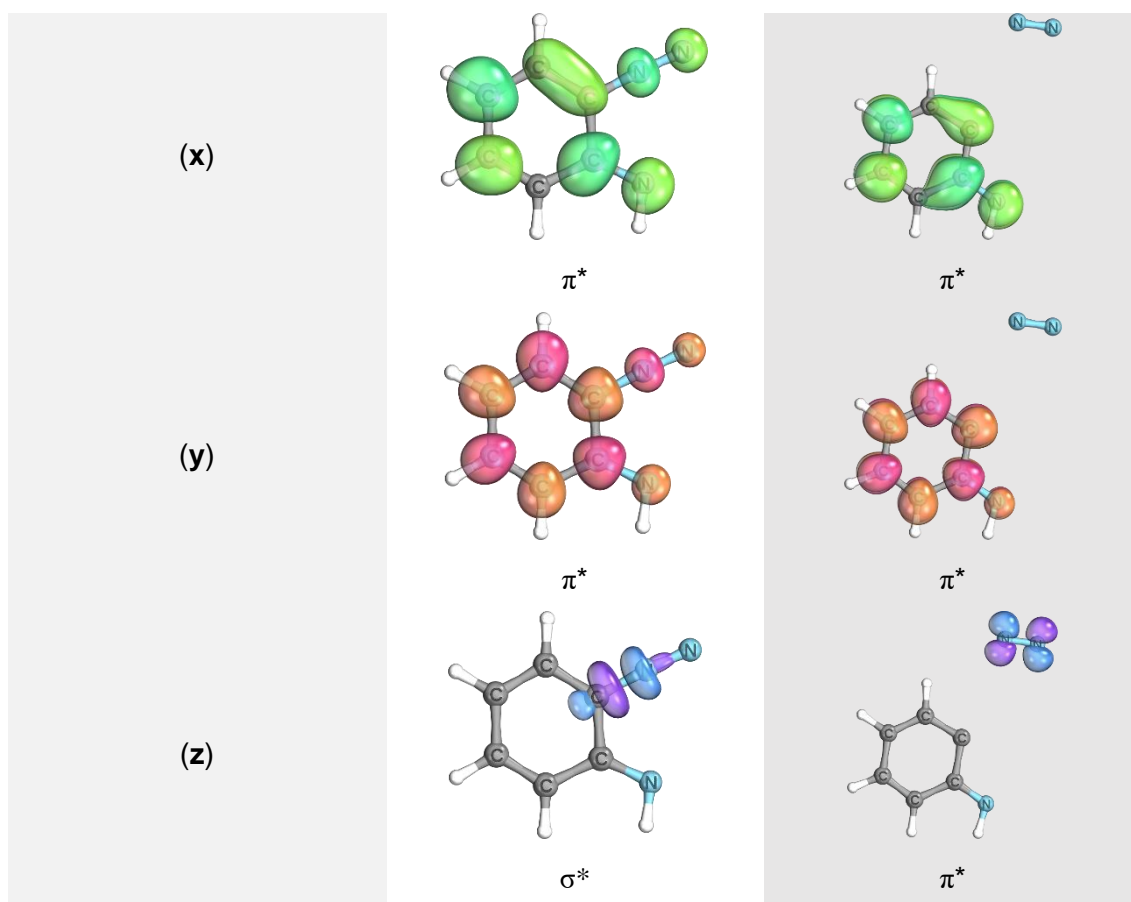


(v)



(w)



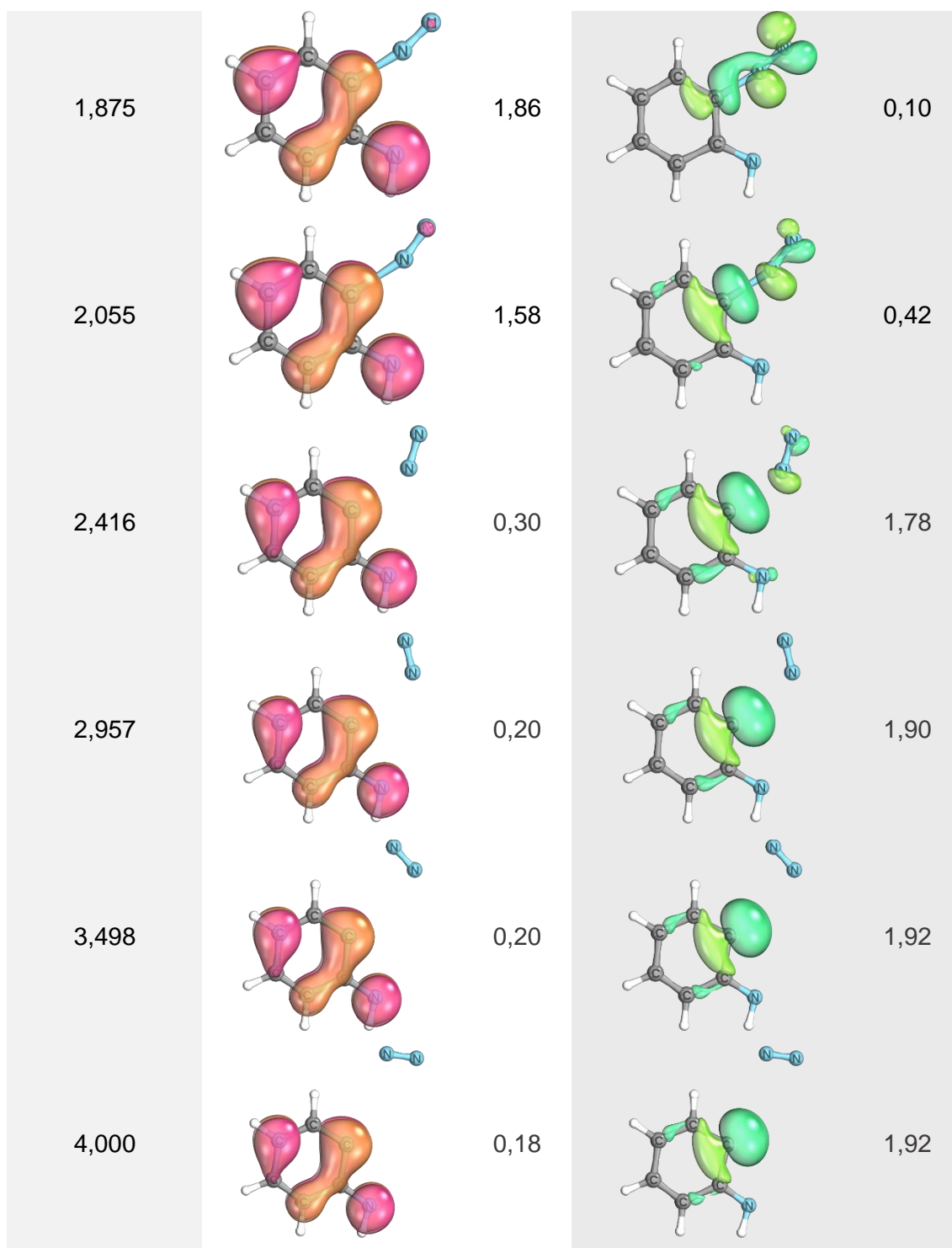


‡ Orbitais participantes das configurações  $CS_{(t)}$  e  $CS_{(u)}$

A diferença entre os perfis energéticos dos estados  $S_1$  e  $S_2$  é explicada pelas transformações que os orbitais (**u**) e (**v**) sofrem. Enquanto (**u**) se mantém no anel benzênico, (**v**), ao longo da PES, migra para o  $N_2$ . Como o  $S_0$  apresenta caráter  $CS_{(t)}$  e  $CS_{(u)}$  ao longo da reação, a evolução dos formatos e ocupações dos orbitais (**t**) e (**u**) estão dispostos na Tabela 34.

**Tabela 34.** Orbitais (**t**) e (**u**) ao longo da reação de extrusão de  $N_2$  não-concertada por BTZ-Aberto. Ocupações das configurações  $CS_{(t)}$ , em preto, e  $CS_{(u)}$ , em cinza, do  $S_0$ . Distância C2- $N_2$  em Angstrom.

Distância C2- $N_2$	Orbital Molecular			
	( <b>t</b> )	Oc.	( <b>u</b> )	Oc.
1,333		1,84		0,08



O formato do orbital (**t**) não sofre mudanças radicais com o aumento da distância C2-N2, mas sua ocupação cai drasticamente com a mudança de caráter do  $S_0$ . Já o orbital (**u**), que no início da PES apresenta caráter  $\pi^*$ , passa a apresentar caráter  $n$  com a extrusão do  $N_2$ . Para avaliar a evolução da reação de extrusão, as ordens de ligação, para o  $S_0$  e  $S_1$ , estão dispostos na Tabela 35.

**Tabela 35.** Ordens de ligação de Mayer para o  $S_0$  em preto, e  $S_1$ , em azul. Distância C-N em Angstrom.

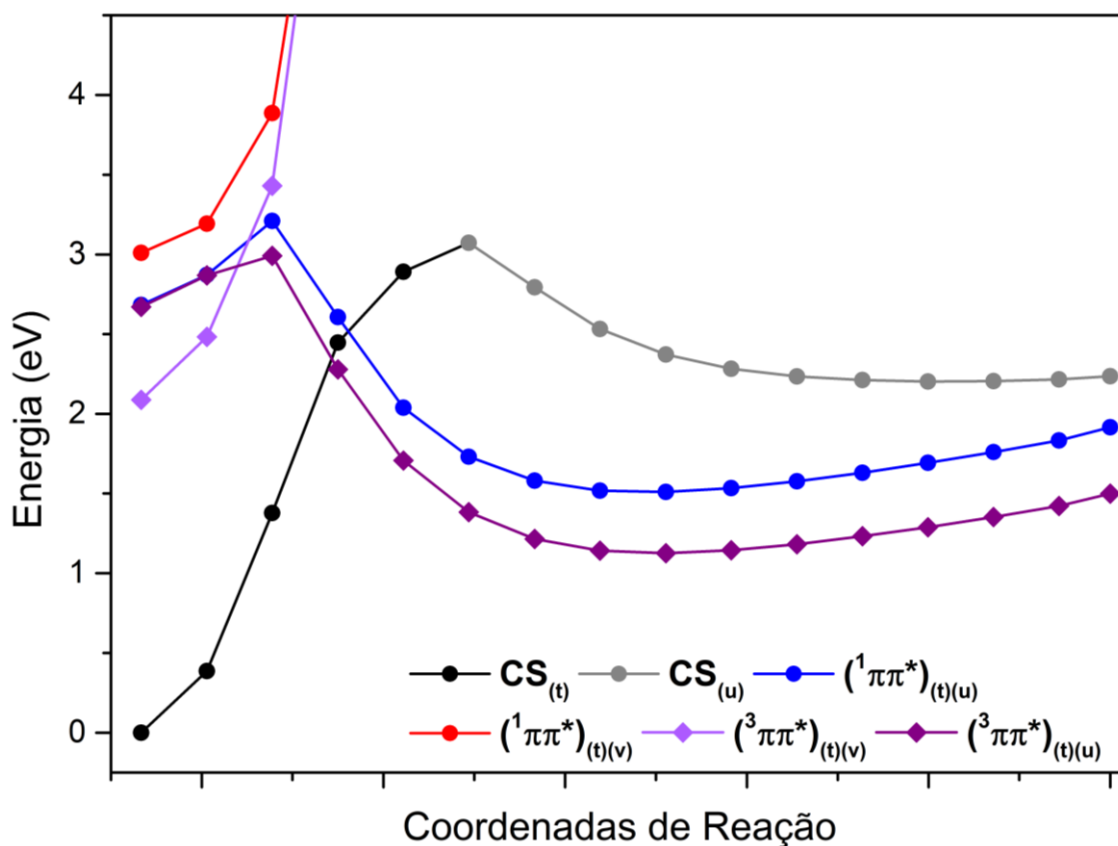
Distância C-N	C1-C2	C2-N2	C1-N1	N2-N3
1,333	1,10	1,28	1,62	2,18
1,514	1,11	1,08	1,61	2,22
1,694	1,13	0,81	1,61	2,33
1,875	1,15	0,48	1,60	2,52
	1,18	0,21	1,38	2,53
2,055	1,17	0,10	1,38	2,60
2,235	1,18	0,00	1,38	2,63
2,416	1,18	0,00	1,38	2,64
2,596	1,18	0,00	1,38	2,66
2,777	1,18	0,00	1,38	2,67
2,957	1,18	0,00	1,39	2,67
3,138	1,18	0,00	1,39	2,68
3,318	1,18	0,00	1,39	2,68
3,498	1,18	0,00	1,39	2,68
3,679	1,17	0,00	1,39	2,69
3,859	1,17	0,00	1,40	2,69
4,000	1,17	0,00	1,40	2,69

A ordem de ligação C2-C2 apresenta, logo no início da reação, forte queda no  $S_0$ . Quando o sistema passa a popular o  $S_1$ , a ordem de ligação C2-N2 ainda apresenta valor apreciável de 0,21. Com o aumento da distância C2-N2, entretanto, a ordem de ligação se torna nula. A ordem de ligação N2-N3 aumenta substancialmente ao longo da reação terminando com o valor de 2,69. As demais ligações se mantêm constantes.

Para completar a discussão, é apresentada a PES completa na Figura 33. Os estados tripletos apresentaram perfil energético semelhante a seus estados singletos correspondentes. A energia eletrônica do  $T_1$  segue a mesma tendência do  $S_2$ , aumentando consideravelmente com o aumento da distância C2-N2. O  $T_2$ , que no início da PES apresenta energia similar ao  $S_1$ , cruza o  $S_0$  no mesmo ponto que o  $S_1$ . Os valores de SOC entre o  $T_2$  com o  $S_0$  nesse ponto ficaram abaixo de  $10 \text{ cm}^{-1}$  indicando que é pouco provável o ISC  $S_0/T_2$ . Caso ocorresse,



a barreira energética para a reação ficaria em torno de 2,28 eV (52,76 kcal·mol<sup>-1</sup>).

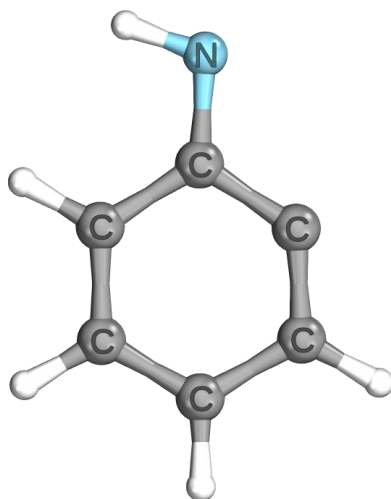


**Figura 33.** PES completa para a reação de extrusão de  $N_2$  não-concertada por BTZ-Aberto. Estados singletos representados por círculos e tripleto por losangos.

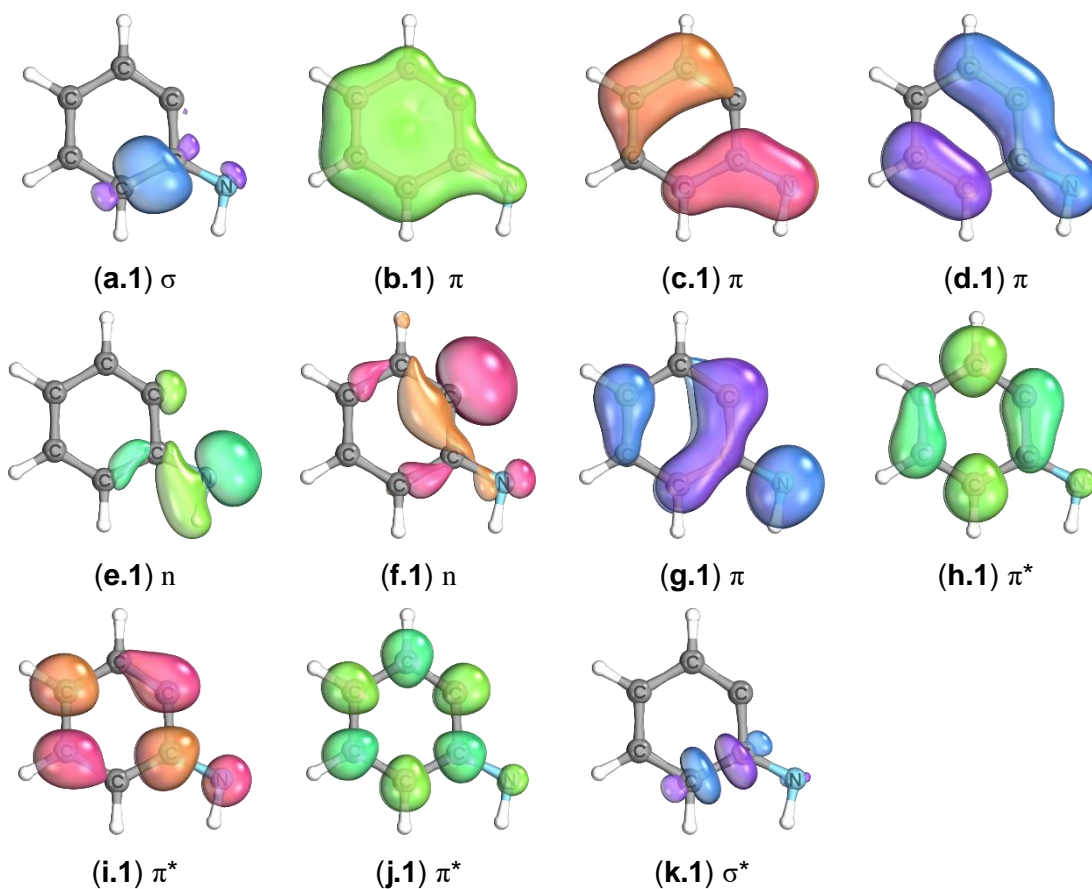
Como apontado na PES para a extrusão de  $N_2$ , o estado fundamental do produto formado é um estado tripleto e o estado singleto de mais baixa energia apresenta configuração de camada aberta. Dessa forma, o método MP2 não se torna o mais adequado para realizar a otimização da estrutura do intermediário, entre os métodos que podem ser aplicados nessas situações o MS-CASPT2 foi escolhido. A estrutura do intermediário (INT) foi otimizada no nível de teoria MS-CASPT2(10,9)/ANO-L-VDZP considerando três estados. Não foram observadas mudanças significativas na estrutura do intermediário, assim só será discutida a estrutura otimizada para o tripleto apresentada na Figura 34.

Como o INT pode participar de duas reações distintas, foram selecionados dois EAs, um para a formação da Fulvenimina, EA(12,11), e outro para a formação da 1H-Azirina derivada de BTZ (1H-AziBTZ), EA(10,9). O EA(12,11) está disposto na Figura 35 é composto por quatro orbitais  $\pi$ , três orbitais  $\pi^*$ , dois

orbitais  $n$ , um centrado no N1 e outro no C2, e o par  $\sigma/\sigma^*$  da ligação C1-C3. Os dois EA são idênticos, mas o EA para a formação da Fulvenimina apresenta o par  $\sigma/\sigma^*$  da ligação C1-C3, pois ao longo da reação há o aumento da distância entre esses átomos. Assim, só será apresentado o EA(12,11).



**Figura 34.** Estrutura otimizada para o tripleto do INT formado após a extrusão de  $N_2$ .



**Figura 35.** EA(12,11) selecionado para o intermediário formado após a extrusão de  $N_2$ .

Com o EA(10,9) foram computada as energias dos estados tripletos e singletos. Na Tabela 36 estão dispostas as energias obtidas para a estrutura otimizada no singlete e tripleto. Os estados são identificados pelos orbitais que diferem da configuração  $(b.1)^2(c.1)^2(d.1)^2(e.1)^2(f.1)^2(g.1)^0(h.1)^0(i.1)^0(j.1)^0$ , que será referenciada como  $CS_{(f.1)}$ .

**Tabela 36.** Energias relativas e caráter dos estados singletos e tripletos para o INT formado obtidas no nível de teoria MS-CASPT2(10,9)/ANO-L-VDZP considerando três estados. Energias relativa em eV.

Intermediário	Energia Relativa	Caráter
S <sub>0</sub>	0,27	$(f.1)^1(g.1)^1$
S <sub>1</sub>	1,79	$CS_{(f.1)}$
S <sub>2</sub>	2,35	$(e.1)^1(f.1)^1$
T <sub>1</sub>	0,00	$(f.1)^1(g.1)^1$
T <sub>2</sub>	2,54	$(c.1)^1(f.1)^1$
T <sub>3</sub>	2,76	$(e.1)^1(f.1)^1$

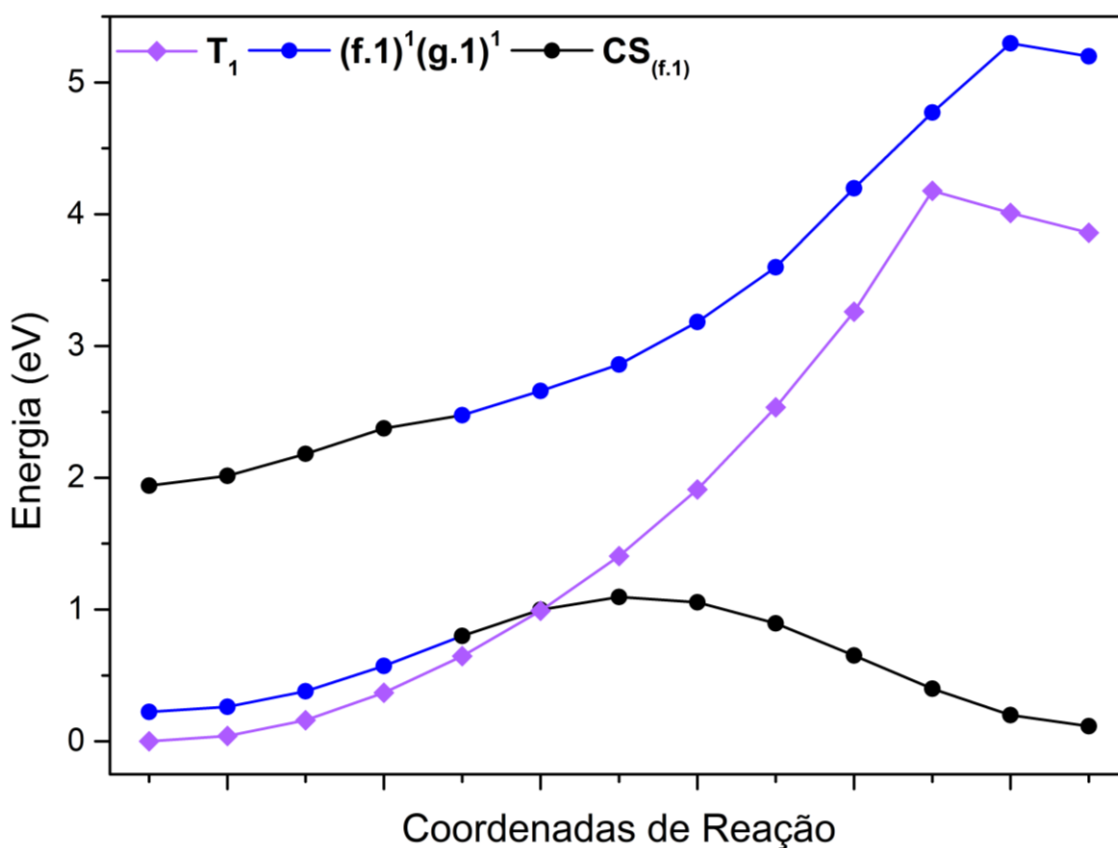
Antes de discutir a formações da 1*H*-Azirina e Fulvenimina, algumas observações importantes acerca da estrutura eletrônica do intermediário serão feitas. O primeiro, o estado fundamental é o estado T<sub>1</sub> que apresenta caráter de diradical com configuração  $(f.1)^1(g.1)^1$ . O estado singlete de menor energia, o S<sub>0</sub>, não possui configuração de camada fechada e, como o T<sub>1</sub>, é um diradical singlete. Esse resultado corrobora com o que é reportado por Bégúé e colaboradores,<sup>57</sup> que afirmam que o S<sub>0</sub> do INT aparentava apresentar caráter de diradical. Os dirradicais singletos, ao contrário dos tripletos, não apresentam sinais na técnica de ESR,<sup>45</sup> pois apresentam spin total igual a zero, assim, os sinais reportados na literatura indicam a formação do INT no estado tripleto. O S<sub>1</sub> apresenta configuração de camada fechada  $CS_{(f.1)}$  conferindo ao intermediário, pelo menos inicialmente, a configuração de carbeno. O valor de SOC, para estados singletos e tripletos com diferença energética abaixo de 0,4 eV, ficou abaixo de 10 cm<sup>-1</sup>.

### 5.4.3 1*H*-AziBTZ

Para a formação de 1*H*-AziBTZ foram construídas duas PES utilizando LIIC. A primeira apresentada, Figura 36, considera a reação na superfície do  $S_0$ , formando 1*H*-AziBTZ no singlete. A segunda, considera a reação na superfície do  $T_1$  com a formação da 1*H*-AziBTZ no tripleto. Para as duas PES, as energias foram calculadas no nível de teoria MS-CASPT2(10,9)/ANO-L-VDZP considerando três estados.

Partindo do  $S_0$ , o INT, que inicialmente apresenta configuração de diradical, muda de caráter ao ser atingida a distância de 2,182 Angstrom entre N1 e C2, passando a apresentar a configuração de camada fechada. A barreira energética calculada para o  $S_0$  foi de 0,87 eV (20,13 kcal·mol<sup>-1</sup>) com a 1*H*-AziBTZ formada sendo mais estável que o intermediário no  $S_0$  por 0,11 eV. Na literatura é reportado o valor de 1,22 eV (28,10 kcal·mol<sup>-1</sup>) para a barreira energética dessa reação no  $S_0$  calculada no nível de teoria CASPT2(8,8)/6-311+G\*\*//B3LYP/6-311+G\*\*,<sup>57</sup> que foi considerada próxima a obtida no nível de teoria MS-CASPT2(10,9)/ANO-L-VDZP considerando três estados.

É inviável a reação ocorrer no  $S_1$ , pois, com o crescimento constante na energia eletrônica desse estado, a reação apresenta barreira energética de 3,36 eV (77,38 kcal·mol<sup>-1</sup>). Analisando o perfil energético do  $T_1$ , é perceptível que esse estado apresenta uma situação semelhante a do  $S_1$  com o aumento constante de energia eletrônica, apresentando uma barreira energética de 4,18 eV (96,32 kcal·mol<sup>-1</sup>). Há outro caminho possível para a formação da 1*H*-AziBTZ no  $S_0$ , que seria através de um ISC  $T_1/S_0$  em 2,113 Angstrom.



**Figura 36.** PES para a formação de 1H-AziBTZ, no singleto, a partir do  $(S_0)_{min}$ .

Caso a reação siga esse caminho, a barreira energética teria o valor de 1,00 eV (23,06 kcal·mol<sup>-1</sup>), porém, como o valor de SOC para esses estados é negligenciável, o ISC é pouco provável. As ordens de ligação para o  $S_0$ , na Tabela 37, apontam que a reação começa com o enfraquecimento da ligação C1-N1 com a aproximação de N1 ao C2, visto que as ordens de ligação C2-N1 só apresentam valores não nulos no  $(S_0)_{max}$ . No final da reação essas duas ordens de ligação apresentam valores similares. O comprimento de ligação C2-N1, no final da reação, tem o valor de 1,509 Angstrom, bem próximo ao comprimento de ligação C1-N1 de 1,502 Angstrom. As ordens de ligação C1-C2 se mantêm constantes ao longo da reação.

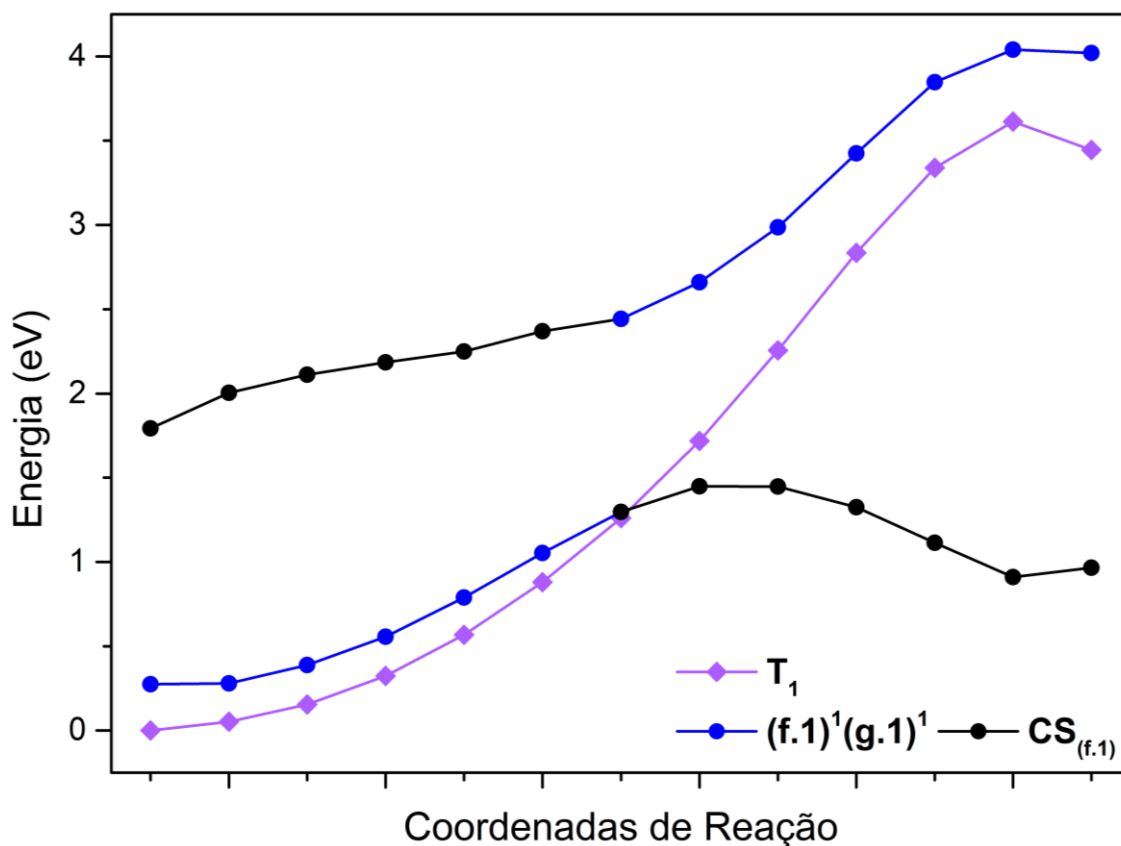
**Tabela 37.** Ordens de ligação de Mayer para o  $S_0$  com caráter  $(f.1)^1(g.1)^1$ , em azul, e caráter CS, em preto. Distância N1-C2 em Angstrom.

Distância N1-C2	C1-C2	C1-N1	C2-N1
2,418	1,20	1,33	0,00
2,370	1,20	1,24	0,00
2,308	1,21	1,21	0,00
2,247	1,22	1,17	0,00
2,182	1,24	1,12	0,00
2,113	1,26	1,06	0,05
2,040	1,27	1,02	0,19
1,963	1,28	0,98	0,36
1,882	1,27	0,95	0,52
1,797	1,24	0,91	0,65
1,707	1,23	0,91	0,74
1,612	1,20	0,90	0,80
1,509	1,19	0,91	0,84

Mesmo que o  $T_1$  apresenta pouca participação para a formação de  $1H$ -AziBTZ no  $S_0$  foi preparada uma segunda PES, Figura 37, considerando que a reação ocorra no  $T_1$ , ou seja, o ponto final da PES é a  $1H$ -AziBTZ otimizada para o  $T_1$ . Dessa forma será possível avaliar se a formação de  $1H$ -AziBTZ pode ocorrer no estado tripleto.

O perfil energético de  $T_1$  elimina qualquer dúvida sobre a possibilidade da formação de  $1H$ -AziBTZ, pois com a aproximação de N1 e C2 há o aumento significativo da energia eletrônica desse estado. Com uma barreira energética de 3,61 eV (83,31 kcal·mol<sup>-1</sup>), essa reação não apresenta um valor para a barreira energética tão elevado como anteriormente, entretanto, esse valor ainda faz a reação ser inviável. Caso ocorra ISC  $T_1/S_0$  em 2,074 Angstrom, a barreira energética para essa reação vai para 1,30 eV (29,91 kcal·mol<sup>-1</sup>), entretanto o produto será formado no  $S_0$ . Considerando que essa reação aconteça no  $S_0$ , é observado, novamente, a mudança de caráter desse estado em 2,074 Angstrom, de  $(f.1)^1(g.1)^1$  para  $CS_{(f.1)}$ . A barreira energética para esse estado apresenta o

valor de 1,17 eV (27,05 kcal·mol<sup>-1</sup>). Tanto no T<sub>1</sub> e S<sub>0</sub>, a 1H-AziBTZ apresenta energia superior ao intermediário.



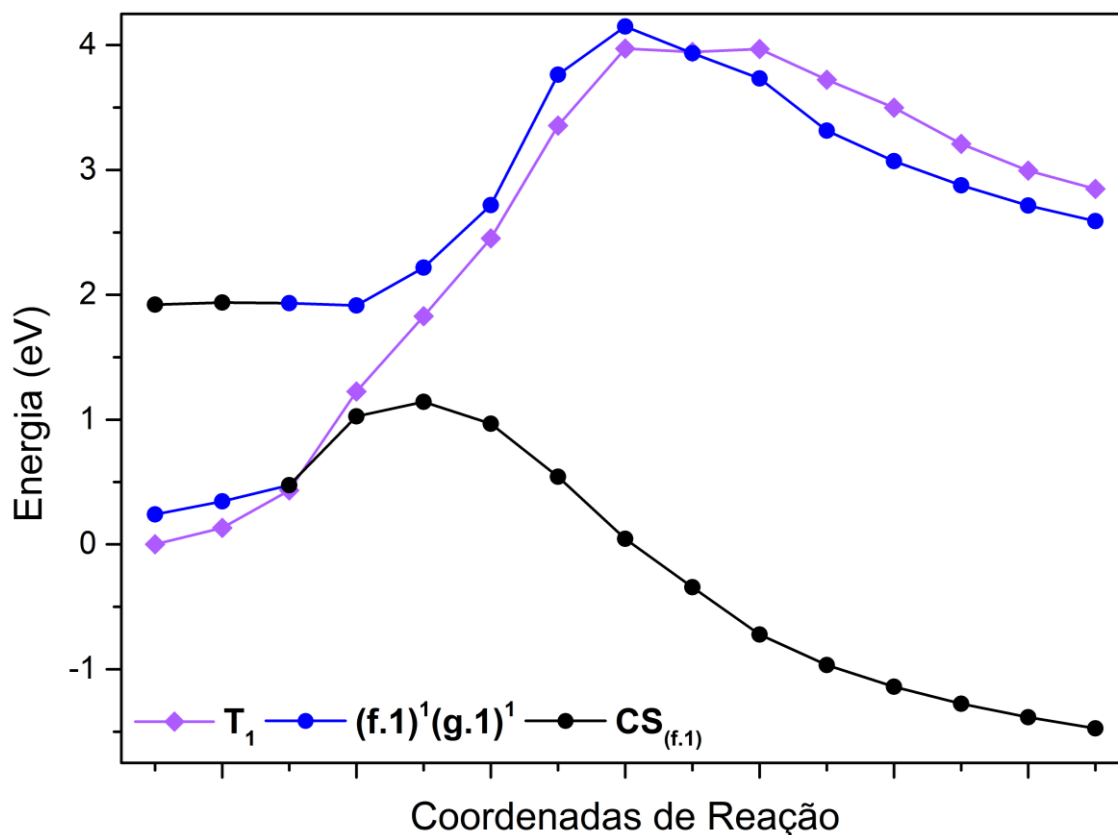
**Figura 37.** PES para a formação de 1H-AziBTZ, no tripleto, a partir do (T<sub>1</sub>)<sub>min</sub>.

É reportado na literatura que a partir da reação fotólise de 4Me-BTZ é detectado a formação de *m*-toluidina e *o*-toluidina.<sup>56</sup> Para acontecer a formação desses dois produtos a partir de 4Me-BTZ, o 1H-AziBTZ deve ser formado ao longo da reação. Essa observação, juntamente com os sinais de ESR detectados após a fotólise de BTZ, são evidências que a reação de extrusão de N<sub>2</sub> não-concertada por BTZ-Aberto deve ocorrer formando o INT, que pode estar tanto no estado tripleto quanto no estado singlete.

#### 5.4.4 Fulvenimina

A formação da Fulvenimina a partir do INT no S<sub>0</sub> foi estudada com a localização e otimização do TS no nível de teoria MS-CASPT2(12,11)/ANO-LVDZP considerando três estados. O TS foi caracterizado com a presença de uma e, apenas uma, frequência imaginária. Para garantir que o TS liga o reagente ao produto da reação, o IRC foi realizado no mesmo nível de teoria. Dessa forma, a PES, Figura 38, foi obtida. Apenas o TS no S<sub>0</sub> foi localizado e não foi possível

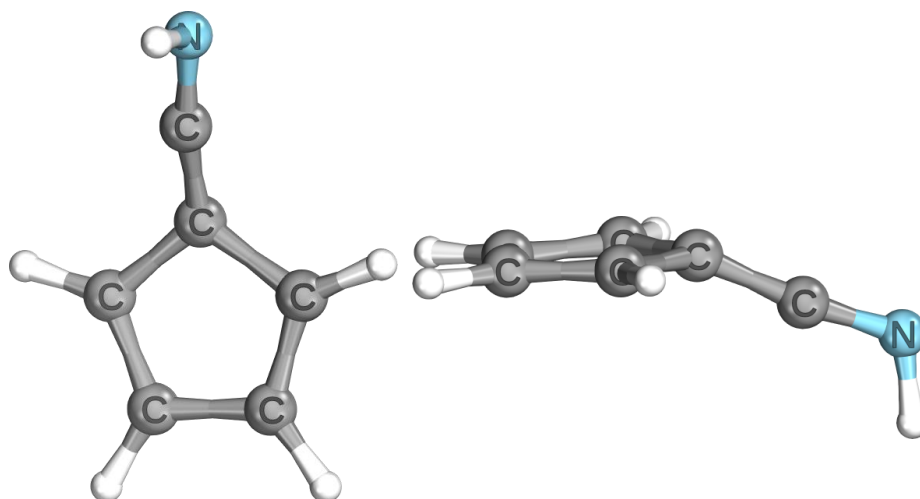
considerar a reação a partir do  $T_1$ . Entretanto, é esperado que, assim como para a formação de 1*H*-AziBTZ, essa reação preferencialmente não aconteça nos estados tripleto.



**Figura 38.** PES para a formação de Fulvenimina, no singlete, a partir do  $(S_0)_{min}$ .

Com a afastamento de C1 e C6 é observado o aumento da energia eletrônica do  $S_0$  e a distância C1-C6 de 1,465 Angstrom muda de caráter diradical para configuração de camada fechada. O TS, Figura 39, foi encontrado a uma distância C1-C6 de 1,562 Angstrom com energia 0,90 eV (20,83 kcal·mol<sup>-1</sup>) acima do  $(S_0)_{min}$ . A barreira energética calculada para essa reação foi menor que valor de 1,65 eV (38 kcal·mol<sup>-1</sup>) calculado no nível de teoria CASPT2(8,8)/6-311+G\*\*//B3LYP/6-311+G\*\* reportado na literatura.<sup>57</sup> Essa discrepância pode ser relacionada ao fato do uso de estruturas otimizadas por DFT, que não é capaz de descrever corretamente situações nos quais os estados apresentem caráter multiconfiguracional.





**Figura 39.** Estrutura do TS para a reação de rearranjo do INT no  $S_0$ . Visão frontal e lateral.

Para finalizar a discussão, são analisadas as ordens de ligação ao longo da PES apresentadas na Tabela 38. A queda da ordem de ligação C1-C6 acontece aos poucos ao longo de toda a reação, inclusive apresentando valor de 0,07 em 2,437 Angstrom. Comportamento contrário é observado para a ordem de ligação C2-C6, que apresenta o primeiro valor não nulo logo antes do TS e, a partir de 1,562 Angstrom, seu valor cresce rapidamente atingindo o máximo de 1,07. É observado, também, o aumento das ordens de ligação C1-C2 e C1-N1, essa última apresentando valor próxima a dois.

**Tabela 38.** Ordens de ligação de Mayer para o  $S_0$  com caráter  $(f.1)^1(g.1)^1$ , em azul, e caráter CS, em preto. Distância C1-C6 em Angstrom.

Distância C1-C6	C1-C2	C1-C6	C2-C6	C1-N1
1,440	1,21	1,26	0,00	1,24
1,439	1,19	1,24	0,00	1,27
1,465	1,17	1,15	0,00	1,40
1,530	1,20	1,01	0,09	1,58
1,562	1,31	0,90	0,27	1,66
1,570	1,32	0,88	0,43	1,68
1,585	1,32	0,83	0,65	1,70
1,653	1,32	0,66	0,83	1,77
1,894	1,50	0,33	0,92	1,85
2,058	1,60	0,16	0,95	1,89
2,176	1,63	0,11	0,98	1,90

2,246	1,64	0,09	1,00	1,90
2,320	1,65	0,08	1,02	1,89
2,389	1,67	0,07	1,04	1,88
2,437	1,67	0,07	1,07	1,92

## 6. Conclusão

Este trabalho estudou todas as etapas da reação de fotólise do TRZ e BTZ utilizando metodologias capazes de analisar adequadamente cada etapa. Estruturas do TRZ, TRZ-Aberto, BTZ e BTZ-Aberto foram obtidas no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP e comprovou-se que as estruturas obtidas eram satisfatórias em comparação com resultados encontrados na literatura especializada. As energias dos estados excitados dessas espécies foram calculadas utilizando o método *state-of-art* MS-CASPT2 com a base ANO-L-VDZP e EA completos. Assim como suas estruturas, as energias dos estados excitados dessas espécies foram comparadas com diversas fontes encontradas na literatura e resultados obtidos no nível de teoria EOM-CCSD/ANO-L-VDZP para assegurar que a descrição dos estados excitados estava adequada. Foi possível, inclusive, através dos cálculos realizados, determinar corretamente o caráter da transição  $S_1 \rightarrow S_0$  para o TRZ, que estava incorretamente descrita na literatura.

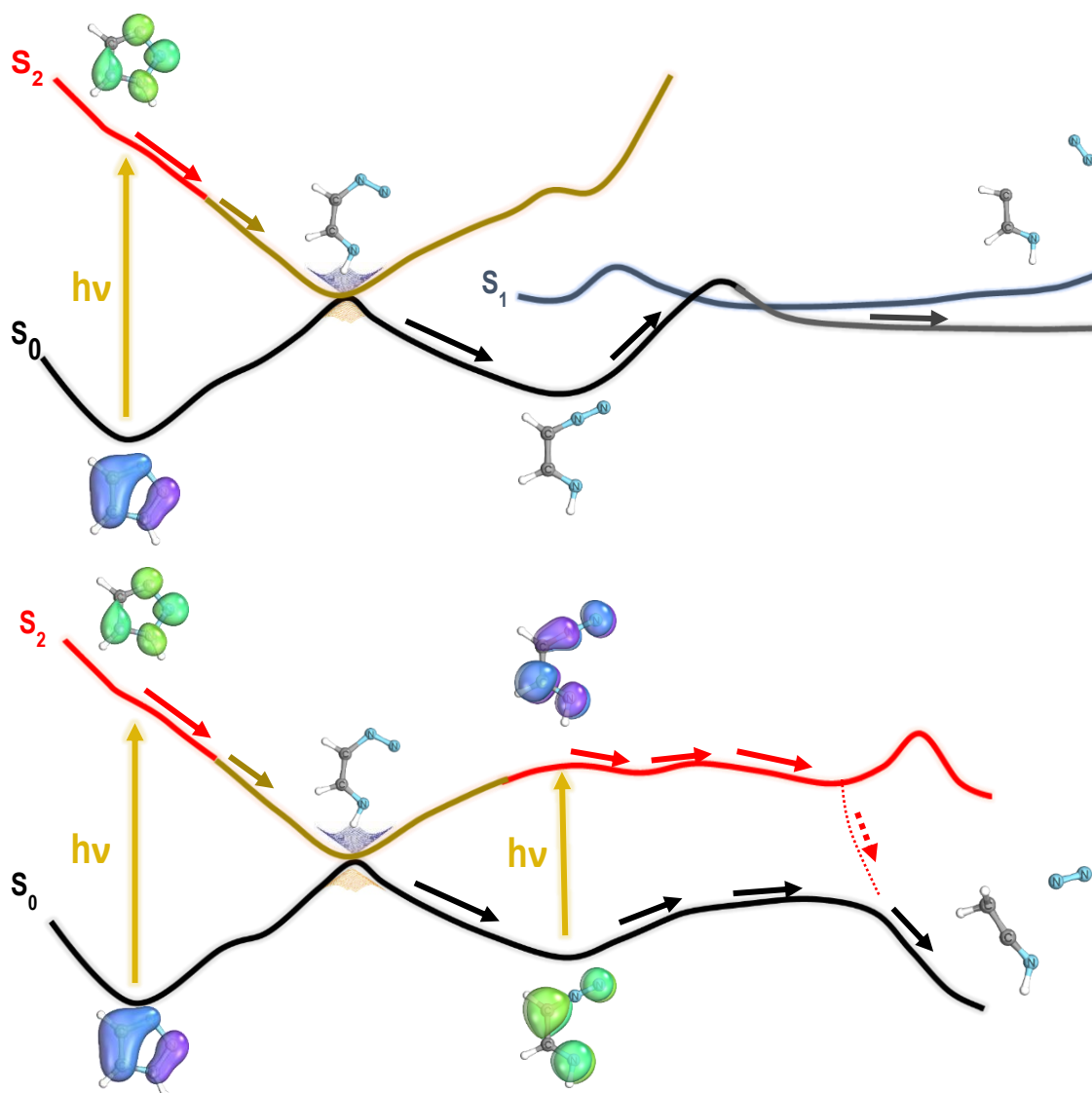
Da mesma forma, as PES obtidas para a abertura do anel triazol para o TRZ e BTZ apresentaram a descrição acurada dos estados excitados e seus caracteres ao longo de toda a reação. Dessa forma, foi determinado que a reação de abertura do anel triazol para o TRZ envolve apenas um estado, o  $S_2$  que muda de caráter ao longo da reação devido a perda de planaridade do TRZ. A energia eletrônica desse estado, desde o início da reação, diminui até o  $(S_2)_{\min}$ . Perto de  $(S_2)_{\min}$  há um ponto de InCo  $S_2/S_0$  energeticamente acessível e o sistema através de IC é capaz de voltar para o  $S_0$ . Foi estudada, também, a PES do  $S_1$  e foi descoberto um caminho de dissipação de energia do TRZ para o  $S_0$  que não envolve a abertura do anel triazol.

Diferente do TRZ, a reação de abertura do anel triazol no BTZ ocorre no  $S_1$ . Inicialmente, há uma região plana no  $S_1$ , sendo encontrado, inclusive, um  $(S_1)_{\min}$  raso. Com o aumento da distância N-NH, a energia do estado ( $^1\pi\sigma^*$ ), que é dissociativo, se torna próxima a do  $S_1$  sendo possível a IC entre esses estados. No ( $^1\pi\sigma^*$ ) é encontrado uma InCo ( $^1\pi\sigma^*$ )/ $S_0$  e assim o sistema retorna para o  $S_0$ . Na literatura é reportado que a fotólise de BTZ não é o processo que ocorre de

forma majoritária após a excitação eletrônica, e dois fatores podem ter influência nessa observação experimental. O primeiro fator é que, como dito anteriormente, inicialmente o  $S_1$  apresenta uma região plana, permitindo que o BTZ dissipe energia de outras maneiras. O segundo é que o estado opticamente ativo,  $S_2$ , não participa da reação, inclusive, apresenta aumento significativo de sua energia eletrônica com o aumento da distância N-NH.

A extrusão de  $N_2$  foi estudada por dois caminhos, o concertado e o não-concertado. Para o TRZ-Aberto, o caminho não-concertado revelou que a reação no  $S_0$  apresenta barreira energética elevada de  $71,23 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Durante a PES o  $S_0$  muda de caráter, com o produto formado identificado como um carbeno. O  $S_1$ , que possui força de oscilador negligenciável, apresenta uma rota de baixa barreira energética de  $13,21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  para a extrusão de  $N_2$  e, mesmo que o LIIC não apontou um caminho para o TRZ-Aberto popular o  $S_1$  a possibilidade de a extrusão de  $N_2$  ocorrer nesse estado não pode ser descartada. Para a reação concertada, uma barreira energética consideravelmente menor de  $38,70 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi encontrada para o  $S_0$ . Diferente do que foi relatado na literatura, a reação de extrusão pode ocorrer no estado excitado, uma vez que, que a reação apresenta uma barreira energética de  $3,80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  no  $S_2$ . Após a extrusão, foi encontrado um caminho que o sistema pode popular o  $S_0$  através de IC entre o  $S_2$  e  $S_0$ . No  $S_0$ , ocorre a migração do hidrogênio do carbono central para o carbono terminal. São apresentadas na Figura 40 representações qualitativas de como a reação de abertura de anel e extrusão de  $N_2$  ocorrem.

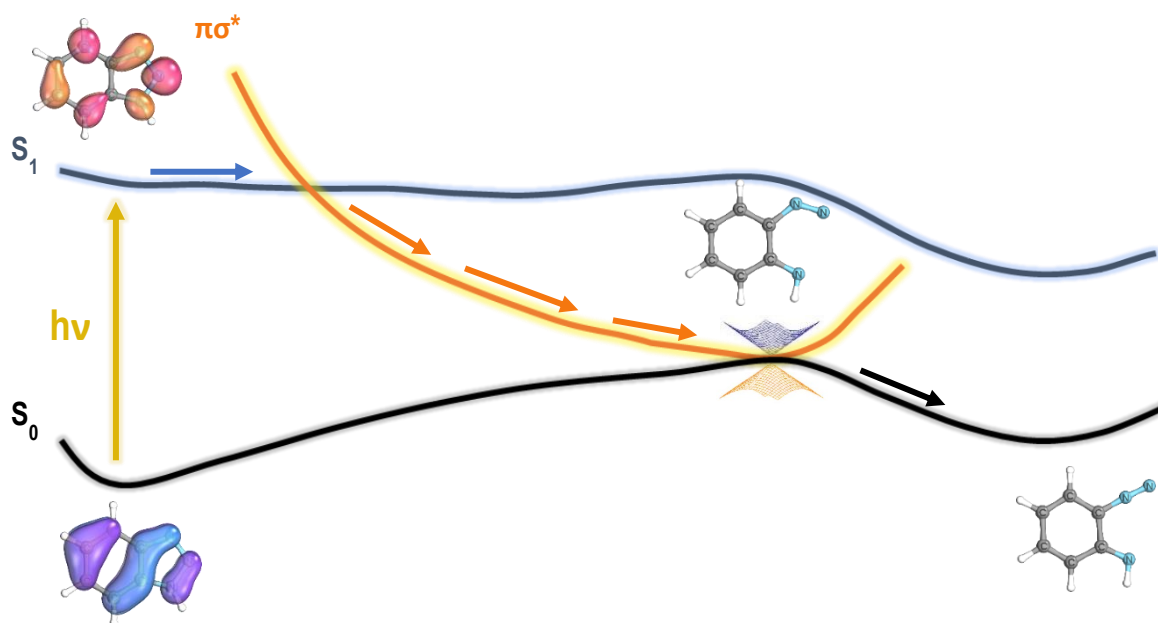
Para o BTZ-Aberto, não foi identificado caminho que conecte diretamente o BTZ-Aberto a Fulvenimina e, ao analisar dados da literatura sobre os caminhos que a reação pode seguir, foi concluído que é provável que a reação concertada não ocorra. Já a reação não-concertada, no  $S_0$  apresenta uma barreira energética de  $60,13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , com a IC  $S_0/S_1$ . Diferente da reação não-concertada para o TRZ-Aberto, o sistema se mantém no  $S_1$ , assim o INT apresenta configuração eletrônica de diradical. O estado fundamental de INT é o  $T_1$  e, apesar dos valores de SOC foram considerados pequenos e a possibilidade de ISC é baixa, é reportado na literatura evidências que o BTZ-Aberto passa a popular  $T_1$  em algum momento da reação.



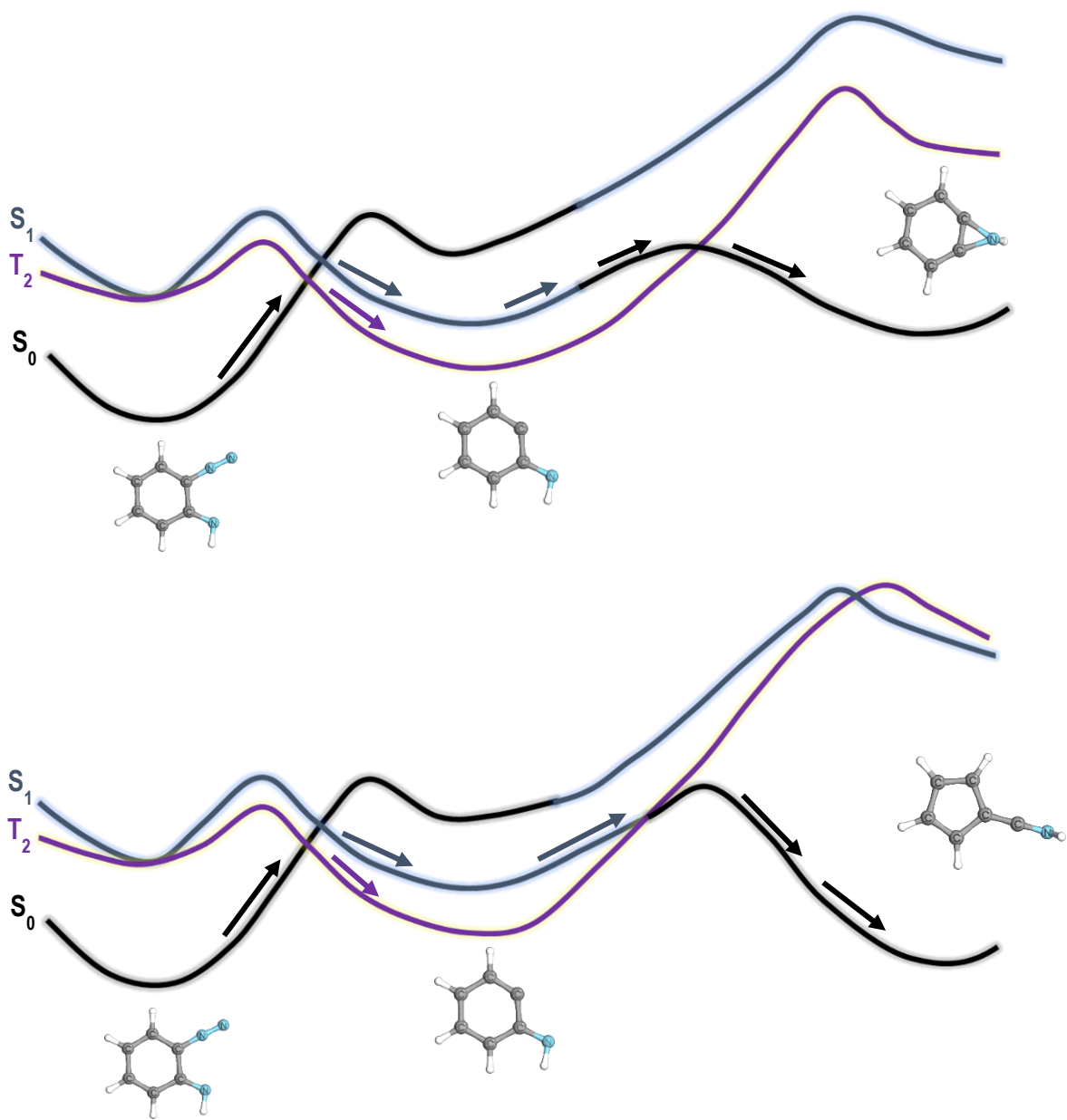
**Figura 40.** Esquema de como ocorre a reação de fotólise e extrusão de  $N_2$  concertado e não-concertado para o TRZ.

A estrutura de INT foi otimizada utilizando MS-CASPT2, devido sua complexa estrutura eletrônica e configuração camada aberta do  $T_1$  seu estado fundamental. As reações de formação de 1*H*-AziBTZ, no singlete e tripleto, e Fulvenimina foram estudadas. De acordo com as PES obtidas para a formação de 1*H*-AziBTZ, o caminho preferencial é a partir do  $S_0$ , com barreira energética de  $20,13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , que, ao longo da reação, passa a apresentar configuração de camada fechada ao final da reação. A reação de Fulvenimina, também, ocorre de maneira preferencial no  $S_0$  com barreira energética de  $20,87 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ao contrário do relatado na literatura, essas duas reações apresentam barreiras energéticas similares e provavelmente há competição entre as duas reações. Na Figura 41 e 42 estão apresentadas esquemas qualitativos de como as reações estudadas para o BTZ ocorrem.

De forma geral, essa dissertação preencheu lacunas importantes para o entendimento da reação de fotólise de TRZ e BTZ, com atenção especial aos estados excitados, singletos e tripletos, e seus caracteres ao longo das reações estudadas. Os orbitais analisados ao longo da reação forneceram informações preciosas acerca dos processos estudados. Descritores químicos foram utilizados com sucesso para racionalizar observações experimentais e auxiliar a compreensão das reações.



**Figura 41.** Esquema da reação de fotólise do BTZ.



**Figura 42.** Esquema para a extrusão de  $N_2$  e formação de 1H-AziBTZ e Fulvenimina.

## 7. Referências

1. Kale, R. R., Prasad, V., Mohapatra, P. P. & Tiwari, V. K. Recent developments in benzotriazole methodology for construction of pharmacologically important heterocyclic skeletons. *Monatshefte fur Chemie* **141**, 1159–1182 (2010).
2. Suma, B. V., Natesh, N. N. & Madhavan, V. Benzotriazole in medicinal chemistry: An overview. *J. Chem. Pharm. Res.* **3**, 375–381 (2011).
3. Briguglio, I. *et al.* Benzotriazole: An overview on its versatile biological behavior. *Eur. J. Med. Chem.* **97**, 612–648 (2015).
4. Walker, R. The use of benzotriazole as a corrosion inhibitor for copper. *Anti-Corrosion Methods Mater.* **17**, 9–15 (1970).
5. Sease, C. Benzotriazole: A review for conservators. *Stud. Conserv.* **23**, 76–85 (1978).
6. Petrunin, M. *et al.* Thin benzotriazole films for inhibition of carbon steel corrosion in neutral electrolytes. *Coatings* **10**, 1–11 (2020).
7. Finšgar, M. & Milošev, I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corros. Sci.* **52**, 2737–2749 (2010).
8. Al-Jalal, N. A., Ibrahim, M. R., Al-Awadi, N. A., Elnagdi, M. H. & Ibrahim, Y. A. Photochemistry of benzotriazoles: Generation of 1,3-diradicals and intermolecular cycloaddition as a new route toward indoles and dihydropyrrolo[3,4-b]indoles. *Molecules* **19**, 20695–20708 (2014).
9. Wang, Y., Wang, Z. & Tang, Y. Renaissance of Ring-Opening Chemistry of Benzotriazoles: New Wine in an Old Bottle. *Chem. Rec.* **20**, 693–709 (2020).
10. Santos, C. S., De Oliveira, R. J., De Oliveira, R. N. & Freitas, J. C. R. 1,2,3-Triazoles: General and key synthetic strategies. *Arkivoc* **2020**, 219–271 (2020).
11. Rachwal, S. & Katritzky, A. R. 1,2,3-Triazoles. in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III* **5**, 1–158 (Elsevier, 2008).
12. Plushke, P. *Indoor Pollution: The handbook of environmental chemistry. Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological* **4**, (2004).
13. Voutsas, D., Hartmann, P., Schaffner, C. & Giger, W. In Memory of Davide Calamari ( Section Editor : Paola Gramatica ) Benzotriazoles , Alkylphenols and Bisphenol A in Municipal Wastewaters and in the Glatt River , Switzerland. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **13**, 333–341 (2006).
14. Alotaibi, M. D. *et al.* Fate of benzotriazole and 5-methylbenzotriazole in recycled water recharged into an anaerobic aquifer: Column studies. *Water Res.* **70**, 184–195 (2015).
15. Wang, L., Zhang, J., Sun, H. & Zhou, Q. Widespread Occurrence of Benzotriazoles and Benzothiazoles in Tap Water: Influencing Factors and Contribution to Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 2709–2717 (2016).
16. Giger, W., Schaffner, C. & Kohler, H. P. E. Benzotriazole and tolyltriazole as aquatic contaminants. 1. Input and occurrence in rivers and lakes. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7186–7192 (2006).
17. Nakata, H., Murata, S. & Filatreau, J. Occurrence and Concentrations of Benzotriazole UV Stabilizers in Marine Organisms and Sediments from the



- Ariake Sea, Japan. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 6920–6926 (2009).
18. Loos, R. *et al.* EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ. Pollut.* **157**, 561–568 (2009).
  19. Matamoros, V., Jover, E. & Bayona, J. M. Occurrence and fate of benzothiazoles and benzotriazoles in constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* **61**, 191–198 (2010).
  20. Janna, H., Scrimshaw, M. D., Williams, R. J., Churchley, J. & Sumpter, J. P. From dishwasher to tap? Xenobiotic substances benzotriazole and tolyltriazole in the environment. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 3858–3864 (2011).
  21. Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A. & Kookana, R. S. Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant. *Environ. Pollut.* **165**, 225–232 (2012).
  22. Loos, R. *et al.* EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* **47**, 6475–6487 (2013).
  23. Cui, Z., Li, X., Wang, X., Pei, K. & Chen, W. Structure and properties of N-heterocycle-containing benzotriazoles as UV absorbers. *J. Mol. Struct.* **1054–1055**, 94–99 (2013).
  24. Granucci, M. P. G. *Photochemistry A Modern Theoretical Perspective.* (2018).
  25. Wardle, B. *Principles and Applications of Photochemistry.* (2009).
  26. Wilkinson, A. D. M. A. photolysis. in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2014). doi:10.1351/goldbook.P04624
  27. Schreiber, M., Silva-Junior, M. R., Sauer, S. P. A. & Thiel, W. Benchmarks for electronically excited states: CASPT2, CC2, CCSD, and CC3. *J. Chem. Phys.* **128**, 134110 (2008).
  28. Silva-Junior, M. R., Schreiber, M., Sauer, S. P. A. & Thiel, W. Benchmarks of electronically excited states: Basis set effects on CASPT2 results. *J. Chem. Phys.* **133**, 174318 (2010).
  29. Loos, P. F., Scemama, A. & Jacquemin, D. The Quest for Highly Accurate Excitation Energies: A Computational Perspective. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 2374–2383 (2020).
  30. Helmich-Paris, B. Benchmarks for Electronically Excited States with CASSCF Methods. *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 4170–4179 (2019).
  31. Cao, J. The position of the N atom in the pentacyclic ring of heterocyclic molecules affects the excited-state decay: A case study of isothiazole and thiazole. *J. Mol. Struct.* **1172**, 17–24 (2018).
  32. Algarra, M. & Soto, J. Insights into the Thermal and Photochemical Reaction Mechanisms of Azidoacetonitrile. Spectroscopic and MS-CASPT2 Calculations. *ChemPhysChem* **21**, 1126–1133 (2020).
  33. Burgess, E. M., Carithers, R. & McCullagh, L. Photochemical Decomposition of 1H-1,2,3-Triazole Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1967–1968 (1968).
  34. Boyer, J. H. & Selvarajan, R. Photolysis of vic-triazoles. *Tetrahedron Lett.* **10**, 47–50 (1969).

35. Boyer, J. H. & Selvarajan, R. Photo-elimination of nitrogen from fused-ring triazoles. *J. Heterocycl. Chem.* **6**, 503–506 (1969).
36. Crow, W. D. & Wentrup, C. Cyanocyclopentadienes by pyrolysis of isatins and 1H-benzotriazoles. *Chem. Commun.* **30**, 1026–1027 (1968).
37. Wentrup, C. & Crow, W. D. Pyrolysis of 1(H)-triazoloarenes. *Tetrahedron* **26**, 3965–3981 (1970).
38. Ohashi, M., Tsujimoto, K. & Yonezawa, T. Nature of the intermediates in the photolysis of benzotriazoles. *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **17**, 1089–1090 (1970).
39. Tsujimoto, K., Ohashi, M. & Yonezawa, T. The Photochemical Decomposition of Benzotriazoles. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 515–519 (1972).
40. Selvarajan, R. & Boyer, J. H. Photo- and thermal elimination of nitrogen from 4-phenyl- and 4,5-diphenyl-1,2,3-triazole. *J. Heterocycl. Chem.* **9**, 87–90 (1972).
41. Paul Servè, M. & Rosenberg, H. M. The photolysis of i-benzyl-1,2,3-benzotriazole. *J. Heterocycl. Chem.* **10**, 245–247 (1973).
42. Servé, M. P. The photolysis of 1-hydroxy-1,2,3-benzotriazole. *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 245–246 (1974).
43. Serve, M. P. Photolysis of 1-methoxy-1,2,3-benzotriazole. *J. Org. Chem.* **39**, 3788–3789 (1974).
44. Gilchrist, T. L., Rees, C. W. & Thomas, C. Reactive intermediates. Part XXV. Investigation of the pyrolysis of 1,4- and 1,5-diphenyl-1,2,3-triazoles by use of <sup>13</sup>C-labelled compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1 8–11 (1975). doi:10.1039/p19750000008
45. Murai, H., Torres, M. & Strausz, O. P. Electron Spin Resonance of Iminocyclohexadienylidenes: Photoinduced Triplet Geometrical Isomerization. *Journal of the American Chemical Society* **102**, 1421–1422 (1980).
46. Shizuka, H., Hiratsuka, H., Jinguji, M. & Hiraoka, H. Photolysis of benzotriazole in alcoholic glass at 77 K. *J. Phys. Chem.* **91**, 1793–1797 (1987).
47. Kirmse, W. 100 Years of the Wolff rearrangement. *European Journal of Organic Chemistry* **2002**, 2193–2256 (2002).
48. Candeias, N. & Afonso, C. Developments in the Photochemistry of Diazo Compounds. *Curr. Org. Chem.* **13**, 763–787 (2009).
49. Ciszewski, Ł. W., Rybicka-Jasińska, K. & Gryko, D. Recent developments in photochemical reactions of diazo compounds. *Organic and Biomolecular Chemistry* **17**, 432–448 (2019).
50. Bakulev, V. A. & Gloriov, I. P. Calculation of the cyclization of 2-diazoethanimine to 1h-1,2,3-triazole by the mindo/3 method. *Chem. Heterocycl. Compd.* **25**, 420–423 (1989).
51. Thetaz, C. & Wentrup, C. 1H-Benzazirines. Intermediates in the ring contraction of iminocyclohexadienylidenes and arylnitrenes. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1258–1259 (1976).
52. Andreatti, R., Caprio, V., Insola, A. & Longo, G. Photochemical degradation of benzotriazole in aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **73**, 93–98 (1998).

53. Wang, H., Burda, C., Persy, G. & Wirz, J. Photochemistry of 1H-benzotriazole in aqueous solution: A photolabile base. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5849–5855 (2000).
54. Kiszka, M., Dunkin, I. R., Gębicki, J., Wang, H. & Wirz, J. The photochemical transformation and tautomeric composition of matrix isolated benzotriazole †. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2**, 2420–2426 (2000).
55. Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A. & Kookana, R. S. Photolysis of benzotriazole and formation of its polymerised photoproducts in aqueous solutions under UV irradiation. *Environ. Chem.* **8**, 174–181 (2011).
56. Weidauer, C., Davis, C., Raeke, J., Seiwert, B. & Reemtsma, T. Sunlight photolysis of benzotriazoles - Identification of transformation products and pathways. *Chemosphere* **154**, 416–424 (2016).
57. Bégué, D., Santos-Silva, H., Dargelos, A. & Wentrup, C. Iminocyclohexadienylidenes: Carbenes or Diradicals? The Hetero-Wolff Rearrangement of Benzotriazoles to Cyanocyclopentadienes and 1 H -Benzo[ b ]azirines. *J. Phys. Chem. A* **121**, 5998–6003 (2017).
58. Gil, E. S., de Araújo, B. B. & Gonçalves, P. F. B. CASPT2, CASSCF and non-adiabatic molecular dynamics (NAMD) studies on the low-lying electronic states of 1 H -1,2,3-triazole photolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 25809–25819 (2019).
59. Pierloot, K., Dumez, B., Widmark, P. & Roos, B. O. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. *Theor. Chim. Acta* **90**, 87–114 (1995).
60. Kovačević, G. & Velyazov, V. Luscus: Molecular viewer and editor for MOLCAS. *J. Cheminform.* **7**, 1–10 (2015).
61. Widmark, P. O., Malmqvist, P. Å. & Roos, B. O. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions - I. First row atoms. *Theor. Chim. Acta* **77**, 291–306 (1990).
62. Widmark, P. O., Persson, B. J. & Roos, B. O. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions - II. Second row atoms. *Theor. Chim. Acta* **79**, 419–432 (1991).
63. Aquilante, F., Lindh, R. & Bondo Pedersen, T. Unbiased auxiliary basis sets for accurate two-electron integral approximations. *J. Chem. Phys.* **127**, 114107 (2007).
64. Zobel, J. P., Nogueira, J. J. & González, L. The IPEA dilemma in CASPT2. *Chem. Sci.* **8**, 1482–1499 (2017).
65. Helgaker, T., Jørgensen, P. & Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*. (John Wiley & Sons, Ltd, 2000). doi:10.1002/9781119019572
66. Raggi, G., Galván, I. F., Ritterhoff, C. L., Vacher, M. & Lindh, R. Restricted-Variance Molecular Geometry Optimization Based on Gradient-Enhanced Kriging. *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 3989–4001 (2020).
67. Fdez. Galván, I., Raggi, G. & Lindh, R. Restricted-Variance Constrained, Reaction Path, and Transition State Molecular Optimizations Using Gradient-Enhanced Kriging. *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 571–582 (2021).
68. Fdez. Galván, I. *et al.* OpenMolcas: From Source Code to Insight. *J. Chem.*

- Theory Comput.* **15**, 5925–5964 (2019).
69. Aquilante, F. *et al.* Modern quantum chemistry with [Open]Molcas. *J. Chem. Phys.* **152**, 214117 (2020).
  70. Roos, B. O. & Malmqvist, P. Å. Relativistic quantum chemistry: The multiconfigurational approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2919–2927 (2004).
  71. Stanton, J. F. & Bartlett, R. J. The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties. *J. Chem. Phys.* **98**, 7029–7039 (1993).
  72. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 16, Revision A.03. (2016).
  73. Pritchard, B. P., Altarawy, D., Didier, B., Gibson, T. D. & Windus, T. L. New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community. *J. Chem. Inf. Model.* **59**, 4814–4820 (2019).
  74. Mayer, I. Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory. *Chem. Phys. Lett.* **97**, 270–274 (1983).
  75. Mayer, I. Improved definition of bond orders for correlated wave functions. *Chem. Phys. Lett.* **544**, 83–86 (2012).
  76. Lu, T. & Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **33**, 580–592 (2012).
  77. <http://www.iboview.org/index.html>. (2021). Available at: <http://www.iboview.org/index.html>.
  78. Begtrup, M. *et al.* The Molecular Structure and Tautomer Equilibrium of Gaseous 1,2,3-Triazole Studied by Microwave Spectroscopy, Electron Diffraction and Ab Initio Calculations. *Acta Chem. Scand.* **42a**, 500–514 (1988).
  79. Catalán, J. *et al.* The tautomerism of 1,2,3-triazole, 3(5)-methylpyrazole and their cations. *J. Comput. Chem.* **10**, 426–433 (1989).
  80. Cox, J. R., Woodcock, S., Hillier, I. H. & Vincent, M. a. Tautomerism of 1,2,3- and 1,2,4-triazole in the gas phase and in aqueous solution: a combined ab initio quantum mechanics and free energy perturbation study. *J. Phys. Chem.* **94**, 5499–5501 (1990).
  81. Toernkvist, C., Bergman, J. & Liedberg, B. Correlated ab initio geometries and vibrations of 1H- and 2H-1,2,3-triazole. *J. Phys. Chem.* **95**, 3123–3128 (1991).
  82. Balabin, R. M. Tautomeric equilibrium and hydrogen shifts in tetrazole and triazoles: Focal-point analysis and ab initio limit. *J. Chem. Phys.* **131**, 154307 (2009).
  83. Lu, M. *et al.* Thermochemistry and Initial Decomposition Pathways of Triazole Energetic Materials. *J. Phys. Chem. A* **124**, 2951–2960 (2020).
  84. Samir, B., Kalalian, C., Roth, E., Salghi, R. & Chakir, A. Gas-phase UV absorption spectra and OH-oxidation kinetics of 1: H -1,2,3-triazole and pyrazole. *RSC Adv.* **9**, 27361–27368 (2019).
  85. Escande, A., Galigné, J. L. & Lapasset, J. Structure cristalline et moléculaire du benzotriazole. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **30**, 1490–1495 (1974).

86. Velino, B., Cane, E., Gagliardi, L., Trombetti, A. & Caminati, W. Microwave Spectra of Benzotriazole and Pyrimidinotriazole. *Journal of molecular spectroscopy* **161**, 136–148 (1993).
87. Krawczyk, S. & Gdaniec, M. Polymorph  $\beta$  of 1 H -benzotriazole. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **61**, o2967–o2969 (2005).
88. Bond, M. R. CCDC 1974605: Experimental Crystal Structure Determination. *CDS Commun.* (2019). doi:10.5517/ccdc.csd.cc248qy3
89. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72**, 171–179 (2016).
90. Elguero, J. *et al.* Structure of NH-benzazoles (1H-benzimidazoles, 1H- and 2H-indazoles, 1H- and 2H-benzotriazoles). *Chem. Heterocycl. Compd.* **49**, 177–202 (2013).
91. Tomás, F. *et al.* Tautomerism and Aromaticity in 1,2,3-Triazoles: The Case of Benzotriazole. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7348–7353 (1989).
92. Tomás, F., Catalán, J., Pérez, P. & Elguero, J. Influence of Lone Pair Repulsion vs Resonance Energy on the Relative Stabilities of Molecular Structures: A Theoretical Approach to the Equilibrium between 1H- and 2H-Benzotriazole Tautomers. *J. Org. Chem.* **59**, 2799–2802 (1994).
93. Negri, F. & Caminati, W. The tautomeric equilibrium of benzotriazole: New evidence from the jet-cooled rotational spectrum and first principles calculations. *Chem. Phys. Lett.* **260**, 119–124 (1996).
94. Fischer, G., Cao, X. & Purchase, R. L. FT-IR spectrum of the 2H-tautomer of benzotriazole in a supersonic jet. *Chem. Phys. Lett.* **262**, 689–698 (1996).
95. Ueno, L. T. *et al.* About the benzotriazole tautomerism: An ab initio study. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **664–665**, 207–215 (2003).
96. Borin, A. C., Serrano-Andrés, L., Ludwig, V. & Canuto, S. Theoretical absorption and emission spectra of 1H- and 2H-benzotriazole. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5001–5009 (2003).
97. Alkorta, I., Sánchez-Sanz, G., Trujillo, C., Elguero, J. & Claramunt, R. M. A theoretical study of the parent NH-benzazoles (benzimidazoles, indazoles and benzotriazoles): Geometries, energies, acidity and basicity, NMR properties and molecular electrostatic potentials. *Arkivoc* **2012**, 85–106 (2012).
98. Cane, E., Trombetti, A. & Velino, B. Assignment of the S1-S0 Electronic Absorption Spectra of 1H-Benzotriazole and of 1,2,4-Triazolo[1,5-a]Pyrimidine as  $\pi^*$ - $\pi$  by Rotational Band Contour Analysis. *J. Mol. Spectrosc.* **158**, 399–408 (1993).
99. Catalan, J., Perez, P. & Elguero, J. Structure of benzotriazole in the gas phase: a UV experimental study. *J. Org. Chem.* **58**, 5276–5277 (1993).
100. Ludwig, V., Coutinho, K., Borin, A. C. & Canuto, S. Electronic Polarization of 1H-Benzotriazole in Water: Ground and First Excited-State Dipole Moments. *Int. J. Quantum Chem.* **95**, 572–579 (2003).
101. Catalán, J. & Pérez, P. Theoretical and experimental evidence on the structure of benzotriazole in its first triplet electronic state. *Chem. Phys. Lett.* **404**, 304–308 (2005).

102. Szabo, A. & Ostlund, N. L. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. (1996).
103. Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. (2007). doi:10.1039/PC9939000045
104. Dias, J. S. C. T. *Química Quântica Fundamentos e Métodos*. (1982).
105. Alcácer, L. *Introdução à Química Quântica Computacional*. (2007).
106. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models Second Edition*. John Wiley & Sons Ltd (2004).
107. González, L. & Lindh, R. *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States*. *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States* (Wiley, 2020). doi:10.1002/9781119417774
108. Crawford, T. D. Size-Extensivity and Size-Consistency. (1996). Available at: [https://web.archive.org/web/20170708044543/http://www.uam.es/docencia/quim cursos/Docs/Knowledge/Fundamental\\_Theory/cc/node7.html](https://web.archive.org/web/20170708044543/http://www.uam.es/docencia/quim cursos/Docs/Knowledge/Fundamental_Theory/cc/node7.html).
109. Siegbahn, P., Heiberg, A., Roos, B. & Levy, B. A comparison of the super-CI and the newton-raphson scheme in the complete active space SCF method. *Phys. Scr.* **21**, 323–327 (1980).
110. Roos, B. O., Taylor, P. R. & Sigbahn, P. E. M. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. *Chem. Phys.* **48**, 157–173 (1980).
111. Siegbahn, P. E. M., Almlöf, J., Heiberg, A. & Roos, B. O. The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton–Raphson formulation with application to the HNO molecule. *J. Chem. Phys.* **74**, 2384–2396 (1981).
112. Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P., Veryazov, V. & Widmark, P. O. *Multiconfigurational Quantum Chemistry*. (2016). doi:10.1002/9781119126171
113. H. Morgon, N. & Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. (2007).
114. Rintelman, J. M., Adamovic, I., Varganov, S. & Gordon, M. S. Multireference second-order perturbation theory: How size consistent is “almost size consistent”. *J. Chem. Phys.* **122**, 044105 (2005).
115. Andersson, K., Malmqvist, P. Å., Roos, B. O., Sadlej, A. J. & Wolinski, K. Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function. *J. Phys. Chem.* **94**, 5483–5488 (1990).
116. Andersson, K., Malmqvist, P. & Roos, B. O. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *J. Chem. Phys.* **96**, 1218–1226 (1992).
117. Finley, J., Malmqvist, P. Å., Roos, B. O. & Serrano-Andrés, L. The multi-state CASPT2 method. *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299–306 (1998).
118. Roos, B. O. & Andersson, K. Multiconfigurational perturbation theory with level shift - the Cr2 potential revisited. *Chem. Phys. Lett.* **245**, 215–223 (1995).
119. Forsberg, N. & Malmqvist, P.-Å. Multiconfiguration perturbation theory with imaginary level shift. *Chem. Phys. Lett.* **274**, 196–204 (1997).
120. Ghigo, G., Roos, B. O. & Malmqvist, P.-Å. A modified definition of the zeroth-

order Hamiltonian in multiconfigurational perturbation theory (CASPT2). *Chem. Phys. Lett.* **396**, 142–149 (2004).

## 8. Anexos

### 8.1 Revisão de teoria

A mecânica clássica descreve de forma inadequada a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e fenômenos associados, como absorção e emissão. Assim, a mecânica quântica torna-se imprescindível ao estudo de estrutura eletrônica e, portanto, para descrever adequadamente os elétrons, esforços devem se concentrar em resolver a Equação de Schrödinger independente do tempo.

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

A Equação de Schrödinger independente do tempo é uma equação de autovalores onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano representando a energia total do sistema sendo um conjunto de dois operadores, um operador de energia cinética ( $\hat{T}$ ) e um operador de energia potencial ( $\hat{V}$ ),  $\Psi(x)$  é a função de onda associada e  $E$  a energia total.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (A.2)$$

Infelizmente, para sistemas de muitos corpos, a Equação de Schrödinger se torna insolúvel, ou seja, não é possível encontrar  $\Psi(x)$  em termos de funções conhecidas que resolvam a Eq. A.1. Portanto, para o estudo de sistemas complexos, métodos aproximativos devem ser empregados para que se obtenha expressões que possam ser resolvidas.

#### 8.1.1 Aproximação Adiabática e de Born-Oppenheimer

Duas aproximações centrais para química teórica por serem capazes de simplificar a Eq. de Schrödinger e que são de suma importância para a implementação dos métodos utilizados nesse trabalho são as aproximações adiabática e de Born-Oppenheimer.<sup>102</sup> Para demonstrar o que são essas aproximações, sua validade e as consequências, primeiro define-se o operador Hamiltoniano em contribuições eletrônicas e nucleares,

$$\hat{H}(R, r) = \hat{T}_N(R) + \hat{H}_e(R, r) + \hat{H}_{pm} \quad (A.3)$$



Onde  $\hat{T}_N(R)$  o operador de energia cinética dos núcleos,  $\hat{H}_{pm}$  é o termo de polarização de massa e  $\hat{H}_e(R, r)$  o conjunto de operadores,

$$\hat{H}_e(R, r) = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{Ne}(R, r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (A.4)$$

Com  $\hat{T}_e(r)$  o operador de energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{Ne}(R, r)$  o operador da energia potencial entre núcleos e elétrons,  $\hat{V}_{NN}(R)$  o operador de energia potencial entre os núcleos e  $\hat{V}_{ee}(r)$  o operador de energia potencial entre elétrons. Para simplificar a função de onda molecular total é desejável, expressá-la como um produto entre funções nucleares  $\Psi_{Ni}(R)$ , e funções eletrônicas  $\Psi_i(R, r)$ ,

$$\Psi(R, r) = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{Ni}(R) \Psi_i(R, r) \quad (A.5)$$

Entretanto, essa expressão só se torna válida se for possível separar os movimentos nucleares e eletrônicos. Para isso, como aproximação, é considerado que os elétrons se movimentam em um campo de núcleos fixos, já que a massa nuclear é muito superior a massa eletrônica ( $m_N \gg m_e$ ), e assim os elétrons se ajustam instantaneamente a qualquer alteração da posição dos núcleos.<sup>102</sup>

Com o operador Hamiltoniano Eq. A.4 operando sobre a Eq. A.5,

$$\sum_{i=1}^{\infty} (\hat{T}_N + \hat{H}_e + \hat{H}_{pm}) \Psi_{Ni}(R) \Psi_i(R, r) = E_{total} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{Ni}(R) \Psi_i(R, r) \quad (A.6)$$

Já que  $\Psi_i(R, r)$  é ortonormal,

$$\langle \Psi_j | \Psi_i \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (A.7)$$

Desenvolvendo a Eq. A.6, são obtidos dois termos envolvendo estados eletrônicos distintos  $2\langle \Psi_j | T_N | \Psi_i \rangle (T_N \Psi_{Ni})$  e  $\langle \Psi_j | T_N^2 | \Psi_i \rangle \Psi_{Ni}$  chamados de termos acoplamento não-adiabático de primeira e segunda ordem, respectivamente. Na aproximação adiabática se negligencia o termo não-adiabático de primeira ordem. Assim é obtida a expressão

$$(\hat{T}_N + E_j + \langle \Psi_j | \nabla_N^2 | \Psi_j \rangle) \Psi_{Nj} = E_{total} \Psi_{Nj} \quad (A.8)$$

Já o termo  $\langle \Psi_j | \nabla_N^2 | \Psi_j \rangle$  na aproximação Born-Oppenheimer é negligenciado. Com essas aproximações é obtida a equação que descreve apenas os núcleos, em outras palavras, encontra-se uma equação na qual a solução  $\Psi_{Nj}$  depende apenas das coordenadas dos núcleos,

$$\left( \hat{T}_N + E_j(R) \right) \Psi_{Nj}(R) = E_{total} \Psi_{Nj}(R) \quad (A.9)$$

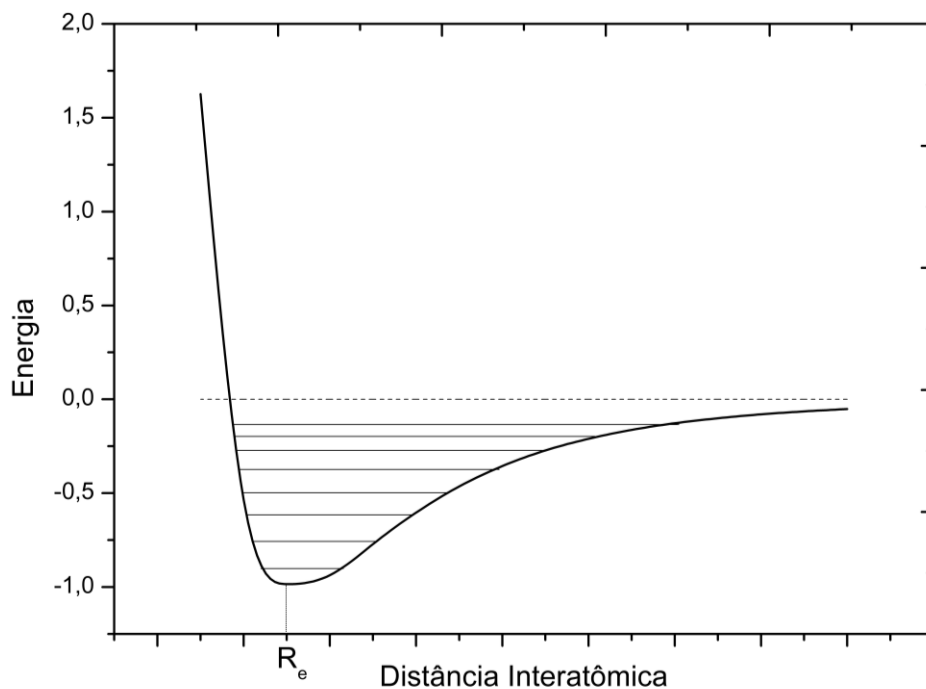
E, assim, a equação eletrônica toma a forma

$$\hat{H}_e \Psi_e(r; R) = E_e \Psi_e(r; R) \quad (A.10)$$

Nota-se que função de onda  $\Psi_e(r; R)$  depende parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja, a energia eletrônica é obtida para um conjunto de coordenadas nucleares fixo. Como consequência das aproximações adiabática e de Born-Oppenheimer, atinge-se, efetivamente, a separação de movimentos dos núcleos e de elétrons. Assim, soluções da Eq. A.10 leva a superfícies adiabáticas as quais os núcleos estão confinados.<sup>103</sup> Já as soluções da Eq. A.9 leva aos níveis de energia vibracionais e rotacionais sendo de grande importância para espectroscopias de infravermelho, micro-ondas e Raman.<sup>103</sup>

Por mais que essas aproximações sejam válidas na grande maioria dos casos, em algumas situações elas se tornam insuficientes.<sup>103</sup> Com o descarte dos termos de acoplamento não-adiabáticos não é possível descrever corretamente o cruzamento entre dois estados eletrônicos distintos. Portanto, pontos de InCo, que por definição envolvem mais de uma superfície eletrônica, não são descritos apropriadamente, logo para descrever adequadamente reações fotoquímicas é necessário empregar metodologias de estrutura eletrônica capazes de calcular explicitamente os termos de acoplamento não-adiabático.

As PES são obtidas a partir da Eq. A.10 apresentam especial importância para química por sua facilidade de interpretação e grande quantidade de informação contida nela, como localização de mínimos de energia locais e globais, energias de dissociação, energias de absorção e emissão e entre outras.



**Figura Anexo 1.** PES de um diatômico arbitrário.

O Figura Anexo 1, por exemplo, apresenta uma superfície de potencial para um diatômico arbitrário com o mínimo de energia global representando a geometria de equilíbrio. As retas no interior da curva de potencial representam os níveis energéticos vibracionais e rotacionais.

### 8.1.2 Princípio e Método Variacional

Mesmo com as aproximações adiabática e de Born-Oppenheimer, ainda não é possível solucionar a Eq. de Schrödinger para moléculas com mais de um elétron. Assim, para resolver a Eq. A.10 para átomos e moléculas com mais de um elétron é possível supor funções aproximadas e utilizar o princípio variacional. Portanto, para qualquer sistema com Hamiltoniano conhecido, qualquer função de onda teste  $\psi_{teste}$  que satisfaça as condições de contorno do sistema em questão, terá a energia<sup>104</sup>

$$E(\psi_{teste}) \geq E_0 \quad (A.11)$$

Isto é, para qualquer função de teste aceitável, a energia calculada para o sistema sempre será maior que a energia obtida pela solução exata para a equação Eq. A.10, sendo a igualdade verificada se, e somente se,  $\psi_{teste} = \Psi_{exata}$ . O princípio variacional não apenas permite encontrar soluções

aproximadas, como também possibilita definir um critério para a qualidade da função de onda teste utilizada. Quanto menor a energia calculada, melhor será a função de onda aproximada.

Desse modo, o método variacional consiste na escolha de uma função de onda aceitável composta de parâmetros ajustáveis que devem ser otimizados no intuito de minimizar a energia calculada. Com o aumento do número de parâmetros variacionais, verifica-se a melhora da qualidade da função de onda teste resultando em energias mais próximas da energia exata. Entretanto, o aumento de parâmetros também eleva a complexidade da função de onda, aumentando o custo computacional.

O método variacional pode ser implementado do fundamental até a estados excitados, sendo essencial para o estudo de reações fotoquímicas. Para ser aplicado à estados excitados o teorema variacional deve ser generalizado: energia associada a *k*-ésima função de teste, ortogonal a todas as outras *k*-1 funções de onda, é maior ou igual a energia exata do estado *k*.<sup>104</sup> Ou seja, considerando um estado arbitrário *k*, pela ortogonalidade dos estados, temos que

$$E(\psi_{k, teste}) \geq E_{k, exata} \quad (A.12)$$

Com as aproximações adiabática, de Born-Oppenheimer e o método variacional falta uma metodologia capaz de resolver a eq. eletrônica de Schrödinger. Apresenta-se então umas das primeiras metodologias capaz de resolver a Eq. eletrônica de Schrödinger o método HF.

### 8.1.3 Método Hartree-Fock

O método HF é um método variacional que considera os elétrons como partículas independentes no qual a função de onda polieletrônica do estado fundamental é representada como um Determinante de Slater. As colunas desse determinante representam os elétrons e as linhas as funções monoelétrônicas, chamados de spin-orbitais.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_1(x_2) & \dots & \chi_1(x_N) \\ \chi_2(x_1) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \chi_N(x_1) & \chi_N(x_2) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A. 13})$$

Onde

$$\begin{aligned} \chi_1(x_1) &= \alpha(\omega)\psi_i(r) \\ \chi_2(x_1) &= \beta(\omega)\psi_i(r) \end{aligned} \quad (\text{A. 14})$$

Sendo  $\alpha$  e  $\beta$  funções de spin, representando o spin *up* e *down*, respectivamente, e  $\psi_i(r)$  representa um orbital espacial (chamado, no caso de moléculas, de orbital molecular) sendo que cada orbital espacial gera dois spin-orbitais. Os spin-orbitais, orbitais moleculares, funções de spin e a função de onda polieletrônica, são ortonormais.

É conveniente representar  $\Psi$  como um determinante, pois conforme o princípio de exclusão de Pauli somente funções antissimétricas em relação a troca de coordenadas são capazes de descrever corretamente férmions (como os elétrons), ou seja,  $\Psi$  deve ter a propriedade

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = -\Psi(x_2, x_1, \dots, x_N) \quad (\text{A. 15})$$

e, já que, determinantes apresentam propriedades antissimétricas em relação a troca de duas linhas (ou colunas), o determinante de Slater é uma das formas corretas de representar funções polieletrônicas como uma combinação de funções monoelétrônicas.

Em sistemas de muitos corpos não é possível resolver a Eq. de Schrödinger devido ao termo  $\hat{V}_{ee}(r)$  no Hamiltoniano. Para superar esse obstáculo, elétrons são considerados como partículas independentes se movimentando sob a influência de um campo eletrônico médio. Ou seja, um elétron  $N$  é considerado interagindo com o potencial repulsivo médio criado pelos  $N-1$  elétrons restantes. Assim são definidos operadores de um elétron chamados de operador de Fock

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \hat{v}^{HF}(i) \quad (\text{A. 16})$$

Onde  $\hat{h}(i)$  representa os operadores de energia cinética e atração elétron-núcleo e  $\hat{v}^{HF}(i)$  representa o campo efetivo médio

$$v^{HF}(i) = \sum_{b=1} \hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i) \quad (A.17)$$

Onde  $\hat{J}_b$  o operador de Coulomb representa a repulsão elétron-elétron e  $\hat{K}_b$  o operador de troca. Sem analogia clássica, o operador de troca surge naturalmente na teoria de HF quando são levadas em consideração as propriedades antissimétricas da função de onda eletrônica.<sup>102</sup> Apresentando sinal negativo, pode-se interpretá-lo como uma correção da repulsão eletrônica ao considerar correlacionado o movimento de elétrons de mesmo spin.<sup>105</sup>

Com os spin-orbitais e o operador de Fock é possível definir a equação de Hartree-Fock

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (A.18)$$

Uma equação semelhante a equação de Schrödinger eletrônica, as autofunções  $|\chi_a\rangle$  do operador de Fock são os spin-orbitais e os autovalores  $\varepsilon_a$  as energias dos spin-orbitais.

Como não são conhecidas expressões analíticas para os orbitais moleculares é preciso expressá-los como uma combinação linear de orbitais atômicos

$$\psi_i(r) = \sum_j^K c_{ij}\phi_j(r) \quad (A.18)$$

Sendo  $\phi_j$  os orbitais atômicos,  $c_{ij}$  os coeficientes da expansão e  $K$  o tamanho do conjunto de base. Caso o conjunto de base fosse completo (conjunto infinito de orbitais atômicos), os orbitais moleculares seriam exatos, mas, por razões práticas, é sempre utilizado um conjunto de base finito.

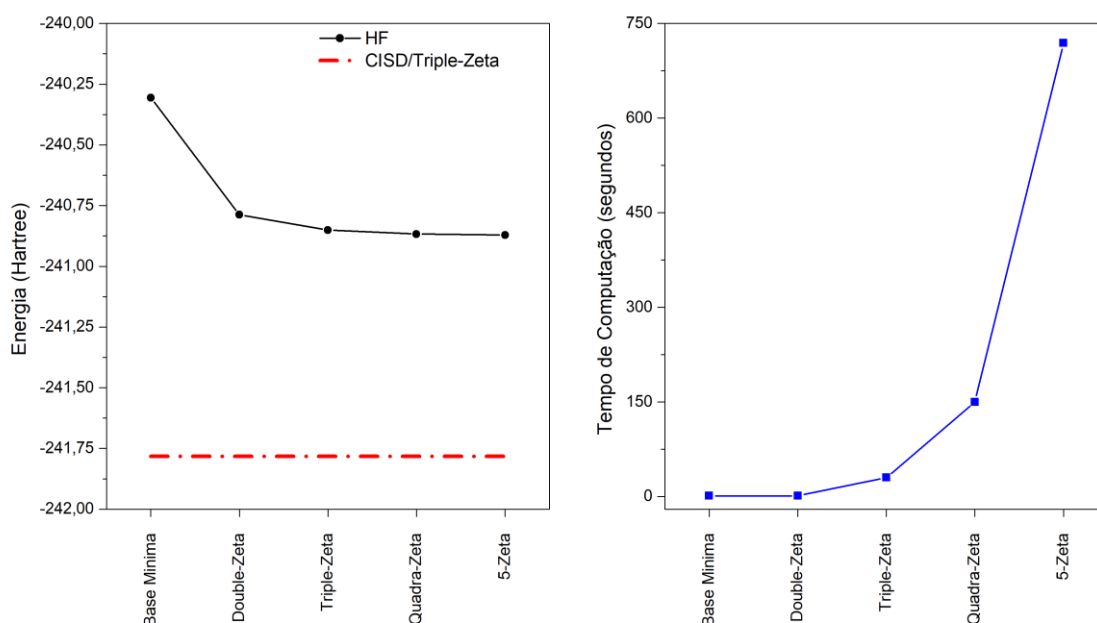
Da expansão (Eq. A.18), para um sistema de  $N$  elétrons, é formado um conjunto de  $N$  spin-orbitais ocupados, chamados de orbitais ligantes, e um conjunto de  $2K-N$  spin-orbitais não ocupados chamados de orbitais virtuais. A princípio os orbitais atômicos podem ser qualquer tipo de função desde que descrevam adequadamente o sistema proposto. No caso de moléculas, devem apresentar um valor máximo perto do núcleo e decair exponencialmente a zero com o aumento da distância entre o elétron e o núcleo. Também é desejável que

essas funções sejam facilmente integráveis para diminuir os esforços computacionais necessários.

A partir da combinação linear de orbitais atômicos é possível definir a equação de Roothaan sendo ela equivalente a equação de Hartree-Fock

$$FC = SC\varepsilon \quad (A.19)$$

Onde  $F$  representa a matriz de Fock,  $S$  a matriz de *overlap*,  $\varepsilon$  as energias dos orbitais e  $C$  a matriz de coeficientes da expansão em termos de orbitais atômicos. Paralelamente ao operador de Fock, a matriz de Fock apresenta dependência funcional dos conjuntos de coeficientes. Devido a essa dependência, a equação de Roothaan deve ser resolvida de forma iterativa pelo o procedimento chamado de *Self-Consistent Field* (SCF). De forma resumida, o SCF consiste em supor um conjunto inicial de coeficientes e de forma iterativa resolver a equação de Roothaan até o a matriz de Fock e de coeficientes atingir auto consistência. Com a matriz de coeficientes final é obtido um conjunto de orbitais moleculares ótimos e assim é possível calcular a energia eletrônica do estado fundamental.



**Figura Anexo 2.** Gráficos relacionando o tamanho da base com a energia obtida pelo método HF para a molécula de TRZ (a esquerda) e o custo computacional (a direita). Para fins de comparação foi calculada a energia do TRZ pelo método CISD.

Para ilustrar os resultados obtidos pelo método HF, a Figura Anexo 2 apresenta um gráfico relacionando a energia do estado fundamental ao tempo de computação com o aumento do conjunto de base. A análise do Figura Anexo 2 leva a três conclusões importantes: primeiro, com o aumento do conjunto de base, melhor é a energia do estado fundamental, mas, por consequência, há o aumento do custo computacional envolvido. Segundo, a partir de um certo tamanho do conjunto de base a energia calculada pelo método HF não varia significativamente. É dito, então, que a energia calculada se aproxima do limite de Hartree-Fock, ou a melhor energia possível obtida através da metodologia HF. Terceiro, é notável a discrepância entre a energia obtida através do método HF e a energia obtida pelo método *Configuration Interaction Singles and Doubles* (CISD). Essa diferença demonstra as limitações da metodologia HF. De fato, o método HF é capaz de obter 99,5% da energia absoluta para moléculas relativamente pequenas.<sup>103,105</sup> O erro de 0,5% observado, em termos absolutos, está na ordem de grandeza de energia de ligações químicas e fenômenos de interesse químico o que limita consideravelmente o escopo de aplicação dessa metodologia. Esse erro observado recebe o nome de energia de correlação e está associado a capacidade do método de correlacionar o movimento dos elétrons.

$$E_{corr} = E_{Exata} - E_{HF} \quad (A.20)$$

No caso do HF há a falta de correlação, que por mais que parte dela seja recuperada através do termo de troca, não é recuperada para elétrons de mesmo spin devido a aproximação de campo médio. Na realidade, elétrons não sentem o campo médio criado pelos outros elétrons, mas sim, o campo instantâneo ajustando sua trajetória instantaneamente a presença de outro elétron. A falta de correlação eletrônica é apontada como a principal fonte de erro na metodologia HF.

É conveniente distinguir correlação eletrônica em dois tipos: correlação estática e dinâmica. A correlação estática está relacionada a flexibilidade da função de onda em descrever o sistema.<sup>103</sup> Ela se torna especialmente importante em situações em que orbitais moleculares se tornam degenerados (ou quase degenerados), como por exemplo um par de orbitais ligante/antiligante



em quebra de ligações, fazendo que o HF não seja adequado nessas ocasiões, ou quando a função de onda não é descrita adequadamente por apenas um determinante.<sup>106</sup> A correlação dinâmica está relacionada ao movimento correlacionado entre os elétrons se referindo à natureza dinâmica das interações elétron-elétron.<sup>106</sup> O método HF falha em recuperar esse tipo de correlação, pois considera apenas as interações médias entre os elétrons.

Mesmo com suas deficiências, o método HF é utilizado como ponto de partida de diversos métodos mais avançados conhecidos como métodos pós-Hartree-Fock. Essas metodologias serão descritas nas próximas seções.

#### 8.1.4 Interação de Configuração

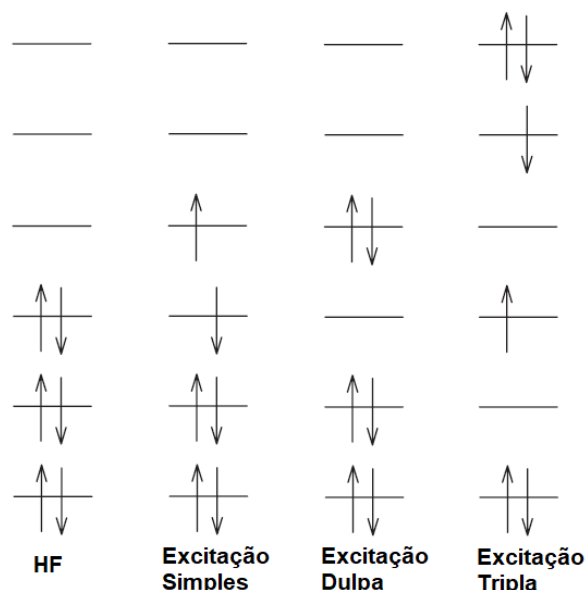
A primeira metodologia pós-Hartree-Fock apresentado é a metodologia variacional Interação de Configuração (CI, do inglês *Configuration Interaction*). Metodologia conceitualmente simples, expressa a função de onda total como uma combinação linear de todos os possíveis determinantes de Slater construídos a partir de um conjunto de orbitais moleculares obtidos no HF.<sup>105</sup>

$$\Psi = a_0\Psi_0 + \sum_S a_S\Psi_S + \sum_D a_D\Psi_D + \sum_T a_T\Psi_T + \dots = \sum_{i=0} a_i\Psi_i \quad (A.21)$$

Na Eq. A.21,  $\Psi_0$  representa o determinante de referência formado pelo conjunto de orbitais moleculares de menor energia. Os demais determinantes são obtidos promovendo um elétron de orbital molecular ocupado em  $\Psi_0$  a um orbital molecular virtual sendo classificados por quantos orbitais moleculares diferem de  $\Psi_0$ . O  $\Psi_S$  representa determinantes de excitação simples, ou seja, diferem por apenas um orbital molecular,  $\Psi_D$  determinantes de excitação dupla diferindo em dois orbitais moleculares,  $\Psi_T$  determinantes de excitação tripla diferindo em três orbitais moleculares e assim por diante como demonstrado no Figura Anexo 3.

O número de determinantes gerados depende de dois fatores, o tamanho do conjunto de base e o número de elétrons do sistema. Assim, dado  $2K$  orbitais moleculares é possível gerar  $\binom{2K}{N}$  determinantes excitados de  $N$  elétrons. Caso todos os determinantes excitados fossem incluídos na expansão é dito que está sendo realizado o *full* CI (FCI). A função de onda FCI é a melhor função de onda

obtida para um determinado conjunto de base.<sup>103</sup> Assim, se realizado o FCI, é possível recuperar toda a energia de correlação para tal conjunto de base.

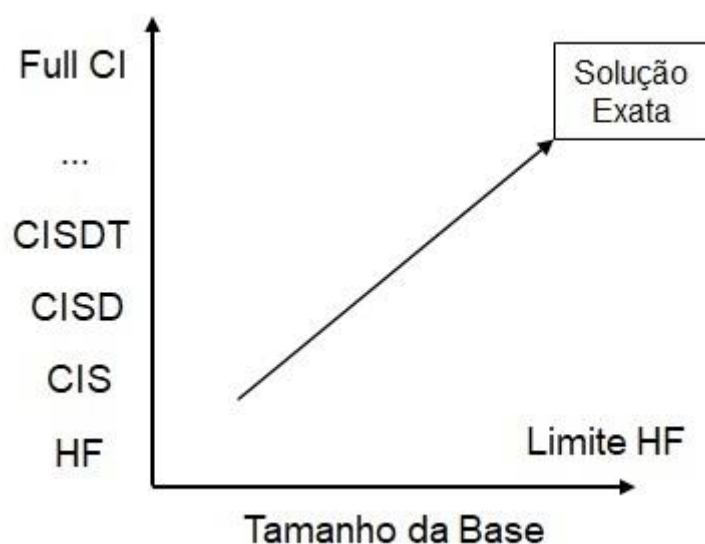


**Figura Anexo 3.** Representação das configurações eletrônicas de cada determinante excitado obtidas como configuração de HF como referência.

Devido ao grande número de determinantes excitados, a implementação dessa metodologia envolve um alto custo computacional, assim é realizado o truncamento da série CI, ou seja, ao invés da utilização de todas as excitações possível, somente parte delas é utilizada. O nível de teoria do truncamento é classificado por quais excitações são permitidas, por exemplo CI com excitações simples (CIS), CI com excitações simples e duplas, o CISD, CI com excitações simples, duplas e triplas (CISDT) e assim por diante. Quanto maior o número de excitações permitidas, melhor os resultados obtidos, pois maior a parcela de energia de correlação recuperada, entretanto, maior o custo computacional, sendo que a partir do CISD o custo se torna proibitivo para moléculas médias a grandes. No nível de teoria CISD, por exemplo, já é possível obter de 80% a 90% da energia de correlação para moléculas pequenas e médias.<sup>103</sup> O Figura Anexo 4 apresenta a relação entre o número de excitações, conjunto de base e a qualidade da função de onda.

Apesar dos métodos truncados CI diminuírem consideravelmente o custo computacional, eles ocasionam problemas sérios para a metodologia que limitam seu escopo de aplicação. Primeiro, os métodos truncados CI não são *size-consistent*. Essa propriedade está relacionada com a habilidade de método

de estrutura eletrônica descreverem corretamente, mesmo que de forma qualitativa, toda a PES do sistema de interesse, tanto próxima da geometria de equilíbrio quanto no distanciamento dos fragmentos do sistema. E segundo, esses métodos não são *size-extensive*. Essa propriedade se refere a capacidade do método obter energias eletrônicas que escalem corretamente com o aumento de elétrons do sistema. A falta de *size-extensivity* faz com que se recupere frações menores da energia exata com o aumento no número de elétrons.<sup>103,107</sup> Essas duas características estão intimamente relacionadas com a separabilidade aditiva do Hamiltoniano do método, portanto se o Hamiltoniano não é separável aditivamente o método não apresentará *size-consistency* nem *size-extensivity*.<sup>65,108</sup>



**Figura Anexo 4.** Relação entre o número de excitações e tamanho de base para a qualidade da função de onda. Quanto maior o número de excitações e maior o conjunto de base melhor a qualidade da função de onda.

Outro problema dos métodos truncados CI é a baixa qualidade da descrição dos estados excitados fazendo que esses métodos não sejam usualmente utilizados para tal fim. Por exemplo, o CIS aplicado a estados excitados apresenta no seu formalismo os determinantes necessários para a descrição de estados de camada aberta. Entretanto, de acordo do teorema de Brillouin,<sup>102</sup> determinantes mono excitados não interagem com o determinante de referência, assim, as energias de excitação obtidas são de baixa qualidade devido à falta de correlação dinâmica. Os erros estimados, portanto, são bem elevados em torno de 0,70 a 1,00 eV.<sup>29,106</sup> Uma alternativa natural a esse método

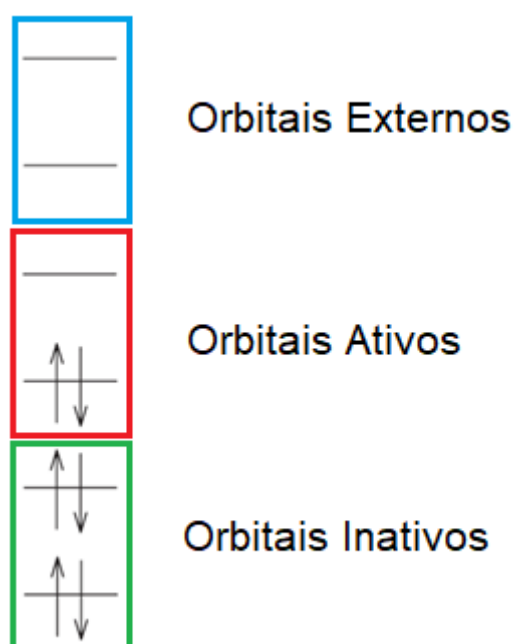
é utilizar o CISD para computar as energias de excitação eletrônica, porém esse método apresenta problemas maiores na descrição de estado excitados, pois a maior parcela de energia de correlação recuperada é do estado fundamental levando à energias de excitação superestimadas. Aumentar o nível de excitações permitidas levam à melhora da descrição dos estados excitados, mas acarreta em um custo computacional elevado. Em suma, devido a descrição inadequada de estados excitados, falta de *size-consistency* e *size-extensivity* e custo computacional elevado dos métodos truncados CI é necessário utilizar outros métodos que superem, pelo menos em parte, esses problemas para realizar o estudo que essa dissertação se propõe.

#### 8.1.4 CASSCF - *Complete Active Space Self-Consistent Field*

Como dito anteriormente, os orbitais utilizados no CI são derivados diretamente do HF. Como os orbitais HF são otimizados para uma função de onda de apenas um determinante é de se esperar que eles não sejam os orbitais ótimos (que levem a obtenção da menor energia possível) para uma função de onda composta de vários determinantes. Seguindo essa filosofia, a maior característica das metodologias SCF Multiconfiguracional (MCSCF, do inglês) é apresentada. Além dos coeficientes dos determinantes serem otimizados (como no CI), os orbitais moleculares também são otimizados.<sup>102</sup> Infelizmente, o custo computacional proibitivo também é um grande problema para esse tipo de metodologia.

Uma maneira encontrada para diminuir o custo computacional desses cálculos seria truncar a expansão CI e MCSCF, porém, como apontado na seção anterior, o truncamento leva a diversos problemas indesejáveis. Assim, outra forma de diminuir o custo computacional, seria, então, ao invés de limitar o número de determinantes excitados, limita o número de orbitais moleculares participantes dos determinantes, tanto de referência, quanto excitados, que participam do processo de interação de configuração. Essa é a ideia central por trás do método multiconfiguracional variacional CASSCF.<sup>109–111</sup>

Para limitar o número de orbitais moleculares participantes do CI, divide-se os orbitais moleculares em três grupos: orbitais ativos, inativos e externos. Os orbitais ativos são os orbitais que participam do CI. Eles estão dispostos no chamado EA e suas ocupações variam de 0 a 2. Os orbitais participantes do EA devem ser escolhidos com cuidado e de acordo com o fenômeno a ser descrito, por exemplo para descrever estados excitados é necessário incluir no EA orbitais  $\pi$ ,  $\pi^*$  e  $n$  envolvidos nas transições eletrônicas ou para descrever quebra de ligações sendo necessário incluir orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  da ligação de interesse. Idealmente todos os orbitais de valência deveriam ser incluídos no EA, mas devido ao aumento do custo computacional com o aumento do tamanho do EA são incluídos apenas orbitais de maior importância, ou seja, os orbitais necessários para descrever o fenômeno de interesse.<sup>112</sup> Os EA são classificados de acordo com o número de elétrons ativos ( $n$ ) e o número de orbitais ativos ( $m$ ), sendo usualmente representados como CASSCF( $n,m$ ). Os orbitais inativos são todos aqueles orbitais ocupados que não participam do EA. Eles apresentam ocupação de 2 e são tratados por HF. Já os orbitais externos são todos os orbitais não ocupados (virtuais) que não participam do EA apresentando ocupação de 0, também tratados por HF. A Figura Anexo 5 explicita a separação dos orbitais realizada no método CASSCF.

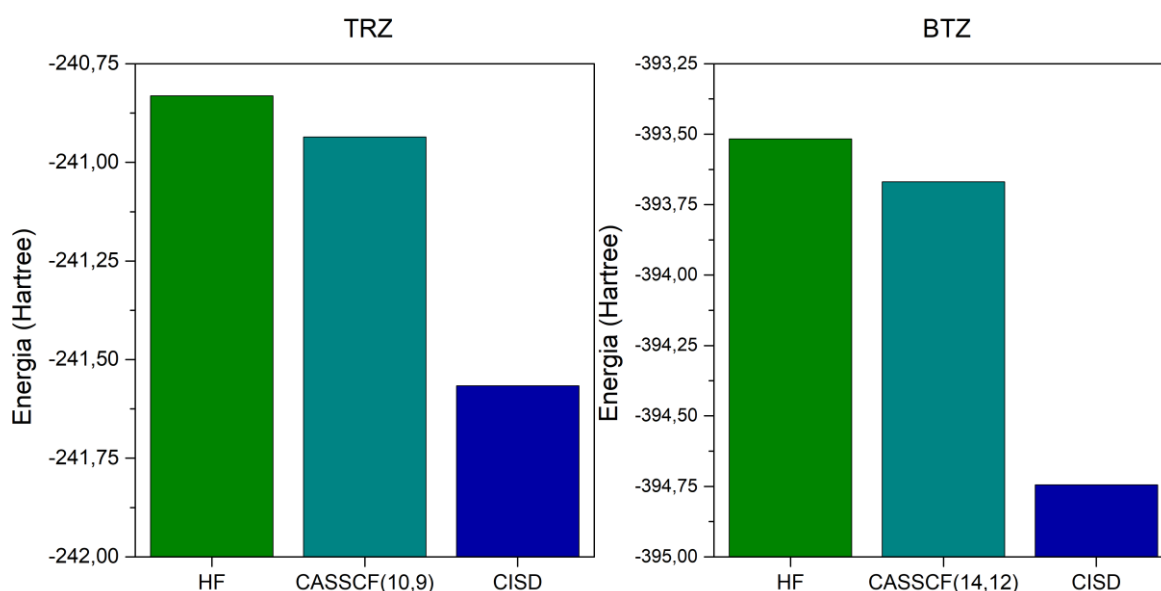


**Figura Anexo 5.** Representação da separação dos orbitais moleculares em orbitais inativos, ativos e externos realizada no método CASSCF.

No estudo de estados excitados, surge problemas em relação a convergência da função de onda e inversão de estados. Para evitar esse problema é realizada a otimização dos orbitais moleculares para mais de um estado. Se esse procedimento é realizado, o método CASSCF recebe o nome de SA-CASSCF. Essa metodologia é essencial no estudo de reações fotoquímicas, pois ela é capaz de descrever vários estados excitados de interesse de uma vez e monitorar seus comportamentos ao longo da coordenada de reação fotoquímica. Além do mais, esse método é capaz de descrever corretamente pontos de InCo, que são imprescindíveis para processos tanto fotofísicos quanto fotoquímicos.<sup>112,113</sup>

Uma outra característica dos métodos (SA-)CASSCF é que, ao contrário das formas truncadas CI, seu Hamiltoniano apresenta separabilidade aditiva, portanto ele é *size-extensive*.<sup>65,107</sup> Esses métodos podem, também, ser *size-consistent*, mas isso se deve a uma escolha consciente e correta do EA para o fenômeno de interesse que se procura estudar.<sup>114</sup>

A Figura Anexo 6 compara a energia obtida pelo método HF, CASSCF utilizando EA completos e CISD. Foram comparadas as energias absolutas obtidas por esses três métodos utilizando uma base Double- $\zeta$ .



**Figura Anexo 6.** Comparação entre as energias para TRZ e BTZ obtidas por HF (verde), CASSCF (azul anil), EA (12,9) para o TRZ e EA (14,12) para o BTZ e CISD (azul escuro). As energias foram obtidas utilizando uma base Double- $\zeta$ .

Na Figura Anexo 6 é observado que o CASSCF apresenta resultados comparáveis ao HF e muito distintos do CISD. Isso ocorre, pois o CASSCF falha em correlacionar os elétrons fora do EA fazendo com que não seja recuperada grande parte da correlação dinâmica. Entretanto, as funções de onda geradas através do CASSCF são qualitativamente corretas e suficientemente flexíveis para recuperar a correlação estática. Esse fato é o que torna essa metodologia extremamente atrativa para aplicação para situações nas quais recuperar a correlação estática é necessária. Por exemplo, em um estudo sobre a quebra ligações químicas, a inclusão dos pares dos orbitais  $\sigma/\sigma^*$  faz com que o método (SA-)CASSCF descreva corretamente, mesmo que de forma qualitativa, a dissociação dessa ligação. Assim, devido à alta qualidade da função de onda (SA-)CASSCF e suas outras vantagens, essa metodologia é utilizada como ponto de partida para métodos mais avançados capazes de recuperar grandes parcelas da energia de correlação dinâmica.<sup>103,113</sup>

#### 8.1.5 Teoria de Perturbação e CASPT2 – Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory

Uma forma de recuperar efeitos de correlação dinâmica é utilizar a Teoria da Perturbação. A ideia central da teoria da perturbação é que o Hamiltoniano  $\hat{H}$  de um sistema no qual não são conhecidas soluções exatas ou aproximadas pode ser separado em duas partes

$$H = H^{(0)} + \lambda V \quad (A. 22)$$

Onde Hamiltoniano  $\hat{H}^{(0)}$  é chamado de Hamiltoniano não perturbado ou de referência e é similar a  $\hat{H}$ , mas apresenta soluções conhecidas exatas ou aproximadas. O termo  $\lambda V$  é chamado de termo de perturbação.

Para perturbações pequenas é aceitável assumir que as energias e função de onda do sistema perturbado são similares ao sistema de referência. Com essa aproximação é possível expressar tanto a energia e função de onda do sistema como

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (A. 23)$$

$$\psi(\lambda) = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots \quad (A. 24)$$

Onde  $E^{(0)}$  e  $\psi^{(0)}$  são a energia e função de onda do sistema de referência,  $E^{(1)}$  e  $\psi^{(1)}$  é a correção primeira ordem,  $E^{(2)}$  e  $\psi^{(2)}$  correção de segunda ordem e assim por diante. Para obter os efeitos da correlação na energia é desejável obter expressões para as correções. Para isso, faz-se  $\lambda = 1$  e impõem-se a normalização intermediária entre a função de onda do sistema  $\psi$  e  $\psi^{(0)}$

$$\langle \psi | \psi^{(0)} \rangle = 1 \quad (\text{A. 25})$$

Assim é possível chegar em uma expressão para as correções da energia

$$E^{(n)} = \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(n-1)} \rangle \quad (\text{A. 26})$$

Onde  $E^{(n)}$  é a correção de energia de ordem  $n$  e  $\psi^{(n-1)}$  a correção da função de onda de ordem  $n-1$ . Desse modo, o tratamento perturbativo baseado em uma função de onda conhecida é capaz de obter correções para a energia recuperando efeitos de correlação dinâmica.

Como apontado anteriormente, o CASSCF gera funções de onda de alta qualidade, mas que não recuperam grandes parcelas da correlação dinâmica. Para solucionar esse problema é utilizado o tratamento perturbativo a função de onda CASSCF. Essa abordagem é conhecida como de método CASPT2.<sup>115,116</sup> O método CASPT2 é, portanto, um método perturbativo capaz de recuperar grandes parcelas da energia de correlação dinâmica.

No estudo de estados excitados geralmente é encontrado situações nas quais dois estados estão degenerados. Nesses casos, a função de onda de referência CASSCF pode se tornar inadequada para descrever o sistema tornando o tratamento perturbativo também inadequado. Para isso, como dito anteriormente, é utilizado o método SA-CASSCF. Caso for utilizado a função de onda SA-CASSCF como referência é dito que se está sendo empregado o método MS-CASPT2.<sup>117</sup>

Um problema que pode surgir em cálculos perturbativos é o problema de estados intrusos. Para visualiza melhor da onde surge esse problema, se expande  $\psi^{(n-1)}$  em autofunções de  $H^{(0)}$  para chegar em uma expressão para as correções da energia de segunda ordem



$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi^n | V | \psi^0 \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (\text{A. 27})$$

Assim, esse problema ocorre devido a estados de energia similar ao estado de referência que torna o denominador da Eq. A.27 pequeno o que inviabiliza o tratamento perturbativo. Há duas maneiras de se lidar com estados intrusos. A primeira é aumentar o tamanho do EA, o que não é sempre factível devido ao custo computacional. A segunda seria utilizar a técnica de *Level Shift*.<sup>118</sup> Essa técnica consiste em reescrever o Hamiltoniano de referência  $H^{(0)}$  como  $H^{(0)} + \epsilon P$ , onde o parâmetro  $\epsilon$  é positivo e, geralmente, menor do que um. Assim é possível eliminar estados intrusos, entretanto, em contrapartida, a energia apresentará uma dependência do parâmetro  $\epsilon$  afetando a quantidade de energia de correlação recuperada. Em geral, é tido que quanto maior o valor do parâmetro, menor parcela da energia de correlação recuperada.<sup>113</sup> Uma forma de contornar esse problema seria utilizar ao invés de um *Level Shift* real é utilizado um *Shift* imaginário. Essa técnica é capaz de eliminar estados intrusos sem afetar significativamente a energia.<sup>119</sup>

Além do problema de estados intrusos, os cálculos de CASPT2 e MS-CASPT2 apresentam um erro sistemático na obtenção de energias para processos nos quais há mudança no número de elétrons pareados, por exemplo em processos de quebras de ligações que forme fragmentos de camada aberta. Isso ocorre devido à descrição desbalanceada entre o Hamiltoniano de referência, baseado em uma configuração onde todos os elétrons estão pareados (Hamiltoniano de um elétron *Fock-type*), em comparação à configurações nas quais existam elétrons desemparelhados, como por exemplo estados excitados. Para resolver esse problema é introduzido o IPEA *shift* que, como o nome diz, é um *shift* realizado nos elementos diagonais da matriz de Fock que são utilizadas para construir o Hamiltoniano de referência.<sup>120</sup> O valor de referência do IPEA *shift* foi definido no mesmo artigo que o define, onde foi observado que 0,25 u.a. é o valor ótimo para reduzir esse tipo de erro nas metodologias (MS-)CASPT2.

Como citado anteriormente, (SA-)CASSCF são métodos *size-consistent* e *size-extensive*. Seria interessante, então, saber se ao ser aplicada a teoria da

perturbação sobre a função de onda desses métodos se essas características seriam mantidas. Infelizmente, (MS-)CASPT2 não é *size-consistent* nem *size-extensive*, pois o Hamiltoniano utilizado no método (MS-)CASPT2 não é separável aditivamente.<sup>65,114</sup> Inclusive, é esperado que o erro pela falta de *size-extensivity* aumente à medida que o caráter multiconfiguracional da função de onda de referência aumenta.<sup>65,107</sup>

## 8.2 Coordenadas PES

### 8.2.1 Reação de abertura do anel triazol para o TRZ e BTZ

Estrutura de equilíbrio do  $S_0$  otimizada no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP.

P1

C	0.000026	-0.002187	0.000000
C	0.517679	1.279651	0.000000
N	-0.587085	2.058046	0.000000
N	-1.719730	1.336751	0.000000
N	-1.355219	0.064092	0.000000
H	-0.655079	3.063334	0.000000
H	1.516291	1.675815	0.000000
H	0.519353	-0.943835	0.000000

Pontos da PES otimizados utilizando MEP no  $S_2$  no nível de teoria MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados.

P2

C	0.005136	-0.029106	-0.000066
C	0.553788	1.311650	0.000087
N	-0.545749	2.102855	-0.000239
N	-1.776000	1.318416	0.000161
N	-1.384494	0.031228	-0.000038
H	-0.616457	3.116986	0.000546
H	1.573885	1.680439	0.000636
H	0.546608	-0.973816	0.000189

P3

C	-0.002786	-0.040197	0.012864
C	0.573157	1.329808	-0.013586
N	-0.516422	2.134414	0.032257
N	-1.809062	1.290462	-0.011606
N	-1.394820	0.021485	-0.004602
H	-0.579386	3.138609	-0.128022
H	1.602993	1.669856	-0.078376
H	0.539515	-0.983705	-0.008005

P4

C	-0.001871	-0.036997	0.038867
C	0.571743	1.327041	-0.038932
N	-0.498316	2.154717	0.090694
N	-1.830222	1.262137	-0.034505
N	-1.392791	0.033945	-0.015007
H	-0.531252	3.102574	-0.311588
H	1.590833	1.645157	-0.252522
H	0.523722	-0.989789	-0.007317

P5

C	-0.000884	-0.027466	0.060922
C	0.565676	1.320462	-0.054018
N	-0.459688	2.187615	0.127403
N	-1.873771	1.216457	-0.049899
N	-1.387362	0.048140	-0.027440
H	-0.435731	3.088899	-0.374519
H	1.558195	1.598862	-0.416684

H	0.514268	-0.984611	0.013387
P6			
C	0.000043	-0.017127	0.077121
C	0.562924	1.324136	-0.062489
N	-0.407012	2.222276	0.143558
N	-1.933382	1.165971	-0.056291
N	-1.386231	0.052871	-0.040046
H	-0.306222	3.125238	-0.354258
H	1.537227	1.544463	-0.516593
H	0.508088	-0.979271	0.040520
P7			
C	0.002174	-0.001830	0.088774
C	0.562889	1.328409	-0.072763
N	-0.352794	2.258846	0.150800
N	-1.995457	1.117603	-0.058314
N	-1.391824	0.047061	-0.050685
H	-0.147663	3.166092	-0.295864
H	1.541387	1.501871	-0.541971
H	0.507303	-0.965897	0.066388
P8			
C	0.001856	0.016886	0.093897
C	0.566452	1.331733	-0.081524
N	-0.300641	2.298067	0.150983
N	-2.053343	1.068497	-0.057281
N	-1.403361	0.035916	-0.057762
H	0.021261	3.208306	-0.219441
H	1.570185	1.469678	-0.509335
H	0.510898	-0.946136	0.082097
P9			
C	-0.004361	0.036935	0.088635
C	0.574122	1.336758	-0.082831
N	-0.249547	2.341045	0.144422
N	-2.106138	1.020889	-0.054979
N	-1.417758	0.017513	-0.059131
H	0.184526	3.236239	-0.134805
H	1.609345	1.437917	-0.439232
H	0.514860	-0.920832	0.083785
P10			
C	-0.015634	0.056645	0.069804
C	0.584354	1.343841	-0.072401
N	-0.198335	2.386437	0.132999
N	-2.152835	0.974462	-0.053540
N	-1.434273	-0.005294	-0.052439
H	0.322773	3.256581	-0.067859
H	1.648682	1.403316	-0.344757
H	0.516380	-0.894326	0.068115
P11			
C	-0.029965	0.075186	0.040798
C	0.595173	1.351523	-0.050747
N	-0.148090	2.431475	0.116060
N	-2.195400	0.929491	-0.051877
N	-1.449637	-0.028151	-0.040498
H	0.441490	3.270614	-0.010079
H	1.680572	1.368308	-0.235707

H	0.514368	-0.868927	0.035172
---	----------	-----------	----------

P12

C	-0.043682	0.093458	0.008629
C	0.605322	1.358632	-0.021508
N	-0.098562	2.473460	0.093331
N	-2.238100	0.884806	-0.046909
N	-1.462246	-0.047008	-0.029827
H	0.546833	3.279681	0.049720
H	1.701937	1.332980	-0.119703
H	0.510461	-0.845355	-0.007239

P13

C	-0.056780	0.112408	-0.020242
C	0.614258	1.366488	0.012114
N	-0.046252	2.511336	0.066539
N	-2.283178	0.838425	-0.036437
N	-1.472746	-0.061415	-0.026723
H	0.635264	3.287295	0.108834
H	1.713773	1.300749	-0.011043
H	0.505155	-0.821565	-0.047946

Pontos obtidos por LIIC realizando utilizando P13 e P16

P14

C	-0.070631	0.129743	-0.022623
C	0.611230	1.376429	0.014000
N	-0.023193	2.540947	0.065150
N	-2.300990	0.798191	-0.012670
N	-1.498975	-0.116018	-0.033797
H	0.692077	3.290366	0.094776
H	1.711445	1.289297	0.003824
H	0.512694	-0.789532	-0.047761

P15

C	-0.085347	0.147516	-0.024914
C	0.607664	1.386478	0.015808
N	0.000329	2.570280	0.063790
N	-2.315463	0.756372	0.013288
N	-1.522465	-0.171280	-0.041230
H	0.748473	3.291312	0.080607
H	1.707972	1.277521	0.018587
H	0.518666	-0.756788	-0.047192

Ponto de InCo  $S_2/S_1$  otimizado no nível de teoria MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados.

P16

C	-0.109164	0.172553	-0.038165
C	0.593183	1.404226	0.017496
N	0.011884	2.605865	0.063009
N	-2.335878	0.716508	0.014620
N	-1.550615	-0.222082	-0.073290
H	0.790868	3.297737	0.076147
H	1.692977	1.274490	0.041452
H	0.516240	-0.715574	-0.056175

## Relaxação do S<sub>1</sub>

Pontos da PES otimizados utilizando MEP no S<sub>1</sub> partindo da geometria de equilíbrio do S<sub>0</sub> (P1) no nível de teoria MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados.

### P2

C	0.016465	-0.046689	0.000048
C	0.548730	1.258381	-0.000193
N	-0.596379	2.096534	0.000351
N	-1.779610	1.317578	-0.000101
N	-1.327439	0.105928	-0.000013
H	-0.694372	3.103242	-0.001777
H	1.565679	1.633136	0.000110
H	0.518960	-1.007576	0.000092

### P3

C	0.030846	-0.065475	-0.003622
C	0.557975	1.246936	0.017172
N	-0.600021	2.100330	-0.028681
N	-1.822495	1.323877	0.005502
N	-1.300613	0.126775	0.002887
H	-0.699904	3.093010	0.160533
H	1.578891	1.606885	-0.025265
H	0.503691	-1.041055	-0.014665

### P4

C	0.035498	-0.061558	-0.012481
C	0.555497	1.245427	0.055562
N	-0.593703	2.109595	-0.086869
N	-1.829180	1.319470	0.018520
N	-1.303267	0.127777	0.008128
H	-0.671673	2.980896	0.450527
H	1.569432	1.610077	-0.084782
H	0.501016	-1.042224	-0.041974

### P5

C	0.026847	-0.061018	-0.027688
C	0.553860	1.250584	0.111519
N	-0.579830	2.136849	-0.141803
N	-1.823912	1.295743	0.049860
N	-1.311778	0.125317	-0.001107
H	-0.662940	2.913215	0.534427
H	1.550004	1.596345	-0.167249
H	0.486510	-1.043472	-0.072456

### P6

C	0.015604	-0.061948	-0.038616
C	0.540179	1.265305	0.152969
N	-0.571568	2.132344	-0.180918
N	-1.804659	1.289542	0.099358
N	-1.318464	0.117869	-0.029322
H	-0.647165	2.977165	0.408242
H	1.540991	1.613700	-0.111952
H	0.487118	-1.036757	-0.117242

### P7

C	0.003575	-0.058354	-0.034836
C	0.515572	1.282195	0.165386
N	-0.563924	2.125603	-0.213928

N	-1.770041	1.290839	0.152889
N	-1.332453	0.098116	-0.065542
H	-0.620172	3.027764	0.284656
H	1.538629	1.647380	0.068088
H	0.505856	-1.014831	-0.148409

P8

C	-0.004172	-0.050614	-0.009023
C	0.498083	1.284152	0.150240
N	-0.573776	2.126332	-0.229893
N	-1.725285	1.299944	0.194182
N	-1.345613	0.077954	-0.110760
H	-0.625075	3.035414	0.253981
H	1.523574	1.649589	0.202379
H	0.524197	-0.996646	-0.102692

Pontos obtidos por LIIC entre P8 e P17:

P9

C	-0.007074	-0.053842	-0.019136
C	0.491425	1.288851	0.156537
N	-0.566970	2.131317	-0.246987
N	-1.719393	1.296224	0.214227
N	-1.347852	0.065457	-0.098117
H	-0.614617	3.043212	0.232629
H	1.512830	1.650518	0.283124
H	0.527139	-0.994184	-0.134136

P10

C	-0.009855	-0.056855	-0.029266
C	0.484842	1.293588	0.162713
N	-0.559722	2.135863	-0.264365
N	-1.712253	1.292823	0.234764
N	-1.349536	0.053227	-0.085133
H	-0.603629	3.050404	0.211242
H	1.496977	1.650800	0.363419
H	0.529770	-0.991183	-0.165709

P11

C	-0.015079	-0.062237	-0.049576
C	0.471903	1.303186	0.174727
N	-0.543879	2.143563	-0.299903
N	-1.694018	1.286983	0.277401
N	-1.351191	0.029598	-0.058015
H	-0.580041	3.062929	0.168387
H	1.450014	1.649553	0.521203
H	0.533980	-0.983582	-0.229278

P12

C	-0.017542	-0.064601	-0.059755
C	0.465537	1.308053	0.180599
N	-0.535280	2.146678	-0.318022
N	-1.682818	1.284545	0.299529
N	-1.351136	0.018214	-0.043829
H	-0.567442	3.068240	0.146936
H	1.418996	1.648091	0.597993
H	0.535491	-0.978989	-0.261287

P13

C	-0.019921	-0.066744	-0.069949
---	-----------	-----------	-----------

C	0.459228	1.312969	0.186413
N	-0.526229	2.149272	-0.336345
N	-1.670159	1.282422	0.322206
N	-1.350475	0.007126	-0.029198
H	-0.554315	3.072897	0.125485
H	1.383049	1.646116	0.672941
H	0.536557	-0.973868	-0.293450

P14

C	-0.022233	-0.068662	-0.080152
C	0.452960	1.317937	0.192205
N	-0.516722	2.151323	-0.354845
N	-1.655991	1.280610	0.345427
N	-1.349194	-0.003661	-0.014113
H	-0.540671	3.076883	0.104050
H	1.342264	1.643657	0.745740
H	0.537141	-0.968216	-0.325765

P15

C	-0.024493	-0.070348	-0.090359
C	0.446715	1.322956	0.198019
N	-0.506754	2.152804	-0.373497
N	-1.640262	1.279099	0.369178
N	-1.347281	-0.014138	0.001430
H	-0.526522	3.080178	0.082648
H	1.296750	1.640743	0.816101
H	0.537207	-0.962027	-0.358225

P16

C	-0.026718	-0.071796	-0.100562
C	0.440472	1.328030	0.203905
N	-0.496315	2.153689	-0.392272
N	-1.622923	1.277877	0.393439
N	-1.344722	-0.024301	0.017429
H	-0.511881	3.082761	0.061297
H	1.246627	1.637399	0.883757
H	0.536719	-0.955294	-0.390819

Ponto de InCo  $S_1/S_0$  otimizado no nível de teoria MS-CASPT2(12,9)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados.

P17

C	-0.035867	-0.081533	-0.118529
C	0.449960	1.339895	0.076672
N	-0.539042	2.126413	-0.478599
N	-1.551787	1.291324	0.513885
N	-1.324386	-0.037312	0.169663
H	-0.506765	3.078939	-0.076779
H	1.283200	1.678955	0.709732
H	0.496619	-0.970556	-0.447630



## BTZ

Estrutura de equilíbrio do  $S_0$  otimizada no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP.

### P1

C	-1.370320	-0.247988	0.000043
C	-0.009774	0.009039	-0.000007
C	0.501590	1.330033	0.000017
C	-0.330133	2.439803	0.000064
C	-1.705743	2.174259	0.000045
C	-2.227819	0.863525	0.000068
N	-3.595866	0.926451	-0.000033
N	-3.946779	2.194008	0.000019
N	-2.822838	2.945437	-0.000031
H	-2.916020	3.948923	-0.000091
H	0.067007	3.445875	0.000035
H	1.573125	1.479647	-0.000043
H	0.688955	-0.817960	-0.000079
H	-1.766159	-1.253805	-0.000006

Estruturas obtidas através de LIIC entre os pontos P1 e P16.

### P2

C	-1.370000	-0.244052	0.000172
C	-0.006866	0.009835	-0.000474
C	0.504326	1.330417	-0.000011
C	-0.330342	2.438231	0.000491
C	-1.709567	2.178463	0.000266
C	-2.229510	0.864537	0.000441
N	-3.603774	0.898835	0.000640
N	-4.004193	2.143603	-0.000952
N	-2.812527	2.967614	-0.000606
H	-2.863953	3.975387	0.000422
H	0.067306	3.444616	0.000630
H	1.575905	1.483038	-0.001240
H	0.690310	-0.818904	-0.001092
H	-1.766842	-1.250013	0.000587

### P3

C	-1.369874	-0.240011	0.000303
C	-0.004178	0.010818	-0.000929
C	0.506744	1.331025	-0.000031
C	-0.330949	2.436812	0.000904
C	-1.713746	2.182745	0.000461
C	-2.231458	0.865596	0.000796
N	-3.611337	0.870994	0.001272
N	-4.059789	2.091128	-0.001983
N	-2.802205	2.989717	-0.001201
H	-2.811513	4.000038	0.000966
H	0.067130	3.443539	0.001209
H	1.578345	1.486737	-0.002415
H	0.691501	-0.819609	-0.002077
H	-1.767653	-1.246142	0.001188

### P4

C	-1.369950	-0.235852	0.000434
C	-0.001712	0.011978	-0.001374

C	0.508863	1.331839	-0.000045
C	-0.331917	2.435539	0.001303
C	-1.718248	2.187122	0.000630
C	-2.233651	0.866727	0.001135
N	-3.618534	0.842957	0.001866
N	-4.113514	2.036688	-0.003068
N	-2.791826	3.011772	-0.001816
H	-2.758722	4.022871	0.001545
H	0.066535	3.442633	0.001773
H	1.580467	1.490707	-0.003570
H	0.692511	-0.820096	-0.003036
H	-1.768616	-1.242172	0.001797

P5

C	-1.370238	-0.231565	0.000565
C	0.000528	0.013305	-0.001809
C	0.510700	1.332841	-0.000052
C	-0.333211	2.434409	0.001689
C	-1.723044	2.191611	0.000776
C	-2.236080	0.867957	0.001459
N	-3.625347	0.814751	0.002425
N	-4.165317	1.980386	-0.004201
N	-2.781345	3.033803	-0.002447
H	-2.705603	4.043884	0.002163
H	0.065571	3.441885	0.002323
H	1.582289	1.494914	-0.004705
H	0.693323	-0.820387	-0.003971
H	-1.769758	-1.238085	0.002413

P6

C	-1.370748	-0.227137	0.000698
C	0.002534	0.014789	-0.002234
C	0.512270	1.334014	-0.000052
C	-0.334799	2.433415	0.002063
C	-1.728105	2.196229	0.000898
C	-2.238738	0.869310	0.001768
N	-3.631757	0.786402	0.002950
N	-4.215148	1.922322	-0.005375
N	-2.770718	3.055833	-0.003092
H	-2.652185	4.063074	0.002823
H	0.064287	3.441284	0.002859
H	1.583828	1.499322	-0.005821
H	0.693916	-0.820502	-0.004881
H	-1.771103	-1.233865	0.003037

P7

C	-1.371491	-0.222557	0.000832
C	0.004300	0.016419	-0.002650
C	0.513585	1.335338	-0.000047
C	-0.336650	2.432553	0.002424
C	-1.733404	2.200992	0.000998
C	-2.241618	0.870811	0.002063
N	-3.637745	0.757937	0.003444

N	-4.262960	1.862591	-0.006584
N	-2.759899	3.077886	-0.003751
H	-2.598494	4.080440	0.003527
H	0.062729	3.440820	0.003381
H	1.585100	1.503897	-0.006919
H	0.694272	-0.820463	-0.005769
H	-1.772679	-1.229492	0.003669

P8

C	-1.372478	-0.217814	0.000967
C	0.005817	0.018188	-0.003057
C	0.514659	1.336798	-0.000036
C	-0.338735	2.431818	0.002773
C	-1.738915	2.205918	0.001076
C	-2.244716	0.872486	0.002346
N	-3.643294	0.729382	0.003910
N	-4.308711	1.801288	-0.007822
N	-2.748845	3.099984	-0.004421
H	-2.544560	4.095983	0.004278
H	0.060942	3.440481	0.003890
H	1.586120	1.508605	-0.007999
H	0.694370	-0.820289	-0.006634
H	-1.774514	-1.224950	0.004308

P9

C	-1.373721	-0.212896	0.001102
C	0.007078	0.020084	-0.003455
C	0.515502	1.338375	-0.000019
C	-0.341024	2.431207	0.003110
C	-1.744614	2.211023	0.001133
C	-2.248027	0.874359	0.002616
N	-3.648386	0.700761	0.004348
N	-4.352354	1.738504	-0.009082
N	-2.737510	3.122148	-0.005101
H	-2.490413	4.109705	0.005077
H	0.058970	3.440258	0.004386
H	1.586902	1.513411	-0.009062
H	0.694187	-0.820002	-0.007478
H	-1.776634	-1.220220	0.004953

P10

C	-1.375234	-0.207791	0.001238
C	0.008072	0.022098	-0.003845
C	0.516126	1.340051	0.000003
C	-0.343492	2.430716	0.003436
C	-1.750475	2.216327	0.001169
C	-2.251547	0.876455	0.002874
N	-3.653003	0.672101	0.004762
N	-4.393849	1.674328	-0.010358
N	-2.725847	3.144401	-0.005789
H	-2.436083	4.121611	0.005926
H	0.056856	3.440140	0.004870
H	1.587460	1.518282	-0.010109

H	0.693702	-0.819619	-0.008302
H	-1.779068	-1.215285	0.005606

P11

C	-1.377030	-0.202487	0.001375
C	0.008790	0.024222	-0.004227
C	0.516540	1.341812	0.000031
C	-0.346111	2.430341	0.003751
C	-1.756475	2.221846	0.001185
C	-2.255274	0.878802	0.003120
N	-3.657125	0.643425	0.005153
N	-4.433152	1.608845	-0.011643
N	-2.713810	3.166762	-0.006485
H	-2.381603	4.131704	0.006827
H	0.054641	3.440118	0.005343
H	1.587806	1.523185	-0.011140
H	0.692891	-0.819162	-0.009106
H	-1.781843	-1.210126	0.006265

P12

C	-1.379120	-0.196971	0.001512
C	0.009221	0.026445	-0.004601
C	0.516753	1.343639	0.000063
C	-0.348857	2.430079	0.004056
C	-1.762591	2.227601	0.001182
C	-2.259205	0.881424	0.003355
N	-3.660733	0.614759	0.005524
N	-4.470222	1.542140	-0.012931
N	-2.701350	3.189252	-0.007187
H	-2.327003	4.139993	0.007780
H	0.052367	3.440183	0.005804
H	1.587954	1.528087	-0.012155
H	0.691731	-0.818648	-0.009891
H	-1.784989	-1.204725	0.006929

P13

C	-1.381520	-0.191232	0.001649
C	0.009354	0.028761	-0.004968
C	0.516775	1.345516	0.000101
C	-0.351704	2.429928	0.004350
C	-1.768798	2.233610	0.001159
C	-2.263337	0.884348	0.003579
N	-3.663806	0.586124	0.005875
N	-4.505017	1.474290	-0.014215
N	-2.688418	3.211888	-0.007895
H	-2.272314	4.146483	0.008787
H	0.050072	3.440325	0.006255
H	1.587915	1.532957	-0.013154
H	0.690198	-0.818097	-0.010658
H	-1.788534	-1.199062	0.007600

P14

C	-1.384241	-0.185256	0.001786
---	-----------	-----------	----------

C	0.009179	0.031159	-0.005328
C	0.516613	1.347429	0.000145
C	-0.354630	2.429885	0.004633
C	-1.775076	2.239894	0.001118
C	-2.267669	0.887600	0.003792
N	-3.666321	0.557542	0.006209
N	-4.537493	1.405371	-0.015490
N	-2.674964	3.234690	-0.008606
H	-2.217566	4.151182	0.009849
H	0.047797	3.440538	0.006695
H	1.587701	1.537762	-0.014138
H	0.688269	-0.817526	-0.011407
H	-1.792507	-1.193118	0.008275

P15

C	-1.387299	-0.179029	0.001922
C	0.008683	0.033634	-0.005682
C	0.516276	1.349362	0.000193
C	-0.357610	2.429950	0.004908
C	-1.781401	2.246471	0.001058
C	-2.272200	0.891208	0.003994
N	-3.668253	0.529036	0.006528
N	-4.567605	1.335455	-0.016748
N	-2.660937	3.257673	-0.009321
H	-2.162787	4.154095	0.010965
H	0.045577	3.440813	0.007126
H	1.587323	1.542471	-0.015107
H	0.685918	-0.816952	-0.012139
H	-1.796934	-1.186874	0.008954

InCo  $S_1/S_0$  otimizado no nível de teoria MS-CASPT2(14,12)/ANO-L-VDZP considerando 5 estados.

P16

C	-1.390705	-0.172538	0.002058
C	0.007856	0.036177	-0.006029
C	0.515769	1.351299	0.000247
C	-0.360623	2.430120	0.005173
C	-1.787751	2.253365	0.000981
C	-2.276929	0.895198	0.004186
N	-3.669575	0.500623	0.006833
N	-4.595307	1.264608	-0.017983
N	-2.646282	3.280852	-0.010039
H	-2.107992	4.155221	0.012138
H	0.043452	3.441143	0.007549
H	1.586793	1.547056	-0.016060
H	0.683121	-0.816392	-0.012854
H	-1.801846	-1.180308	0.009637

## 8.2.2 Extrusão de N<sub>2</sub> por TRZ-Aberto e BTZ-Aberto

### TRZ-Aberto

Estrutura de equilíbrio no S<sub>0</sub> otimizada no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP.

#### P1

C	-0.057080	0.167393	-0.029489
C	0.666339	1.407579	0.032400
N	0.057066	2.544459	0.075592
N	-2.505118	0.388709	-0.046073
N	-1.377034	0.257492	-0.039303
H	0.733268	3.301563	0.114867
H	1.751075	1.291244	0.037933
H	0.351417	-0.825948	-0.065903

### Não-Concertada

Estruturas obtidas por LIIC P1 e P16.

#### P2

C	-0.023985	0.161304	-0.029303
C	0.690024	1.409564	0.032747
N	0.064603	2.537152	0.075330
N	-2.633625	0.461687	-0.044098
N	-1.523605	0.235915	-0.041686
H	0.729761	3.304815	0.114951
H	1.777197	1.313255	0.039203
H	0.418065	-0.820040	-0.064945

#### P3

C	0.008117	0.155996	-0.029111
C	0.713712	1.411653	0.033096
N	0.073246	2.530269	0.075085
N	-2.754714	0.529100	-0.042354
N	-1.670935	0.209961	-0.044307
H	0.727865	3.307768	0.115039
H	1.802886	1.334484	0.040453
H	0.482540	-0.812626	-0.063964

#### P4

C	0.039159	0.151433	-0.028911
C	0.737313	1.413854	0.033447
N	0.082851	2.523840	0.074861
N	-2.868349	0.590540	-0.040840
N	-1.818982	0.179999	-0.047140
H	0.727436	3.310497	0.115133
H	1.828103	1.354963	0.041675
H	0.544799	-0.803816	-0.062961

#### P5

C	0.069081	0.147593	-0.028699
C	0.760763	1.416176	0.033798
N	0.093310	2.517896	0.074660
N	-2.974585	0.645617	-0.039555
N	-1.967717	0.146417	-0.050156
H	0.728377	3.313069	0.115233

H	1.852827	1.374716	0.042865
H	0.604806	-0.793710	-0.061938

P6

C	0.097839	0.144467	-0.028475
C	0.784017	1.418633	0.034150
N	0.104552	2.512476	0.074485
N	-3.073561	0.693970	-0.038506
N	-2.117122	0.109623	-0.053332
H	0.730631	3.315552	0.115340
H	1.877057	1.393756	0.044019
H	0.662524	-0.782393	-0.060896

P7

C	0.125396	0.142053	-0.028238
C	0.807054	1.421235	0.034504
N	0.116537	2.507623	0.074339
N	-3.165497	0.735269	-0.037700
N	-2.267189	0.070051	-0.056643
H	0.734176	3.318007	0.115456
H	1.900811	1.412091	0.045137
H	0.717926	-0.769944	-0.059839

P8

C	0.151731	0.140359	-0.027985
C	0.829871	1.423997	0.034858
N	0.129251	2.503380	0.074222
N	-3.250698	0.769221	-0.037149
N	-2.417919	0.028154	-0.060066
H	0.739024	3.320494	0.115583
H	1.924123	1.429722	0.046217
H	0.770997	-0.756439	-0.058769

P9

C	0.176836	0.139393	-0.027717
C	0.852483	1.426929	0.035215
N	0.142705	2.499790	0.074137
N	-3.329548	0.795566	-0.036867
N	-2.569322	-0.015594	-0.063580
H	0.745209	3.323068	0.115723
H	1.947045	1.446645	0.047260
H	0.821732	-0.741946	-0.057686

P10

C	0.200717	0.139167	-0.027434
C	0.874921	1.430043	0.035575
N	0.156924	2.496895	0.074085
N	-3.402508	0.814077	-0.036869
N	-2.721409	-0.060710	-0.067166
H	0.752782	3.325783	0.115879
H	1.969640	1.462858	0.048267
H	0.870145	-0.726532	-0.056594

P11

C	0.223399	0.139694	-0.027133
C	0.897227	1.433348	0.035939

N	0.171946	2.494733	0.074067
N	-3.470123	0.824552	-0.037173
N	-2.874195	-0.106711	-0.070805
H	0.761801	3.328686	0.116052
H	1.991986	1.478358	0.049239
H	0.916274	-0.710259	-0.055493

P12

C	0.244924	0.140986	-0.026814
C	0.919456	1.436854	0.036309
N	0.187817	2.493333	0.074085
N	-3.533012	0.826812	-0.037795
N	-3.027690	-0.153127	-0.074481
H	0.772327	3.331821	0.116245
H	2.014165	1.493150	0.050180
H	0.960178	-0.693186	-0.054384

P13

C	0.265351	0.143051	-0.026478
C	0.941668	1.440572	0.036685
N	0.204581	2.492721	0.074139
N	-3.591869	0.820697	-0.038754
N	-3.181895	-0.199511	-0.078179
H	0.784417	3.335225	0.116459
H	2.036268	1.507246	0.051092
H	1.001946	-0.675365	-0.053269

P14

C	0.284761	0.145895	-0.026122
C	0.963934	1.444509	0.037069
N	0.222285	2.492909	0.074229
N	-3.647460	0.806065	-0.040067
N	-3.336802	-0.245458	-0.081888
H	0.798114	3.338932	0.116697
H	2.058388	1.520666	0.051977
H	1.041690	-0.656842	-0.052146

P15

C	0.303250	0.149519	-0.025746
C	0.986323	1.448675	0.037462
N	0.240969	2.493902	0.074357
N	-3.700615	0.782790	-0.041750
N	-3.492384	-0.290612	-0.085594
H	0.813450	3.342967	0.116960
H	2.080619	1.533442	0.052839
H	1.079552	-0.637656	-0.051015

P16

C	0.320933	0.153920	-0.025350
C	1.008912	1.453079	0.037866
N	0.260666	2.495695	0.074522
N	-3.752218	0.750773	-0.043818
N	-3.648597	-0.334678	-0.089291
H	0.830440	3.347351	0.117248
H	2.103052	1.545618	0.053681
H	1.115696	-0.617839	-0.049876



## Concertado

Estruturas otimizadas utilizando IRC a partir do TS (P7) no nível de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados.

### P2

C	0.048348	0.082032	-0.015699
C	1.251428	0.912137	-0.135413
H	1.378762	1.634238	0.692182
N	0.035961	-1.220853	0.026130
H	-0.942194	-1.548878	0.001566
H	-0.863829	0.709968	-0.045008
N	2.522831	-0.130425	0.109653
N	3.391961	-0.857002	-0.042461

### P3

C	0.039076	0.079960	-0.017221
C	1.179220	0.975462	-0.153028
H	1.324085	1.622893	0.733700
N	0.032597	-1.218542	0.027450
H	-0.943426	-1.551866	0.007894
H	-0.882454	0.700669	-0.045886
N	2.573702	-0.155564	0.126172
N	3.419643	-0.884964	-0.047281

### P4

C	0.028037	0.080844	-0.017403
C	1.105700	1.031965	-0.168040
H	1.249110	1.626749	0.758201
N	0.027290	-1.216942	0.027506
H	-0.949929	-1.549264	0.015894
H	-0.898365	0.702771	-0.055461
N	2.627184	-0.176459	0.143749
N	3.450940	-0.915464	-0.053542

### P5

C	0.017243	0.082005	-0.020128
C	1.032643	1.080908	-0.180029
H	1.166801	1.653885	0.763904
N	0.016309	-1.213540	0.028625
H	-0.959478	-1.550952	0.015297
H	-0.912955	0.711008	-0.059775
N	2.682074	-0.196036	0.164433
N	3.486548	-0.944650	-0.062793

### P6

C	0.019459	0.080650	-0.022709
C	0.959761	1.126361	-0.192703
H	1.090617	1.699755	0.751117
N	-0.003376	-1.211661	0.030611
H	-0.981838	-1.541234	0.010772
H	-0.903711	0.737094	-0.066323
N	2.729148	-0.222008	0.191384
N	3.526143	-0.964224	-0.076940

### P7 - TS

C	0.026760	0.079280	-0.021833
C	0.922721	1.148351	-0.200786
H	1.048546	1.720735	0.745839
N	-0.014556	-1.211829	0.031338

H	-0.999539	-1.523911	0.009536
H	-0.887270	0.760658	-0.076853
N	2.749015	-0.238117	0.206096
N	3.546061	-0.970072	-0.084976

Frequência negativa: -277,81 cm<sup>-1</sup>

P8

C	0.056729	0.069879	-0.017301
C	0.887904	1.159928	-0.203249
H	1.020515	1.744404	0.730294
N	-0.029487	-1.212696	0.031193
H	-1.010782	-1.520589	-0.009311
H	-0.813924	0.832650	-0.104428
N	2.760058	-0.241238	0.212746
N	3.551651	-0.975071	-0.088794

P9

C	0.107307	0.045457	-0.008025
C	0.825177	1.178629	-0.206681
H	0.982647	1.773665	0.713659
N	-0.051889	-1.212113	0.029312
H	-1.031321	-1.520754	-0.019861
H	-0.639346	1.028617	-0.180263
N	2.777386	-0.245275	0.222611
N	3.558776	-0.982913	-0.094372

P10

C	0.143801	0.018382	0.004281
C	0.773617	1.191709	-0.206736
H	0.989036	1.772069	0.707091
N	-0.065215	-1.211096	0.022454
H	-1.036924	-1.539827	0.027359
H	-0.466160	1.293657	-0.311843
N	2.788075	-0.247153	0.228849
N	3.561802	-0.987647	-0.097707

P11

C	0.168321	-0.003469	0.019105
C	0.727696	1.204768	-0.203436
H	1.034024	1.753291	0.698500
N	-0.074017	-1.213252	0.010063
H	-1.028018	-1.566582	0.131690
H	-0.315328	1.559607	-0.495847
N	2.797011	-0.249311	0.235818
N	3.565273	-0.991663	-0.101463

P12

C	0.176520	-0.014093	0.027865
C	0.681011	1.217601	-0.193040
H	1.107294	1.736407	0.673618
N	-0.076892	-1.220489	-0.006356
H	-0.997948	-1.559975	0.292050
H	-0.142396	1.758849	-0.694347
N	2.808933	-0.252649	0.245492
N	3.569323	-0.996580	-0.106598

Relaxação do S<sub>2</sub> partindo de P6. Estruturas otimizadas utilizando MEP no nível de teoria MS-CASPT2(12,10)/ANO-L-VDZP considerando cinco estados.

P2

C	-0.014116	0.115198	-0.037729
C	0.950259	1.117348	-0.164497
H	1.178572	1.899529	0.558986
N	0.011034	-1.222001	0.018742
H	-0.969798	-1.537694	0.112175
H	-1.013905	0.609538	-0.049612
N	2.745030	-0.230806	0.204197
N	3.533500	-0.972421	-0.083856

P3

C	-0.049510	0.136089	-0.042934
C	0.917057	1.115484	-0.135839
H	1.239327	2.046302	0.320242
N	0.029889	-1.215517	0.005431
H	-0.927604	-1.554985	0.200859
H	-1.077697	0.562046	-0.102435
N	2.769236	-0.243860	0.223186
N	3.546405	-0.988057	-0.095031

P4

C	-0.063605	0.162127	-0.048198
C	0.873111	1.123515	-0.099450
H	1.243390	2.128448	0.039553
N	0.041451	-1.217412	-0.003310
H	-0.889720	-1.572462	0.273346
H	-1.092724	0.538685	-0.204984
N	2.792490	-0.259069	0.238276
N	3.559390	-1.003121	-0.105687

P5

C	-0.042119	0.153330	-0.058723
C	0.846433	1.145577	-0.056073
H	1.190392	2.159383	-0.235706
N	0.032627	-1.215507	-0.006526
H	-0.876226	-1.588451	0.316546
H	-1.057297	0.554474	-0.284879
N	2.798403	-0.267720	0.239361
N	3.567044	-1.009956	-0.109257

P6

C	-0.013056	0.128123	-0.080519
C	0.835918	1.171945	-0.008924
H	1.050740	2.117451	-0.509094
N	0.020320	-1.211889	-0.002672
H	-0.892147	-1.582298	0.308614
H	-0.993650	0.632128	-0.292978
N	2.797708	-0.272888	0.234148
N	3.570766	-1.012414	-0.108795

## BTZ-Aberto

Estrutura de equilíbrio do  $S_0$  otimizada no nível de teoria MP2/ANO-L-VTZP.

P1

C	-1.361750	-0.069860	0.000000
C	0.003223	-0.001168	0.000000
C	0.708093	1.244278	0.000000
C	0.002330	2.416109	0.000000
C	-1.415031	2.341890	0.000000
C	-2.200188	1.113040	0.000000
N	-2.821722	4.369346	0.000000
N	-2.142457	3.459156	0.000000
N	-3.501255	1.186914	0.000000
H	-3.897420	0.248718	0.000000
H	-1.859803	-1.032661	0.000000
H	0.573128	-0.923101	0.000000
H	1.788082	1.260915	0.000000
H	0.489326	3.382718	0.000000

Pontos obtidos por LIIC utilizando P1 e P16.

P2

C	-1.350491	-0.092977	0.000000
C	0.012718	-0.017784	0.000000
C	0.707294	1.234115	-0.000000
C	-0.003912	2.402927	-0.000000
C	-1.421829	2.331762	0.000000
C	-2.191088	1.090282	0.000000
N	-2.724135	4.633130	0.000000
N	-2.212010	3.622774	0.000000
N	-3.492080	1.151064	0.000000
H	-3.879650	0.208658	-0.000000
H	-1.845286	-1.057519	0.000000
H	0.589826	-0.935037	-0.000000
H	1.787590	1.256070	-0.000000
H	0.483705	3.369455	-0.000000

P3

C	-1.340055	-0.115147	0.000000
C	0.021312	-0.032705	0.000000
C	0.704783	1.225972	-0.000000
C	-0.012573	2.391297	-0.000000
C	-1.430998	2.322337	0.000000
C	-2.183456	1.068011	0.000000
N	-2.607000	4.870910	0.000000
N	-2.275590	3.790855	0.000000
N	-3.484268	1.114990	0.000000
H	-3.862674	0.168244	-0.000000
H	-1.831052	-1.081691	0.000000
H	0.606114	-0.944882	-0.000000
H	1.785343	1.253906	-0.000000
H	0.475077	3.358041	-0.000000

P4

C	-1.330329	-0.136386	0.000000
C	0.029118	-0.046123	0.000000
C	0.700823	1.219549	-0.000000
C	-0.023233	2.381001	-0.000000
C	-1.442131	2.313580	0.000000

C	-2.177027	1.046314	0.000000
N	-2.475169	5.080755	0.000000
N	-2.332709	3.963019	0.000000
N	-3.477526	1.078949	0.000000
H	-3.846318	0.127795	-0.000000
H	-1.817110	-1.105123	0.000000
H	0.621979	-0.952892	-0.000000
H	1.781598	1.253984	-0.000000
H	0.463985	3.348194	-0.000000

P5

C	-1.321228	-0.156658	0.000000
C	0.036223	-0.058144	0.000000
C	0.695621	1.214657	-0.000000
C	-0.035564	2.371913	-0.000000
C	-1.454909	2.305506	0.000000
C	-2.171596	1.025307	0.000000
N	-2.333707	5.261673	0.000000
N	-2.382950	4.138952	0.000000
N	-3.471631	1.043188	0.000000
H	-3.830446	0.087607	-0.000000
H	-1.803467	-1.127726	0.000000
H	0.637409	-0.959223	-0.000000
H	1.776556	1.256006	-0.000000
H	0.450855	3.339741	-0.000000

P6

C	-1.312662	-0.175935	0.000000
C	0.042714	-0.068832	0.000000
C	0.689347	1.211171	-0.000000
C	-0.049310	2.363953	-0.000000
C	-1.469082	2.298131	0.000000
C	-2.166994	1.005074	0.000000
N	-2.187780	5.413563	0.000000
N	-2.425975	4.318345	0.000000
N	-3.466397	1.007884	0.000000
H	-3.814938	0.047891	-0.000000
H	-1.790101	-1.149434	0.000000
H	0.652422	-0.963974	-0.000000
H	1.770382	1.259771	-0.000000
H	0.436009	3.332564	-0.000000

P7

C	-1.304537	-0.194216	0.000000
C	0.048685	-0.078256	0.000000
C	0.682150	1.208982	-0.000000
C	-0.064264	2.357038	-0.000000
C	-1.484444	2.291441	0.000000
C	-2.163069	0.985652	0.000000
N	-2.042484	5.537188	0.000000
N	-2.461505	4.500852	0.000000
N	-3.461663	0.973136	0.000000
H	-3.799674	0.008771	-0.000000
H	-1.776961	-1.170221	0.000000
H	0.667065	-0.967235	-0.000000
H	1.763222	1.265119	-0.000000
H	0.419699	3.326560	-0.000000

P8

C	-1.296756	-0.211542	0.000000
---	-----------	-----------	----------

C	0.054232	-0.086510	0.000000
C	0.674175	1.207957	-0.000000
C	-0.080228	2.351061	-0.000000
C	-1.500804	2.285384	0.000000
C	-2.159676	0.967034	0.000000
N	-1.902636	5.634138	-0.000000
N	-2.489270	4.686098	0.000000
N	-3.457277	0.938990	0.000000
H	-3.784539	-0.029686	-0.000000
H	-1.763987	-1.190106	0.000000
H	0.681392	-0.969122	-0.000000
H	1.755218	1.271872	-0.000000
H	0.402162	3.321599	-0.000000

P9

C	-1.289230	-0.227993	0.000000
C	0.059446	-0.093742	0.000000
C	0.665573	1.207911	-0.000000
C	-0.096993	2.345870	-0.000000
C	-1.517954	2.279876	0.000000
C	-2.156671	0.949177	0.000000
N	-1.772576	5.706780	-0.000000
N	-2.508952	4.873690	0.000000
N	-3.453087	0.905471	0.000000
H	-3.769428	-0.067436	-0.000000
H	-1.751137	-1.209143	0.000000
H	0.695448	-0.969806	-0.000000
H	1.746518	1.279794	-0.000000
H	0.383651	3.317505	-0.000000

P10

C	-1.281885	-0.243677	0.000000
C	0.064406	-0.100146	0.000000
C	0.656505	1.208605	-0.000000
C	-0.114325	2.341268	-0.000000
C	-1.535663	2.274808	0.000000
C	-2.153905	0.932027	0.000000
N	-1.656003	5.758171	-0.000000
N	-2.520143	5.063236	0.000000
N	-3.448944	0.872605	0.000000
H	-3.754251	-0.104428	-0.000000
H	-1.738397	-1.227411	0.000000
H	0.709253	-0.969522	-0.000000
H	1.737285	1.288575	-0.000000
H	0.364463	3.314050	-0.000000

P11

C	-1.274667	-0.258726	0.000000
C	0.069179	-0.105959	0.000000
C	0.647138	1.209750	-0.000000
C	-0.131964	2.337026	-0.000000
C	-1.553677	2.270064	0.000000
C	-2.151232	0.915520	0.000000
N	-1.555873	5.791966	-0.000000
N	-2.522330	5.254344	0.000000
N	-3.444704	0.840432	0.000000
H	-3.738942	-0.140596	-0.000000
H	-1.725789	-1.245005	0.000000
H	0.722804	-0.968554	-0.000000
H	1.727689	1.297842	-0.000000

H 0.344933 3.310967 -0.000000

P12

C -1.267535 -0.273282 0.000000  
C 0.073817 -0.111439 0.000000  
C 0.637642 1.211039 -0.000000  
C -0.149645 2.332903 -0.000000  
C -1.571738 2.265522 0.000000  
C -2.148513 0.899587 0.000000  
N -1.474357 5.812298 -0.000000  
N -2.514924 5.446625 0.000000  
N -3.440239 0.808995 0.000000  
H -3.723457 -0.175874 -0.000000  
H -1.713358 -1.262029 0.000000  
H 0.736080 -0.967219 -0.000000  
H 1.717908 1.307195 -0.000000  
H 0.325408 3.307975 -0.000000

P13

C -1.260463 -0.287495 0.000000  
C 0.078366 -0.116845 0.000000  
C 0.628172 1.212170 -0.000000  
C -0.167119 2.328662 -0.000000  
C -1.589601 2.261063 0.000000  
C -2.145625 0.884154 0.000000  
N -1.412835 5.823668 -0.000000  
N -2.497307 5.639672 0.000000  
N -3.435439 0.778326 0.000000  
H -3.707770 -0.210210 -0.000000  
H -1.701158 -1.278600 0.000000  
H 0.749056 -0.965833 -0.000000  
H 1.708109 1.316242 -0.000000  
H 0.306219 3.304800 -0.000000

P14

C -1.253429 -0.301517 0.000000  
C 0.082863 -0.122420 0.000000  
C 0.618865 1.212866 -0.000000  
C -0.184176 2.324089 -0.000000  
C -1.607060 2.256570 0.000000  
C -2.142468 0.869131 0.000000  
N -1.371902 5.830815 -0.000000  
N -2.468891 5.833049 0.000000  
N -3.430221 0.748427 0.000000  
H -3.691869 -0.243589 -0.000000  
H -1.689240 -1.294841 0.000000  
H 0.761714 -0.964693 -0.000000  
H 1.698437 1.324632 -0.000000  
H 0.287644 3.301192 -0.000000

P15

C -1.246421 -0.315499 0.000000  
C 0.087338 -0.128380 0.000000  
C 0.609823 1.212894 -0.000000  
C -0.200659 2.318995 -0.000000  
C -1.623964 2.251925 0.000000  
C -2.138972 0.854417 0.000000  
N -1.351381 5.838588 -0.000000  
N -2.429174 6.026278 0.000000  
N -3.424532 0.719258 0.000000

H	-3.675756	-0.276046	-0.000000
H	-1.677641	-1.310885	0.000000
H	0.774045	-0.964053	-0.000000
H	1.689005	1.332076	-0.000000
H	0.269888	3.296941	-0.000000

P16

C	-1.239433	-0.329587	0.000000
C	0.091809	-0.134907	0.000000
C	0.601108	1.212068	-0.000000
C	-0.216480	2.313220	-0.000000
C	-1.640224	2.247010	0.000000
C	-2.135098	0.839890	0.000000
N	-1.350331	5.851806	-0.000000
N	-2.377779	6.218831	0.000000
N	-3.418354	0.690734	0.000000
H	-3.659442	-0.307670	-0.000000
H	-1.666385	-1.326872	0.000000
H	0.786050	-0.964124	-0.000000
H	1.679886	1.338359	-0.000000
H	0.253068	3.291877	-0.000000

## 8.2.2 Formação de 1H-AziBTZ e Fulvenimina

### 1H-AziBTZ

#### Singleto

Estrutura de INT otimizada no  $S_0$  no nível de teoria MS-CASPT2(10,9)/ANO-L-VDZP considerando três estados.

P1

C	-1.167537	-0.531677	-0.027858
C	0.207141	-0.120550	-0.000218
C	0.591742	1.230521	0.016395
C	-0.370381	2.306181	0.004473
C	-1.664947	1.846258	0.017581
C	-2.059865	0.535802	-0.001665
N	-3.343649	1.227137	-0.148481
H	-3.908877	1.045001	0.704404
H	-1.457172	-1.584712	-0.056103
H	0.986081	-0.888337	-0.000802
H	1.657049	1.476887	0.033957
H	-0.066076	3.355085	0.008985

Pontos obtidos por LIIC utilizando P1 e P13.

P2

C	-1.160349	-0.557363	-0.029993
C	0.210358	-0.122952	-0.001457
C	0.577271	1.233168	0.016946
C	-0.394380	2.300747	0.006816
C	-1.680789	1.816781	0.019730
C	-2.049736	0.505507	-0.000093
N	-3.293701	1.286736	-0.160566
H	-3.836108	1.220986	0.723707
H	-1.435999	-1.613906	-0.057870
H	1.000787	-0.878973	-0.003384
H	1.640149	1.490211	0.032687
H	-0.102282	3.352983	0.012359



## P3

C	-1.154647	-0.581532	-0.031808
C	0.212084	-0.124987	-0.002885
C	0.562309	1.235675	0.017173
C	-0.418064	2.295772	0.009241
C	-1.696203	1.788761	0.022436
C	-2.040229	0.477426	0.002120
N	-3.235317	1.349897	-0.171937
H	-3.751562	1.382562	0.729888
H	-1.417134	-1.641188	-0.059183
H	1.013224	-0.869713	-0.006457
H	1.622850	1.502592	0.030657
H	-0.137485	3.351005	0.015713

## P4

C	-1.150796	-0.603372	-0.033247
C	0.212225	-0.126457	-0.004551
C	0.547396	1.238129	0.016969
C	-0.440427	2.291808	0.011677
C	-1.710471	1.763319	0.025723
C	-2.031232	0.452767	0.005039
N	-3.165162	1.419834	-0.182675
H	-3.666192	1.520568	0.722910
H	-1.401438	-1.665663	-0.059941
H	1.022991	-0.860751	-0.010106
H	1.605837	1.513642	0.027683
H	-0.170192	3.349605	0.018929

## P5

C	-1.258634	-0.297064	0.006129
C	0.134730	-0.098643	0.003509
C	0.675497	1.196420	-0.002960
C	-0.201743	2.338192	-0.013000
C	-1.547748	2.093566	0.023634
C	-2.176130	0.812344	0.015950
N	-3.527578	0.706102	0.010375
H	-3.754208	-0.306021	-0.016742
H	-1.673756	-1.309661	-0.018722
H	0.801650	-0.964966	0.002790
H	1.757885	1.347407	0.011868
H	0.206543	3.352319	-0.022831

## P6

C	-1.248886	-0.320172	0.001045
C	0.144391	-0.100441	0.003513
C	0.670487	1.200832	0.000422
C	-0.214050	2.337414	-0.011075
C	-1.556730	2.071496	0.021172
C	-2.161660	0.786198	0.011331
N	-3.529168	0.767164	-0.011702
H	-3.824723	-0.221622	0.097090
H	-1.651989	-1.337325	-0.024933
H	0.822954	-0.957737	0.003543
H	1.751684	1.360399	0.017070
H	0.185059	3.355073	-0.018732

## P7

C	-1.238555	-0.344520	-0.003769
C	0.154123	-0.102465	0.003496
C	0.664498	1.205224	0.003566

C	-0.228225	2.335845	-0.009211
C	-1.566978	2.047547	0.018970
C	-2.147436	0.758123	0.007220
N	-3.525170	0.826971	-0.032971
H	-3.889215	-0.114955	0.206880
H	-1.628857	-1.366373	-0.030675
H	0.844817	-0.950080	0.004213
H	1.744306	1.374203	0.021760
H	0.160820	3.357276	-0.014845

P8

C	-1.227828	-0.369935	-0.008258
C	0.163724	-0.104703	0.003410
C	0.657463	1.209520	0.006413
C	-0.244196	2.333489	-0.007387
C	-1.578401	2.021887	0.017143
C	-2.133512	0.728404	0.003739
N	-3.515679	0.885613	-0.053190
H	-3.943738	0.012535	0.310377
H	-1.604656	-1.396558	-0.035883
H	0.866921	-0.942036	0.004682
H	1.735685	1.388617	0.025801
H	0.134002	3.358862	-0.011163

P9

C	-1.216914	-0.396212	-0.012393
C	0.172983	-0.107133	0.003216
C	0.649330	1.213650	0.008925
C	-0.261866	2.330368	-0.005574
C	-1.590895	1.994719	0.015781
C	-2.119950	0.697364	0.000970
N	-3.500767	0.943255	-0.072201
H	-3.984727	0.158634	0.405536
H	-1.579719	-1.427605	-0.040533
H	0.888933	-0.933651	0.004853
H	1.725775	1.403436	0.029107
H	0.104824	3.359786	-0.007653

P10

C	-1.206035	-0.423124	-0.016167
C	0.181691	-0.109723	0.002882
C	0.640060	1.217557	0.011089
C	-0.281116	2.326532	-0.003738
C	-1.604348	1.966288	0.014952
C	-2.106817	0.665355	-0.001047
N	-3.480473	1.000128	-0.089924
H	-4.009164	0.320416	0.490553
H	-1.554406	-1.459220	-0.044631
H	0.910514	-0.924976	0.004647
H	1.714547	1.418456	0.031631
H	0.073540	3.360030	-0.004268

P11

C	-1.195424	-0.450421	-0.019586
C	0.189642	-0.112428	0.002382
C	0.629635	1.221204	0.012904
C	-0.301799	2.322061	-0.001842
C	-1.618635	1.936874	0.014699
C	-2.094182	0.632759	-0.002301
N	-3.454779	1.056528	-0.106348

H	-4.014725	0.494316	0.563915
H	-1.529094	-1.491087	-0.048204
H	0.931332	-0.916058	0.004007
H	1.702001	1.433486	0.033363
H	0.040438	3.359608	-0.000956

P12

C	-1.185313	-0.477823	-0.022664
C	0.196646	-0.115187	0.001702
C	0.618067	1.224574	0.014383
C	-0.323735	2.317069	0.000145
C	-1.633617	1.906802	0.015051
C	-2.082111	0.599989	-0.002804
N	-3.423590	1.112822	-0.121516
H	-3.999940	0.676213	0.624451
H	-1.504175	-1.522871	-0.051286
H	0.951068	-0.906945	0.002896
H	1.688171	1.448347	0.034312
H	0.005854	3.358572	0.002334

P13

C	-1.175939	-0.505025	-0.025417
C	0.202529	-0.117925	0.000836
C	0.605401	1.227671	0.015542
C	-0.346694	2.311710	0.002246
C	-1.649125	1.876449	0.016014
C	-2.070659	0.567500	-0.002581
N	-3.386686	1.169481	-0.135517
H	-3.964370	0.861485	0.671384
H	-1.480057	-1.554212	-0.053911
H	0.969414	-0.897686	0.001294
H	1.673138	1.462870	0.034502
H	-0.029814	3.357016	0.005640

Tripleto

Estrutura do INT otimizada para o  $T_1$  no nível de teoria MS-CASPT2(10,9)/ANO-L-VDZP considerando três estados.

P1

C	-1.163135	-0.538194	0.076361
C	0.194024	-0.112379	-0.023826
C	0.585009	1.233329	-0.053374
C	-0.341074	2.326238	0.012735
C	-1.660621	1.870063	0.090241
C	-2.066927	0.551253	0.116630
N	-3.224015	1.113225	-0.463981
H	-4.163878	0.955843	-0.090391
H	-1.463368	-1.576339	0.026786
H	0.962050	-0.866093	-0.178494
H	1.635390	1.455169	-0.224196
H	-0.042844	3.362008	-0.075743

Pontos obtidos por LIIC utilizando P1 e P13.

P2

C	-1.151396	-0.570567	0.088070
C	0.196888	-0.115169	-0.029579
C	0.566000	1.236408	-0.062959

C	-0.368653	2.320258	0.016273
C	-1.680848	1.835536	0.104347
C	-2.057319	0.513410	0.135427
N	-3.139659	1.165325	-0.507083
H	-4.108138	1.137333	-0.181865
H	-1.435632	-1.611637	0.036697
H	0.975191	-0.852491	-0.205608
H	1.608728	1.469598	-0.259443
H	-0.087609	3.358580	-0.082002

P3

C	-1.139557	-0.604990	0.100712
C	0.198106	-0.118289	-0.036212
C	0.543245	1.239299	-0.073630
C	-0.401153	2.312629	0.020143
C	-1.704389	1.797499	0.120491
C	-2.049006	0.472209	0.156312
N	-3.030558	1.223948	-0.549586
H	-4.013230	1.324459	-0.293493
H	-1.406444	-1.649087	0.047703
H	0.986561	-0.837854	-0.234865
H	1.576891	1.485185	-0.297134
H	-0.139187	3.353584	-0.088090

P4

C	-1.127513	-0.643353	0.115173
C	0.196652	-0.121872	-0.044504
C	0.513752	1.242201	-0.086507
C	-0.442773	2.302198	0.024473
C	-1.734355	1.753080	0.140433
C	-2.043207	0.424490	0.181343
N	-2.873507	1.294515	-0.592063
H	-3.853512	1.527071	-0.438203
H	-1.374331	-1.690846	0.060968
H	0.995627	-0.821204	-0.268080
H	1.536035	1.503473	-0.339662
H	-0.203412	3.346104	-0.094130

P5

C	-1.254218	-0.307459	0.001710
C	0.123641	-0.101707	0.001192
C	0.670205	1.209568	-0.000214
C	-0.191871	2.336605	-0.002943
C	-1.555052	2.094714	0.008593
C	-2.179876	0.811416	0.004055
N	-3.517073	0.707855	0.001812
H	-3.755250	-0.301011	-0.005035
H	-1.668579	-1.320401	-0.004150
H	0.796421	-0.963547	0.000307
H	1.753384	1.352944	0.001721
H	0.214774	3.351020	-0.007046

P6

C	-1.250041	-0.319521	0.009889
C	0.142102	-0.099283	0.002075
C	0.669984	1.200869	-0.005012
C	-0.209900	2.339816	-0.009908
C	-1.555597	2.075660	0.026155
C	-2.163098	0.790147	0.020326
N	-3.522485	0.753628	-0.052316

H	-3.836396	-0.229420	0.039035
H	-1.654872	-1.334627	-0.019176
H	0.820128	-0.955942	-0.012799
H	1.751089	1.356930	-0.006453
H	0.189607	3.355930	-0.026908

P7

C	-1.240634	-0.343235	0.014754
C	0.149730	-0.100114	0.000394
C	0.663663	1.205396	-0.007932
C	-0.219769	2.340778	-0.007001
C	-1.564601	2.055913	0.029704
C	-2.150139	0.765949	0.026395
N	-3.510641	0.799457	-0.112675
H	-3.919271	-0.130912	0.080944
H	-1.634413	-1.361034	-0.018054
H	0.839179	-0.946336	-0.029214
H	1.743068	1.367395	-0.026698
H	0.170038	3.359092	-0.031665

P8

C	-1.230567	-0.368081	0.020768
C	0.157408	-0.101148	-0.001620
C	0.656433	1.209908	-0.011801
C	-0.231325	2.341059	-0.004247
C	-1.574702	2.034433	0.034442
C	-2.137301	0.739966	0.034300
N	-3.492175	0.844058	-0.170330
H	-3.998081	-0.012593	0.107249
H	-1.612637	-1.388699	-0.015315
H	0.858446	-0.936212	-0.046654
H	1.733667	1.378599	-0.049046
H	0.147926	3.361723	-0.037067

P9

C	-1.219988	-0.393963	0.027896
C	0.164936	-0.102402	-0.004041
C	0.648169	1.214325	-0.016636
C	-0.244582	2.340633	-0.001595
C	-1.585881	2.011298	0.040459
C	-2.124644	0.712364	0.044051
N	-3.467084	0.887887	-0.225166
H	-4.068357	0.122954	0.116862
H	-1.589770	-1.417475	-0.011041
H	0.877590	-0.925625	-0.065267
H	1.722699	1.390371	-0.073532
H	0.123297	3.363745	-0.043019

P10

C	-1.209027	-0.420822	0.036042
C	0.172122	-0.103892	-0.006924
C	0.638721	1.218581	-0.022400
C	-0.259611	2.339464	0.001025
C	-1.598164	1.986539	0.047791
C	-2.112240	0.683247	0.055566
N	-3.435188	0.931392	-0.277269
H	-4.126039	0.272790	0.109257
H	-1.565993	-1.447264	-0.005400
H	0.896306	-0.914612	-0.085154
H	1.709945	1.402584	-0.100086

H 0.096097 3.365081 -0.049380

P11

C -1.197791 -0.448636 0.045078  
C 0.178789 -0.105630 -0.010315  
C 0.627911 1.222630 -0.029025  
C -0.276541 2.337508 0.003695  
C -1.611627 1.960140 0.056442  
C -2.100171 0.652649 0.068710  
N -3.396059 0.975036 -0.326864  
H -4.167537 0.433804 0.084388  
H -1.541429 -1.478019 0.001394  
H 0.914327 -0.903185 -0.106383  
H 1.695152 1.415166 -0.128570  
H 0.066181 3.365658 -0.055985

P12

C -1.186361 -0.477421 0.054871  
C 0.184771 -0.107621 -0.014246  
C 0.615534 1.226444 -0.036433  
C -0.295562 2.334708 0.006493  
C -1.626391 1.932031 0.066396  
C -2.088524 0.620538 0.083334  
N -3.348900 1.019362 -0.374267  
H -4.189681 0.602954 0.042554  
H -1.516144 -1.509738 0.009125  
H 0.931423 -0.891326 -0.128992  
H 1.678036 1.428096 -0.158824  
H 0.033314 3.365400 -0.062666

P13

C -1.174796 -0.507234 0.065314  
C 0.189907 -0.109869 -0.018739  
C 0.601344 1.230011 -0.044557  
C -0.316941 2.330989 0.009489  
C -1.642631 1.902081 0.077649  
C -2.077399 0.586811 0.099318  
N -3.292339 1.065085 -0.419843  
H -4.189528 0.777584 -0.015792  
H -1.490144 -1.542470 0.017617  
H 0.947394 -0.878989 -0.153011  
H 1.658261 1.441401 -0.190713  
H -0.002851 3.364221 -0.069285

Fulvenimina

Estruturas obtidas por IRC a partir do TS (P5) foram otimizados no nível de teoria MS-CASPT2(12,11)/ANO-L-VDZP considerando três estados.

P2

C -0.403146 -1.322653 -1.947083  
C 0.476157 -1.094831 -0.810844  
C 0.532303 0.264427 -0.562368  
C -1.089358 1.715036 -0.607724  
C -0.451270 0.909658 -1.476516  
C -0.987823 -0.126277 -2.357542  
N -1.376724 2.531664 0.268155  
H -1.876425 2.159129 1.089403  
H 1.061641 -1.860358 -0.298170  
H 1.055039 0.794908 0.231264

H	-1.718639	0.020848	-3.150950
H	-0.595510	-2.298216	-2.398754

P3

C	-0.404795	-1.325645	-1.972414
C	0.526071	-1.134634	-0.872012
C	0.560593	0.211963	-0.548163
C	-1.082983	1.743382	-0.588181
C	-0.447255	0.883157	-1.402118
C	-1.004474	-0.113284	-2.309298
N	-1.432247	2.599368	0.220040
H	-2.017432	2.258819	1.004005
H	1.122468	-1.918548	-0.402725
H	1.122827	0.710668	0.243050
H	-1.771285	0.060369	-3.064321
H	-0.595979	-2.278148	-2.470863

P4

C	-0.396780	-1.322144	-2.009281
C	0.572804	-1.165849	-0.931600
C	0.584048	0.155686	-0.528551
C	-1.089710	1.762125	-0.566979
C	-0.452230	0.850424	-1.317642
C	-1.020626	-0.108314	-2.264725
N	-1.473349	2.674031	0.168538
H	-2.118892	2.396604	0.927621
H	1.194075	-1.961459	-0.517518
H	1.170354	0.624024	0.260671
H	-1.822728	0.095949	-2.973334
H	-0.590644	-2.251888	-2.546778

P5-TS

C	-0.377449	-1.314365	-2.052925
C	0.613375	-1.191246	-0.985787
C	0.600213	0.104171	-0.509040
C	-1.098226	1.783301	-0.547359
C	-0.471488	0.813811	-1.231245
C	-1.040877	-0.109662	-2.214628
N	-1.499669	2.743136	0.114436
H	-2.182009	2.518261	0.860117
H	1.284553	-1.985184	-0.653904
H	1.179645	0.535637	0.308109
H	-1.835645	0.124165	-2.921924
H	-0.582590	-2.226814	-2.616309

Frequência Negativa: -1171,33 cm<sup>-1</sup>

P6

C	-0.361137	-1.301220	-2.092593
C	0.659244	-1.202739	-1.046863
C	0.602820	0.052309	-0.478497
C	-1.101584	1.793148	-0.520625
C	-0.499168	0.769402	-1.140782
C	-1.058956	-0.109378	-2.171547
N	-1.516677	2.807994	0.049494
H	-2.221252	2.648896	0.790577
H	1.348373	-1.999389	-0.763035
H	1.202542	0.456484	0.336362
H	-1.886397	0.140884	-2.835268
H	-0.529571	-2.175981	-2.722738

## P7

C	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	-1.443816
C	0.000000	1.293375	-1.896816
C	0.025219	3.476735	-0.721908
C	-0.003680	2.142792	-0.721908
C	0.000000	1.293375	0.453000
N	-0.093018	4.684914	-0.721908
H	0.727864	5.282762	-0.721908
H	-0.003098	-0.880176	-2.067927
H	-0.002976	1.641628	-2.916563
H	-0.002976	1.641628	1.472747
H	-0.003098	-0.880176	0.624111

## P8

C	0.675498	1.196421	-0.002960
C	0.134730	-0.098643	0.003509
C	-1.258635	-0.297065	0.006129
C	-2.176130	0.812344	0.015950
C	-1.547749	2.093567	0.023634
C	-0.201743	2.338193	-0.013000
N	-3.527580	0.706102	0.010375
H	-3.754209	-0.306022	-0.016742
H	0.801650	-0.964967	0.002790
H	-1.673756	-1.309661	-0.018723
H	0.206543	3.352320	-0.022831
H	1.757886	1.347408	0.011868

## P9

C	-0.253724	-1.170654	-1.901690
C	0.410481	-0.906317	-0.690704
C	0.231079	0.321124	-0.030706
C	-0.627348	1.338596	-0.575952
C	-1.045835	1.100232	-1.921138
C	-1.015890	-0.129936	-2.531921
N	-1.152422	2.363564	0.139827
H	-0.782745	2.285131	1.105435
H	1.026438	-1.681042	-0.226965
H	0.615682	0.456795	0.985281
H	-1.502913	-0.309921	-3.494693
H	-0.134545	-2.135807	-2.401191

## P10

C	-0.299810	-1.209378	-1.892397
C	0.399240	-0.901011	-0.700991
C	0.273361	0.352244	-0.088328
C	-0.659644	1.373073	-0.571914
C	-0.921391	1.112778	-1.948220
C	-1.027643	-0.149737	-2.503232
N	-1.207770	2.340917	0.185479
H	-0.782931	2.263163	1.127915
H	1.017209	-1.660936	-0.214609
H	0.678188	0.496741	0.920606
H	-1.497990	-0.286880	-3.481862
H	-0.201638	-2.179022	-2.387751

## P11

C	-0.318689	-1.241255	-1.910695
C	0.386874	-0.907414	-0.707980
C	0.290589	0.363039	-0.165754



C	-0.748954	1.414232	-0.558505
C	-0.798424	1.090426	-1.916179
C	-1.017435	-0.168849	-2.481522
N	-1.231423	2.354874	0.220224
H	-0.786268	2.266733	1.149711
H	1.010850	-1.647949	-0.199790
H	0.778871	0.619524	0.780305
H	-1.542633	-0.245397	-3.439207
H	-0.274748	-2.222887	-2.386156

P12

C	-0.319070	-1.255275	-1.917436
C	0.380176	-0.917597	-0.713322
C	0.289933	0.366643	-0.206999
C	-0.797042	1.434808	-0.551156
C	-0.745540	1.077673	-1.887665
C	-1.004172	-0.171857	-2.475617
N	-1.235465	2.363917	0.231130
H	-0.818668	2.256655	1.169789
H	1.010477	-1.645408	-0.194024
H	0.849077	0.699987	0.673704
H	-1.594367	-0.228661	-3.394986
H	-0.327213	-2.250248	-2.363518

P13

C	-0.306514	-1.265297	-1.922982
C	0.368375	-0.934265	-0.722003
C	0.278886	0.378351	-0.246153
C	-0.830928	1.449967	-0.536788
C	-0.703580	1.055839	-1.854815
C	-0.991739	-0.167664	-2.474444
N	-1.236018	2.377032	0.235989
H	-0.884887	2.232878	1.194679
H	0.994537	-1.653018	-0.185143
H	0.932254	0.772433	0.540027
H	-1.670479	-0.222910	-3.329825
H	-0.366051	-2.271352	-2.336882

P14

C	-0.297484	-1.289249	-1.932628
C	0.350781	-0.962534	-0.730060
C	0.263030	0.398322	-0.343468
C	-0.889719	1.472214	-0.517391
C	-0.615788	1.015071	-1.783691
C	-0.968084	-0.159621	-2.462136
N	-1.249340	2.410564	0.253837
H	-1.000160	2.186504	1.229999
H	0.975441	-1.663672	-0.169012
H	1.041665	0.876195	0.263299
H	-1.748692	-0.194069	-3.227125
H	-0.413982	-2.304067	-2.317135

P15

C	-0.311621	-1.310117	-1.933086
C	0.345057	-0.993378	-0.727919
C	0.280434	0.406460	-0.460217
C	-0.946335	1.513518	-0.511769
C	-0.525194	0.975924	-1.706312
C	-0.955213	-0.151489	-2.443681
N	-1.280991	2.433683	0.274980

H	-1.099303	2.189657	1.259858
H	0.960907	-1.685580	-0.148599
H	1.086365	0.931796	0.061782
H	-1.753312	-0.142221	-3.187800
H	-0.429190	-2.317682	-2.336927

P16

C	-0.358728	-1.318918	-1.933370
C	0.376768	-1.029185	-0.735731
C	0.402409	0.350078	-0.547518
C	-1.020140	1.601164	-0.554662
C	-0.469330	0.959068	-1.621729
C	-0.957956	-0.146183	-2.415359
N	-1.325867	2.460357	0.294694
H	-1.367695	2.163677	1.276313
H	0.974689	-1.742761	-0.165075
H	1.073836	0.928989	0.080518
H	-1.726746	-0.067571	-3.180905
H	-0.498200	-2.316658	-2.355605