

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

BRUNO BERCINI DE ARAÚJO

**INVESTIGAÇÃO SOBRE O MECANISMO DE FOTÓLISE DO 1,2,3-
TRIAZOL UTILIZANDO MÉTODOS MULTICONFIGURACIONAIS**

Porto Alegre, 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

BRUNO BERCINI DE ARAÚJO

**INVESTIGAÇÃO SOBRE O MECANISMO DE FOTÓLISE DO 1,2,3-
TRIAZOL UTILIZANDO MÉTODOS MULTICONFIGURACIONAIS**

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

Prof. Dr. Paulo Fernando Bruno Gonçalves

Orientador

Porto Alegre, 2018

Agradeço a todos do Grupo de Química Teórica por terem me ajudado desde o início dos meus trabalhos de pesquisa e a todos meus amigos dentro do instituto. Agradecimento especial a Eduarda Gil, por ter me incluído e me guiado durante esse projeto, ao Professor Paulo Gonçalves pela orientação e a Vanessa Cezar Ribas pelo apoio e interesse pelo trabalho.

RESUMO

O estudo teórico de reações que ocorram no estado excitado é importante, pois o estudo experimental, na maioria dos casos, não é capaz de observar todas as mudanças ocorridas no sistema. Com isso os métodos CASSCF e CASPT2 foram escolhidos para o estudo da fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol. O 1*H*-1,2,3-triazol é um composto muito utilizado em fármacos e em síntese orgânica e é considerado um poluente emergente, portanto se acumula em corpos de água onde pode interagir livremente com a luz solar. Na fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol ocorre a abertura do anel com a clivagem da ligação N-NH no S_1 e, através de uma intersecção cônica entre o S_0 e o S_1 , o sistema volta para o estado fundamental formando 2-diazoetanamina. No S_0 , por meio de uma reação térmica, a ligação C-N da 2-diazoetanamina é rompida e N_2 é eliminado formando iminoetileno que é o produto do rearranjo Hetero-Wolff. O iminoetileno, por sua vez, isomeriza formando acetonitrila, um importante solvente orgânico polar que apresenta uma toxicidade moderada.

Palavras-chave: Fotólise, multiconfiguracional, CASSCF, CASPT2, 1*H*-1,2,3-triazol, intersecção cônica.

ABSTRACT

The theoretical study of reactions that happens in the excited state is important, because, in several cases, the experimental study is not able to observe all the changes that the system undergoes. With that in mind, CASSCF and CASPT2 methods were chosen to study the photolysis reaction of 1*H*-1,2,3-triazole. The 1*H*-1,2,3-triazole is a compound that is used in pharmaceutical industry and in organic synthesis and it is considered an emergent pollutant, therefore accumulates water bodies ponds where it can freely interact with solar light. In the 1*H*-1,2,3-triazole's photolysis begins with the cleavage of the N-NH bond in S_1 and, through a conical intersection between the S_0 and S_1 , comes back to the fundamental state forming 2-diazoethanimine. In the S_0 , through a thermal reaction, the C-N bond in the 2-diazoethanimine cleavage eliminating N_2 and yielding ethenimine which is the Hetero-Wolff rearrangement product. The ethenimine isomerizes yielding acetonitrile, an important organic polar solvent that shows a moderate toxicity.

Key-words: Photolysis, multiconfigurational, CASSCF, CASPT2, 1*H*-1,2,3-triazole, conical intersection.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura do 1*H*-1,2,3-triazol.....10
- Figura 2.** Diagrama de Jablonski. Linhas cheias representam transições radiativas e linhas pontilhadas representam transições não radiativas. “*hν*” – absorção de fóton; F – fluorescência; P – fosforescência; NR – decaimento não radiativa; VR – relaxação vibracional; IC – conversão interna; ISC – cruzamento intersistema.....13
- Figura 3.** Potencial de Morse para cada caso. 1 – Primeiro caso, transição para um estado estável; 2 – Segundo caso, transição para um estado estável de alta energia; 3 – Terceiro caso, transição para um estado dissociativo ou instável; 4 – Quarto caso, primeira transição para um estado pré-dissociativo e então transição para um estado dissociativo através de cruzamento entre estados.....14
- Figura 4.** Esquema do processo de fotólise que passa compostos do tipo 1*H*-1,2,3-triazol.....15
- Figura 5.** Mecanismo de Retro-[3+2]-cicloadição para a decomposição térmica do 1*H*-1,2,3-triazol.....15
- Figura 6.** Orbitais participantes do espaço ativo do 1*H*-1,2,3-triazol calculados no nível de teoria SA5-CASSCF(10,8)/ANO-S-VDZP.....21
- Figura 7.** Geometria de equilíbrio da molécula de 1*H*-1,2,3-triazol com átomos enumerados. O comprimento de ligação em Ångström entre N5 e N4 em destaque. Geometria otimizada com MS5-CASPT2(10,8).....23
- Figura 8.** Perfil da energia potencial em função da distância entre os átomos N4 e N5 da molécula de 1*H*-1,2,3-triazol. Os estados *S*₀ (preto), *S*₁ (vermelho), *S*₂ (azul), *S*₃ (verde) e *S*₄ (magenta) são representados. Todas as geometrias foram otimizadas com MS5-CASPT2.....25
- Figura 9.** Geometria do ponto de intersecção cônica entre *S*₀ e *S*₁ da molécula de 1*H*-1,2,3-triazol. Geometria otimizada com MS5-CASPT2. Distância em Ångström entre N4 e N5 em destaque. Átomos enumerados.....26
- Figura 10.** Perfil da energia potencial em função da distância entre os átomos C2 e N3 da molécula de 2-diazoetanamina. Os estados *S*₀ (preto), *S*₁ (vermelho), *S*₂ (azul), *S*₃ (verde) e *S*₄ (magenta) são representados. Todas as geometrias foram otimizadas com MS5-CASPT2.....27
- Figura 11.** Pontos importantes do 1*H*-1,2,3-triazol, pontos otimizadas com MS5-CASPT2. Curva preta e vermelha representam o *S*₀ (antes e depois da eliminação de N₂) e curva azul representa o estado excitado.....28

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CASSCF	<i>Complete Active Space Self Consistent Field</i>
CASPT2	<i>Complete Active Space Perturbation Theory through Second-Order</i>
CoIn	Intersecção Cônica
HF	Hartree-Fock
LCAO	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
CI	Interação de Configuração
CIS	Interação de Configuração incluindo apenas excitação simples
CISD	Interação de Configuração incluindo apenas excitação simples e duplas
CISDT	Interação de Configuração incluindo apenas excitação simples, duplas e triplas
CISDTQ	Interação de Configuração incluindo apenas excitação simples, duplas, triplas e quádruplas.
CSF	<i>Configurational State Functions</i>
MCSCF	<i>Multiconfigurational Self-Consistent field</i>
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
SA-CASSCF	<i>State Average CASSCF</i>
MS-CASPT2	<i>Multi-State CASPT2</i>
IPEA	<i>Ionization Potential-Electron Affinity</i>
ANO-S-VDZP	<i>Atomic Natural Orbital - Small - Valence Double Zeta + Polarization</i>
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBEJTIVOS.....	10
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
3.1 VISÃO GERAL SOBRE FOTOFÍSICA E FOTOQUÍMICA.....	11
3.2 FOTÓLISE DO 1 <i>H</i> -1,2,3-TRIAZOL.....	15
3.3 MÉTODO HARTREE-FOCK.....	16
3.4 INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÃO (CI).....	18
3.5 MÉTODOS MULTICONFIGURACIONAIS (MCSCF).....	19
4. METODOLOGIA.....	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
6. CONCLUSÕES.....	29
REFERÊNCIAS	
APÊNDICE – CURVA CASSCF	

1 INTRODUÇÃO

Estados excitados são criados quando o sistema absorve fótons que possuem energia suficiente para promover elétrons de orbitais ocupados para orbitais desocupados. Essas novas espécies químicas formadas apresentam características químicas e físicas diferentes dos sistemas no estado fundamental e, portanto, passam por vários processos que não seriam possíveis de ocorrer no estado fundamental. Dentre esses processos se destaca a fotodecomposição, ou fotólise, que consiste na dissociação de moléculas pela ocupação de orbitais antiligantes por elétrons fotoexcitados promovendo o enfraquecimento da ligação química, que pode levar à quebra de ligações entre átomos e a decomposição do sistema. As reações de fotólise são muito importantes, pois vários materiais que utilizamos no cotidiano sofrem esse tipo de processo como pesticidas,¹ alimentos,² fármacos³ e entre outros. Em destaque os fármacos, dado que vários deles são considerados poluentes emergentes, isto é, são encontrados em corpos de água e geralmente são negligenciados por programas de tratamento de esgoto, e seus efeitos no meio ambiente não são completamente conhecidos.

Por mais que haja estudos experimentais sobre o processo de fotólise desses tipos de moléculas, o estudo teórico é muito importante, uma vez que, intermediários⁴ formados durante a reação podem não ser detectados por técnicas experimentais. Por esse motivo a química teórica computacional se torna uma das ferramentas mais úteis para o estudo do comportamento das moléculas no estado excitado. Entre os vários métodos reportados na literatura para o estudo fotofísico e fotoquímico de moléculas, os métodos multiconfiguracionais, *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF) e *Complete Active Space Perturbation Theory through Second-Order* (CASPT2), são considerados adequados para descrever os fenômenos observados durante reações fotoquímicas,⁵⁻⁷ fotodegradações,^{8,9} entre outros fenômenos. Com isso, o uso dos métodos multiconfiguracionais é necessário para investigação do mecanismo, dos meios de desativação e dos produtos formados durante reações de fotólise.

Nesse contexto, o estudo do comportamento fotofísico e fotoquímico da molécula de 1H-1,2,3-triazol e seus derivados se torna relevante, visto que são utilizados como “*building blocks*” na síntese de moléculas mais complexas,¹⁰ como fármacos¹¹⁻¹³ e com isso, entram na definição de poluentes emergentes.¹⁴ O 1H-1,2,3-triazol é um heterocíclico aromático de cinco membros sendo três deles nitrogênios. Esse sistema e seus derivados passam por reações de fotólise absorvendo na região do ultravioleta liberando gás nitrogênio durante a reação e tem como produto final acetonitrila.¹⁴⁻¹⁷ Sendo a acetonitrila muito utilizada como solvente

orgânico polar e como intermediário em síntese. Ela volatiliza, tanto se despejada no solo como em corpos de água, e na atmosfera apresenta uma meia vida de 620 dias, degradando ao reagir com radicais hidroxila. No corpo humano é lentamente metabolizada pelo fígado onde é transformada em HCN que garante características tóxicas à acetonitrila.¹⁸ Apesar dos produtos e intermediários serem conhecidos, o mecanismo de fotólise ainda não está totalmente elucidado, tornando interessante o uso de métodos computacionais para o estudo dessa reação de fotólise do *1H*-1,2,3-triazol.

2 OBJETIVO

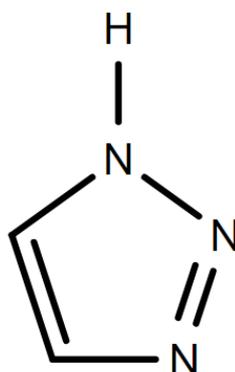
2.1 OBJETIVOS GERAIS

O trabalho tem por objetivo a aplicação de métodos multiconfiguracionais no estudo da fotodegradação do 1*H*-1,2,3-triazol (figura 1). Pretende-se estudar os diferentes fenômenos que podem ocorrer induzidos pela absorção da luz, mapear superfícies de energia potencial do estado fundamental e excitado e assim elucidar a reação de fotólise do sistema.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Criação e análise das superfícies de energia potencial do estado fundamental e dos estados excitados;
- Caracterização da região de Frank-Condon;
- Identificação de produtos e intermediários formados;
- Investigação dos meios de desativação.

Figura 1. Estrutura do 1*H*-1,2,3-triazol.



3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 VISÃO GERAL DE FOTOFÍSICA E FOTOQUÍMICA

Moléculas, ao interagirem com a luz, são capazes de absorver fótons. Mas, para a absorção acontecer alguns requisitos devem ser seguidos. Primeiro, a energia do fóton absorvido deve corresponder a diferença de energia entre o estado inicial e o estado final. Segundo, deve haver mudança no momento de dipolo da molécula para que o fóton absorvido exerça trabalho elétrico sobre o sistema. Portanto, para uma transição eletrônica ser permitida uma das integrais dos componentes x , y e z do momento de dipolo de transição deve ser diferente de zero e, se todas as integrais forem nulas, é dito que a transição é proibida. Isso ocorre quando o integrando se mantém inalterado durante as operações de simetria permitidas pela molécula, tornando a transição permitida por simetria. Outro aspecto que deve ser considerado é a multiplicidade dos estados inicial e final, pois como as funções de spin (α e β) são ortogonais, as transições entre estados de diferentes multiplicidades (singleto \rightarrow tripleto) torna a integral do momento de dipolo de transição nula, sendo apenas permitidas transições entre estados de mesma multiplicidade de spin.¹⁹

Como a absorção é um fenômeno muito rápido (10^{-15} a 10^{-18} segundos)¹⁹⁻²¹, é possível assumir que núcleos não se movimentam durante as transições eletrônicas e, com isso, a transição mais provável é aquela que ocorre na geometria de equilíbrio. Portanto, as transições eletrônicas são ditas verticais e essa regra é conhecida como princípio de Franck-Condon. Está associado a ele o fator de Franck-Condon, que é o quadrado da integral de sobreposição das funções de onda vibracionais dos estados eletrônicos inicial e final que participam da transição, sendo a intensidade da transição vibrônica proporcional a esse fator.⁴ Esse princípio se baseia na aproximação Born-Oppenheimer, que afirma que como os núcleos atômicos possuem uma massa muito maior que os elétrons, os núcleos se movem mais lentamente sendo possível, então, desacoplar os movimentos eletrônicos e nucleares e assim separar a equação de Schrödinger eletrônica da nuclear.^{22,23} Por mais que para compreender completamente as transições eletrônicas seja preciso levar em consideração os movimentos nucleares, sem essa aproximação a equação de Schrödinger associada se torna muito complexa para ser resolvida.^{24,25}

As transições proibidas, tanto por simetria e spin, são observadas no espectro eletrônico. Explica-se esse fenômeno pelas aproximações realizadas que não levam em conta os acoplamentos spin-orbita, vibrônico e a influência do ambiente no qual a molécula está inserida. O acoplamento spin-orbita ocorre quando há interação dos campos magnéticos gerados pelo momento angular de spin dos elétrons e o momento angular orbital, o que ocasiona a interação de estados de multiplicidade de spin diferentes tornando transições entre esses estados permitidas. As transições eletrônicas podem ocorrer fora da geometria de equilíbrio (diferentes simetrias) devido a vibrações moleculares. Assim, os movimentos nucleares e eletrônicos não podem mais ser considerados desacoplados e as constantes de acoplamento não adiabático negligenciadas. Com isso, transições antes proibidas por simetria, se tornam permitidas ao considerarmos a função de onda vibracional na integral do momento de dipolo de transição.¹⁹

No estado excitado as moléculas podem passar por dois tipos de processos: fotofísicos ou fotoquímicos. Os processos fotofísicos são todos aqueles que envolvem o retorno do sistema para o estado fundamental sem que ocorra mudança química na molécula. Por sua vez os processos fotofísicos são subdivididos em dois grupos sendo eles os que não envolvem emissão de radiação, os não radiativos:

- Conversão Interna: transição sem emissão entre estados de mais alta energia para estados de menor energia que apresentem a mesma multiplicidade de spin ($S_2 \rightarrow S_1$). Esse processo é muito rápido e acontece na ordem de 10^{-14} a 10^{-11} segundos.²⁵
- Relaxação Vibracional: dispersão do excesso de energia de um estado excitado vibracional, geralmente causada pela colisão da molécula excitada com as moléculas do meio. Um processo que ocorre na ordem de 10^{-13} a 10^{-9} segundos.²⁵
- Cruzamento Intersistema: transição não radiativa entre estados excitados com multiplicidade de spin diferentes de energias semelhantes ($S_1 \rightarrow T_1$). Por ser uma transição entre estados de spin diferente ela é dita ser uma transição proibida por spin e para acontecer deve ocorrer o acoplamento spin-orbita. Ocorre entre 10^{-11} e 10^{-8} segundos.²⁵

E os que envolvem emissão de radiação, os radiativos:

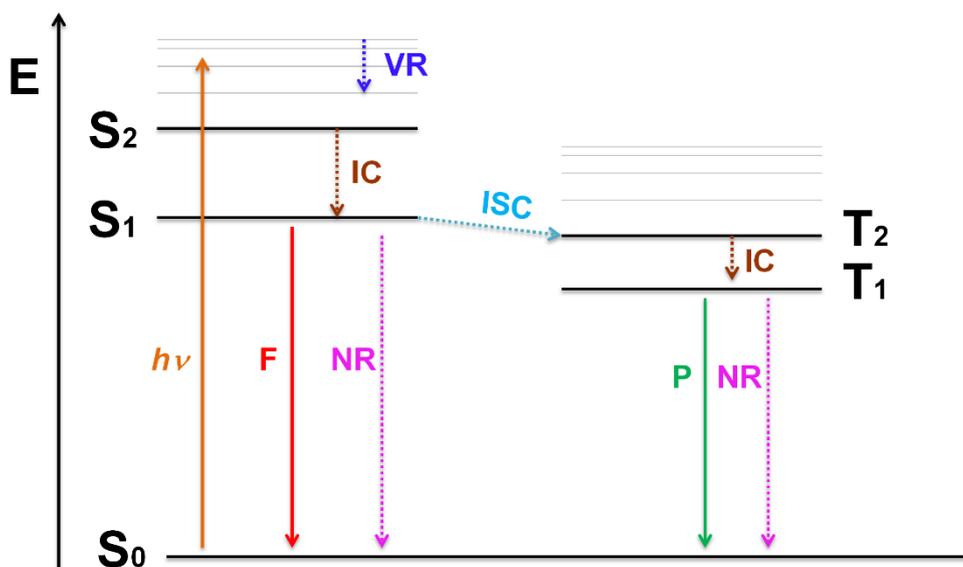
- Fluorescência: transição do sistema no estado excitado para o estado fundamental de mesma multiplicidade de spin ($S_1 \rightarrow S_0$) através da emissão de fóton. O fóton emitido apresenta energia menor do que o fóton absorvido, pois a emissão geralmente ocorre no

estado fundamental vibracional do estado excitado. Esse processo acontece entre 10^{-12} e 10^{-6} segundos.²⁵

- Fosforescência: transição do sistema no estado excitado para o estado fundamental de diferentes multiplicidades de spin ($T_1 \rightarrow S_0$) através da emissão de fóton. Ela ocorre após cruzamento intersistema e também é proibida por spin. É o processo de desativação mais lento e ocorre na ordem de 10^{-3} a 10^2 segundos.²⁵

Todos os processos não-radiativos e radiativos podem ser representados no diagrama de Jablonski (figura 2). Nesse diagrama estão contidos os níveis energéticos que uma molécula arbitrária pode assumir, assim como as transições que o sistema passa.

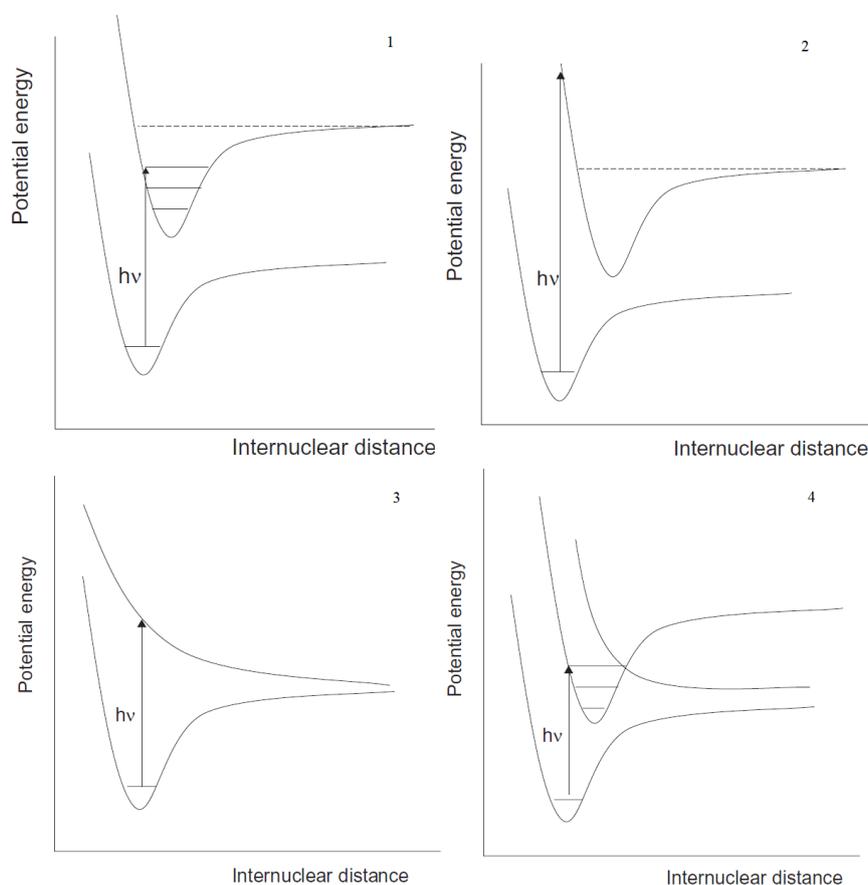
Figura 2. Diagrama de Jablonski. Linhas cheias representam transições radiativas e linhas pontilhadas representam transições não radiativas. “ $h\nu$ ” – absorção de fóton; F – fluorescência; P – fosforescência; NR – decaimento não radiativo; VR – relaxação vibracional; IC – conversão interna; ISC – cruzamento intersistema.



A fotoquímica trata de transformações químicas (fotólise, isomerização, racemização, rearranjos) que podem ocorrer com as moléculas após a sua interação com a radiação eletromagnética. No caso da fotólise, há a clivagem das ligações químicas de uma molécula no estado excitado seguido pela formação de radicais. Como essas reações dependem dos estados fundamental e excitado é necessário entendermos a natureza desses estados. Há quatro padrões de absorção distintos. Analisando o potencial de Morse de uma molécula diatômica é possível ilustra-los didaticamente como mostra a figura 3.²⁵ No primeiro caso a molécula ao ser excitada é levada a um nível vibracional excitado do estado excitado. No segundo, é fornecida energia superior a energia de dissociação e na primeira vibração há a quebra de ligação. No terceiro, o

estado excitado é dissociativo, isto é, qualquer transição é acompanhada por quebra de ligação. No quarto caso ocorre quando há dois estados excitados, um estável e outro instável, de energia semelhante. A transição inicialmente ocorre para o estado estável e há o cruzamento entre os estados quando acontece a quebra de ligação. O primeiro estado é chamado de estado pré-dissociativo e o segundo de estado dissociativo.

Figura 3. Potencial de Morse para cada caso. 1 – Primeiro caso, transição para um estado estável; 2 – Segundo caso, transição para um estado estável de alta energia; 3 – Terceiro caso, transição para um estado dissociativo ou instável; 4 – Quarto caso, primeira transição para um estado pré-dissociativo e então transição para um estado dissociativo através de cruzamento entre estados.



Fonte: (Adaptada) Brian Wardle, Principles and Applications of Photochemistry, 2009.

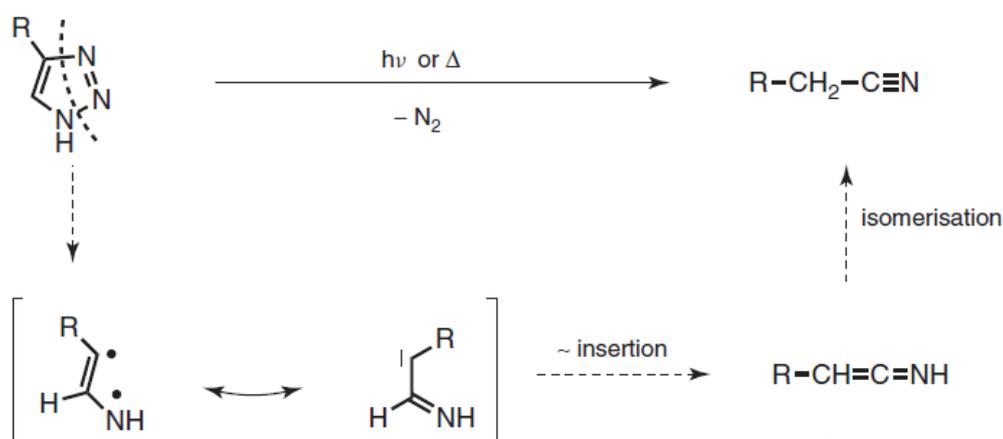
Como as reações fotoquímicas devem começar e terminar no estado fundamental em alguns casos, principalmente moléculas orgânicas, há o cruzamento entre o estado fundamental e excitado na qual a desativação das espécies envolvidas ocorre.²⁵ Para isso acontecer o estado fundamental e excitado devem apresentar um ponto que apresentam geometrias idênticas, energias suficientemente próximas (estados devem ser degenerados) e mesma multiplicidade.

Esse ponto é conhecido como ponto de intersecção cônica (em inglês, CoIn) e é de grande importância compreendê-lo para que se faça a descrição adequado de reações fotoquímicas que envolvem CoIn.^{26,27}

3.2 FOTÓLISE DO 1H-1,2,3-TRIAZOL

Como mencionado na introdução, na literatura é descrito que o 1H-1,2,3-triazol e derivados estão sujeitos a fotólise com a abertura do anel e eliminação de N₂.¹⁵⁻¹⁷ Um esquema do processo de fotólise que esses sistemas passam é apresentado na figura 5.

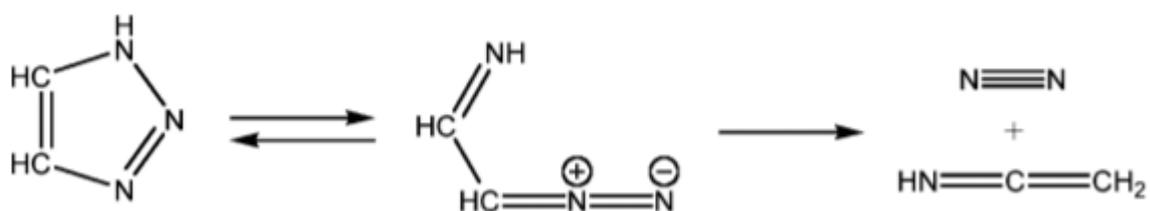
Figura 4. Esquema do processo de fotólise que passa compostos do tipo 1H-1,2,3-triazol.



Fonte: The Chemistry of Heterocycles, 2012.

Em 2008, Da Silva e Bozzelli realizaram estudos teóricos sobre a decomposição térmica do 1H-1,2,3-triazol chegando à conclusão de que a reação segue um mecanismo do tipo Retro-[3+2]-cicloadição com a formação um 2-diazoetanamina como intermediário que por sua vez decompõe em N₂ e iminoetileno. A reação é apresentada na figura 6.²⁸

Figura 5. Mecanismo de Retro-[3+2]-cicloadição para a decomposição térmica do 1H-1,2,3-triazol.



Fonte: Retro-[3+2]-Cycloaddition Reactions in the Decomposition of Five-Membered Nitrogen-Containing Heterocycles, 2008.

É esperado que a fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol comesse com a quebra da ligação N-NH formando o 2-diazoetanamina. Por ser uma α -diazioimina, a 2-diazoetanamina pode passar por rearranjo Hetero Wolff com a extrusão de N₂ e formação de iminoetileno.²⁹ O iminoetileno, por sua vez, se isomeriza formando acetonitrila como produto final da reação de fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol.

3.3 MÉTODO HARTREE-FOCK

Muito importante e utilizado como base de muitos métodos de cálculo de estrutura eletrônica, o método Hartree-Fock³⁰⁻³² (HF) descreve moléculas e átomos no seu estado fundamental. Com base na aproximação de orbitais, o método HF define a função de onda Ψ de N-elétrons como um determinante de Slater composto pelos spin-orbitais do sistema.³³ Apresentado na equação 1, o determinante de Slater satisfaz o princípio de exclusão de Pauli produzindo funções de onda antissimétricas,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_a(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_a(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1)$$

Na equação o Ψ é a função de onda de N-elétrons, o termo $1/\sqrt{N!}$ é o fator de normalização sendo N o número de elétrons do sistema e χ são os spin-orbitais do sistema. Todos os spin-orbitais do sistema são ortonormais ou seja:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j \\ 1, & \text{se } i = j. \end{cases} \quad (2)$$

Para computarmos a energia do sistema é preciso definir uma função matemática para os orbitais. Uma maneira de construir orbitais moleculares é realizar uma combinação linear dos orbitais dos átomos que compõem o sistema, essa aproximação é conhecida como Combinação Linear de Orbitais Atômicos (em inglês, LCAO).²⁴ Como a equação 3 mostra, o orbital molecular é aproximado como um somatório dos orbitais atômicos (conjunto de base) multiplicados pelo coeficiente c_i que determina quanto cada orbital atômico φ_a contribui para o orbital molecular ψ_i .

$$\psi_i = \sum_a c_{ia} \varphi_a. \quad (3)$$

Por ser um método variacional qualquer função de onda aproximada que seja utilizada para resolver a equação de Schrödinger não relativística do sistema sempre resulta em energias maiores daquela obtida com a função de onda exata. Com isso, a partir de uma função de onda

aceitável composta por parâmetros ajustáveis, ao variar esses parâmetros pode-se minimizar a energia do sistema obtendo uma aproximação melhor para a energia do estado fundamental.²³ Nesse caso, o termo c_i é determinado através do método variacional com o objetivo de encontrar o conjunto de orbitais moleculares que minimizem a energia do sistema. Para garantir a ortonormalidade dos orbitais algumas restrições são aplicadas ao conjunto de base durante a minimização da energia. É importante de se ressaltar que cada orbital molecular é expresso pela totalidade da função de base e, portanto, os orbitais moleculares não pertencem a apenas um átomo, mas sim estão deslocalizados ao longo da molécula.²⁴

Por ser uma aproximação o LCAO apresenta um erro no cálculo de energia inerente a sua aplicação tornando a energia dependente do conjunto de base utilizado sendo que quanto maior for o conjunto de base menor será esse erro. No caso limite, quando é utilizado um conjunto de uma base suficientemente grande, a energia converge ao chamado limite de Hartree-Fock, que é a energia mais próxima da energia do sistema que o HF exato pode calcular. Energias calculadas por HF são satisfatórias, mas apresentam um erro de 0,5% e, mesmo que o erro seja aparentemente pequeno, ele está na ordem de grandeza das energias envolvidas nas ligações químicas que são de grande interesse nos estudos de moléculas.³⁴ Essa diferença entre a energia Hartree-Fock e a energia exata do sistema é conhecida como energia de correlação e é definida pela equação 4.

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (4)$$

A energia de correlação recebe esse nome, pois é a energia relacionada a correlação dos movimentos dos elétrons no sistema. Por utilizar uma função de onda antissimétrica, o método HF recupera a energia de correlação entre elétrons de mesmo spin sendo representada nas equações pelo termo de troca. Isso acontece, pois, ao respeitar o princípio de exclusão de Pauli, a função de onda se torna nula no momento que dois elétrons de mesmo spin apresentam as mesmas coordenadas espaciais.³⁵ Com isso a probabilidade de se encontrar dois elétrons de mesmo spin na mesma região do espaço é nula demonstrando que seus movimentos estão correlacionados.³⁴ Esse tipo de correlação é chamado de correlação de Fermi. A falta de correlação do método de HF surge ao utilizar-se um único determinante de Slater para descrever a função de onda do sistema, equivalentemente, considera-se que um elétron está se deslocando em um campo médio gerado pelos outros elétrons.³⁵ O campo médio falha, pois não consegue simular o fato de que os elétrons tendem a minimizar a repulsão entre eles a todo momento. Assim com essa aproximação se negligencia a correlação entre elétrons de spins diferentes

tratando-os como se fossem partículas independentes. A correlação de spin opostos é chamada de correlação de Coulomb.

Outra distinção que pode ser feita é entre a correlação dinâmica e estática. A correlação dinâmica é associada a repulsão coulombiana entre elétrons próximos. A estática é associada com elétrons se evitando de uma forma permanente, como por exemplo elétrons em orbitais diferentes, sendo necessário recupera-la para a descrição adequada de estados que apresentem energias muito próximas.³⁶

3.4 INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÃO (CI)

Uma das formas de se superar o problema da falta de correlação da função de onda HF (função de onda monodeterminantal) é escrever a função de onda de N-elétrons como uma combinação linear de todos os determinantes de Slater possíveis para o sistema como a equação 5 apresenta.³⁵ Esse método é conhecido como Interação de Configuração (em inglês, CI).

$$\Psi_{CI} = a_0\Phi_{HF} + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \dots = \sum_{i=0} a_i\Phi_i. \quad (5)$$

O primeiro termo é determinante utilizado no método HF, o segundo termo é o somatório dos determinantes com excitação simples, o terceiro é o somatório dos determinantes que contêm excitação dupla e assim por diante. Esses somatórios, que são combinações lineares dos determinantes, são chamados de *Configurational State Functions* (CSF), ou Funções de Estado Configuracional. Todos os coeficientes são determinados pelo método variacional. Se todos os CSF possíveis estão incluídos nos cálculos, então é realizado um *full* CI que é a melhor função de onda que se pode obter para a função de base utilizada recuperando 100% da correlação eletrônica naquela base.³⁶ Por mais que os resultados do *full* CI sejam muito bons, não é possível implementar o método em sistemas que não sejam moléculas muito pequenas devido ao elevado custo computacional.

Uma maneira de contornar esses problemas é truncar a expansão CI. Ao invés de se utilizar todas os CSF possíveis, utiliza-se apenas alguns diminuindo o custo computacional. O CI com apenas determinantes de excitação simples (CIS) não apresenta uma melhora no cálculo de energia, mas essas excitações são importantes para a descrição de diferentes propriedades da molécula, como o momento de dipolo.³⁴ Utilizar o CI apenas com excitações simples e duplas (CISD) apresenta uma melhora significativa no cálculo de energia e para moléculas de tamanho médio é capaz de recuperar de 80 a 90% da energia de correlação do sistema.³⁶ É possível, também, empregar determinantes com excitações de maior ordem, como CI com excitações

simples, duplas e triplas (CISDT), CI simples, duplas, triplas e quádruplas (CISDTQ) e assim por diante. Com a inclusão de mais determinantes há o conseqüente aumento do custo computacional e, mesmo que o CISDTQ dê resultados próximos ao *full* CI é apenas aplicável a pequenas moléculas.³⁶

3.5 MÉTODOS MULTICONFIGURACIONAIS

Como o método CI apresenta um alto custo computacional, alternativas foram desenvolvidas para se contornar esse problema sendo um deles o *Multiconfigurational Self-Consistent Field* (MCSCF). Nesse método a função de onda do sistema é descrita como uma combinação linear dos CSF como no método CI, mas além dos coeficientes que acompanham os determinantes serem determinados pelo método variacional, os coeficientes dos orbitais atômicos que compõem os orbitais moleculares também são determinados pelo método variacional. Assim a energia obtida por esse método será menor do que a calculada pelo CI, pois os orbitais foram otimizados para uma função de onda MCSCF e não para uma função de onda *Self-Consistent Field* (SCF).³⁴ A função de onda MCSCF é apresentada na equação 6.

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_i c_i \Phi_i. \quad (6)$$

Com o aumento do número de configurações incluídas no MCSCF maior é a recuperação da energia de correlação até atingido o limite CI, onde o tratamento da correlação é exato. Esse método geralmente é utilizado para gerar uma função de onda qualitativamente correta capaz de recuperar correlação estática.³⁶

O método mais comum de MCSCF é o método CASSCF desenvolvido na década de 80 por Roos e colaboradores.^{37,38} Nesse método os orbitais são divididos em três grupos: os ativos, inativos e secundários (externos). As ocupações dos orbitais do espaço ativo variam entre 0 e 2. Os orbitais inativos apresentam ocupação 2 e os secundários apresentam ocupação 0.³⁹ A notação $[n,m]$ geralmente é utilizada para representar o espaço ativo onde o n é o número de elétrons e o m o número de orbitais. No método CASSCF é essencial a escolha correta do espaço ativo. Nele devem ser incluídos os orbitais necessários para descrever as propriedades do sistema que se tem interesse, sendo que, se não for feita a escolha correta o sistema não será bem descrito, invalidando os resultados obtidos.

Para lidar com problemas de convergência, inversão de estados e outros tipos de problemas uma aproximação pode ser feita. Ao invés dos orbitais serem otimizados para apenas um estado, a otimização é realizada para vários estados. A energia, então, é escrita como uma

média das energias para cada estado individual.³⁹ Esse tipo de cálculo é conhecido como *State Average CASSCF* (SA-CASSCF). Ele é necessário quando há estados com energias próximas, como em casos de CoIn e cruzamento impedido.

Esse método, porém, apresenta uma limitação. Ele não é capaz de recuperar toda a correlação do sistema, pois, por mais que leve em consideração todas as configurações possíveis dos orbitais que participam do espaço ativo, os orbitais inativos são tratados com metodologia HF. Com isso, os elétrons que não participam do espaço ativo apresentam falta de correlação eletrônica. Portanto, o método CASSCF não computa correlação dinâmica, mas produz um bom ponto de partida.³⁹

Uma maneira de obter correlação dinâmica é implementar a metodologia CASPT2.⁴⁰ A partir da função de onda CASSCF, o CASPT2 obtém a energia correlação dinâmica com a teoria da perturbação de segunda ordem. Em casos que há uma forte interação entre estados de energias próximas a função de onda CASSCF não é mais adequada para cálculos perturbativos. Para solucionar esse problema, ao invés de se usar o CASPT2, utiliza-se o método *Multistate CASPT2* (MS-CASPT2).⁴¹ Nesse método, um hamiltoniano efetivo de segunda ordem é construído com duas ou mais funções SA-CASSCF introduzindo a interação entre os diferentes estados. Isso se torna muito importante em pontos de cruzamento evitado.

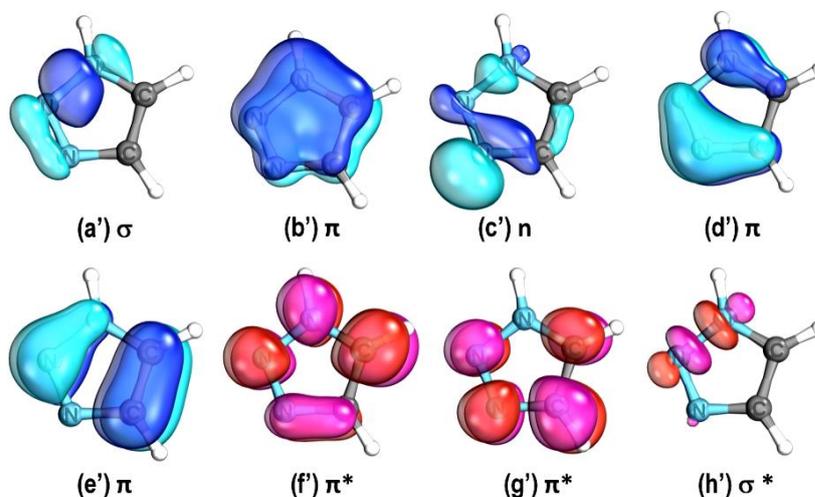
É perceptível, ao utilizar o método CASPT2, um erro sistemático no cálculo da energia de excitação para sistemas com camada fechada no estado fundamental, ocasionando um desvio na energia de ligação desses sistemas.³⁹ Esse problema é causado por uma descrição desbalanceada do hamiltoniano de ordem zero para sistema de camada fechada e para solucioná-lo é necessário utilizar o *Ionization potential-electron affinity* (chamada de *IPEA shift*) que introduz modificações a esse hamiltoniano reduzindo consideravelmente os desvios na energia calculada.⁴² Além disso nos cálculos de energia podem ocorrer singularidades causados pelos chamados estados intrusos, que são estados que apresentam energias próximas ao estado fundamental ou excitado de interesse. Há duas maneiras de lidar com esse problema, a primeira seria aumentar o espaço ativo para incluir esses estados intrusos, o que nem sempre é algo factível, principalmente quando o espaço ativo que está sendo utilizado for grande. A segunda maneira é utilizar *level shift*.^{43,44} O *shift*, que pode ser real ou imaginário, suprime o acoplamento entre o estado de referência e o estado intruso.

4 METODOLOGIA

O programa OpenMolcas,⁴⁵ versão aberta do programa Molcas 8.2,⁴⁶ foi utilizado nos cálculos envolvendo as metodologias SA-CASSCF e MS-CASPT2. Com isso foram obtidas curvas de energia potencial para a reação de fotodegradação de 1H-1,2,3-triazol. Nos cálculos de SA-CASSCF foi incluído um *level shift* de 1,0 u. a. para melhorar a convergência da função de onda. Nos cálculos de MS-CASPT2 foi utilizado um parâmetro IPEA de 0,25 u. a. e um *level shift* imaginário de 0,1 u. a. para corrigir erros no cálculo de energia e lidar com estados intrusos, respectivamente. Os critérios de convergência considerados foram os critérios de Baker (10^{-6} para a variação de energias e 10^{-3} para variação da norma do gradiente).⁴⁷ A função de base utilizada em todos os cálculos foi a ANO-S-VDZP.⁴⁸

O espaço ativo considerado é a média sobre 5 estados (SA5-CASSCF), incluindo 10 elétrons e 8 orbitais, ou seja [10,8], sendo 5 orbitais ocupados e 3 virtuais. Os orbitais incluídos no espaço ativo foram: o par σ/σ^* localizado ao longo da ligação N-NH, um orbital n localizado no N5, três orbitais π ligantes e dois orbitais π virtuais (figura 7). O espaço ativo não foi alterado durante os cálculos realizados. O par σ/σ^* foi propositalmente incluído no espaço ativo visto que, de acordo com a literatura, no processo de decomposição do 1H-1,2,3-triazol há a quebra dessa ligação.²⁸ As otimizações geométricas foram realizadas com MS5-CASPT2//SA5-CASSCF(10,8) e MS5-CASPT2(10,8). As imagens dos orbitais e as geometrias foram geradas com o programa IboView.⁴⁹

Figura 6. Orbitais participantes do espaço ativo do 1H-1,2,3-triazol calculados no nível de teoria SA5-CASSCF(10,8)/ANO-S-VDZP.

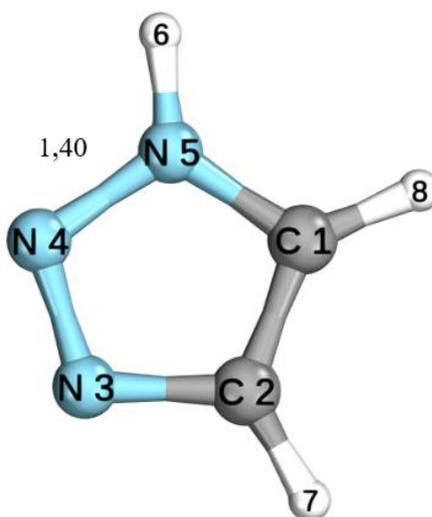


Após a caracterização da região de Frank-Condon, otimizações com o aumento gradual da distância N-NH foram realizadas no S_1 até o ponto na qual as energias do S_0 e S_1 se tornaram próximas caracterizando uma CoIn. Após isso, a CoIn foi inicialmente otimizada com CASSCF e depois a geometria foi relaxada utilizando CASPT2. Após a CoIn, o sistema foi otimizado de volta para o S_0 . No S_0 , foi preparada uma segunda coordenada de reação e os pontos foram obtidos através de otimizações com o aumento gradual da distância C-N até que N_2 fosse eliminado da molécula. As energias de excitação dos cinco primeiros estados tripletos e assim como os acoplamentos spin-orbital foram calculados para caracterização completa de todos os processos fotofísicos que o sistema passa. Todos os cálculos foram realizados na fase gasosa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A geometria de mínimo do *1H*-1,2,3-triazol no S_0 é um anel de cinco membros planar como pode-se ver na figura 8. A enumeração utilizada na figura 8 será utilizada na rotulagem dos átomos.

Figura 7. Geometria de equilíbrio da molécula de *1H*-1,2,3-triazol com átomos enumerados. O comprimento de ligação em Ångström entre N4 e N5 está em destaque. Geometria otimizada com MS5-CASPT2.



O comprimento de onda de absorção calculado para o *1H*-1,2,3-triazol foi de 202,81 nm, isto é, o sistema absorve na região do ultravioleta. Nessa região de Franck-Condon observou-se que o S_1 apresenta duas contribuições majoritárias, a com maior peso envolve os orbitais e' e f' (HOMO→LUMO) e a segunda envolve os orbitais d' e f' (HOMO-1→LUMO), todas com caráter $^1\pi\pi^*$. O S_2 apresenta apenas uma contribuição majoritária que envolve os orbitais c' e f' (HOMO-2→LUMO) e apresenta caráter $^1n\pi^*$. O S_3 apresentou três contribuições principais, a de maior peso envolve os orbitais e' e f' (HOMO→LUMO), a com o segundo maior peso envolve os orbitais e' e g' (HOMO→LUMO+1) e a de menor peso envolve os orbitais d' e f' (HOMO-1→LUMO), todas com o caráter $^1\pi\pi^*$. O S_4 apresentou uma contribuição majoritária que envolve os orbitais c' e g' (HOMO-2→LUMO+1) com caráter $^1n\pi^*$. Nessa região foi observado uma CoIn entre os estados S_1 e S_2 que estão degenerados apresentando uma diferença de energia de 0,69 kcal.mol⁻¹ (0,03 eV). As energias de excitação, forças de oscilador e o caráter dos estados estão presentes na tabela 1.

Tabela 1. Caráter, energias de excitação vertical (ΔE_{vert}) e força de oscilador (f_{osc}) dos estados singletos. Resultados obtidos utilizando o nível de teoria MS5-CASPT2.

	Caráter	ΔE_{vert} (eV)	f_{osc}
S₁	$^1\pi\pi^*$	6,11	0,082395
S₂	$^1n\pi^*$	6,14	0,012916
S₃	$^1\pi\pi^*$	7,01	0,061048
S₄	$^1n\pi^*$	7,48	0,014978

Para o estudo fotofísico completo, os estados tripletos foram calculados para essa região de Franck-Condon. O estado T₁ apresentou uma contribuição de maior peso que envolve os orbitais e' e f' (HOMO→LUMO) com um caráter $^3\pi\pi^*$. O T₂ também apresentou apenas uma contribuição importante envolvendo os orbitais c' e f' (HOMO-2→LUMO) com um caráter $^3n\pi^*$. No T₃ há apenas uma contribuição majoritária que envolve os orbitais d' e f' (HOMO-1→LUMO) com caráter $^3\pi\pi^*$. O T₄ apresenta uma contribuição majoritária envolvendo os orbitais e' e g' (HOMO→LUMO+1) com um caráter $^3\pi\pi^*$. E o T₅ também com apenas uma contribuição majoritária envolvendo os orbitais d' e g' (HOMO-1→LUMO+1) com caráter $^3\pi\pi^*$. Já que são estados tripletos os elétrons dos orbitais envolvidos apresentam spin emparelhados. Na tabela 2 estão dispostos os caracteres e energias dos estados.

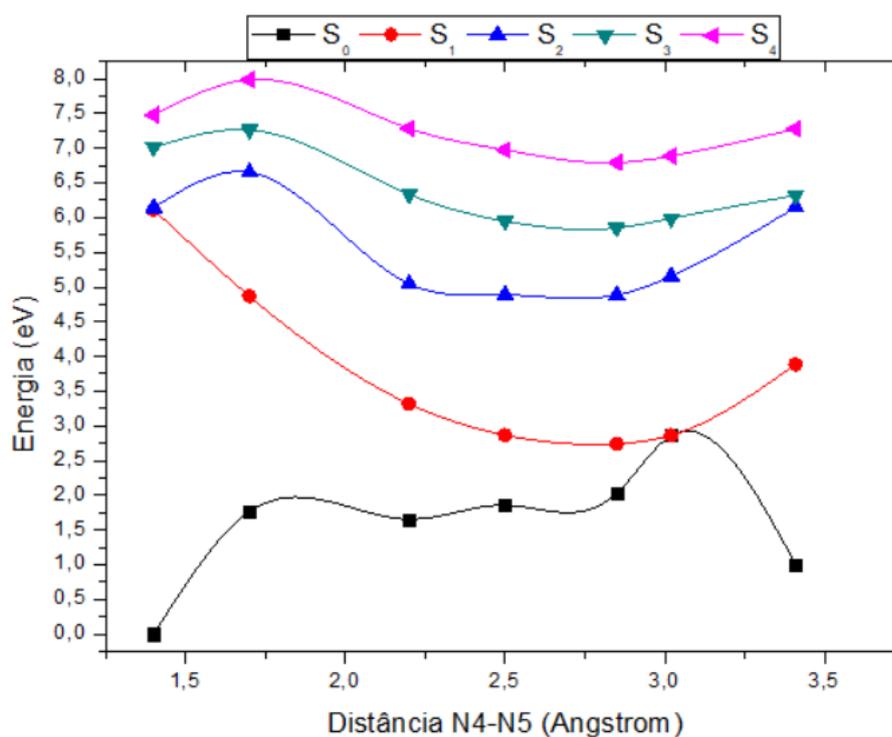
Tabela 2. Caráter e energias de excitação vertical (ΔE_{vert}) dos estados tripletos. Resultados obtidos utilizando o nível de teoria MS5-CASPT2.

	Caráter	ΔE_{vert} (eV)
T₁	$^3\pi\pi^*$	4,58
T₂	$^3n\pi^*$	5,43
T₃	$^3\pi\pi^*$	5,52
T₄	$^3\pi\pi^*$	6,00
T₅	$^3\pi\pi^*$	7,23

Analisando as energias de excitação nota-se que os estados S₁, S₂ e T₄ apresentam energias semelhantes. Avaliou-se as constantes de acoplamento spin-orbital calculados para essas duas transições e conclui-se que por apresentarem um valor muito baixo, as transições S₁→T₄ e S₂→T₄ não ocorrem. Assim, assume-se que os estados tripletos não participam da fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol.

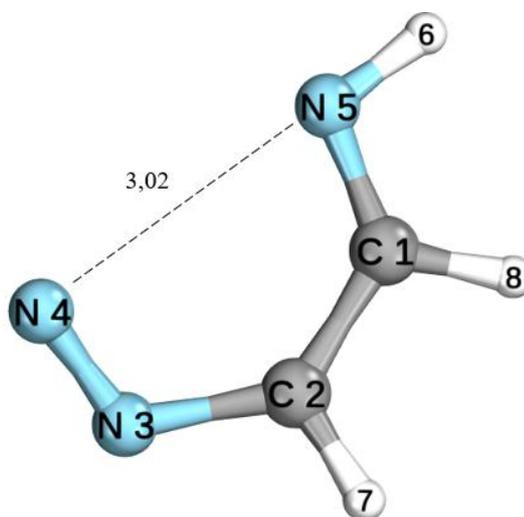
A partir da geometria da figura 8 uma coordenada de reação foi preparada com o aumento gradual do comprimento de onda da ligação N4-N5. Com isso foi obtida a curva de energia potencial com respeito a essa coordenada de reação (figura 9). Todos os pontos da curva foram calculados com MS5-CASPT2. Com o aumento da distância N4-N5 a ligação entre esses átomos se torna mais fraca levando ao rompimento da ligação. Foi observado que houve a diminuição de energia do sistema no S_1 e o aumento de energia no S_0 até que os dois estados se tornassem degenerados.

Figura 8. Perfil da energia potencial em função da distância entre os átomos N4 e N5 da molécula de 1H-1,2,3-triazol. Os estados S_0 (preto), S_1 (vermelho), S_2 (azul), S_3 (verde) e S_4 (magenta) são representados. Todas as geometrias foram otimizadas com MS5-CASPT2.



No S_1 a molécula vai diretamente para o ponto de CoIn apresentando um caráter dissociativo. A CoIn entre o S_0 e S_1 foi encontrada com distância N4-N5 de 3,02 Ångström com uma diferença de energia entre os estados de 0,08 kcal.mol⁻¹ (0,0035 eV). Nessa curva o ponto de 2,85 Ångström apresentou energia menor comparado a CoIn, mas como a diferença entre esses dois pontos é de 2,83 kcal.mol⁻¹ (0,12 eV) assume-se que o sistema consegue facilmente assumir a geometria da CoIn e então desativar. A geometria da CoIn é apresentada na figura 10.

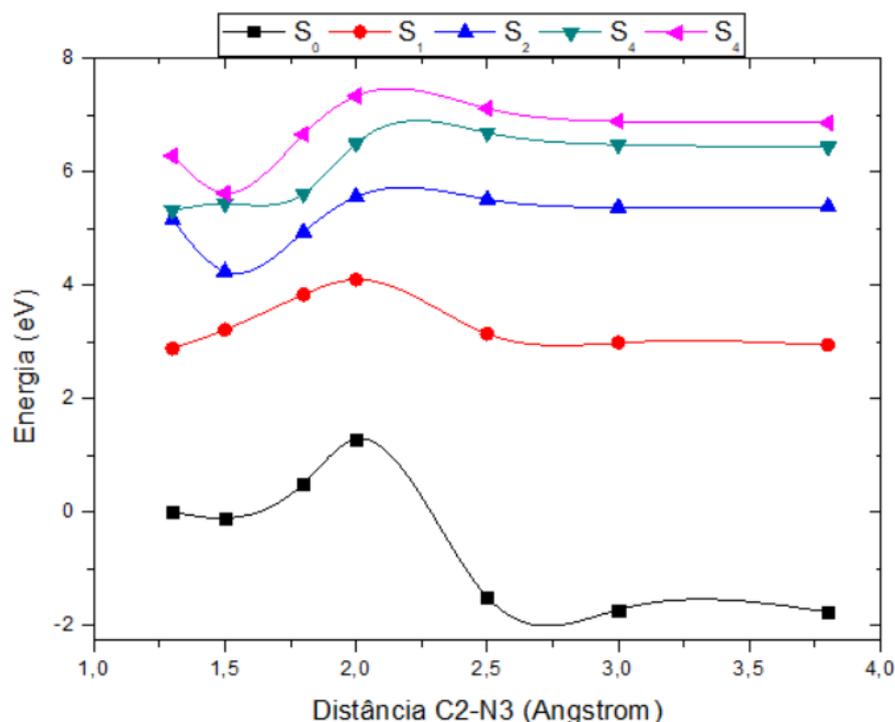
Figura 9. Geometria do ponto de intersecção cônica entre S_0 e S_1 da molécula de 1*H*-1,2,3-triazol. Geometria otimizada com MS5-CASPT2. Distância em Ångström entre N4 e N5 em destaque.



Após a CoIn o sistema foi relaxado de volta para o S_0 . Como a distância N4-N5 é muito grande, o sistema ao invés de voltar a ser um anel, se mantém aberto com o aumento da distância N4-N5 para 3,41 Ångström. A espécie formada com a abertura do anel é a 2-diazoetanamina e por ser um diazocomposto, é muito instável e se degrada liberando N_2 . Para investigar a liberação do N_2 uma segunda coordenada de reação foi preparada com o aumento da distância C2-N3 a partir da 2-diazoetanamina.

Foi observado que inicialmente com o aumento da distância C2-N3 há a diminuição de energia do sistema seguido pelo aumento de energia com a quebra da ligação C2-N3. A energia de ativação teórica calculada para quebra da ligação C2-N3 no S_0 foi de 28 kcal.mol⁻¹ (1,29 eV). A eliminação de N_2 ocorre apenas no S_0 , indicando uma reação térmica, já que a energia de ativação nos estados excitados é muito elevada para ser superada. Após o ponto em 2,0 Ångström, o hidrogênio do C1 migra para o C2 formando iminoetileno diminuindo a energia do sistema. O rearranjo que o sistema passa é conhecido como rearranjo Hetero-Wolff. Na figura 11 se encontra o gráfico da energia potencial variando com a distância C2-N3.

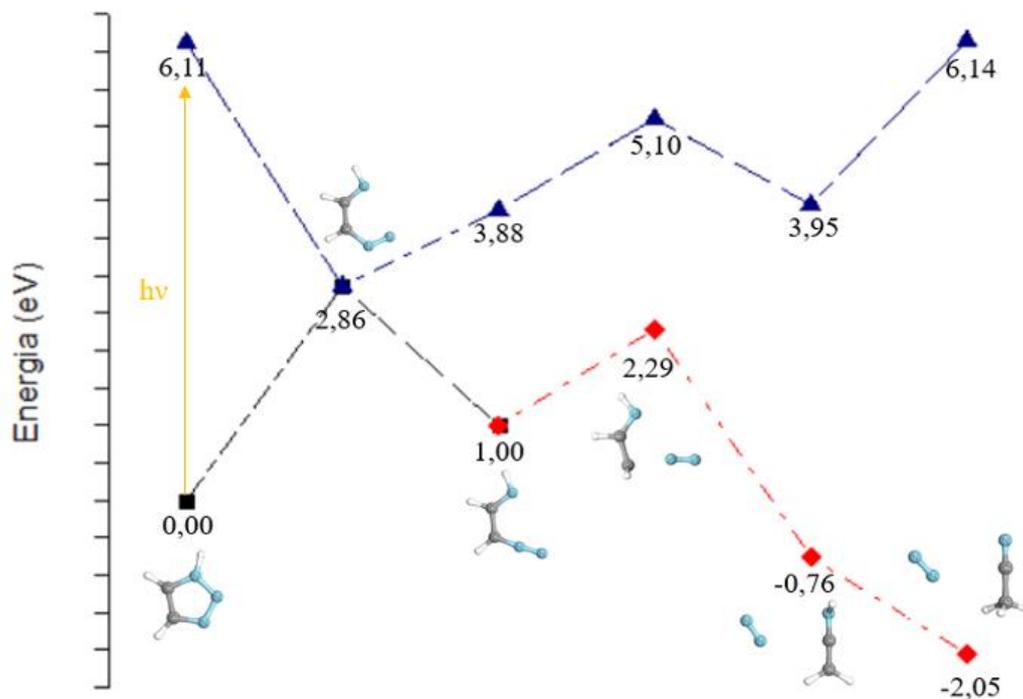
Figura 10. Perfil da energia potencial em função da distância entre os átomos C2 e N3 da molécula de 2-diazoetanamina. Os estados S_0 (preto), S_1 (vermelho), S_2 (azul), S_3 (verde) e S_4 (magenta) são representados. Todas as geometrias foram otimizadas com MS5-CASPT2.



Por fim, o iminoetileno isomeriza com o hidrogênio do N5 migrando para o C2 formando acetonitrila diminuindo a energia do sistema. A acetonitrila é o produto final da reação de fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol.

Em resumo, a reação de fotólise começa após a transição do S_0 para o S_1 com a abertura do anel. Após passar por uma CoIn, o sistema volta para o S_0 como 2-diazoetanamina apresentando 23 kcal.mol⁻¹ (1 eV) acima do 1*H*-1,2,3-triazol no estado fundamental. A 2-diazoetanamina, através de uma reação térmica, supera uma barreira energética de 28 kcal.mol⁻¹ (1,29 eV) e elimina N₂. A medida que o N₂ se afasta da molécula, o iminoetileno é formado através do rearranjo Hetero-Wolff com a migração do hidrogênio do C1 para o C2. Para formar o produto final da fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol, o iminoetileno passa por uma isomerização formando acetonitrila que é cerca de 47,27 kcal.mol⁻¹ (2,05 eV) mais estável que o 1*H*-1,2,3-triazol. Na figura 12 um esquema é apresentado com os pontos importantes para a reação com suas respectivas energias.

Figura 11. Esquema com pontos importantes para a reação de fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol. Pontos otimizados com MS5-CASPT2. Curva preta representa o sistema antes da extrusão de N₂, curva azul representa o estado excitado e a curva vermelha representa o sistema após a extrusão de N₂.



6 CONCLUSÃO

As metodologias multiconfiguracionais CASSCF e CASPT2 fizeram uma boa descrição dos eventos que ocorrem durante a fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol. Os cálculos teóricos conseguiram descrever adequadamente todas as etapas da reação como a região de Franck-Condon, a CoIn, a eliminação de N₂ e os rearranjos que o sistema passa após voltar para o estado fundamental.

No mecanismo descrito ocorre inicialmente a abertura do anel com a quebra da ligação N-NH, pois no S₁ essa ligação está enfraquecida, após passar por uma CoIn, o sistema volta para o S₀ seguido pela eliminação de N₂, através uma reação térmica, e a migração dos hidrogênios da molécula até a formação de acetonitrila. Todos os intermediários e o produto finais encontrado nessa reação corroboram com dados encontrados na literatura.

O uso de métodos multiconfiguracionais foi importante para a descrição da reação, pois durante o mecanismo de fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol o sistema passa por uma CoIn e, por serem pontos multiconfiguracionais, não são bem descritas por métodos monoconfiguracionais como o método HF.

REFERÊNCIAS

- [1] - PIRISI, Filippo M. et al. Photodegradation of Pesticides. Photolysis Rates and Half-Life of Pirimicarb and Its Metabolites in Reactions in Water and in Solid Phase. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.], v. 44, n. 8, p.2417-2422, jan. 1996. American Chemical Society (ACS).
- [2] - SPIKES, John D.. Photodegradation of Foods and Beverages. **Photochemical And Photobiological Reviews**, [s.l.], p.39-85, 1981. Springer US.
- [3] - KAWABATA, Kohei et al. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment by sunlight and UV-A, -B and -C irradiation. **The Journal Of Toxicological Sciences**, [s.l.], v. 38, n. 2, p.215-223, 2013. Japanese Society of Toxicology.
- [4] - IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. 2. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [5] - HASSAN, Walid Mohamed Ibrahim et al. Ultrafast radiationless transition pathways through conical intersections in photo-excited 9H-adenine. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 12, n. 20, p.5317-5329, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC).
- [6] - XU, Cai-xia et al. Computational study toward understanding the photodissociation mechanism of sarin. **International Journal Of Quantum Chemistry**, [s.l.], v. 111, n. 15, p.4410-4417, 25 jan. 2011. Wiley.
- [7] - CHANG, Hai-bo; HUANG, Ming-bao. A theoretical study on photodissociation of the A state of the H₂S⁺ ion. **Theoretical Chemistry Accounts**, [s.l.], v. 122, n. 3-4, p.189-196, 19 dez. 2008. Springer Nature.
- [8] - FORTE, Lila et al. CASSCF Molecular Orbital Calculations Reveal a Purely Pseudopericyclic Mechanism for a [3,3] Sigmatropic Rearrangement. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 132, n. 7, p.2196-2201, 24 fev. 2010. American Chemical Society (ACS).
- [9] - GARAVELLI, Marco et al. Cyclooctatetraene Computational Photo- and Thermal Chemistry: A Reactivity Model for Conjugated Hydrocarbons. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 124, n. 46, p.13770-13789, nov. 2002. American Chemical Society (ACS).

- [10] - GIGER, Walter; SCHAFFNER, Christian; KOHLER, Hans-peter E.. Benzotriazole and Tolyltriazole as Aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes†. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 40, n. 23, p.7186-7192, dez. 2006. American Chemical Society (ACS).
- [11] - BI, Fangchao et al. Substitution of terminal amide with 1 H -1,2,3-triazole: Identification of unexpected class of potent antibacterial agents. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, [s.l.], v. 28, n. 5, p.884-891, mar. 2018. Elsevier BV.
- [12] - ZHAO, Lihui et al. Design, synthesis and anticancer activity of matrine–1H-1,2,3-triazole–chalcone conjugates. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, [s.l.], v. 25, n. 12, p.2540-2544, jun. 2015. Elsevier BV.
- [13] - BONANDI, Elisa et al. The 1,2,3-triazole ring as a bioisostere in medicinal chemistry. **Drug Discovery Today**, [s.l.], v. 22, n. 10, p.1572-1581, out. 2017. Elsevier BV.
- [14] - TRABOCCHI, Andrea et al. Click-Chemistry-Derived Triazole Ligands of Arginine–Glycine–Aspartate (RGD) Integrins with a Broad Capacity To Inhibit Adhesion of Melanoma Cells and Both in Vitro and in Vivo Angiogenesis. **Journal Of Medicinal Chemistry**, [s.l.], v. 53, n. 19, p.7119-7128, 14 out. 2010. American Chemical Society (ACS).
- [15] - EICHER, Theophil; HAUPTMANN, Siegfried; SPEICHER, Andreas. **The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Synthesis, and Applications**. 3. ed. Wiley-VCH Verlag & Co., 2012. 647 p.
- [16] - BOYER, J.h.; SELVARAJAN, R., Photolysis of vic-triazoles. **Tetrahedron Letters**, [s.l.], v. 10, n. 1, p.47-50, 1969. Elsevier BV.
- [17] - BURGESS, Edward M.; CARITHERS, R.; MCCULLAGH, Lenore.. Photochemical decomposition of 1H-1,2,3-triazole derivatives. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 90, n. 7, p.1923-1924, mar. 1968. American Chemical Society (ACS).
- [18] - ROBLES, H. Acetonitrile. In: WEXLER, Philip et al (Ed.). **Encyclopedia of Toxicology**. 3. ed. [s. L.]: Elsevier, Inc., 2014. p. 40-42.
- [19] - DRAGO, Russell S.. **Physical Methods for Chemists**. 2. ed. [s. l.]: Surfside Scientific Publishers, 1977. 775 p.
- [20] - HENTSCHEL, M. et al. Attosecond metrology. **Nature**, [s.l.], v. 414, n. 6863, p.509-513, nov. 2001. Springer Nature.

- [21] – SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 8. ed. [s. l.]: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2004. 1178 p.
- [22] - BORN, M.; OPPENHEIMER, R.. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen Der Physik**, [s.l.], v. 389, n. 20, p.457-484, 1927. Wiley.
- [23] - DIAS, José J. C. Teixeira. **Química Quântica: Fundamentos e Métodos**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982. 448 p.
- [24] - JENSEN, Jan H.. **Molecular Modeling Basics**. [s. l.]: Crc Press: Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2010. 166 p.
- [25] – WARDLE, Brian. **Principles and Applications of Photochemistry**. [s. L.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2009. 250 p.
- [26] - KIM, Jaehee et al. Control of 1,3-Cyclohexadiene Photoisomerization Using Light-Induced Conical Intersections. **The Journal Of Physical Chemistry A**, [s.l.], v. 116, n. 11, p.2758-2763, dez. 2011. American Chemical Society (ACS).
- [27] – ASANO, Yukako et al. Theoretical Study on the Photochromic Cycloreversion Reactions of Dithienylethenes; on the Role of the Conical Intersections. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 126, n. 38, p.12112-12120, set. 2004. American Chemical Society (ACS).
- [28] - SILVA, Gabriel da; BOZZELLI, Joseph W.. Retro-[3 + 2]-Cycloaddition Reactions in the Decomposition of Five-Membered Nitrogen-Containing Heterocycles. **The Journal Of Organic Chemistry**, [s.l.], v. 73, n. 4, p.1343-1353, fev. 2008. American Chemical Society (ACS).
- [29] - KIRMSE, Wolfgang. 100 Years of the Wolff Rearrangement. **European Journal Of Organic Chemistry**, [s.l.], v. 2002, n. 14, p.2193-2256, jul. 2002. Wiley.
- [30] - HARTREE, D. R.. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. **Mathematical Proceedings Of The Cambridge Philosophical Society**, [s.l.], v. 24, n. 01, p.89-110, jan. 1928. Cambridge University Press (CUP).
- [31] - HARTREE, D. R.. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. **Mathematical Proceedings Of The Cambridge Philosophical Society**, [s.l.], v. 24, n. 01, p.111-132, jan. 1928. Cambridge University Press (CUP).

- [32] - FOCK, V.. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift Für Physik**, [s.l.], v. 61, n. 1-2, p.126-148, jan. 1930. Springer Nature.
- [33] - SLATER, J. C.. The Theory of Complex Spectra. **Physical Review**, [s.l.], v. 34, n. 10, p.1293-1322, 15 nov. 1929. American Physical Society (APS).
- [34] - LEVINE, Ira N.. **Quantum Chemistry**. 5. ed. [s. L.]: Prentice-hall, Inc., 2000. 739 p.
- [35] - ALCÁCER, Luís. **Introdução à Química Quântica Computacional**. [s. L.]: Ist Press, 2007. 304 p.
- [36] - JENSEN, Frank. **Introduction to Computational Chemistry**. 2. ed. [s. L.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. 599 p.
- [37] - ROOS, Björn O.; TAYLOR, Peter R.; SI≠GBAHN, Per E.m.. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. **Chemical Physics**, [s.l.], v. 48, n. 2, p.157-173, maio 1980. Elsevier BV.
- [38] - MALMQVIST, Per-Åke; ROOS, Björn O.. The CASSCF state interaction method. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 155, n. 2, p.189-194, fev. 1989. Elsevier BV.
- [39] – ROOS, Björn O. et al. **MULTICONFIGURATIONAL QUANTUM CHEMISTRY**. [s. L.]: John Wiley & Sons, Inc., 2016. 224 p.
- [40] – ANDERSSON, Kerstin; MALMQVIST, Per-Åke; ROOS, Björn O.. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 96, n. 2, p.1218-1226, 15 jan. 1992. AIP Publishing.
- [41] - FINLEY, James et al. The multi-state CASPT2 method. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 288, n. 2-4, p.299-306, maio 1998. Elsevier BV.
- [42] - GHIGO, Giovanni; ROOS, Björn O.; MALMQVIST, Per-Åke. A modified definition of the zeroth-order Hamiltonian in multiconfigurational perturbation theory (CASPT2). **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 396, n. 1-3, p.142-149, set. 2004. Elsevier BV.
- [43] – FORSBERG, Niclas; MALMQVIST, Per-Åke. Multiconfiguration perturbation theory with imaginary level shift. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 274, n. 1-3, p.196-204, ago. 1997. Elsevier BV.

[44] - ROOS, Björn O.; ANDERSSON, Kerstin. Multiconfigurational perturbation theory with level shift — the Cr₂ potential revisited. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 245, n. 2-3, p.215-223, out. 1995. Elsevier BV.

[45] - OPENMOLCAS. Disponível em: <<https://comp.chem.umn.edu/openmolcas/>>. Acesso em: 15 nov. 2018.

[46] – MOLCAS. Disponível em: <<http://molcas.org/>>. Acesso em: 31 out. 2018.

[47] – BAKER, Jon. Techniques for geometry optimization: A comparison of cartesian and natural internal coordinates. **Journal Of Computational Chemistry**, [s.l.], v. 14, n. 9, p.1085-1100, set. 1993. Wiley.

[48] – WIDMARK, Per-olof; MALMQVIST, Per-Åke; ROOS, Björn O.. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. **Theoretica Chimica Acta**, [s.l.], v. 77, n. 5, p.291-306, 1990. Springer Nature.

[49] – IBOVIEW. Disponível em: <<http://www.iboview.org/>>. Acesso em: 31 out. 2018.

APÊNDICE – CURVA CASSCF

Curvas da fotólise de 1*H*-1,2,3-triazol calculadas com MS5-CASPT2//SA5-CASSCF. Observa-se duas diferenças majoritárias entre essas curvas com as curvas calculadas com MS5-CASPT2. A primeira é que no S_1 foi observado um mínimo local perto da região de Franck-Condon e a segunda é que ao eliminar N_2 o sistema não forma diretamente o iminoetileno se mantendo como um carbeno.

