

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

**FOTOQUÍMICA DE CARBAMATOS AROMÁTICOS E DERIVADOS
POR MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA: DO REARRANJO
FOTO-FRIES À FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS**

Tese de Doutorado

JOSENE MARIA TOLDO

Porto Alegre

2017

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

JOSENE MARIA TOLDO

**FOTOQUÍMICA DE CARBAMATOS AROMÁTICOS E DERIVADOS
POR MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA: DO REARRANJO
FOTO-FRIES À FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS**

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

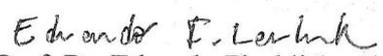
Prof. Dr. Paulo Fernando Bruno Gonçalves
Orientador

Porto Alegre, Outubro / 2017.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Agosto/2013 e Setembro/2017, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Orientador Paulo Fernando Bruno Gonçalves e Coorientação do Professor Doutor Coorientador Mario Barbatti, durante o período de Sanduíche na *Aix-Marseille Université*, em Marselha, na França. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

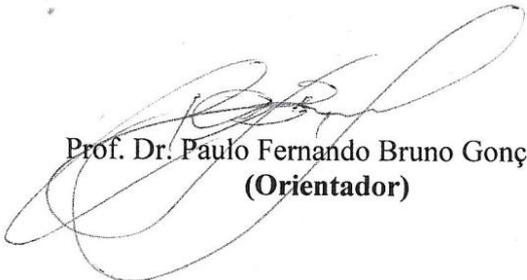
Comissão Examinadora:


Prof. Dr. Antônio Carlos Borin


Prof. Dr. Eduardo Fischli Laschuk


Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch


Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto


Prof. Dr. Paulo Fernando Bruno Gonçalves
(Orientador)

*“On ne remarque jamais ce qui a été fait; On peut
seulement voir ce qui reste à faire.”*

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Paulo Gonçalves, e ao meu coorientador no Doutorado Sanduíche, Professor Mario Barbatti, pelo aprendizado, confiança e paciência.

Ao CESUP (Porto Alegre-RS), LNCC/Santos Dumont (Petrópolis-RJ), Mesocentre (Marseille-FR) e ao Grupo de Química Teórica pelos recursos computacionais concedidos.

Ao Professor Fabiano Rodembusch pela colaboração em diversos trabalhos, pelos dados fotofísicos para o Propoxur e pela confiança.

Aos colegas do grupo de Química Teórica da UFRGS e de Marseille pelas discussões, aprendizado e amizade.

Aos professores do Grupo de Química Teórica da UFRGS e de Marseille pelos ensinamentos e discussões.

À professora Tânia Pizzolato e ao Dr. Alessandro Dallegrove pelos experimentos de fotólise.

Aos professores da banca examinadora que gentilmente aceitaram o convite.

À minha família que sempre me apoiou.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a concretização desse trabalho.

Ao CNPq e CAPES pela bolsa de estudos concedida no Brasil e ao Programa de Doutorado Sanduíche PDSE/CAPES pela bolsa de Doutorado Sanduíche.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	UMA VISÃO GERAL DOS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS E FOTOFÍSICOS.....	4
2.2	FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS	10
2.3	O REARRANJO FOTO-FRIES	12
2.3.1	O efeito do solvente no Rearranjo Foto-Fries	21
2.3.2	O efeito dos grupos substituintes no Rearranjo Foto-Fries	22
2.4	FOTÓLISE DO ISOPROPOXIFENIL- <i>N</i> -METILCARBAMATO (PROPOXUR)	25
2.5	FOTÓLISE DE OUTROS PESTICIDAS DERIVADOS DE CARBAMATOS	29
2.6	MÉTODOS COMPUTACIONAIS	32
2.6.1	Métodos <i>ab initio</i>	32
2.6.2	Método de Interação de configuração (CI)	36
2.6.3	Métodos multiconfiguracionais (MCSCF).....	38
2.6.4	<i>Complete Active Space Self-consistent Field</i> (CASSCF).....	39
2.6.5	<i>Multi-configurational Perturbation Theory</i> (CASPT2).....	41
2.6.6	Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	43
2.6.7	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT).....	45
2.6.8	<i>Trajectory Surface Hopping</i> (TSH).....	48
2.6.9	Simulações de espectro e condições iniciais	51
2.6.10	Modelos de solvatação implícito e explícito	51
2.6.11	Simulação de Monte Carlo (MC)	52
3	OBJETIVOS	54
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	54
4	METODOLOGIA UTILIZADA	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	O MECANISMO DO REARRANJO FOTO-FRIES.....	59

5.2	O EFEITO DOS GRUPOS SUBSTITUINTES NO MECANISMO DO REARRANJO FOTO-FRIES	73
5.2.1	Fenilcarbamato	77
5.2.2	2-metoxifenilcarbamato	80
5.3	O EFEITO DO SOLVENTE NA FOTODISSOCIAÇÃO DO 2-METOXIFENILCARBAMATO	86
5.3.1	Solvente implícito	86
5.3.2	Efeito do solvente explícito.....	91
5.4	FOTOFÍSICA DO PROPOXUR.....	110
5.5	SURFACE HOPPING E SIMULAÇÃO DO ESPECTRO.....	116
5.5.1	Fenilacetato	116
5.5.2	2-metoxifenilcarbamato	120
6	CONCLUSÕES	123
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
	APÊNDICE A	136
	APÊNDICE B	141
	APÊNDICE C	145
	APÊNDICE D	152

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Jablonski ilustrando os processos fotofísicos que podem ocorrer em uma molécula orgânica e suas respectivas velocidades.	5
Figura 2. Curvas de energia potencial esquemáticas para o processo de fotodissociação. Figura adaptada de Wardle.	7
Figura 3. Representação da intersecção cônica entre as curvas de energia potencial do estado fundamental e excitado.....	9
Figura 4. Esquema geral para o Rearranjo Foto-Fries.	11
Figura 5. Primeiro exemplo de Rearranjo Foto-Fries apresentada por Anderson e Reese	12
Figura 6. Mecanismo concertado proposto inicialmente para o Rearranjo Foto-Fries.	13
Figura 7. Esquema geral para o Rearranjo Foto-Fries.	14
Figura 8. <i>Two-laser-two-color</i> fotólise para o fenilacetato.....	16
Figura 9. Modelo para o desproporcionamento do fenilacetato após a fotólise.....	17
Figura 10. Modelo para os primeiros passos do Rearranjo Foto-Fries proposto por Lochbrunner <i>et al.</i>	18
Figura 11. Curvas de energia potencial calculadas por Grimme, utilizando o método semiempírico MNDOC-CI, para os três estados excitados de mais baixa energia do fenilacetato, S ₀ , S ₁ e T ₁	20
Figura 12. Diagrama de correlação dos orbitais para a clivagem da ligação no PFR do fenilacetato.	20
Figura 13. Fotólise do 2-metoxifeniletilcarbonato apresentada por Caress <i>et al.</i>	24
Figura 14. Fotólise do <i>N</i> -feniletilcarbamato.	24
Figura 15. Estrutura química do Propoxur.	25
Figura 16. Possíveis produtos formados a partir da fotodegradação do Propoxur na presença de isopropanol, cicloexano e cicloexeno, apresentados por Schwack.	26
Figura 17. Fotodegradação do Propoxur ($\lambda=280$ nm) em diferentes solventes, na concentração de 50mg/50mL) apresentados por Schwack.	27
Figura 18. Distribuição dos produtos da fotólise direta do Propoxur em soluções aquosas (10 ⁻³ M, pH 6,8) após 5h de irradiação sob lâmpada de 125W.	28
Figura 19. Distribuição dos produtos na fotólise direta do Propoxur em acetonitrila	29

Figura 20. Estruturas químicas de alguns carbamatos utilizados como pesticidas ou fungicidas.	30
Figura 21. Ilustração esquemática da dinâmica TSH. Figura adaptada de Barbatti <i>et al</i>	50
Figura 22. Estruturas dos moléculas estudadas no trabalho.	54
Figura 23. Espaço ativo calculado para o fenilacetato.	61
Figura 24. Espectro de absorção para o fenilacetato.	62
Figura 25. Estruturas de mínimo encontradas para o fenilacetato: estado fundamental (S_0), primeiro estado excitado planar (S_1 -PL) e primeiro estado excitado piramidalizado (S_1 -PIR) e orbitais correspondentes aos estados S_1 -PL e S_1 -PIR.	63
Figura 26. Interpolação linear entre os dois mínimos no primeiro estado excitado	63
Figura 27. Curvas de energia potencial para a coordenada de reação β (OC–O) a partir do mínimo piramidal ($^1n\pi^*$) e do mínimo planar ($^1\pi\pi^*$)	65
Figura 28. Esquema geral para o modelo de três estados para o rearranjo Foto-Fries aplicado ao fenilacetato.	69
Figura 29. Diagrama de energias (MS3-CASPT2) ao longo do Rearranjo Foto-Fries para o fenilacetato	70
Figura 30. Coordenada intrínseca de reação (IRC) calculada a partir do estado de transição.	72
Figura 31. Estrutura das moléculas cujo o Rearranjo Foto-Fries foi estudado. (a) fenilacetato; (b) fenilcarbamato; (c) 2-metoxifenilcarbamato; (d) Propoxur.	74
Figura 32. Comparação entre as energias dos mínimos planar (S_1 -PL, $\pi\pi^*$) e piramidal (S_1 -PIR, $n\pi^*$) para as moléculas (a) fenilacetato, (b) fenilcarbamato, (c) 2-metoxifenilcarbamato e (d) Propoxur	74
Figura 33. Interpolação linear entre os dois mínimos no primeiro estado excitado	78
Figura 34. Curvas de energia potencial para a coordenada de reação (OC–O) a partir do mínimo piramidal ($^1n\pi^*$)	79
Figura 35. Orbitais moleculares SA3-CASSCF(14,12) que compõe o EA para a geometria S_1 -PL.	80
Figura 36. Orbitais moleculares SA3-CASSCF(14,12) que compõe o EA para a geometria S_1 -PIR.	81
Figura 37. Estruturas de mínimo encontradas para o 2-metoxifenilcarbamato, calculadas com SA3-CASSCF(14,12) e diferenças de energia em relação ao S_0 (ΔE) calculadas com SA3-CASSCF(14,12) e MS3-CASPT2(14,12).	82

Figura 38. Possíveis ligações a serem clivadas no 2-metoxifenilcarbamato.	84
Figura 39. Comparação entre as curvas para dissociação alfa e beta calculadas com MS3-CASPT2//SA3-CASSCF.....	84
Figura 40. Orbitais moleculares SA3-CASSCF(14,12) que compõe o EA para a geometria S_1 – PL considerando a dissociação na coordenada α	85
Figura 41. Curvas para dissociação α e β a partir da geometria S_1 -PL e S_1 -PIR, utilizando CPCM e acetonitrila	88
Figura 42. Curvas para dissociação α e β a partir da geometria S_1 -PL e S_1 -PIR utilizando CPCM e acetonitrila	89
Figura 43. Curvas para dissociação α e β a partir da geometria S_1 -PL e S_1 -PIR no vácuo.....	89
Figura 44. Mínimos de energia encontrados para o estado fundamental do 2-metoxifenilcarbamato utilizando B3LYP/cc-pVDZ + CPCM/água.	92
Figura 45. Função de distribuição radial entre os centros de massa e entre a molécula do soluto e as moléculas de água mais próximas obtida para a geometria de menor energia encontrada para o estado fundamental.....	94
Figura 46. Energias de interação soluto-solvente para as configurações contendo ligações de hidrogênio. À esquerda são apresentadas 5000 configurações e à direita 100 configurações selecionadas pelo módulo ORDER.....	95
Figura 47. Configurações contendo ligações de hidrogênio selecionadas.	96
Figura 48. Orbitais moleculares HOMO e LUMO para o sistema solvente-soluto.	97
Figura 49. Comparação entre as curvas relaxadas para a dissociação ao longo das coordenadas α e β com a micro-solvatação e sem moléculas de solvente explícito.	99
Figura 50. Função de distribuição radial entre os centros de massa obtida para a geometria planar e piramidal.....	102
Figura 51. Função de distribuição radial entre a molécula do soluto e as moléculas de solvente mais próximas obtida para a geometria planar e piramidal.....	102
Figura 52. Energias correspondentes ao intervalo de configurações contendo o soluto e 23 moléculas de acetonitrila para a geometria S_1 -PL e S_1 -PIR.....	103
Figura 53. Energias do primeiro estado excitado para o sistema 2-metoxifenilcarbamato no estado excitado + 23 acetonitrila calculadas com ω B97XD/STO-3G + CPCM.....	104

Figura 54. Energias encontradas para 50 configurações do sistema contendo uma molécula de 2-metoxifenilcarbamato no estado fundamental + 23 acetonitrila calculadas com ω B97XD/STO-3G + CPCM.....	105
Figura 55. Orbitais moleculares HOMO e LUMO para o sistema solvente-soluto na geometria planar.....	107
Figura 56. Orbitais moleculares HOMO e LUMO para o sistema solvente-soluto na geometria piramidal.....	107
Figura 57. Curvas rígidas para a dissociação ao longo da coordenada β no S_1 com as moléculas de acetonitrila.....	109
Figura 58. Curvas rígidas para a dissociação ao longo da coordenada β no S_1 sem as moléculas de acetonitrila.....	109
Figura 59. Curvas rígidas para o S_1 considerando a dissociação ao longo da coordenada β para a molécula planar e piramidal, no vácuo, CPCM/MeCN e com a micro-solvatação	110
Figura 60. Espectros de absorção na região do UV-Vis experimental e teórico, calculado com TDDFT e efeito de solvatação implícita.....	112
Figura 61. Orbitais moleculares de fronteira envolvidos nas principais transições eletrônicas..	113
Figura 62. Geometria de menor energia otimizada para o dímero Propoxur + DMF com ω B97XD/cc-pVDZ + PCM (DMF) no estado fundamental.....	114
Figura 63. Espectros de absorção calculados para o Propoxur: a) Propoxur + 1 DMF micro-solvatado com TDDFT (ω B97XD/cc-pVDZ); b) Propoxur + 1 DMF calculado com <i>nuclear ensemble</i> c) Propoxur no vácuo calculada com MS3-CASPT2(14,12)//SA3-CASSCF(14,12) e d) UV-Vis experimental em DMF.....	115
Figura 64. Espectro da seção de choque de fotoabsorção em função da energia de excitação (à direita).....	117
Figura 65. Evolução temporal das energias para uma trajetória representativa calculada com ω B97XD/cc-pVDZ no vácuo.....	118
Figura 66. População dos estados eletrônicos em função do tempo.....	119
Figura 67. Espectro da seção de choque de fotoabsorção em função da energia de excitação calculado com <i>nuclear ensemble</i> e espectro convoluído com as transições verticais calculado com ω B97XD/cc-pVDZ, no vácuo.....	120
Figura 68. Evolução temporal das energias para uma trajetória adiabática representativa.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Dependência do solvente na formação dos produtos <i>orto</i> e <i>para</i>	22
Tabela II. Distribuição dos produtos resultantes da fotólise do fenilacetato em diferentes misturas metanol-éter	22
Tabela III. Rendimento quântico relativo do Rearranjo Foto-Fries avaliado para diversos substituintes na molécula de fenilbenzoato.....	23
Tabela IV. Energias de excitação vertical, força dos osciladores e principais configurações para os estados excitados de menor energia calculados para o fenilacetato utilizando MS7-CASPT2//SA3-CASSCF.....	61
Tabela V. Ocupação dos orbitais moleculares que compõem o espaço ativo para o fenilacetato.. ..	66
Tabela VI. Principais mudanças estruturais observadas para o fenilacetato ao longo da curva dissociativa.....	67
Tabela VII. Energias encontradas para os pontos estacionários para o Rearranjo Foto-Fries no fenilacetato.....	71
Tabela VIII. Diferenças de energia entre o estado singleto de mais baixa energia (S_1 -PL ou S_1 -PIR) e os estados tripletos mais próximos, calculados nas geometrias dos mínimos do S_1 , utilizando o protocolo MS3-CASPT2//SA3-CASSCF	73
Tabela IX. Energias computadas para os mínimos planar (${}^1\pi\pi^*$) e piramidal (${}^1n\pi^*$) utilizando SA3-CASSCF(14,12) e MS3-CASPT2(14,12).....	76
Tabela X. Principais variações geométricas encontradas para as estruturas de mínimo para o fenilcarbamato, calculadas com SA3-CASSCF(14,12)	78
Tabela XI. Principais variações geométricas encontradas para as estruturas de mínimo para o 2-metoxifenilcarbamato, calculadas com SA3-CASSCF(14,12)	82
Tabela XII. Principais alterações nos ângulos diedros nas geometrias otimizadas com TDDFT (no vácuo, água e acetonitrila) em comparação às calculadas com SA3-CASSCF(14,12) no vácuo.	87
Tabela XIII. Barreiras energéticas (ω B97XD/cc-pVDZ) para dissociação das ligações nas posições α e β calculadas a partir do mínimo planar e do mínimo piramidalizado para o 2-metoxifenilcarbamato, em função da alteração do efeito de solvente.....	90

Tabela XIV. Diferenças de energia em relação à estrutura GEO3 entre as quatro conformações de equilíbrio encontradas para o S_0 do 2-metoxifenilcarbamato, calculadas com B3LYP e dois diferentes conjuntos de base.....	93
Tabela XV. Comprimentos de onda de absorção máximos e respectivas forças dos osciladores e transições correspondentes às configurações geradas pelo DICE e otimizadas posteriormente com DFT.	97
Tabela XVI. Dados fotofísicos calculados com TDDFT para as duas configurações de menor energia para o sistema contendo o soluto (S_1 -PL e S_1 -PIR) no estado excitado e 23 moléculas de solvente.....	106
Tabela XVII. Dados fotofísicos calculados para as duas configurações de menor energia para a molécula de soluto isolada (S_1 -PL e S_1 -PIR) no estado excitado.	106
Tabela XVIII. Dados fotofísicos obtidos experimentalmente e por cálculos teóricos	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADC(2)	<i>Ab Initio Polarization Propagator 2</i>
AM1	<i>Austin Model 1</i>
ANO-S-MB	<i>Small Atomic Natural Orbital-Minimal Basis</i>
ANO-S-VDZP	<i>Small Atomic Natural Orbital-Valence Double zeta plus Polarization</i>
B3LYP	Funcional de Becke, Lee, Yang e Parr
BO	Born-Oppenheimer
CAM-B3LYP	<i>B3LYP with Coulomb-Attenuating Method</i>
CASPT2	<i>Multi-configurational Second-order Perturbation Theory</i>
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
CC	<i>Coupled Cluster</i>
ChelpG	<i>Electrostatic Potential using a Grid based Method</i>
CI	Interação de Configuração (<i>Configuration Interaction</i>)
CIDNP	Dinâmica de Polarização Nuclear Quimicamente Induzida
CIS	Interação de Configuração incluindo somente excitações simples
CISD	Interação de Configuração incluindo excitações simples e duplas
CoIn	Intersecção cônica (<i>Conical Intersection</i>)
COSMO	<i>Conductor-like Screening Model</i>
CPCM	<i>Conductor-like Polarizable Continuum Model</i>
CSF	Funções de configuração de estados (<i>Configuration State Functions</i>)
DF-CASPT2	<i>Density Fitting - Multi-configurational Second-order Perturbation Theory</i>
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DMF	<i>N,N-Dimetilformamida</i>
EA	Espaço ativo
FC	Franck-Condon
FCI	Interação de configuração completo (<i>Full CI</i>)
FG	Fase gasosa
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HK	Hohenberg-Kohn

HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
IC	Conversão interna (<i>Internal conversion</i>)
IEF-PCM	Formalismo de Equação integral do PCM
IRC	Coordenada intrínseca de Reação (<i>Internal Reaction Coordinate</i>)
ISC	Cruzamento entre sistemas (<i>Intersystem Crossing</i>)
KS	Kohn-Sham
LCAO	Combinação linear de orbitais atômicos (<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>)
LFP	Fotólise de laser ultrarápido (<i>Laser Flash Photolysis</i>)
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
MC	Monte Carlo
MCSCF	<i>Multi-Configurational Self-Consistent Field</i>
MC-QDPT	<i>Multiconfiguration Quasi-degenerate Perturbation Theory</i>
MCTDH	<i>Multi-configuration Time-Dependent Hartree</i>
MD	Dinâmica molecular (<i>Molecular Dynamics</i>)
MEP	Caminho de mínima energia (<i>Minimum Energy Path</i>)
MNDOC-CI	<i>Configuration Interaction-Correlated Modified Neglect of Diatomic Overlap</i>
MP	Método perturbativo
MP2	Teoria da perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset
MRCI	<i>Multireference Configuration Interaction</i>
MRPT	<i>Second-order Multi-reference Perturbation Theory</i>
MS-CASPT2	<i>Multistate Multi-configurational Perturbation Theory (second order)</i>
MS-CASSCF	<i>Multistate Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
NAO	Orbitais Atômicos Naturais
OL	Ordem de Ligação
OM	Orbitais moleculares
OPLS-AA	<i>All atom Optimized Potentials for Liquid Simulations</i>
PBE1PBE	Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof
PCM	Modelo de contínuo polarizável (<i>Polarizable Continuum Model</i>)
PES	Superfície de Energia Potencial (<i>Potential Energy Surface</i>)
PFR	Rearranjo Foto-Fries (<i>Photo-Fries Rearrangement</i>)

RI-CC2	Second-order Approximate Coupled Cluster with Resolution of the identity
SCRf	Campo de Reação Autoconsistente (<i>Self-Consistent Reaction Field</i>)
STO-3G	Conjunto de base mínima do tipo Slater -3 gaussianas (<i>Slater Type Orbital</i>)
TDDFT	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
TLV	Teoria de ligação de Valência
TOM	Teoria do Orbital Molecular
TS	Estado de transição
TSH	<i>Trajectory Surface Hopping</i>
UV	Ultravioleta
VR	Relaxação vibracional (<i>Vibrational Relaxation</i>)
XMS-CASPT2	<i>Extended multi-state complete active space second-order perturbation theory</i>
ωB97XD	<i>Long-range Corrected B97 Functional with D2 dispersion Model</i>

RESUMO

A fotodegradação de pesticidas, como os derivados de carbamatos orgânicos, possui um papel importante do ponto de vista ambiental, pois estes são extensivamente utilizados e comumente encontrados como contaminantes da água e do solo. O Rearranjo Foto-Fries (PFR) – a conversão fotoquímica de aril ésteres para orto- e para-hidroxifenonas – desempenha um importante papel na fotodegradação de drogas e pesticidas carbamatos, além de ser um passo chave para a síntese de um grande número de compostos e polímeros funcionais. Embora exista um grande número de estudos experimentais a respeito desse rearranjo, alguns pontos dessa reação ainda estão sob debate. O objetivo deste trabalho é estudar o processo de fotodissociação em carbamatos aromáticos e derivados e, particularmente, fornecer uma visão geral do mecanismo do Rearranjo Foto-Fries, utilizando metodologias computacionais. Entre essas metodologias estão TDDFT, cálculos multiconfiguracionais e *Surface Hopping*. A superfície de energia potencial para o PFR foi estudada no vácuo gasosa e utilizando solvatação implícita e explícita. Nessa última, a distribuição do solvente foi obtida por simulações de Monte Carlo. Um modelo envolvendo três estados é proposto para o PFR, baseado em cálculos CASSCF(14,12)/CASPT2(14,12). Este modelo fornece uma visão global de todos os passos envolvidos na reação, da fotodissociação até a tautomerização final. O papel do solvente ainda não foi esclarecido, pois a sua adição (implícita ou explícita) não alterou significativamente o comportamento do caminho dissociativo.

Palavras chave: Rearranjo Foto-Fries, Cálculos multiconfiguracionais, Fotoquímica de carbamatos.

ABSTRACT

The photodegradation of pesticides, such as carbamate derivatives, has an environmentally important role, since they are extensively used and commonly found as contaminants in water and soils. The Photo-Fries rearrangement (PFR) – a photochemical conversion of aryl esters to ortho- and para-hydroxyphenones – plays an important role in the photodegradation of drugs and carbamate pesticides, besides being a key step in the synthesis of a large number of compounds and functional polymers. Although there is a large number of experimental studies about the mechanism of PFR, some points of this reaction are still under debate. The goal of this work is to study the photodissociation process in aromatic carbamates and derivatives and, particularly, is to provide a comprehensive picture of PFR, based on computational methods. Several methodologies were used, such as TDDFT, multiconfigurational methods and Trajectory Surface Hopping simulations. Comprehensive explorations of the potential energy surfaces were done in the gas phase and with implicit and explicit solvent, whose distribution was obtained from sequential Monte Carlo sampling. A three-state model for the Photo-Fries Rearrangement is proposed based on CASSCF(14,12)/CASPT2(14,12) calculations. It provides a comprehensive mechanistic picture of all steps of the reaction, from the photoabsorption to the final tautomerization. The role of the solvent is still not understood since the addition of solvent (implicit or explicit) do not change the dissociative pathway significantly.

Keywords: Photo-Fries Rearrangement, Multiconfigurational calculations, Photochemistry of carbamates.

1 INTRODUÇÃO

As reações fotoquímicas possuem um importante papel em diversas áreas da ciência. Na química atmosférica, por exemplo, são fundamentais na formação e degradação da camada de ozônio, *smog* fotoquímico, fotodegradação de pesticidas entre outros.¹⁻⁵ Além disso, são responsáveis por diversos processos biológicos, como a química da visão, a fotossíntese, danos ao DNA pela radiação⁶⁻⁹ e utilizados no desenvolvimento de materiais luminescentes e fotovoltaicos.¹⁰⁻¹² Dessa maneira, o estudo das propriedades dos estados eletronicamente excitados e das reações químicas que os envolvem é fundamental para o entendimento e controle de diversos processos guiados pela absorção ou emissão de luz, para o desenvolvimento de novas tecnologias envolvendo óptica e fotônica, bem como para remoção de poluentes do meio ambiente.

A fotólise (ou fotodegradação molecular), ou seja, a quebra de ligações em uma molécula por meio da ação da luz, surge como uma alternativa para a mitigação do impacto ambiental de poluentes. Pesticidas, por exemplo, são comumente encontrados como contaminantes de águas, solo, plantas e até mesmo dos próprios alimentos, devido ao seu largo uso na agricultura para prevenção de várias pragas, como insetos e fungos.¹³ Entre eles, os derivados de carbamatos representam uma das principais categorias de pesticidas orgânicos, sendo considerados perigosos para o meio ambiente e para a saúde humana e de outros organismos terrestres e aquáticos.¹⁴⁻¹⁵ Além disso, muitos desses pesticidas são resistentes aos processos de degradação abióticos convencionais, o que torna atrativa a investigação de métodos eficientes para sua remoção ou diminuição do tempo de vida no meio ambiente. Nesse contexto, a fotodegradação de pesticidas surge como uma alternativa eficaz para a diminuição dos severos danos ambientais que podem ser causados por essa classe de moléculas.¹⁴

De forma geral, os mecanismos envolvidos nos processos de fotodegradação de pesticidas são, na maioria dos casos, desconhecidos. Embora existam trabalhos sobre fotólise de pesticidas carbamatos na literatura, a grande maioria apenas propõe os mecanismos com base em resultados experimentais, mas carece de informação adicional para explicar a fotoquímica envolvida.^{13, 16-25} Particularmente, em derivados aromáticos de carbamatos, após a dissociação, pode ocorrer um rearranjo chamado *Rearranjo Foto-Fries* (PFR, do inglês, *Photo-Fries Rearrangement*). Esse tipo de rearranjo, comum em ésteres aromáticos, foi alvo de inúmeras

investigações experimentais no passado.²⁶⁻³³ Embora alguns aspectos mecanísticos da reação Foto-Fries estejam bem estabelecidos e suportados por experimentos, algumas incertezas sobre a fotoquímica do processo ainda permanecem. Por exemplo, devido aos estados $^1\pi\pi^*$ e $^1n\pi^*$ serem muito próximos em energia, ainda há dúvidas sobre o estado eletrônico que origina a dissociação. Igualmente, a existência e tamanho da uma barreira energética que precisa ser superada para a fotodissociação ainda está sob debate.³¹⁻³³

Apesar do grande número de investigações experimentais, ainda existe uma lacuna em termos de estudos teóricos envolvendo o Rearranjo Foto-Fries. O trabalho mais recente foi realizado por Grimme,³¹ em 1992, utilizando métodos semiempíricos. Apesar dos esforços envolvidos, as limitações computacionais e metodológicas existentes na época não permitiram esclarecer algumas questões fundamentais para o entendimento do rearranjo, de tal forma que mesmo os estados envolvidos na fotodissociação não estão claramente atribuídos. Além disso, existem algumas discrepâncias entre os resultados encontrados por Grimme e estudos experimentais recentes,³²⁻³³ o que evidencia a necessidade de novos cálculos computacionais, utilizando algoritmos computacionais mais modernos e adequados ao problema. Por exemplo, os métodos semiempíricos não consideram o caráter multiconfiguracional que os estados excitados podem apresentar, resultante de uma mistura significativa de orbitais e estados, devido à forte conjugação entre os cromóforos dissociados.

Nesse sentido, é importante ressaltar que, apesar de hoje em dia existirem técnicas experimentais que permitem detalhar a fotoquímica de uma enorme quantidade de moléculas, alguns fenômenos são obscurecidos pela escala temporal em que acontecem. Assim, a química computacional surge como uma importante ferramenta, capaz de fornecer informações adicionais ao estudo desses processos, algumas vezes distantes da intuição química. Os cálculos computacionais permitem compreender os fenômenos que ocorrem após a absorção de um fóton, prever propriedades moleculares e obter informações experimentalmente inacessíveis, além de fornecer interpretações para medidas experimentais.³⁴⁻³⁶ A complexidade dos processos que ocorrem nos estados excitados aliada ao aumento do poder computacional tem contribuído para o crescente interesse dos pesquisadores na área de fotoquímica computacional e impulsionando o aprimoramento e desenvolvimento da teoria e de novos algoritmos. Atualmente, metodologias como cálculos multiconfiguracionais e dinâmica de estados excitados são factíveis para

moléculas contendo poucas dezenas de átomos e empregadas com sucesso no estudo fotoquímico de um grande número de sistemas.

Diante da complexidade dos mecanismos envolvidos na fotólise de pesticidas carbamatos e da lacuna de conhecimento entre teoria e experimentos a respeito do Rearranjo Foto-Fries, o objetivo deste trabalho é fornecer uma visão detalhada da fotodissociação dessa classe de moléculas empregando métodos computacionais. Utilizando métodos computacionais como Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo (TDDFT), métodos multiconfiguracionais e dinâmica semi-clássica, como *Surface Hopping*, pretende-se responder questões fundamentais para o entendimento dos processos fotoquímicos, tais como: Quais são os possíveis caminhos químicos de desativação? Quais ligações são rompidas e formadas? Se a dissociação é governada por mais de um estado eletrônico, quais são os estados eletrônicos envolvidos e suas multiplicidades? Qual é o estado inicialmente populado e qual é o estado que dá origem à dissociação? Como a energia é transferida da região de Franck-Condon para o caminho dissociativo? Existe algum cruzamento de superfícies de potencial originando uma intersecção cônica relevante para o processo? Como a população no estado excitado é dividida para dar origem às espécies dissociadas e rearranjadas? Após o rearranjo, como a tautomerização ocorre? Qual é o tempo de vida da molécula em um estado excitado e o quanto esse tempo de vida depende da energia de excitação? Qual a influência do solvente na fotólise? Responder a essas questões é necessário para obter-se um melhor entendimento sobre o processo de fotodissociação nessas moléculas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As seções a seguir apresentam uma visão geral a respeito dos principais processos fotofísicos e fotoquímicos, bem como da fotodissociação de uma classe específica de pesticidas orgânicos, os carbamatos. Como estes podem sofrer um tipo especial de rearranjo induzido pela luz, o Rearranjo Foto-Fries, uma revisão bibliográfica sobre este assunto é também apresentada. Posteriormente, os métodos computacionais utilizados neste trabalho são brevemente descritos.

2.1 UMA VISÃO GERAL DOS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS E FOTOFÍSICOS

Um certo número de processos podem ocorrer quando uma molécula absorve luz. Moléculas orgânicas pouco conjugadas absorvem tipicamente comprimentos de onda na região ultravioleta do espectro eletromagnético e apresentam uma configuração eletrônica de camada fechada no estado fundamental (S_0), ou seja, com todos os orbitais duplamente ocupados. A absorção de um fóton promove a molécula para altos níveis vibracionais presentes em um estado singlete eletronicamente excitado. Esse processo é ultrarrápido (na ordem de 10^{-15} a 10^{-18} segundos),³⁷⁻³⁸ as transições são consideradas verticais e podem ser explicadas com base no Princípio de Franck-Condon (FC).³⁹ Este tem por base a aproximação de Born-Oppenheimer (BO), que é a separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos, pois os últimos são muito mais massivos e, portanto, sua velocidade relativa é muito maior.⁴⁰ Dessa forma, os elétrons adaptam-se quase instantaneamente às posições dos núcleos, que são considerados fixos e, por este motivo, as transições eletrônicas são ditas verticais. Associado ao Princípio de FC está o fator de Franck-Condon, que é uma medida da sobreposição das funções de onda vibracionais dos estados final e inicial, matematicamente definida por $\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle^2$, que indica a probabilidade da transição ocorrer entre dois estados vibracionais.⁴¹

Devido à absorção do fóton, os estados eletrônicos excitados na região de Franck-Condon possuem um curto tempo de vida e excesso de energia que precisa ser dissipado de alguma maneira. Se a molécula retorna ao estado fundamental original, a dissipação de energia é um processo fotofísico, mas se novas espécies são formadas, mudanças químicas são observadas e o processo é chamado fotoquímico.³⁹

Os processos de desativação fotofísica podem ser intra ou intermoleculares. Os intramoleculares podem ser divididos em radiativos e não-radiativos e são convenientemente ilustrados pelo Diagrama de Jablonski (**Figura 1**).³⁹ Os processos radiativos envolvem a emissão de radiação eletromagnética quando a molécula relaxa para S_0 , enquanto nos processos não-radiativos não há emissão de radiação acompanhando a desativação molecular. Entre os processos ilustrados no Diagrama de Jablonski estão a fluorescência e a fosforescência (processos radiativos), além da relaxação vibracional (VR, *Vibrational Relaxation*), do cruzamento entre sistemas, (ISC, *Intersystem Crossing*) e da conversão interna (IC, *Internal Conversion*). Já nos processos intermoleculares, o excesso de energia é transferido para outra molécula através de relaxação vibracional, transferência de energia ou transferência eletrônica.

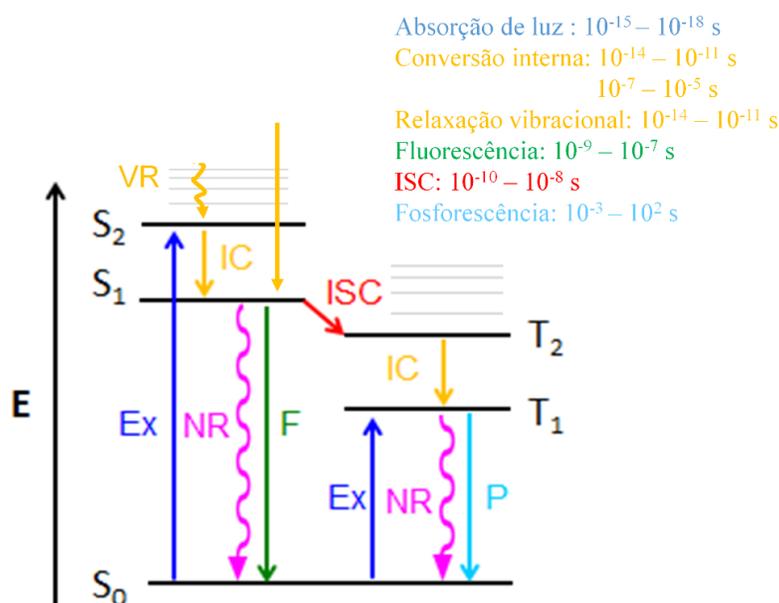


Figura 1. Diagrama de Jablonski ilustrando os processos fotofísicos que podem ocorrer em uma molécula orgânica e suas respectivas velocidades.

Relaxação vibracional envolve a relaxação de um elétron a partir de um estado vibracionalmente excitado (chamado de estado vibracionalmente “quente”) para o nível vibracional mais baixo de um dado estado eletrônico.⁴¹ Ela geralmente acontece quando a molécula colide com moléculas de solvente, por exemplo, e o excesso de energia é dissipado na forma de calor. Conversão interna são transições que acontecem entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. Por outro lado, o cruzamento entre sistema acontece entre estados

eletrônicos com multiplicidades de spin diferentes, ou seja, de um singleto para um tripleto. Por serem transições proibidas por spin, elas aparecem no espectro eletrônico como sinais de fraca intensidade. De acordo com as regras de seleção, para que o ISC seja possível, é preciso que exista um acoplamento entre os termos de spin e orbital, chamado acoplamento spin-órbita.⁴¹

De acordo com a regras de Kasha, a emissão de um fóton ocorre, via de regra, a partir do estado vibracional e eletrônico excitado de mais baixa energia.³⁹ A fluorescência é a desativação radiativa entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade (transição vertical permitida por spin), enquanto a fosforescência é a emissão de um fóton a partir de um estado tripleto (proibida por spin), ou seja, após o ISC. A probabilidade da requerida transição singleto-tripletto para a fosforescência aumenta com o aumento da sobreposição entre os níveis vibracionais dos dois estados e com o acoplamento spin-órbita. Devido ao fraco acoplamento spin-órbita em moléculas orgânicas, especialmente aquelas contendo somente elementos da primeira camada, a fosforescência é menos intensa e mais lenta que a fluorescência.³⁹ Em ambos os casos, a diferença de energia entre as bandas de absorção e emissão observada no espectro eletrônico é conhecida por deslocamento de Stokes. Como o primeiro estado tripleto (T_1) possui energia inferior ao primeiro estado excitado singleto (S_1), o espectro de fosforescência é deslocado para comprimentos de ondas maiores que o espectro de fluorescência.

Muitas vezes, processos como ISC e fluorescência podem competir entre eles, refletindo em alterações nas constantes cinéticas que descrevem os tempos de decaimento e nos respectivos rendimentos quânticos de fluorescência e fosforescência. Outras vezes, processos fotoquímicos também podem competir com os fotofísicos. Reações fotoquímicas iniciam em um estado eletrônico excitado, mas terminam em diferentes espécies no estado fundamental, em outras palavras, o reagente fotoexcitado e o produto formado após a desativação não são os mesmos. Entre alguns exemplos de reações fotoquímicas estão as reações de isomerização *cis-trans*, fotociclizações e reações de fotodissociação.³⁹

A fotodissociação é a quebra de uma ou mais ligações quando uma molécula absorve luz.⁴² Quando essa clivagem resulta na formação de radicais com elétrons desemparelhados o processo é conhecido como fotólise.³⁹ Como a molécula reagente é promovida para um estado eletrônico mais energético, o resultado da reação fotoquímica depende da natureza de ambos os estados, fundamental e excitado. As superfícies de energia potencial (PES, *Potential Energy Surface*) são peças chave nesse processo. Uma PES descreve a energia do sistema em relação à

posição dos núcleos, ou seja, da geometria molecular. Embora a PES seja uma superfície multidimensional complexa, ou seja, uma hipersuperfície que é função de todos os graus de liberdade do sistema, ela pode ser definida em função de coordenadas específicas, gerando as chamadas curvas de energia potencial.⁴² Em um processo de dissociação, por exemplo, as curvas de energia potencial podem ser calculadas considerando as distâncias de ligação entre os dois átomos cuja ligação é rompida. Essas curvas são esquematicamente mostradas na **Figura 2**.³⁹ Na curva à esquerda (**a**), a absorção de um fóton leva diretamente a um estado dissociativo, pois este não apresenta um mínimo de energia, ou seja, é um estado instável. Assim, a transição eletrônica irá sempre levar à clivagem da ligação. Na curva à direita (**b**), a excitação origina um estado eletrônico estável, mas o cruzamento com uma curva dissociativa, correspondente a um estado eletrônico de energia próxima, permite que a ligação seja rompida. Nesse caso, diz-se que ocorre uma pré-dissociação.

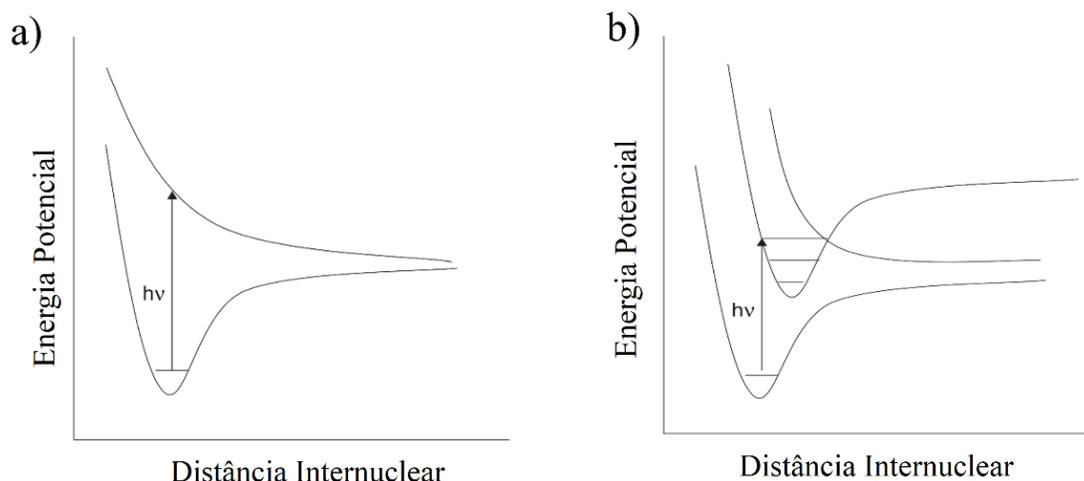


Figura 2. Curvas de energia potencial esquemáticas para o processo de fotodissociação. Figura adaptada de Wardle.³⁹

A dinâmica da dissociação é exclusivamente governada pelas curvas de energia potencial, que representam os estados eletrônicos de uma molécula. Em muitos casos, as reações fotoquímicas são processos não-adiabáticos, envolvem diferentes caminhos de reação energeticamente acessíveis e vários intermediários transientes, muitas vezes não acessíveis à medidas experimentais.⁴¹ Os processos não-adiabáticos ocorrem quando regiões de duas ou mais

superfícies de energia potencial adiabáticas estão muito próximas em energia. É importante ressaltar que, nesse contexto, *adiabático* significa que a aproximação adiabática é utilizada. Este é uma aplicação da aproximação de BO, ou seja, devido às diferenças nas velocidades, os movimentos dos elétrons e dos núcleos é separado, com estes últimos movendo-se ao longo de uma mesma curva ou superfície de energia potencial. Essas superfícies também são chamadas de superfícies de Born-Oppenheimer. Quando duas superfícies de BO estão muito próximas em energia, a aproximação adiabática torna-se inválida e não é mais possível separar os movimentos nucleares dos eletrônicos. Nesse caso, não se pode mais atribuir o movimento dos núcleos a um único estado eletrônico e é necessário considerar o acoplamento entre essas superfícies, denominado acoplamento não-adiabático.

Cruzamentos entre superfícies de potencial são comuns em moléculas orgânicas. A **Figura 3** ilustra as curvas de energia potencial para o estado fundamental e primeiro estado excitado juntamente com a representação de uma intersecção cônica (CoIn, *Conical intersection*). Uma CoIn é o cruzamento entre superfícies de energia potencial adiabáticas.⁴¹ Em uma representação tridimensional, o ponto de cruzamento entre as superfícies se assemelha a um funil e pode ser representado por um duplo cone, com a porção superior representando o estado mais energético e a outra porção representando o estado de menor energia. No ponto de cruzamento dos dois cones, as funções de onda para as duas superfícies são degeneradas e a aproximação de Born-Oppenheimer deixa de ser válida, o que permite que transições não-adiabáticas ocorram. Assim, as CoIn servem como eficientes “funis” para mover a população eletrônica para estados de mais baixa energia.

De fato, a principal característica de uma CoIn é a sua natureza não-adiabática, pois permite que transições provenientes de cruzamentos proibidos (não radiativos) possam ocorrer. Nas reações fotoquímicas, as CoIn entre S_0 e S_1 tem a mesma importância que os estados de transição têm para as reações químicas no estado fundamental, já que intermediam processos de conversão interna entre estados de mesma multiplicidade. As intersecções cônicas estão diretamente relacionadas com os fotoprodutos e a estereoquímica de uma reação, sendo responsáveis por importantes processos como fotodissociações, isomerizações, processos de transferência de carga e de energia.⁴³ A importância das CoIn também é observada em sistemas biológicos, onde são apontadas como mediadoras para as transferências eletrônicas ultra rápidas.⁴⁴⁻⁴⁵

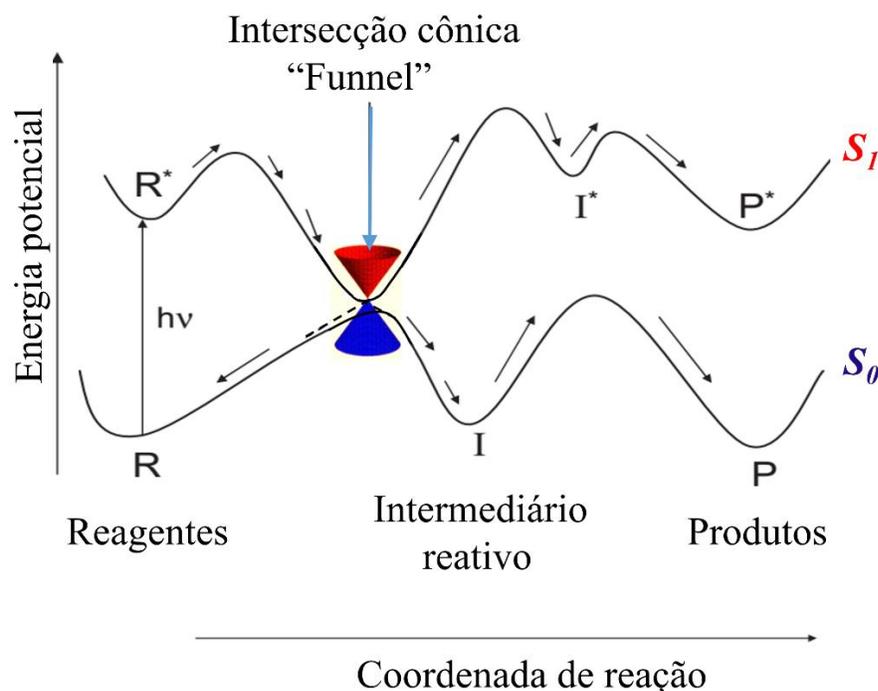


Figura 3. Representação da intersecção cônica entre as curvas de energia potencial do estado fundamental e excitado. As setas indicam os possíveis movimentos dos núcleos ao longo das superfícies. Adaptada de Turro.⁴¹

Evidentemente, processos fotoquímicos são muito mais complicados do que reações termoquímicas e mais difíceis de tratar computacionalmente. As superfícies de energia potencial representam um recurso fundamental para entender os processos moleculares. Devido à existência de vales, barreiras, cruzamentos evitados, intersecções cônicas etc., complicadas topografias podem ser geradas para elucidar os mecanismos de reação. Felizmente, para moléculas pequenas as curvas de energia potencial podem ser avaliadas em função de algumas coordenadas específicas que definem a coordenada de reação (usualmente uma ou duas coordenadas). Estas podem ser calculadas utilizando métodos de estrutura eletrônica, como métodos multiconfiguracionais e simulações de dinâmica quântica.

2.2 FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

A fotodegradação pela luz solar é um possível caminho para a degradação de pesticidas após eles serem lançados no meio ambiente. Estes se acumulam nas superfícies das plantas, do solo e da água, sofrendo diferentes processos de degradação no meio ambiente. A heterogeneidade dessas superfícies, juntamente com a inconstante transmissão de luz nesses meios são determinantes para controlar os processos de fotodegradação e fazem com que estes sejam intrincados e mais difíceis de entender. No entanto, diversas investigações sobre a fotólise desses compostos tem sido conduzidas em diferentes solventes orgânicos e soluções aquosas, a fim de elucidar esses processos.⁴⁶⁻⁴⁷

A extensão da fotólise promovida pela ação da luz é altamente dependente do perfil do espectro de absorção dos pesticidas, do meio e do espectro de emissão da luz. Usualmente, a energia necessária para romper uma ligação em uma molécula de pesticida varia entre 70 a 120 kcal/mol, o que equivale a comprimentos de onda entre 250 a 400 nm. Próximo da superfície, a luz solar exibe um máximo de 400 a 460 nm e sua intensidade na região do UV responsável pela degradação de pesticidas torna-se aproximadamente 5 a 6% da intensidade total.⁴⁶

Reações químicas envolvendo o estado excitado das moléculas de pesticida podem ocorrer de maneira direta ou indireta.⁴⁸⁻⁴⁹ Na fotólise direta, a absorção de um fóton resulta na promoção de um elétron para um estado eletronicamente excitado e posterior clivagem de uma ligação para formar uma espécie mais estável. Alternativamente, comprimentos de onda não absorvidos pelos pesticidas podem ser utilizados empregando-se a fotólise indireta. Este processo envolve a transferência de energia entre uma molécula no estado excitado (fotossensibilizador), usualmente espécies de oxigênio reativas, e o estado fundamental do pesticida.⁵⁰⁻⁵¹ A irradiação direta da molécula originará um estado singleto, que poderá migrar para um estado tripleto a partir de um cruzamento entre sistema. Na superfície do estado excitado, a molécula pode relaxar, via fluorescência ou fosforescência, ou dissociar via um processo homolítico, heterolítico ou de fotoionização.¹³

Estruturas típicas de pesticidas exibem espectros de absorção UV-Vis em comprimentos de onda inferiores a 290 nm.^{13, 29} Em geral, elas apresentam uma unidade aromática, muitas vezes conjugada com um par de elétrons isolados, ligações insaturadas e ligações com grupos carbonilas, carbamóilas e/ou carbamatos.⁴⁶ A presença desses grupos confere ao espectro

eletrônicas determinadas características, como transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. Reações fotoquímicas também podem ser iniciadas por esses grupos, como por exemplo, pela excitação $n \rightarrow \pi^*$ na carbonila. Tipicamente, a clivagem fotoinduzida de uma ligação C–C adjacente ao grupo carbonila pode gerar um radical cetila (Reação de *Norrish* tipo I) ou o carbono da carbonila (no estado excitado) pode abstrair um próton de um grupo alquila vizinho ou de uma molécula de solvente (Reação de *Norrish* tipo II). A excitação eletrônica de ligações C=C ou N=N pode resultar em isomerizações do tipo *cis/trans*. A clivagem homolítica fotoinduzida de um éster ou cetona pode ainda dar origem à processos de descarboxilação ou descarbonilação, além de hidrólise fotoinduzida.⁴⁶ Desalquilações via oxidação com espécies de oxigênio reativas, como radicais hidroxila, também são conhecidas. Oxidações nos átomos de carbono ou enxofre e rearranjos estão entre as principais rotas de fotodegradação de pesticidas.

A maioria dos pesticidas derivados do *N*-metilcarbamato podem sofrer tanto fotólise direta quanto indireta.¹⁴ Contudo, elas são amplamente afetadas pelo efeito do solvente ou dos grupos substituintes.^{30, 52-55} Em meio aquoso, por exemplo, a hidrólise dos carbamatos pode competir com a fotodegradação, podendo, inclusive, ser o caminho de reação predominante.¹³ A maior parte dos estudos encontrados apontam para a quebra da ligação entre a carbonila e o oxigênio do carbamato como primeiro passo na degradação fotoquímica.^{13, 19, 24, 30, 56-58}

Uma importante rota de fotodegradação de derivados fenólicos é a partir da formação de radicais que posteriormente sofrem rearranjos estruturais. É conhecido que a irradiação direta de carbamatos pode levar em muitos casos, à clivagem da unidade carbâmica originando fenóis e anilinas, a partir de *O*-aril-carbamatos e *N*-aril-carbamatos, respectivamente.^{26-27, 59} A partir dessa clivagem, podem ocorrer rearranjos moleculares induzidos pela luz, em um determinado comprimento de onda, como o Rearranjo Foto-Fries (**Figura 4**).^{27, 30} Este rearranjo é decorrente da formação de um radical cetila, via clivagem de uma ligação N–C(=O), que migra para uma posição *orto* ou *para* do anel benzênico, acompanhado pela formação do anel fenólico ou anílico.

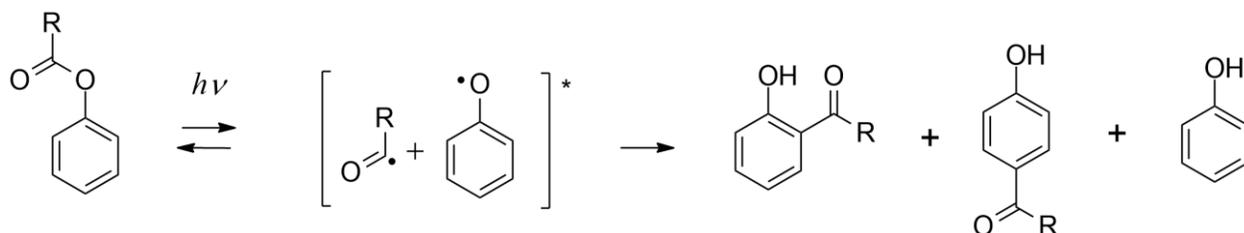


Figura 4. Esquema geral para o Rearranjo Foto-Fries.

2.3 O REARRANJO FOTO-FRIES

O Rearranjo Foto-Fries (PFR, *Photo-Fries Rearrangement*) é a conversão fotoquímica de aril ésteres para *orto*- e *para*-hidroxifenonas.⁶⁰⁻⁶³ Esse tipo de rearranjo é um passo chave para a síntese de um grande número de compostos e desempenha um importante papel no desenvolvimento de polímeros funcionais⁶⁴⁻⁶⁷ e na fotodegradação de alguns medicamentos⁶⁸⁻⁶⁹ e agroquímicos.^{47, 70-71} Comparada com a sua versão térmica, o Rearranjo de Fries catalisado por ácidos de Lewis, o PFR tem o benefício adicional de ser uma rota sintética *verde*, pois necessita de condições experimentais mais brandas.^{62, 72-73} Devido a sua importância para a síntese, o PFR foi alvo de inúmeras investigações no passado.^{26-28, 52, 74-78} Porém, o conhecimento teórico desta reação permanece incipiente, já que alguns aspectos mecanísticos ainda não estão claros e mesmo os estados eletrônicos envolvidos no processo de dissociação ainda não foram completamente identificados.^{31-32, 79}

O primeiro exemplo de rearranjo Foto-Fries foi publicado por Anderson e Reese, em 1960,⁷⁴ onde 2-hidroxifenilacetato (**1**) foi convertido em 2,3- e 3,4-diidroxiacetofenona (**2** e **3**, respectivamente), sob irradiação com luz ultravioleta (UV) (**Figura 5**). Desde então, uma longa lista de trabalhos experimentais envolvendo PFR foi reportada e estendida para amidas, carbonatos, carbamatos, tioésteres, sulfonatos e compostos relacionados.^{30, 62}

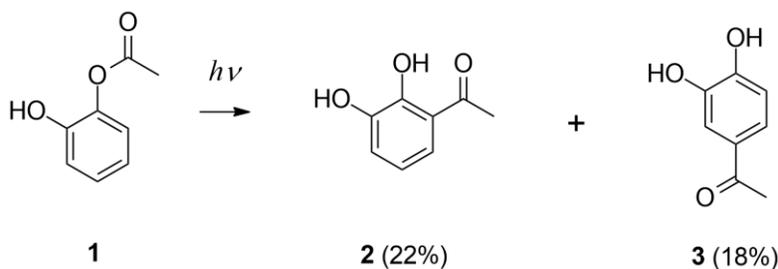


Figura 5. Primeiro exemplo de Rearranjo Foto-Fries apresentada por Anderson e Reese.⁷⁴

O mecanismo que dá origem aos produtos de rearranjo foi alvo de discussão desde o trabalho de Reese. Para entender os aspectos básicos deste processo, o fenilacetato foi empregado como modelo em diversos casos.³⁰ Inicialmente, dois mecanismos distintos foram propostos. O primeiro deles (**Figura 6**) é uma reação concertada, permitida por simetria, que envolve a

formação de um intermediário representado por um anel de quatro membros para explicar a formação do produto *orto*. Em analogia, um intermediário em ponte foi proposto para explicar a formação do produto *para*. Contudo, nenhum desses intermediários em ponte foi observado por técnicas que permitem a detecção de espécies transientes e o mecanismo concertado foi descartado por falta de evidências experimentais.^{26-27, 74, 80}

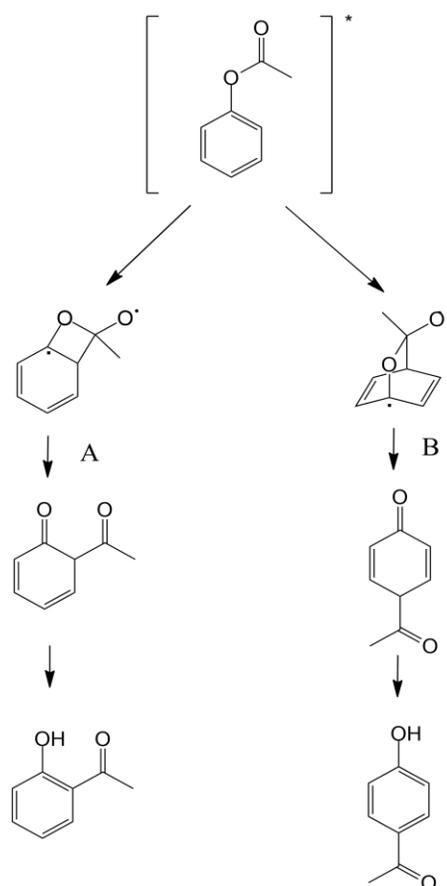


Figura 6. Mecanismo concertado proposto inicialmente para o Rearranjo Foto-Fries.

O mecanismo alternativo e mais aceito até hoje é apresentado no **Figura 7**. Após a absorção da luz, a clivagem homolítica da ligação OC–O gera um par de radicais, fenoxil e carbonil. A subsequente recombinação desses radicais pode levar novamente ao éster de partida, originar intermediários cicloexadienona ou dissociar para originar o correspondente produto fenol. Os intermediários *orto*- e *para*-cicloexadienona formados podem então tautomerizar para gerar os correspondentes produtos *orto*- e *para*- substituídos. O último passo é atribuído ao

deslocamento 1,3- ou 1,5- do hidrogênio, que pode ocorrer intramolecularmente via tunelamento, ou intermolecularmente, com a ajuda de solvente prótico.^{32,81-82} Alternativamente, o *escape-from-the-cage* do fenoxil radical pode, eventualmente, originar o respectivo fenol. Um mecanismo similar é aceito para o Rearranjo Foto-Claisen, isto é, a migração de um grupo alquila, alila, benzila ou arila de éteres aromáticos para as posições *orto* e *para* do anel aromático.⁸³ Nos casos de ésteres aromáticos substituídos, caminhos de reação alternativos podem competir com o PFR, como por exemplo, fotodescarboxilação.⁶²

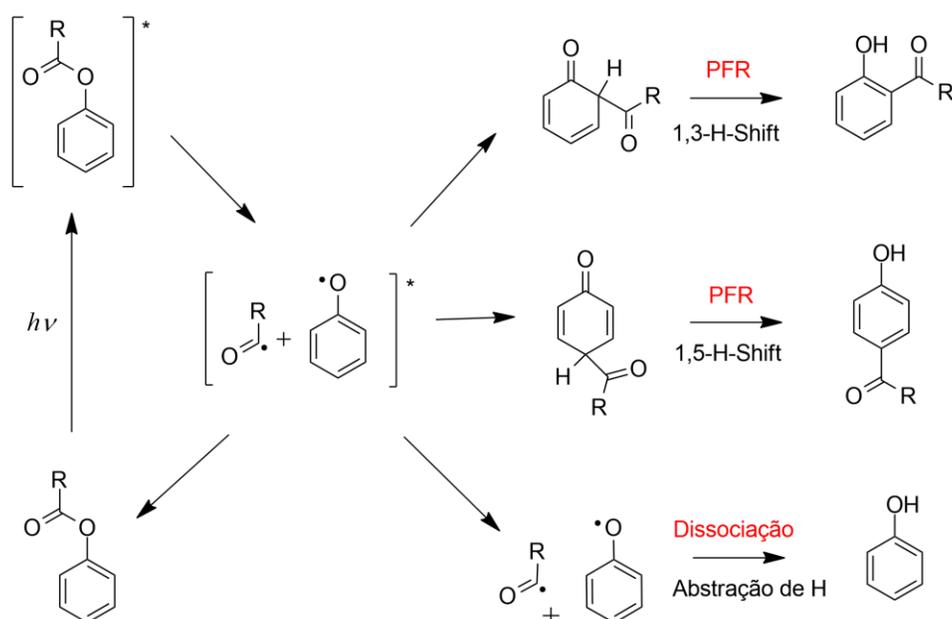


Figura 7. Esquema geral para o Rearranjo Foto-Fries. Para R = metila = fenilacetato.

Observações experimentais fornecem evidências para esclarecer alguns fatos a respeito do mecanismo do Rearranjo Foto-Fries. Trabalhos com base na conversão e distribuição de produtos obtidos na fotossensibilização e supressão (*quenching*) estabelecem que o PFR é um processo intramolecular, envolvendo a clivagem homolítica da ligação OC-O e que ocorre a partir de um estado excitado singlete,³²⁻³³ embora em alguns casos, a contribuição de estados tripleto de alta energia também foi sugerida.⁸⁴⁻⁸⁵

Estudos feitos utilizando *Spontaneous Raman Spectroscopy*,^{i,86-87} detectaram a formação de três espécies com diferentes tempos de vida imediatamente após a fotólise (266 nm) do fenilacetato em água.⁸⁸ A espécie com menor tempo de vida foi atribuída ao radical fenoxil, por comparação com o já conhecido espectro Raman para este radical gerado por irradiação do fenol. As espécies com maior tempo de vida foram atribuídas ao 4-acetil e 6-acetilcicloexadienona. Utilizando a mesma técnica, foram obtidos resultados similares para o fenilpropionato. Esse fato suporta a formação dos radicais fenoxil e acetil após a fotólise.

O mecanismo radicalar foi corroborado por experimentos utilizando a técnica de polarização nuclear dinâmica quimicamente induzida (CIDNP, *Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization*),⁸⁹ uma técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para estudar reações químicas envolvendo radicais. Os sinais polarizados fortes no espectro de RMN que apareceram durante a irradiação do *para*-cresil-*para*-clorobenzoato foram atribuídos ao éster de partida, e aos produtos de rearranjo *orto* e *para*.⁹⁰ Além disso, a técnica CIDNP também permite distinguir entre os processos intramoleculares (*in-cage*) ou intermoleculares (*out-of-cage*). Para a mesma molécula citada acima, foi possível estabelecer que a formação dos produtos *orto* e *para* é originária da recombinação *in-cage*, enquanto o respectivo fenol é formado após o escape do radical ariloxi do *cage* (efeito jaula) do solvente.

Fluorescência resolvida no tempo para a fotólise do 2-naftilacetato em matrizes de poli-metilacrilato mostram que os fotoprodutos atuam como supressores de longo alcance para o éster de partida. Isso evidencia o envolvimento do estado excitado singlete e sugere uma distribuição não aleatória das espécies geradas.⁹¹ Experimentos utilizando CIDNP na fotólise de 1- e 2-naftilacetato mostraram que a homólise da ligação OC–O ocorre não somente a partir do S₁, mas também a partir de estados tripleto de mais alta energia, como o T₂.⁸⁴ Isso ocorre devido ao eficiente cruzamento entre sistemas entre esses dois estados, que são reativos, contrariamente ao T₁ que resulta na aniquilação triplete-triplete.⁸⁴⁻⁸⁵ Como os produtos de rearranjo são, principalmente, provenientes do S₁ (>90%), o rendimento quântico para os produtos *orto* e *para* é diminuído.³⁰

ⁱ *Spontaneous Raman Spectroscopy* é uma técnica não destrutiva utilizada para caracterizar materiais utilizando a sua “assinatura” vibracional. Cada pico no espectro corresponde a um modo vibracional específico, de modo que o espectro pode fornecer informações da composição molecular.

No caso de naftilésteres, uma fotólise secundária é esperada a partir do intermediário cicloexadienona formado. Essa espécie tem um tempo de vida relativamente longo, (10^4 s^{-1}),⁸⁴⁻⁸⁵ o que permite a formação de um ceteno diênico. A fotólise secundária, com a formação do ceteno diênico, absorvendo em 330 nm, é também proposta por Jimenez, utilizando a técnica *two-laser-two-color spectroscopy* (**Figura 8**).⁹² Ele observou que, utilizando laser com comprimento de onda de 266 nm, o fenilacetato é convertido em cicloexadienona, mas se um segundo pulso de laser operando a 308 nm incide sobre o produto formado, com um atraso conveniente em relação ao primeiro pulso, o sinal da dienona vai desaparecendo concomitantemente com o aumento de um novo sinal centrado em 330 nm, que pode ser atribuído ao dieno cetônico. No gráfico, o salto de energia cinética em $5 \mu\text{s}$ corresponde à primeira absorção do laser (266 nm) e o salto em $15 \mu\text{s}$ corresponde à segunda absorção (308 nm), produzindo a abertura do anel cicloexadienona

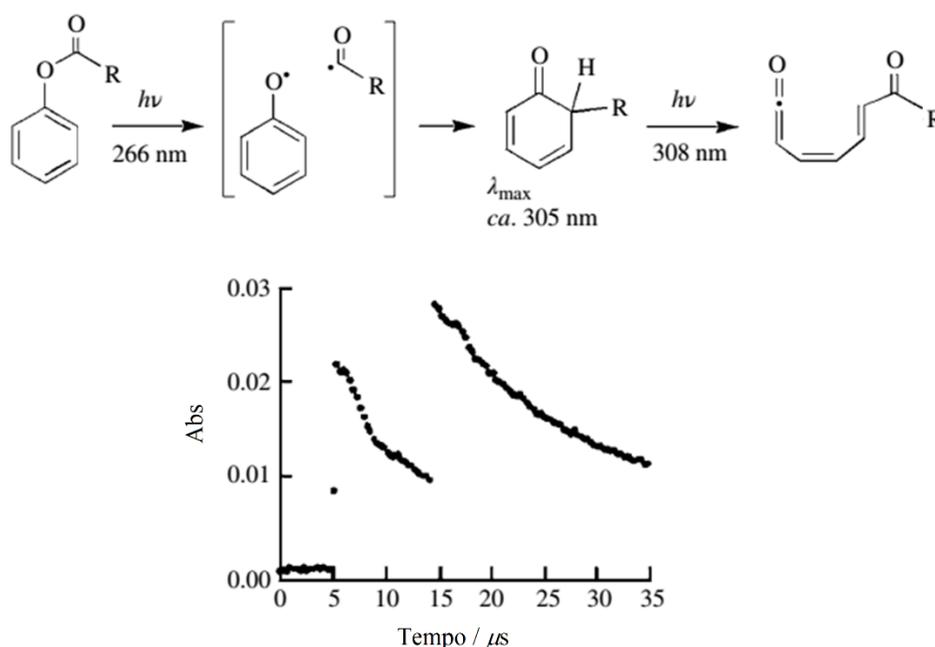


Figura 8. *Two-laser-two-color* fotólise para o fenilacetato.⁹²

A reatividade dos radicais acila dentro e fora do *cage* formado pelo solvente é também alvo de discussão. Postula-se que, tanto o radical acila quanto o ariloxi podem sofrer desproporcionamento dentro do *cage*, formando um fenol (ou naftol) e ceteno, mas não se tem

resultados conclusivos (**Figura 9**).⁸⁵ As reações dos radicais fenoxil e acetil provenientes da fotólise foram estudadas por Colussi *et al.* para o fenilacetato⁹³ e fenilbenzoato.⁹⁴ Eles concluíram que a principal fonte de hidrogênio para a formação do fenol, no caso do fenilacetato, é o radical acetil, pois a reação $\text{PhO}^\bullet + \text{CH}_3\text{CO}^\bullet \rightarrow \text{PhOH} + \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ é altamente exotérmica ($\Delta H = -42$ kcal/mol). No caso do fenilbenzoato, onde não existem prótons α -carbonila para originar o ceteno, eles propuseram que os radicais benzoíla poderiam se adicionar a uma segunda molécula do éster de partida, iniciando uma polimerização em cadeia.

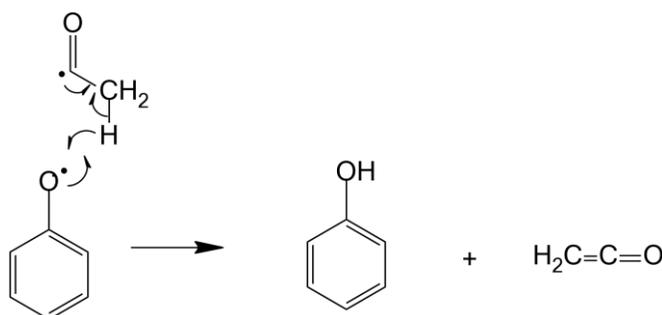


Figura 9. Modelo para o desproporcionamento do fenilacetato, após a fotólise.

Posteriores investigações a respeito do mecanismo de fotodissociação do *p-tert*-butil-fenilacetato em cicloexano foram feitas por Lochbrunner *et al.* utilizando *two-color femtosecond pump-probe spectroscopy*.⁷⁹ Nesse trabalho, utilizando pulsos de luz de 258 nm, a clivagem da ligação OC–O é reportada de ocorrer dentro de 2 ps. O modelo proposto pelos autores para os primeiros passos do Rearranjo Foto-Fries é apresentado na **Figura 10**. A superfície de energia potencial do estado excitado resulta da interação entre o estado opticamente ativo $\pi\pi^*$ e o estado dissociativo $^1\pi\sigma^*$. O S_1 é despovoado 2 ps após a excitação eletrônica, via estado $^1\pi\sigma^*$, que se correlaciona com o estado fundamental através de uma intersecção cônica. Na CoIn a população eletrônica se divide, com uma parte retornando ao estado fundamental original e a outra parte prosseguindo no estado $^1\pi\sigma^*$, originando o par de radicais. A subsequente recombinação desses radicais para formar o intermediário cicloexadienona acontece após 13 ps. Os autores atribuem o tempo de 2 ps à existência de uma barreira entre o estado inicialmente populado e a intersecção cônica.

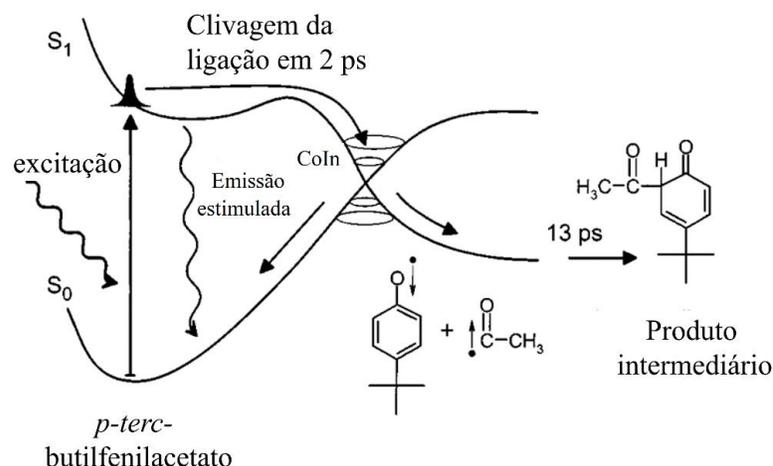


Figura 10. Modelo para os primeiros passos do Rearranjo Foto-Fries proposto por Lochbrunner *et al.*³³

Estudos recentes foram realizados por Harris *et al.*, utilizando espectroscopia eletrônico-transiente e de absorção vibracional transiente, o que permite uma visão precisa de processos ultrarrápidos.³² Utilizando comprimentos de onda de 267 nm para fotolisar o fenilacetato em ciclohexano, estes estudos mostraram que o par de radicais é formado após 28 ps (tempo de vida do estado singlete), embora o radical fenoxil possa ser observado já nos primeiros 15 ps. Este é detectado através de sua absorção em 350–400 nm, enquanto o radical acetil é evidenciado pelo estiramento da ligação em 1866 cm⁻¹. Nesse estudo, a formação das cicloexadienonas ocorrem em 42 ps, evidenciadas pelo aparecimento de banda características do estiramento da carbonila em 1697 e 1765 cm⁻¹, correspondentes à enona e ao grupo acetil, respectivamente. O rendimento quântico da recombinação dos radicais e do processo de *escape-from-the-cage* são estimados a partir de um modelo cinético e calculados como sendo de 74% e 26%, respectivamente. O processo de recombinação envolve tanto a formação das respectivas cicloexadienonas quanto a recuperação do fenilacetato, devido à intersecção cônica com o S₀, e resultam em rendimentos quânticos de 20% e 54%, respectivamente. Os produtos finais, resultantes da tautomerização das cicloexadienonas, não são observados dentro da escala máxima de 2,5 ns do experimento. Isso confirma afirmações anteriores de que a transferência do átomo de hidrogênio do carbono para o oxigênio é um processo bastante lento e deve ocorrer via tunelamento.⁸¹

De fato, estudos da cinética desse processo, examinada com detalhes utilizando fotólise por pulso laser e um modelo teórico-experimental desenvolvido anos antes por Formosinho,⁹⁵

indicam que a transferência do próton deve ocorrer a partir de tunelamento.⁸¹ A taxa para transferência do próton, a partir da posição *orto*, para o fenilacetato em metilcicloexano, é calculada como sendo duas ordens de magnitude superior à taxa para transferência a partir da posição *para*, e os valores atribuídos a cada uma delas são de 3,6 s⁻¹ e 0,065 s⁻¹, respectivamente.⁸¹ Isso concorda com os maiores valores de rendimento quântico obtidos para o produto *orto*.

Contudo, de acordo com as regras de Woodward-Hoffman,⁴¹ o deslocamento sigmatrópico 1,3 do hidrogênio (1,3-H shift) deveria ser proibido por simetria, enquanto o deslocamento 1,5-H deveria ser permitido, o que contrasta com os resultados experimentais. Os autores racionalizaram esse resultado com base nas interações iônicas nas cicloexadienonas. Eles mediram as constantes cinéticas para os deslocamentos 1,3-H ($k_{1,3}$) e 1,5-H ($k_{1,5}$) em diversos solventes com diferentes polaridades e verificaram que, em geral, quanto maior a polaridade do solvente, maior o valor das constantes cinéticas para ambos os processos. Em solventes próticos, como metanol e etanol, eles propuseram a catálise básica como justificativa para o aumento das constantes cinéticas. Essa proposição concorda com o aumento de $k_{1,3}$ e $k_{1,5}$ em trietilamina e com a manutenção do valor em trifluoroetanol (um solvente ácido). Como resultado, eles concluíram que o deslocamento de hidrogênio 1,3- deve ocorrer via tunelamento, no estado fundamental da *orto*-cicloexadienona. Isso é consistente com os altos valores calculados para a barreira energética para a transferência do próton (34 kcal/mol).

Em contraste ao grande número de trabalhos experimentais, o último trabalho teórico encontrado foi realizado por Grimme, em 1992, utilizando métodos semiempíricos.³¹ Nesse trabalho, uma explicação teórica para o PFR no fenilacetato é proposta utilizando Teoria do Orbital Molecular (TOM) e os métodos semiempíricos MNDOC-CI e AM1. A **Figura 11** mostra as curvas de energia potencial calculadas e a **Figura 12** apresenta o diagrama de correlação entre os orbitais encontrados por Grimme. O estado dissociativo $^1\pi\sigma^*$ (onde o orbital sigma está localizado ao longo da ligação OC-O) é alcançado a partir de um cruzamento com a superfície de um estado $^1n\pi^*$, atribuído ao inicialmente populado após a absorção do fóton. Este não é um estado dissociativo e é associado aos orbitais n e π^* localizados exclusivamente na parte acetil, da molécula, sendo o π^* atribuído à carbonila e n ao par de elétrons não ligantes ortogonal ao sistema π , pertencente ao oxigênio da carbonila.

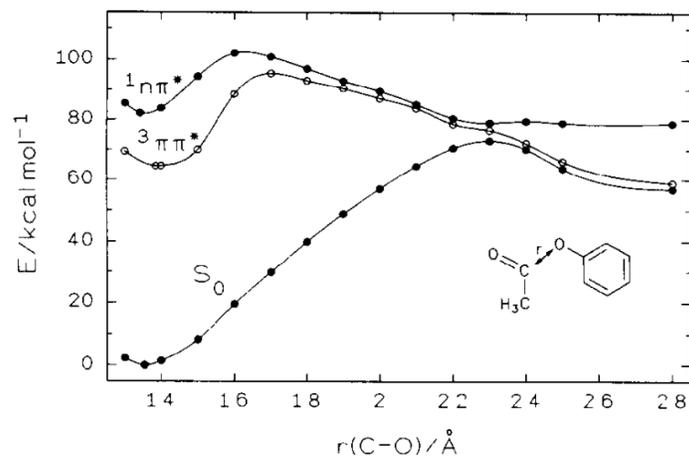


Figura 11. Curvas de energia potencial calculadas por Grimme, utilizando o método semiempírico MNDOC-CI, para os três estados excitados de mais baixa energia do fenilacetato, S_0 , S_1 e T_1 . As energias são calculadas em relação ao mínimo do estado fundamental (S_0).³¹

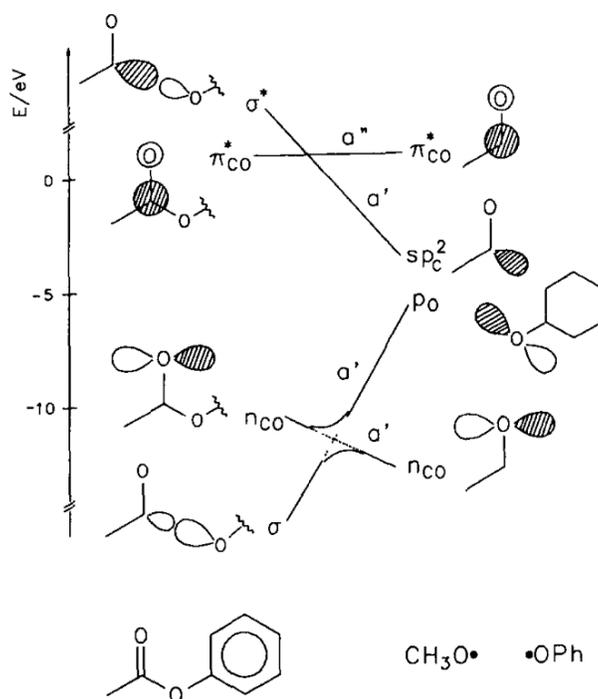


Figura 12. Diagrama de correlação dos orbitais para a clivagem da ligação no PFR do fenilacetato.³¹

Adicionalmente, no estudo realizado por Grimme, as barreiras encontradas para a clivagem da ligação OC–O foram entre 0,9 e 1,2 eV e dependentes do ângulo diedro entre o grupo carbamato e o anel aromático.³¹ Contudo, tais barreiras são claramente incompatíveis com a escala de picosegundos medida pelos experimentos.^{32, 79} Além disso, devido às limitações computacionais e metodológicas na época, a importância relativa da dissociação ao longo dos estados $^1n\pi^*$ e $^1\pi\sigma^*$ não pode ser claramente entendida.³¹ De fato, mesmo o caráter inicial dos estados envolvidos na fotodissociação ainda está sob debate — $^1n\pi^*$ ou $^1\pi\pi^*$? — o que evidencia a falta de estudos computacionais utilizando métodos computacionais mais apropriados ao estudo de fotodissociação.^{31-32, 79} A limitação dos métodos semiempíricos já havia sido apontada por Grimme na época, pois estes não consideram o caráter multiconfiguracional que os estados excitados podem apresentar. Esse caráter é proveniente de uma mistura significativa de orbitais e estados eletrônicos que acontece devido à forte conjugação entre as espécies dissociadas. Isso será discutido com mais detalhes posteriormente.

2.3.1 O efeito do solvente no Rearranjo Foto-Fries

O rendimento do Rearranjo Foto-Fries é fortemente influenciado pela polaridade do solvente e pela presença de grupos substituintes, tanto no anel aromático quanto ligados ao carbono da carbonila.^{52, 55, 78, 96-98} Experimentos realizados em fase gasosa para o fenilacetato apontam a formação do fenol como produto majoritário (65%), enquanto menos de 1% de produto *orto*-hidroxiacetofenona foi detectado. Isso foi associado à rápida separação dos radicais na ausência do *cage* formado pelo solvente. A quase completa ausência de produtos provenientes de rearranjo também foi detectada utilizando acetanilida.³⁰ Por outro lado, em matrizes rígidas, como polietileno, um alto efeito *cage* é esperado, resultando quase exclusivamente na formação dos produtos de recombinação (PFR).⁵²

Em fase condensada, tanto os produtos de rearranjo quanto o fenol são formados, dependendo das propriedades do solvente. Como pode ser observado na **Tabela I**,⁹⁶ a polaridade do solvente tem uma forte influência sobre o rendimento dos produtos de rearranjo. Solventes polares favorecem o rearranjo, enquanto solventes não polares favorecem a formação do fenol. Adicionalmente, solventes próticos também favorecem o rearranjo, o que é evidenciado aumentando a quantidade de metanol em uma mistura éter-metanol (**Tabela II**).⁹⁶ Além disso, observa-se também a maior formação do produto *orto* em detrimento do *para*. Além da

polaridade, a viscosidade também influencia no rendimento do PFR, o que suporta o mecanismo envolvendo a formação de radicais e sua manutenção dentro do *cage* formado pelo solvente.²⁷

Tabela I. Dependência do solvente na formação dos produtos *orto* e *para*.⁹⁶

Solvente	% de produtos <i>orto</i>– e <i>para</i>–
Ciclohexano	40
Éter	33
Dioxano	36
Benzeno	33
Isopropanol	77
Metanol	76
Etanol	78
<i>terc</i> -butanol	87

Tabela II. Distribuição dos produtos resultantes da fotólise do fenilacetato em diferentes misturas metanol-éter.⁹⁶

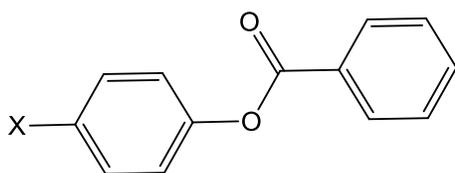
Metanol	Conversão	Fotoprodutos		
		<i>Orto</i>	<i>Para</i>	Fenol
(vol %)	(%)			
0	92	18	18	44
30	93	26	22	32
50	96	38	20	23
70	98	46	21	17
100	99	59	20	13

2.3.2 O efeito dos grupos substituintes no Rearranjo Foto-Fries

O rendimento dos produtos Foto-Fries pode ser alterado devido à mudança dos grupos funcionais ligados diretamente ao anel aromático ou ao carbono do grupo acila. Geralmente,

substituintes elétron-doadores ligados diretamente ao anel aumentam a fotoreatividade, enquanto grupos elétron-retiradores tem um efeito contrário.³⁰ A **Tabela III** apresenta o rendimento quântico relativo do PFR observado para diversos substituintes na molécula de fenilbenzoato. O oposto é observado ao alterar o substituinte ligado ao carbono do grupo acila: a fotoreatividade diminui na presença de substituintes elétron-doadores e aumenta na presença de grupos elétron-retiradores. A seguinte ordem de reatividade e rendimento quântico relativo do PFR foi observada após a irradiação de um grupo de *para*-substituídos benzoatos: CN (1,00) > Cl (0,87) > CH₃ (0,65) > H (0,49).⁹⁹⁻¹⁰⁰

Tabela III. Rendimento quântico relativo do Rearranjo Foto-Fries avaliado para diversos substituintes na molécula de fenilbenzoato.



X	Rendimento quântico relativo do rearranjo
OH	1,00
CH ₃	0,84
H	0,82
Cl	0,68
COCH ₃	0,37
NO ₂	0,01

Dependendo dos substituintes presentes em fenil ésteres, o Rearranjo Foto-Fries também pode dar lugar a reações laterais. No caso de certas fenilpropionamidas, uma reação lateral de fotodescarboxilação pode ocorrer.¹⁰¹ Nesse caso, o fator determinante é qual ligação é rompida primeiro. Se a quebra da ligação OC–C ocorrer antes da quebra da ligação OC–N, a fotodescarboxilação ocorre, dando origem a um isocianato ao invés do PFR.

Arilcarbonatos e arilcarbamatos são peças chave na síntese de policarbonatos e poliuretanas.³⁰ Em carbonatos, quando o anel aromático é substituído por um grupo metóxi, este pode sofrer substituição pelo grupo acil, da mesma maneira que ocorre em ésteres e amidas. A

fotólise do feniletilcarbonato substituído por um grupo metóxi na posição *orto* foi estudada por Caress *et al.* e é representada na **Figura 13**.¹⁰² Para esta molécula, o rendimento quântico para o produto *para* é 10 vezes menor do que para o *orto*.

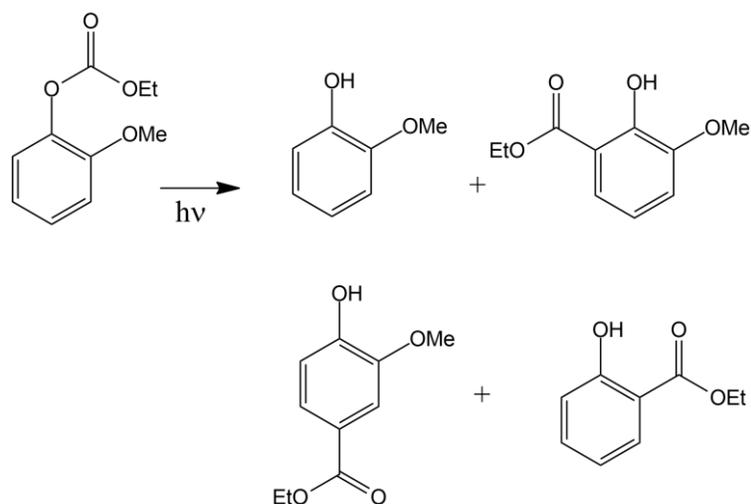


Figura 13. Fotólise do 2-metoxifeniletilcarbonato apresentada por Caress *et al.*¹⁰²

Em carbamatos, tanto a ligação OC–O quanto a ligação OC–N podem ser clivadas. Por exemplo, a fotólise do *N*-feniletilcarbonato é relatada como sendo equivalente ao Rearranjo Foto-Fries que ocorre em ésteres como o fenilacetato, ou em amidas, como a acetanilida.³⁰ Os fotoprodutos provenientes do rearranjo no *N*-feniletilcarbonato são mostrados na **Figura 14**. Os rendimentos quânticos para a formação dos produtos *orto* e *para* são fortemente dependentes do solvente, mas são, em geral, mais baixos do que os obtidos para o fenilacetato.^{30, 103}

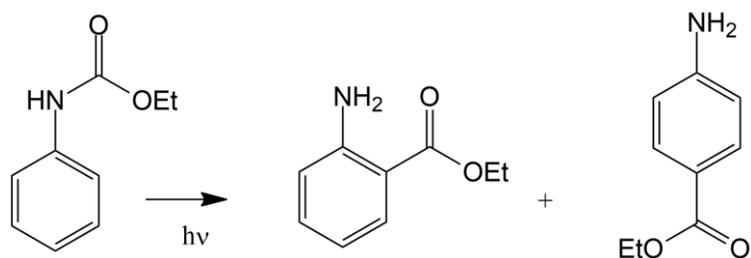


Figura 14. Fotólise do *N*-feniletilcarbonato.

2.4 FOTÓLISE DO ISOPROPOXIFENIL-*N*-METILCARBAMATO (PROPOXUR)

O Propoxur (**Figura 15**) é um exemplo de pesticida que pode ser eliminado do meio ambiente por meio de tratamento fotoquímico. Esta molécula é também um interessante exemplo de derivado fenólico de carbamatos onde pode ocorrer PFR, mas cuja fotólise não é totalmente compreendida. O Propoxur, comercialmente, conhecido como Baygon, é um inseticida carbamato que foi introduzido no mercado em 1959. Ele é empregado no controle de moscas, mosquitos, baratas, percevejos, formigas, além de pragas agrícolas e pragas em animais domésticos.¹⁰⁴⁻¹⁰⁵ O modo de ação se dá por contato e ingestão. A sua toxicidade varia de acordo com a espécie, sendo altamente tóxico para muitas espécies de aves e abelhas e moderadamente tóxico para peixes e outras espécies aquáticas.¹⁵ Sua ação, assim como dos demais inseticidas carbamatos, se dá pela inibição reversível da enzima acetilcolinesterase.¹⁰⁶

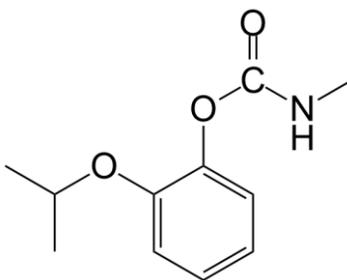


Figura 15. Estrutura química do Propoxur.

Em 1971, Aly e El-Did investigaram a fotodecomposição do Propoxur em solução aquosa e avaliaram a influência do pH na fotodegradação.¹⁰⁷ Eles observaram que a taxa de fotodegradação aumenta com o pH do meio e o principal produto observado foi a cisão do éster, sendo o 2-isopropóxi fenol um dos quatro produtos encontrados.

Posteriormente, Silk *et al.*¹⁰⁸ avaliaram a fotodecomposição de outros carbamatos orgânicos na presença de etanol e ciclohexano. Os autores propuseram fotoreações para diversos inseticidas carbamatos, em especial *O*-fenil-*N*-metilcarbamatos, a partir da fotodegradação sob condições naturais e em laboratório (luz natural e artificial). Eles observaram que a fotodecomposição dessa classe de carbamatos resultou na β -clivagem da unidade carbamato, que posteriormente dá

origem aos produtos de Rearranjo Foto-Fries. O esquema geral da reação proposto pelos autores é o mesmo apresentado na **Figura 4**.

Em 1992, Schwack et al.¹⁰⁹ avaliaram a estabilidade do Propoxur em solventes orgânicos. A fotólise, utilizando comprimento de onda de 280 nm, em isopropanol, ciclohexano e cicloexeno resultou na formação majoritária de isopropilfenil éter, originário da clivagem da ligação próxima ao anel aromático **Figura 16**. Esse fotoproduto foi isolado e caracterizado por análise térmica e técnicas espectroscópicas. Eles observaram que a fotodegradação foi mais eficiente em solução de isopropanol (90% de formação de isopropilfenil éter), onde em 12 horas, 50% da amostra foi degradada, enquanto em ciclohexano (68% isopropilfenil éter) e em cicloexeno (4% de isopropilfenil éter) o tempo de meia vida foi de 39 e 32 horas, respectivamente (**Figura 17**). Na presença deste último solvente, os principais produtos da fotólise foram os provenientes da foto-mineralização. A mineralização do Propoxur também é observada na degradação fotocatalítica em TiO₂ suportado em zeólitas.¹¹⁰ Apenas traços de 2-isopropoxifenol, resultantes da clivagem do grupo éster carbamato, foram detectados. Produtos provenientes de Rearranjo Foto-Fries não foram identificados.

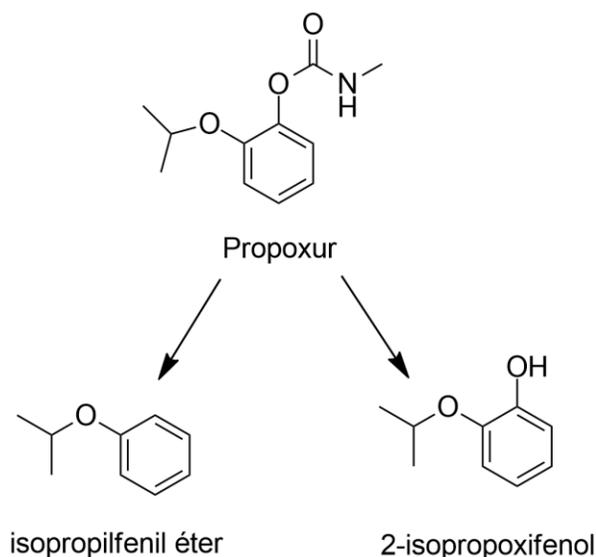


Figura 16. Possíveis produtos formados a partir da fotodegradação do Propoxur na presença de isopropanol, ciclohexano e cicloexeno, apresentados por Schwack.¹⁰⁹

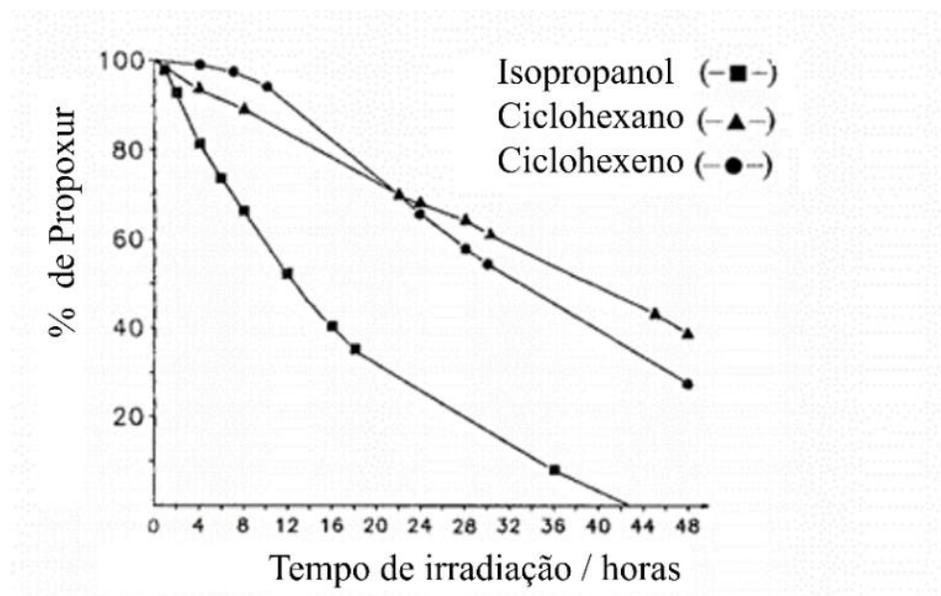


Figura 17. Fotodegradação do Propoxur ($\lambda=280$ nm) em diferentes solventes, na concentração de 50mg/50mL) apresentados por Schwack.¹⁰⁹

Em contraste com os produtos obtidos em solventes orgânicos, Benitez *et al.* reportam que, sob irradiação direta em água, o Propoxur sofre Rearranjo Foto-Fries, embora um único produto, o 2-isopropoxifenol, tenha sido caracterizado.¹¹¹ Eles verificaram também que o pH e a concentração inicial do pesticida tem uma pequena influência no rendimento quântico, enquanto a temperatura possui um efeito pronunciado. Adicionalmente, a degradação do Propoxur por luz UV e ozônio também foi estudada. O processo global foi proposto como sendo dividido em três reações: uma reação direta com ozônio, uma reação fotoquímica direta e a uma reação envolvendo a combinação das duas anteriores.

A fotodegradação do Propoxur em soluções aquosas também foi estudada por Sanjuán *et al.*, em 2000.¹¹² Eles observaram que a fotólise, utilizando lâmpada de mercúrio de 125 W em pH 6,8 leva à quase completa degradação do pesticida e à formação de produtos provenientes de PFR, com um pequeno grau de mineralização. O desaparecimento quase completo do propoxur foi observado na fotólise em água, com formação dos correspondentes produtos de rearranjo foto-Fries, conforme pode ser observado na **Figura 18**.

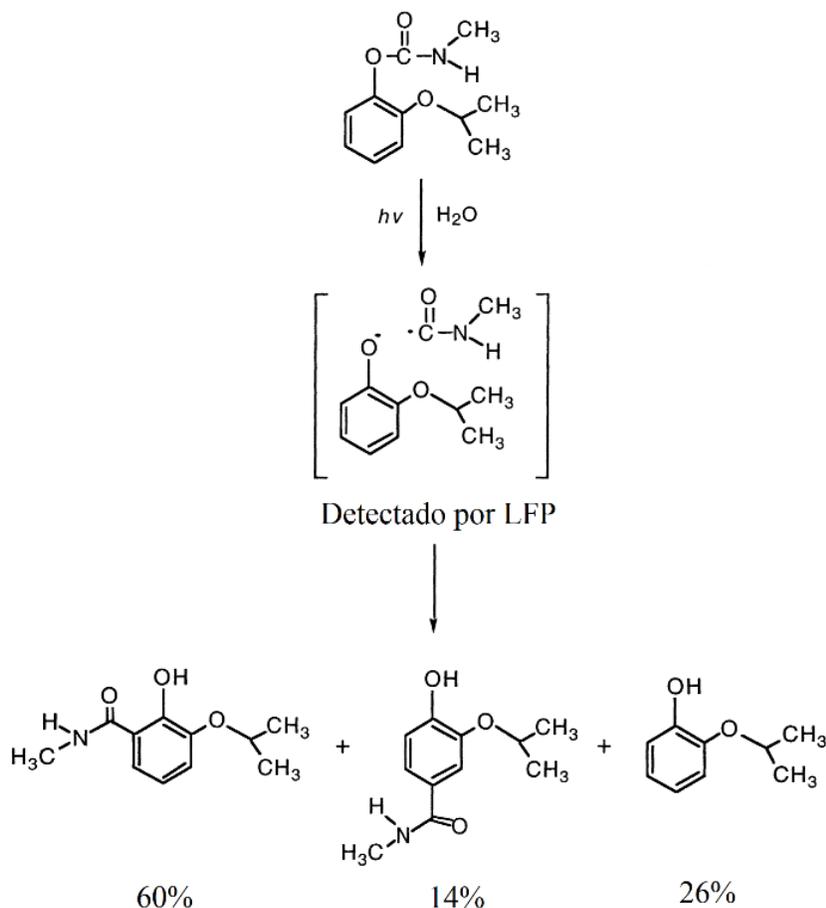


Figura 18. Distribuição dos produtos da fotólise direta do Propoxur em soluções aquosas (10^{-3} M, pH 6,8) após 5h de irradiação sob lâmpada de 125W. Os rendimentos são mostrados abaixo de cada produto.¹¹²

Sanjuán *et al.*¹¹² racionalizaram a formação dos fotoprodutos obtidos com base em experimentos de fotólise por pulso de laser. Ocorre uma cisão homolítica da unidade carbamato – C(O)–O– a partir de um estado excitado singlete do Propoxur, com a geração de radicais 2-isopropóxi-fenoxil e carbamoil. A recombinação radicalar ou “*escape out of the cage*” irá originar os produtos observados. O espectro transiente, registrado 0,5 μs depois da excitação em 266 nm, obtido pelos autores foi atribuído ao radical 2-isopropoxifenoxil. Não foi observado *quenching* pelo oxigênio. O perfil de temporal apresentou um decaimento medido em 380nm, correspondente a uma cinética de segunda ordem, cujo tempo de vida estimado foi de $2,0 \times 10^5$ $\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

No mesmo trabalho, Sanjuán *et al.*¹¹² realizaram experimentos de fotólise direta por pulso de laser em acetonitrila. Como resultado, eles encontraram a predominante formação de isopropilfenil éter (> 90%), em concordância com os resultados obtidos anteriormente por Schwack¹⁰⁹ em solventes orgânicos (**Figura 19**). Adicionalmente, em acetonitrila, o espectro transiente obtido foi completamente diferente daquele em água. Após 20 μ s da excitação, o espectro transiente apresentou um pico de absorção largo e desestruturado próximo a 300 nm. Esses resultados claramente indicam uma diferença no mecanismo de reação em água e em solventes orgânicos, cujos autores atribuem à influência da ligação de hidrogênio na unidade carbamato.

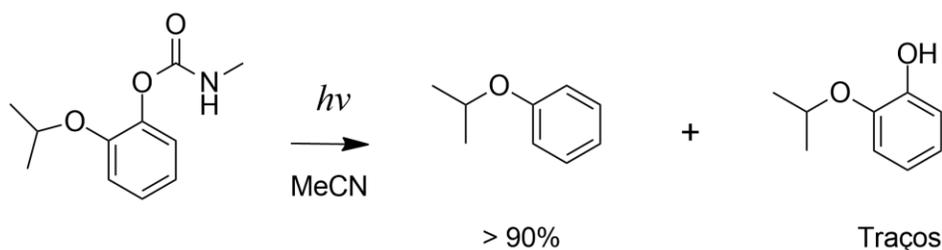


Figura 19. Distribuição dos produtos na fotólise direta do Propoxur em acetonitrila ($\lambda = 280$ nm).¹¹²

2.5 FOTÓLISE DE OUTROS PESTICIDAS DERIVADOS DE CARBAMATOS

A maioria dos pesticidas derivados do *N*-metil carbamato mostram bandas de absorção no UV-Vis em comprimentos de onda inferiores a 300 nm. Isso implica que a fotodegradação direta dos pesticidas pela luz do sol é de alcance limitado e dependente do espectro de UV-Vis. Diversos estudos de fotólise direta em pesticidas apontam para a clivagem da unidade carbamato, entre a carbonila e o oxigênio ligado ao anel aromático como passo inicial na fotodegradação desses pesticidas.^{13, 19, 46, 56} Algumas estruturas típicas de pesticidas carbamatos são apresentadas na **Figura 20**. A seguir, serão relatados os mecanismos propostos para a fotólise de alguns destes pesticidas utilizados comercialmente.

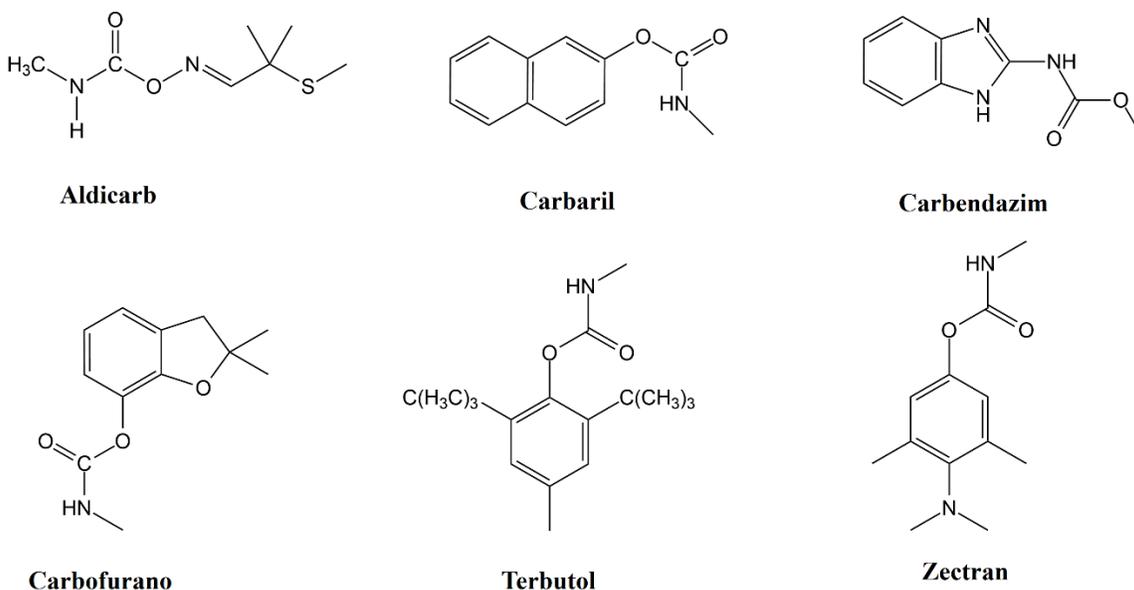


Figura 20. Estruturas químicas de alguns carbamatos utilizados como pesticidas ou fungicidas.

O mecanismo de fotólise direta do Carbaril, popularmente conhecido como Sevin, já foi alvo de diversos estudos.^{24, 113} O Carbaril também pode sofrer fotólise indireta, sensibilizado por acetona, o que evidencia a possibilidade de reações com compostos orgânicos no estado tripleto.¹¹⁴ O principal evento fotoquímico identificado foi a cisão do éster, com a formação do α -naftol como produto majoritário.¹¹⁵ A fotodegradação do Carbaril pelo radical hidroxila foi estudada teoricamente utilizando DFT.¹¹⁶ Esses autores concluíram que os produtos resultantes da primeira etapa da fotodegradação foram o 1-naftol e o ácido carbâmico.

A fotólise direta do Carbofurano pode dar origem a diversos produtos de degradação já identificados.^{23, 115, 117} Reações com radicais hidroxila, fotoquimicamente gerados na presença de H_2O_2 , também são prováveis.¹¹⁸⁻¹²⁰ Contrariamente, Benítez *et al.* apontam que a contribuição de radicais hidroxila é negligenciável para a taxa de degradação sob fotólise direta, em meio aquoso.¹²¹ O produto majoritário observado na fotodegradação do Carbofurano em águas naturais, no norte da Grécia, foi o carbofurano-fenol.¹¹⁵ Mansour *et al.* apontaram que a fotodegradação é lenta quando o Carbofurano é irradiado em água com comprimentos de onda inferiores a 290 nm, mas aumenta substancialmente na presença de TiO_2 , H_2O_2 ou O_3 .¹²⁰ Bachman *et al.* relatam que a presença de matéria orgânica dissolvida na água atua como um

inibidor da fotodegradação do carbofurano.¹²² Esses autores propuseram um mecanismo para a fotodegradação do Carbofurano que iniciaria pela clivagem heterolítica da ligação O–CO, resultando em um ânion fenóxido e um cátion acila. Em um segundo momento, o anel furano sofreria uma abertura levando a um catecol substituído com uma *terc*-butila que, posteriormente desidrataria formando um alceno. Mountacer *et al.* apontam a formação de um derivado fenólico do Carbofurano, a partir da cisão homolítica da ligação O–CO no carbamato.²⁰ O mesmo resultado é encontrado por Atifi *et al.* utilizando DFT.²³

A fotodegradação do Zectram foi estudada em ciclohexano e etanol e um Rearranjo Foto-Fries foi proposto para explicar a principal rota de fotodegradação.¹³ Kumar *et al.* estudaram a fotodegradação do Terbutol em etanol.¹²³ Eles propuseram um mecanismo radicalar, via um rearranjo radicalar envolvendo uma cicloexadienona como intermediário.

A fotodegradação direta do Aldicarb é mais rápida do que em outros inseticidas *N*-metilcarbamatos, como o Carbaril e o Carbofurano, estudados sob as mesmas condições.¹¹⁴ Diversos produtos de degradação já foram identificados.¹²⁴ No entanto, por não ser uma molécula aromática, produtos provenientes de Rearranjo Foto-Fries não podem ser observados.

Um mecanismo proposto para a fotodegradação do Carbendazim, que apresenta uma unidade benzimidazol, é descrito por Kiss e Virág.¹²⁵ Nesse trabalho, os autores propõem que nessa molécula o primeiro passo é a perda do grupo metila e, após sucessivas etapas, o 1,2-diaminobenzeno é observado, em contradição à estudos anteriores realizados por Tomlin (1994),¹²⁶ Mallat *et al.*, (1997)¹²⁷ e Mazellier *et al.* (2012).¹²⁸ A fotólise de outros derivados de carbamatos que apresentam o anel benzimidazol é apresentada por Yousef *et al.*¹²⁹

Cameron e Fréchet propuseram um mecanismo para a fotoclivagem heterolítica de carbamatos pela ação da luz UV.¹³⁰ Eles reportaram a existência de efeitos eletrônicos e estéricos na eficiência quântica da fotólise. Herweh e Hoyle reportaram a fotodegradação pela luz UV de vários alquil-*N*-arilcarbamatos em etilpropionato e cicloexanona.¹³¹ Eles propuseram um mecanismo envolvendo a clivagem radicalar da ligação C–N o que, eventualmente, pode levar a aminas e produtos de Rearranjo Foto-Fries. Um estudo de diversos carbamatos, utilizando cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa, foi realizado por Climent e Miranda.⁵⁶ Eles apontaram que, em geral, a fotodegradação dessas espécies leva aos correspondentes fenóis como principais produtos, mas PFR, clivagem das ligações C–S ou C–N ou desmetilação também podem ocorrer.

2.6 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Em fotoquímica, uma das principais fontes de informação teórica provém de cálculos baseados na mecânica quântica, que podem fornecer propriedades dos estados excitados como energias, geometrias, características das funções de onda, momentos de dipolo de transição, acoplamentos spin-órbita, acoplamentos adiabáticos, intersecções cônicas, etc. Essas informações podem ser obtidas a partir do conhecimento das superfícies de energia potencial que descrevem os sistemas, conectando diferentes mínimos e estados de transição. Isso implica em uma maior complexidade, quando comparado ao estudo de reações no estado fundamental, e na consequente necessidade de utilizar algoritmos computacionais mais custosos para descrever corretamente os estados excitados.

O objetivo desta seção é fornecer uma breve descrição dos métodos computacionais utilizados neste trabalho, apresentando os principais conceitos e teorias que os originam. O leitor pode encontrar uma descrição matemática detalhada nas referências utilizadas.

2.6.1 Métodos *ab initio*

A função de onda contém toda a informação acessível sobre um sistema. Este é descrito por um operador Hamiltoniano que opera na função de onda e contém os termos de energia cinética e potencial. Um operador hamiltoniano pode ser dependente ou independente do tempo.¹³² Nos casos onde este operador é explicitamente independente do tempo, pode-se separar o problema nuclear do problema eletrônico. Essa separação recebe o nome de separação de Born-Oppenheimer (BO) ou aproximação adiabática⁴⁰ e é uma simplificação para o problema de muitos corpos, pois como o movimento dos elétrons e dos núcleos estão correlacionados só é possível a resolução analítica de um sistema contendo dois corpos. A separação de BO é baseada no fato de que o movimento dos elétrons é muito mais rápido do que o movimento dos núcleos e, portanto os núcleos podem ser considerados fixos.

Devido ao problema de muito corpos, a Equação de Schrödinger precisa ser resolvida utilizando métodos aproximativos. Em face deste problema, diversos métodos computacionais têm sido desenvolvidos ao longo dos anos, buscando aproximações cada vez melhores para descrever os sistemas quanticamente.

A aproximação Hartree-Fock (HF)¹³³⁻¹³⁵ desempenha um papel central nos métodos de estrutura eletrônica. Em diversos casos, ela fornece uma descrição qualitativamente correta da estrutura eletrônica de átomos com muitos elétrons e moléculas no seu estado fundamental. Além disso, é utilizada como base para o desenvolvimento de métodos mais acurados.

No método de HF a função de onda eletrônica de um sistema de N -elétrons no estado fundamental é representada por um determinante de Slater.¹³⁶ Esse determinante contém os spins-orbitais do sistema, que são funções que descrevem as coordenadas espaciais (x , y e z) e de spin de um elétron. Devido às propriedades gerais dos determinantes, a função de onda escrita dessa forma satisfaz o Princípio de exclusão de Pauli, ou seja, é antissimétrica com respeito à troca de dois elétrons, o que implica que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico.¹³⁷

A aproximação de HF baseia-se no Princípio Variacional, ou seja, os estados de uma determinada função de onda aproximada possuem energia acima ou igual à energia “exata” do estado fundamental. A consequência disso é que para um dado sistema, a função de onda que minimiza a energia é a melhor possível dentro da aproximação utilizada, ou seja, no limite de um conjunto de base infinito (limite Hartree-Fock). A diferença entre a melhor energia calculada no limite HF e a energia “exata” é igual à Energia de Correlação.¹³⁸ A energia “exata” é definida como a energia que incorpora todo o efeito da correlação e um conjunto de base completo.

Assim, obter um determinante de Slater com a menor energia possível implica em determinar o melhor conjunto de spin-orbitais e obter a melhor aproximação para o valor da energia, respeitando o Princípio Variacional. Para computar as energias é necessário definir um conjunto de funções matemáticas que representem os orbitais. Um orbital molecular é originado por uma combinação linear de funções matemáticas que representam os orbitais atômicos (LCAO, *Linear Combination of Atomic Orbitals*) (Equação 1). Essas funções são chamadas funções de base (Φ_r) e o conjunto de funções de base para vários átomos é denominado conjunto de base.¹³⁹ Na Equação 1, os coeficientes c_i indicam o quanto cada função de base contribui para o orbital molecular i . O objetivo é então encontrar um conjunto de orbitais moleculares que minimizem a energia do sistema, com a restrição de que eles permaneçam ortonormais. Isso é feito otimizando variacionalmente os expoentes e coeficientes das funções de base.

$$\psi_i(r) = \sum_r c_i \Phi_r \quad (1)$$

O erro no cálculo da energia é altamente dependente do conjunto de base empregado. Conforme o número de funções de base aumenta, o erro associado à aproximação utilizando uma LCAO deve diminuir. Dessa maneira, utilizando um conjunto de base suficientemente grande, o cálculo de HF pode fornecer até 99% da energia eletrônica total do sistema, descrito por uma Equação de Schrödinger não relativística. Porém, o 1% restante, associado à energia de correlação não descrita pela aproximação HF, é geralmente essencial para descrever fenômenos químicos.¹⁴⁰

A correlação eletrônica refere-se à interação entre elétrons em um sistema quântico. Ela é uma medida de quanto o movimento de um elétron será afetado pela presença dos demais. No método de HF, a interação elétron-elétron é substituída pela interação de um elétron com um potencial médio gerado pelos demais, denominado potencial efetivo. Assim, a repulsão elétron-elétron é substituída pela repulsão entre um elétron e o campo médio gerado pelos demais. Essa aproximação origina um erro no cálculo da energia eletrônica total do sistema, associado à falta de correlação entre os elétrons de spins opostos.

De fato, uma parte da correlação eletrônica é considerada na aproximação de HF. Devido à natureza antissimétrica da função de onda, a correlação entre elétrons de spins paralelos é considerada e encontrada no termo de troca. Isso evita que dois elétrons com spins paralelos sejam encontrados na mesma região espacial. Essa parte é conhecida como energia de troca. Por outro lado, a correlação entre elétrons de spins opostos não é considerada. Essa energia de correlação coulombiana (usualmente referida apenas como energia de correlação) descreve a correlação entre a posição/movimento de um elétron em relação aos demais, devido à repulsão eletrônica existente entre eles. Assim, ao mover um elétron, todos os demais irão reagir em função deste movimento inicial.¹⁴⁰

Por definição, a aproximação do campo médio resultante da aproximação de uma função de onda multieletrônica por um único determinante de Slater não considera a energia de correlação (coulombiana). Para levar em conta esse efeito, é necessário escrever a função de onda como uma combinação linear de vários determinantes de Slater. Usualmente, a energia de correlação é dividida em correlação estática e dinâmica. Embora essa divisão não seja rigorosa, ela é útil, já que os dois tipos de correlação têm origens físicas diferentes e podem ser recuperados por diferentes métodos, que envolvem diferentes combinações de determinantes de Slater.

A correlação estática diz respeito à descrição incorreta do estado fundamental por um único determinante de Slater associada à contribuição significativa de duas ou mais configurações eletrônicas (quase) degeneradas para a função de onda do sistema. Uma forte correlação estática é encontrada em situações onde vários estados eletrônicos são degenerados ou muito próximos em energia. Tais situações ocorrem quando elétrons podem ser distribuídos de diversas formas em orbitais com energias similares, como por exemplo, em processos de quebra de ligação ou em sistemas contendo átomos de metais de transição com camadas eletrônicas incompletas. Nesse caso, diz-se que a função de onda possui um caráter multiconfiguracional e a representação monodeterminantal não é suficiente para descrever o problema eletrônico nem qualitativamente. A função de onda eletrônica deve ser descrita por mais de um determinante contendo diversas configurações de iguais pesos.¹⁴¹ Isso pode ser feito utilizando os chamados métodos multiconfiguracionais, que utilizam mais de um determinante de Slater para incorporar os efeitos de correlação eletrônica estática no estado fundamental. Entre esses métodos está o *Multi-Configurational Self-Consistent Field* (MCSCF).

A energia de correlação dinâmica correlaciona o movimento dos elétrons e resulta da interação coulombiana repulsiva entre dois elétrons muito próximos. Ela requer a inclusão de um grande número de configurações obtidas a partir de excitações eletrônicas para orbitais virtuais de alta energia. Como, nesse caso, a estrutura eletrônica é dominada por uma configuração monodeterminantal e os determinantes de Slater excitados, que devem ser incluídos na combinação linear, possuem coeficientes pequenos, a energia de correlação dinâmica pode ser recuperada utilizando métodos baseados na função de onda HF. Entre esses métodos, pode-se citar os chamados *post-Hartree-Fock*, como por exemplo, Interação de Configuração (CI), *Coupled Cluster* (CC) e Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP2, MP3, MP4). Todos eles são qualificados como *single-reference* e utilizam um determinante de Slater HF como referência, mas combinações lineares que incluem determinantes excitados.¹³²

Em diversas situações de interesse, as correlações estáticas e dinâmicas precisam ser levadas em consideração. Isso é particularmente verdade para o estudo de processos envolvendo estados eletrônicos excitados, como na espectroscopia UV e fotoquímica. Nesses casos, é necessário utilizar métodos que incluam correlação dinâmica, mas que possuam uma descrição multideterminantal da função de onda. Esses métodos são conhecidos como métodos

multireferência e entre eles encontram-se o e *Multi-reference Configuration Interaction* (MRCI) e diversas variantes do *Second-order Multi-reference Perturbation Theory* (MRPT).

2.6.2 Método de Interação de configuração (CI)

Diferentemente do método de HF, em que a função de onda é baseada em um único determinante de Slater com a configuração do estado fundamental, no método de Interação de Configurações a função de onda é descrita por uma combinação linear de determinantes de Slater (Equação 2).¹³²

$$\psi_{CI} = c_0 \Phi_{HF} + \sum_S c_S \Phi_S + \sum_D c_D \Phi_D + \sum_T c_T \Phi_T + \dots = \sum_i c_i \Phi_i \quad (2)$$

onde Φ_{HF} é o determinante de Slater do cálculo de HF e os subíndices S , D e T indicam os determinantes de Slater que são simples, dupla ou triplamente excitados em relação ao estado fundamental. Cada determinante representa uma configuração eletrônica diferente. Por exemplo, promover um elétron de um orbital espacial para outro constitui uma excitação simples, enquanto uma dupla excitação significa excitar dois elétrons em diferentes orbitais para dois novos orbitais e a excitação tripla envolve a excitação de três elétrons em diferentes orbitais. Aplicando a mesma notação para todas as excitações múltiplas, e considerando todas as possíveis excitações, a função de onda do sistema é composta pela combinação linear de todos os possíveis determinantes e chamada de *full CI* (FCI). Portanto, o menor valor de energia para a função de onda CI corresponde à energia do estado fundamental, enquanto os demais autovalores de energia correspondem às energias dos estados excitados.

Por se tratar de um método variacional, a energia calculada é sempre maior que a energia exata do sistema. O cálculo FCI inclui correlação eletrônica e, no limite de um conjunto de base completo deve fornecer o valor esperado para a energia exata do sistema, dentro desse conjunto de base, de acordo com o Princípio Variacional. O problema é o grande número de configurações (determinantes de Slater) que deve ser incluído no cálculo e este cresce significativamente com o número de elétrons do sistema. Isso representa um alto custo computacional, e na prática, cálculos FCI são utilizados somente para sistemas com um reduzido número de elétrons.

Por este motivo, a função de onda CI é geralmente truncada para incluir somente um certo número de excitações. Os métodos mais comuns incluem somente excitações simples (CIS) ou excitações simples e duplas (CISD). O problema é que truncar a função de onda CI sempre origina um erro, pois o método truncado não é consistente em tamanho (*size consistente*) e extensivo em tamanho (*size extensive*).¹⁴² A inconsistência de tamanho é atribuída à diferença no valor de energia obtida para um sistema cujos fragmentos estão infinitamente afastados quando comparada às somas das energias calculadas separadamente para os dois fragmentos. A extensividade é utilizada no mesmo sentido que em termodinâmica, quando refere-se a uma propriedade extensiva. Assim, um método é dito extensivo em tamanho se é capaz de fornecer o escalonamento correto (linear) com o número de partículas do sistema.

Assim, apesar de considerar a correlação eletrônica, o método CI truncado não fornece uma adequada descrição para sistemas com muitos átomos, estados eletronicamente excitados ou para regiões da superfície de energia potencial do estado fundamental distantes das estruturas de equilíbrio, como por exemplo, em intersecções cônicas. Nelas, o principal problema é a degenerescência dos estados, causada por fortes interações entre duas configurações com energias muito próximas e, portanto, de igual importância.¹⁴¹ Nesse caso, diz-se que a função de onda possui uma natureza multireferência e a função de onda resultante deve considerar os efeitos de correlação eletrônica estática. Enquanto este efeito pode ser praticamente desconsiderado para moléculas perto das posições de equilíbrio, que possuem uma configuração eletrônica de camada fechada (*closed-Shell*, ou seja, não possui orbitais com elétrons desemparelhados), o efeito de correlação estática ganha importância rapidamente para sistemas de camada aberta (*open-Shell*, ou seja, possui orbitais com elétrons desemparelhados), excitações eletrônicas e processos de dissociação. Nesses casos, um estado eletrônico não pode ser representado por uma função de onda baseada em apenas um determinante de Slater. Esta deve ter flexibilidade suficiente para incluir um número de diferentes configurações de similar importância. Isso pode ser feito utilizando os chamados métodos multiconfiguracionais (MCSCF, *Multi-configurational self-consistent Field*).

2.6.3 Métodos multiconfiguracionais (MCSCF)

Os métodos multiconfiguracionais podem ser considerados como uma combinação dos métodos HF e CI, onde a função de onda é construída a partir de uma combinação linear de determinantes de Slater (configurações) ou funções de configuração de estado (CSF, do inglês, *configuration state function*).¹⁴³⁻¹⁴⁴ As CSF são configurações adaptadas às simetrias espacial e de spin, ou seja, combinações de determinantes de Slater com a mesma configuração eletrônica, mas diferentes estados de spin, e são geralmente utilizadas nos métodos MCSCF ao invés dos determinantes de Slater. Nesse métodos, o conjunto de coeficientes da expansão CI das CSFs e os coeficientes dos orbitais moleculares são otimizados simultaneamente e de uma maneira variacional, para obter a função de onda eletrônica correspondente ao menor valor de energia. A função de onda MCSCF é então uma combinação linear descrita na Equação 3.

$$\psi_{MCSCF} = \sum_i c_i \Phi_i \quad (3)$$

onde c_i são os coeficientes CI e Φ_i são os determinantes de Slater ou CSF que contêm os orbitais moleculares, cujos coeficientes serão otimizados. Na prática, a otimização simultânea dos coeficientes dos orbitais e das CSFs é um problema não-linear, que dificulta o cálculo computacional e restringe o tamanho da expansão da função de onda MCSCF. Para tornar os cálculos factíveis, é necessário introduzir na função de onda MCSCF métodos de otimização de segunda ordem e parâmetros variacionais expressos de forma exponencial.

Por utilizar múltiplas configurações para descrever a função de onda referência, esta adquire uma flexibilidade suficiente para permitir que os orbitais tenham ocupação (parcialmente) unitária, ao invés de forçar uma ocupação dupla. Isso cobre boa parte da energia de correlação estática, mas negligencia a correlação dinâmica. Enquanto a correlação estática é proveniente da presença de configurações degeneradas ou muito próximas em energia, a correlação dinâmica tem origem da posição relativa simultânea de dois elétrons.¹⁴⁵ Esta última pode ser incluída nos cálculos aumentando o número de determinantes de Slater, até o limite *full* CI, mantendo os orbitais moleculares fixos. Isso, contudo, implica em um grande aumento do custo computacional. Na prática, a energia de correlação é incluída combinando MCSCF com

outros métodos, usualmente com teoria da perturbação de muitos corpos, originando o chamado método CASPT2.

Uma das questões mais difíceis que permeiam os cálculos MCSCF é como selecionar o espaço de configurações. Em um método multiconfiguracional, o espaço de orbitais é dividido em subespaços, caracterizados por determinadas restrições no número de ocupação dos orbitais. Basicamente, o espaço de orbitais é dividido em três subespaços: inativo (com ocupação próxima a 2), virtuais (orbitais virtuais com ocupação próxima a zero) e ativos (com ocupação maior que zero e menor que 2). A função de onda é então construída como uma combinação linear das configurações selecionadas.

Eventualmente, não é possível incluir todas as configurações necessárias para descrever as propriedades de um sistema e, em muitos casos, é difícil decidir sobre quais configurações devem ser incluídas no cálculo para descrever uma característica em particular. Contudo, isso pode ser feito utilizando o método CASSCF (*Complete Active Space Self-consistent Field*), um dos mais populares métodos multiconfiguracionais para tratar problemas envolvendo excitações eletrônicas e reações de dissociação.

2.6.4 *Complete Active Space Self-consistent Field (CASSCF)*

O método CASSCF passou a ser uma ferramenta muito utilizada após a implementação feita por Roos e colaboradores, na década de 80.¹⁴⁶ Diferentemente do método MCSCF, onde é necessário escolher um conjunto de configurações, no CASSCF escolhe-se um conjunto de orbitais moleculares para compor o espaço ativo (EA), a partir dos quais as configurações serão construídas.¹⁴⁵ Portanto, o problema agora passa a ser escolher o conjunto de orbitais a serem incluídos no EA para que uma determinada característica do sistema possa ser descrita. Da mesma maneira que no MCSCF, o espaço ativo é dividido em orbitais inativos, ativos e virtuais. Uma vez que os orbitais do espaço ativo são escolhidos, todas as configurações possíveis envolvendo estes orbitais são geradas. Isso formalmente equivale a fazer um *full CI* restrito ao EA, ou seja, gerar todos os determinantes de Slater ou CSFs originários de todas as combinações de elétrons possíveis dentro do EA.¹⁴⁷ Utiliza-se a notação $[m,n]$ para descrever o EA, onde n indica o número de orbitais e m indica o número de elétrons. Assim, por exemplo, em um sistema composto por 18 elétrons, um CASSCF(6,6), equivale a ter 12 elétrons inativos, em orbitais duplamente ocupados e 6 elétrons no espaço ativo composto por 6 orbitais moleculares.

Os resultados obtidos pelos cálculos CASSCF são bastante sensíveis à escolha do espaço ativo. Determiná-los é um passo crucial, pois este deve representar a situação química de interesse. Se o EA não estiver correto, resultados incorretos e sem significado físico podem ser obtidos. Além disso, o EA deve ser grande o suficiente para diminuir os erros associados à falta de correlação dinâmica.¹⁴¹ O problema é que o número de orbitais e elétrons possíveis de serem incluídos no EA é usualmente limitado a 16, devido a restrições computacionais. Como consequência, selecionar o número adequado de configurações e os orbitais corretos requer alguma experiência e *insight* químico para assegurar que a função de onda tenha flexibilidade e possa fornecer os resultados corretos.

Os coeficientes da expansão CI e dos orbitais podem ser otimizados com respeito à energia de um determinado estado (também chamado de raiz) ou à média da energia para cada estado individual considerado. Esse último procedimento é chamado *state-average* CASSCF (SA-CASSCF) e é necessário nos casos onde vários estados possuem energias muito próximas ou quando o alvo da simulação envolve diversos estados, como na espectroscopia óptica e eletrônica, fotoquímica e fotofísica.¹⁴¹ Esses processos tipicamente possuem cruzamentos evitados e intersecções cônicas ao longo da coordenada de reação. Nesses caso, utilizar o SA-CASSCF evita problemas de convergência, muitas vezes associado à inversão de raízes (*root-flipping*), já que o algoritmo CASSCF pode trocar de um estado para outro. No SA-CASSCF, um único conjunto de orbitais moleculares, representativo para todos os estado envolvidos, é utilizado para computar todas as raízes, que são otimizadas simultaneamente. Uma matriz densidade média é obtida considerando todos os estados, que diferem apenas pelos seus próprios conjuntos de coeficientes CI otimizados. Esse procedimento garante que todos os estados computados sejam ortogonais entre si, o que evita problemas com contaminação de spin tipicamente observados quando a ortogonalidade não é verificada.

É importante ressaltar que, embora o CASSCF recupere grande parte da energia de correlação estática, o espaço de configurações no método CASSCF é relativamente pequeno, ou seja, não é possível obter a energia de correlação dinâmica a partir desse método, exceto para sistemas muito pequenos. Isso porque a correlação eletrônica dentro do espaço ativo é completa, mas a energia de correlação proveniente de interações envolvendo elétrons do espaço inativo não é considerada. Como resultado, as energias obtidas a partir dos cálculos CASSCF não são muito precisas. O restante da energia de correlação, associado às interações instantâneas de curto

alcance entre dois elétrons, a chamada correlação dinâmica, pode ser obtida utilizando a função de onda CASSCF como referência para cálculos MRCI ou CASPT2 (*multi-configurational perturbation theory*).¹⁴⁸⁻¹⁴⁹

2.6.5 *Multi-configurational Perturbation Theory (CASPT2)*

A forma mais usual de incluir a correlação dinâmica nos cálculos CASSCF é por meio da teoria da perturbação de muitos corpos (MP - *Møller-Plesset perturbation theory*), utilizando a função de onda CASSCF como referência. Esse método é conhecido como CASPT2,¹⁴⁸ o que significa que a teoria de perturbação de muitos corpos de segunda ordem é utilizada. Nessa teoria, o Hamiltoniano é particionado de acordo com a Equação 4.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1 \quad (4)$$

onde \hat{H}_0 é o Hamiltoniano de ordem zero, ou seja, o Hamiltoniano não perturbado, \hat{H}_1 é o Hamiltoniano perturbado (de segunda ordem) e λ controla o tamanho da perturbação. Os resultados CASPT2 podem ser sensíveis a escolha de \hat{H}_0 , especialmente nas regiões de cruzamento entre estados e para estados de Rydberg, que são estados eletrônicos de mais alta energia. Isso significa que, apesar de apropriado para computar superfícies de energia potencial, já que inclui a correlação dinâmica, este método pode ser inadequado em pontos da PES onde as energias dos estados são (quase) degeneradas. Em tais circunstâncias, a função de onda CASSCF não é uma boa referência para os cálculos perturbativos, já que ocorrem fortes misturas entre o espaço de referência e um ou mais espaços secundários.¹⁵⁰

Uma alternativa para resolver esse problema é utilizar *multi-state* CASPT2 (MS-CASPT2),¹⁵⁰ que utiliza um espaço de referência multidimensional que abrange dois ou mais estados SA-CASSCF. Neste procedimento, diferentes estados referência, provenientes da função de onda SA-CASSCF, são acoplados ao termo de segunda ordem: um Hamiltoniano efetivo perturbado é computado e diagonalizado dentro do espaço de referência, permitindo que os estados SA-CASSCF possam interagir via este Hamiltoniano. De fato, um dos principais problemas em utilizar a teoria de perturbação para computar os cruzamentos entre PES é que a função de onda resultante corrigida até o termo de primeira ordem, geralmente, não é ortogonal.

Contudo, isso pode ser facilmente superado utilizando MS-CASPT2.¹⁵¹ Cabe lembrar que, quanto mais estados são adicionados ao cálculo para obter a média (MS e SA), maior é o custo computacional.

A escolha inapropriada do Hamiltoniano de ordem zero e do espaço ativo também podem levar a algumas singularidades nos cálculos das funções de energia potencial, que originam os então chamados estados intrusos (*intruder states*).¹⁵² Essas singularidades ocorrem quando existem estados quase degenerados. Formalmente, os estados intrusos são estados na expansão de primeira ordem da função de onda com energias próximas ao estado de referência. Sua presença leva a denominadores pequenos no termo de segunda ordem na expressão de energia, o que pode levar à singularidades quando a energia do denominador deste termo passa a ser zero (Equação 5).¹⁵³

$$E_2 = \langle 0|H_2|0\rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0|\widehat{H}_1|n\rangle|^2}{E_0 - E_{0,n}} \quad (5)$$

Uma maneira de lidar com os estados intrusos é aumentar o tamanho do espaço ativo. Quando isto não é possível, as singularidades fracas podem ser removidas utilizando uma técnica chamada *level shift*.^{152, 154-155} O *shift* é utilizado para suprimir o acoplamento entre o estado intruso e o estado de referência e consiste em adicionar um novo termo ao Hamiltoniano não perturbado, isto é, um valor ao denominador para que ele seja diferente de zero. Em termos práticos, isso nada mais é do que definir um valor para um *shift* que pode ser imaginário ou real. Valores pequenos removem as singularidades, enquanto valores relativamente grandes podem causar novas divergências e valores muito grandes são inaceitáveis, já que a função potencial passa a ser afetada em regiões distantes das singularidades.

Uma outra correção aplicada ao método CASPT2 é o chamado IPEA (*Ionization potential-electron affinity*) shift, que introduz uma modificação no Hamiltoniano de ordem zero.^{153, 156-157} Ele é utilizado para corrigir um erro sistemático que ocorre devido à formulação do \widehat{H}_0 , o que usualmente subestima as energias de ligação por 2 a 5 kcal/mol e também afeta as energias de ligação. Os erros são devido a uma descrição desbalanceada do \widehat{H}_0 entre a estrutura eletrônica para sistemas de camada aberta e fechada. O IPEA shift modifica as energias dos orbitais ativos tal que elas passam a ter valores próximos da energia de ionização e afinidade

eletrônica quando excitadas para um orbital parcialmente ocupado ou para fora dele, respectivamente.

Atualmente, um dos grandes sucessos do método CASPT2 é sua aplicação nos cálculos de energia de excitações, já que ele permite que os estados excitados sejam tratados no mesmo nível de teoria do estado fundamental. Tanto estados de valência quanto estados de Rydberg podem ser estudados com erros nas energias de excitação da ordem de 0,0 a 0,2 eV.¹⁵⁸

Gradientes analíticos para otimizações de geometria com CASPT2 foram apresentados por Celani, em 2003,¹⁵⁹ e implementados no Programa MOLPRO.¹⁶⁰ Versões do *multi-state* CASPT2 e métodos similares com gradientes analíticos também foram apresentadas, como o MC-QDPT (*multiconfiguration quasi-degenerate perturbation theory*),¹⁶¹⁻¹⁶² o XMS-CASPT2 (*extended multi-state complete active space second-order perturbation theory*)¹⁶³⁻¹⁶⁵ e o DF-CASPT2 (CASPT2 utilizando *density fitting*).¹⁶⁶ Porém, a utilização do MS-CASPT2 com gradientes numéricos é ainda o algoritmo mais usual nos pacotes computacionais, como o Molcas, por exemplo. O alto custo computacional envolvido no cálculo dos gradientes numéricos, faz com que o protocolo MS-CASPT2/SA-CASSCF, onde as geometrias são otimizadas com SA-CASSCF e as energias calculadas com MS-CASPT2, seja ainda um dos protocolos mais utilizados em sistemas com número maior de átomos ou com um espaço ativo relativamente grande.

2.6.6 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da densidade é um dos métodos mais populares para cálculos de estrutura eletrônica no estado fundamental. A partir da utilização da densidade como variável básica para o cálculo da energia eletrônica, o DFT surgiu como uma alternativa para a incorporação do efeito da correlação eletrônica em sistemas com muitos átomos.¹⁶⁷

A premissa básica do DFT é que as propriedades de um sistema multieletrônico, descrito por $3N$ coordenadas espaciais e 1 coordenada de spin, podem ser unicamente descritas pela densidade eletrônica, que é função de apenas 3 coordenadas espaciais.¹⁶⁸ Dessa forma, a energia e, por consequência todas as propriedades do sistema, podem ser determinadas por funcionais que são funções da densidade eletrônica que, por sua vez, é função das coordenadas, $E[\rho(\mathbf{r})]$.¹⁶⁹ Essas considerações deram origem a um conjunto de equações de autovalores denominado Equações de Kohn-Sham (KS),¹⁷⁰ onde o problema de N elétrons pode ser resolvido através de um sistema de

equações monoelétrônicas que são resolvidas iterativamente. Elas possuem a forma apresentada na Equação 6, onde \hat{h}_i^{KS} é o operador de Kohn-Sham e χ_i são as funções de onda monoelétrônicas chamadas de orbitais de KS.

$$\hat{h}_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (6)$$

O operador de Kohn-Sham (Equação 7) é definido como sendo a soma da energia cinética ($-\frac{1}{2}\nabla_i^2$) e de um potencial efetivo, composto pelos termos de atração elétron-núcleo ($V_{ne}(\mathbf{r})$) repulsão elétron-elétron ($V_{ee}(\mathbf{r})$) e troca-correlação (V_{XC} , Equação 8). Embora a energia de correlação propriamente dita tenha analogia clássica, pois trata da repulsão intereletrônica, a energia de troca não tem. Usualmente, a parte de troca nesse termo provém da Aproximação de HF. Em princípio, o DFT fornece a densidade eletrônica exata do sistema, uma vez que as equações de Kohn-Sham, em tese, incorporam totalmente os efeitos de correlação eletrônica, não descritos pela Aproximação de HF, no termo de troca-correlação.

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ne}(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{XC} \quad (7)$$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (8)$$

Porém, o grande problema do DFT reside justamente no termo de troca-correlação, pois sua forma matemática exata não é conhecida. Esse termo é o responsável pelas aproximações feitas no método e a grande quantidade de funcionais existentes resulta das inúmeras abordagens para equacionar V_{XC} .¹⁷¹ Atualmente, existem centenas de funcionais de troca-correlação que, de modo geral, apresentam alguns parâmetros que são otimizados para reproduzir determinadas características moleculares ou são ajustados para reproduzir a energia de troca-correlação obtidas por outros métodos quânticos.¹⁷² Entre os funcionais mais amplamente utilizados na descrição fotofísica dos sistemas estão o B3LYP¹⁷³⁻¹⁷⁴, o PBE1PBE¹⁷⁵, o CAM-B3LYP¹⁷⁶ e o ω B97XD.¹⁷⁷

2.6.7 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT)

O Teorema de Hohenberg-Kohn é provado apenas para o estado fundamental, o que significa que a DFT é limitado ao S_0 . Isso exclui a sua aplicação em problemas fotofísicos. No entanto, a sua extensão para o domínio dependente do tempo, a TDDFT (do inglês, *Time-dependent Density Functional Theory*),¹⁷⁸ é um dos métodos mais populares para obter energias, estruturas e propriedades dos estados eletronicamente excitados.¹⁷⁹⁻¹⁸⁰ A maior vantagem do TDDFT é a inclusão da energia de correlação a um baixo custo computacional, comparável à teorias baseadas na função de onda HF, como CISD.¹⁸¹ Como a aproximação adiabática é geralmente válida para moléculas orgânicas, os estados excitados podem ser representados em termos de excitações simples, onde o TDDFT fornece bons resultados.¹⁸¹

Enquanto o DFT é baseado no Teorema de Hohenberg-Kohn, o formalismo TDDFT tem por base o Teorema de Runge-Gross.¹⁷⁸ Este teorema é derivado para elétrons se movendo em um campo elétrico externo dependente do tempo, que dá origem à densidade eletrônica dependente do tempo. Além da dependência temporal, outra importante diferença em relação ao DFT é que no TDDFT o estado inicial é fixado. Essencialmente, o teorema de Runge-Gross diz que existe uma função injetora, ou seja, uma correspondência unívoca, que conecta o potencial externo em que o sistema evolui a sua densidade de probabilidade. Em outras palavras, para um dado estado inicial, a densidade dependente do tempo é um funcional único do potencial externo: dois diferentes potenciais externos não podem fornecer a mesma função densidade.

No TDDFT, as energias de excitação são obtidas a partir da Teoria da Resposta Linear, ou seja, avaliando como as mudanças no potencial externo provocam mudanças na densidade eletrônica. A propriedade central na Teoria da Resposta Linear é a resposta da polarizabilidade $\alpha(\omega)$ frente a uma perturbação elétrica dependente do tempo, $\omega(\mathbf{r},t) = E_z(t)$. Quando a molécula é exposta a uma onda eletromagnética “fraca” na região UV-Vis do espectro, os elétrons e, por consequência, seu momento de dipolo elétrico ($\mu(t)$), começam a oscilar. Isso acontece porque a onda eletromagnética induz uma perturbação dependente do tempo no operador Hamiltoniano.¹⁸² Essa perturbação contém os campos elétrico (\vec{E}_k) e magnético (\vec{B}_k). No limite de longos comprimentos de onda, os dois campos são homogêneos, ou seja, seus vetores são constantes a um dado tempo. A resposta total do momento de dipolo é a diferença entre $\mu_i(t)$ em um

determinado tempo e o momento de dipolo não perturbado, μ_0 . Esta pode ser transformada para o domínio da frequência (ω) por uma transformada de Fourier (Equação 9).

$$\Delta\mu(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\mu(t)e^{i\omega t} dt \quad (9)$$

Com o momento de dipolo dependente do tempo definido de acordo com a Equação 10, onde $n(\mathbf{r}, t)$ representa a densidade dependente do tempo.

$$\mu_j(t) = \int d^3r n(\mathbf{r}, t)r_j \quad (10)$$

A resposta dependente da frequência pode ser expandida como uma série em termos dos campos elétricos e magnético. O truncamento dessa série após o termo de primeira ordem fornece a resposta linear do momento de dipolo, cujos componentes são definidos na Equação 11.

$$\Delta\mu_j^{(1)}(\omega) = \sum_k \alpha_{jk}(\omega)\vec{E}_k(\omega) + \frac{i\omega}{c} \sum_k G_{jk}(\omega)\vec{B}_k(\omega) \quad \text{com } j, k \in \{x, y, z\} \quad (11)$$

onde $\alpha_{jk}(\omega)$ é a polarizabilidade linear do dipolo elétrico dependente da frequência e $G_{jk}(\omega)$ é a polarizabilidade linear do dipolo magnético. A polarizabilidade $\alpha_{jk}(\omega)$ é uma grandeza central na Espectroscopia de Absorção UV-Vis e $G_{jk}(\omega)$ é uma grandeza central na Espectroscopia de Dicroísmo Eletrônico Circular. Assim, as polarizabilidades são definidas pela expansão do momento de dipolo em termos do campo elétrico e podem ser escritas em termos da variação da densidade (de primeira ordem), $n_k^{(1)}$, de acordo com a Equação 12.

$$\alpha_{jk}(\omega) = \int d^3r n_k^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)r_j \quad (12)$$

A grandeza mais facilmente acessível experimentalmente é a seção de choque de fotoabsorção (*photoabsorption cross section*), $\bar{\sigma}(\omega)$, que é uma medida da polarizabilidade no

processo de absorção e pode ser avaliada diretamente a partir da polarizabilidade linear (Equação 13).

$$\bar{\sigma}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}(\bar{\alpha}(\omega)) \quad (13)$$

onde $\text{Im}(\bar{\alpha}(\omega))$ é a parte imaginária do traço do tensor de polarizabilidade, definida pela Equação 14.¹⁸³

$$\bar{\alpha}(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \alpha_{jj}(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n=1} \frac{f_n}{\omega^2 - \Omega_n^2} \quad (14)$$

onde a frequência $\omega = w + i\eta$ é um número complexo, em que a parte imaginária η vai para zero pelo lado positivo; $\Omega_n = E_n - E_0$ é a energia de excitação vertical do estado fundamental para o estado n e f_n é a força do oscilador correspondente ao estado n , definida pela Equação 15. A partir dos polos da equação acima (que são as próprias energias de excitação do sistema), é possível determinar o espectro de excitação. Dessa forma, as energias de excitação podem ser obtidas sem a construção explícita da função de onda no estado excitado, utilizando apenas a dependência da frequência ω na polarizabilidade do estado fundamental.¹⁸⁴ O problema se resume então a encontrar as energias dentro do TDDFT que podem ser reduzidas à solução de um problema de autovalores.

$$f_n = \frac{2}{3} \Omega_n \sum_j^{x,y,z} |\mu_{0n,j}|^2 \quad (15)$$

onde μ_{0n} é o momento de dipolo elétrico de transição, geralmente representado como $\mu_{0n} = -\langle n|\hat{\mathbf{r}}|0\rangle = \langle n|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle$.

Geralmente, o TDDFT pode ser aplicado com sucesso para analisar espectros eletrônicos de vários sistemas moleculares. Porém, a obtenção de bons resultados está limitada a certas características dos estados eletrônicos. Por exemplo, em situações onde existe uma forte correlação não-dinâmica no estado fundamental ou quando os estados eletrônicos possuem um substancial caráter multiconfiguracional ou mistura de duplas excitações, o uso do TDDFT não é

apropriado. O primeiro problema é mais pronunciado devido ao erro de auto-interaçãoⁱⁱ originário das aproximações feitas na construção dos funcionais.¹⁸⁵ Isso porque apesar de, em princípio, o DFT ser capaz de descrever as energias de correlação estática e dinâmica, sendo formalmente uma teoria exata, a sua implementação não é, sendo fortemente dependente da escolha do funcional.

As aproximações disponíveis para os termos de troca e correlação focam na descrição da correlação dinâmica (caracterizada pelas interações de curto alcance), enquanto a descrição dos efeitos de correlação não-dinâmicos (caracterizada pelas interações de longo-alcance) são mais problemáticas.¹⁸⁵ Utilizando funcionais com correções de longo alcance, como por exemplo, o ω B97XD e o CAM-B3LYP, esses erros podem ser diminuídos. A descrição das duplas excitações e do caráter multiconfiguracional dos estados ainda é um problema no TDDFT, mas pode ser contornado utilizando métodos como CASPT2/CASSCF e DFT/MRCI,¹⁸⁶ um método que combina DFT com MRCI.

2.6.8 *Trajectory Surface Hopping (TSH)*

Muitas vezes, o tempo é uma variável intrinsecamente importante para tratar fenômenos no estado excitado e métodos mecânico-quânticos estáticos convencionais podem fornecer somente uma limitada quantidade de informação. Para investigar fotodinâmica molecular, por exemplo, é necessário computar os caminhos de mínima energia (MEP - *Minimum Energy Path*) a fim de revelar os possíveis mecanismos de relaxação de uma molécula e localizar regiões de transições não-adiabáticas. Nesse sentido, simulações dinâmicas nos estados excitados são uma importante ferramenta. Contudo, diferentemente das simulações dinâmicas no estado fundamental, que já estão bem estabelecidas, a dinâmica de estados excitados está em constante evolução e ainda representa um desafio em termos de Química Computacional.

O cenário ideal seria estudar a evolução temporal de um sistema utilizando um tratamento completamente mecânico-quântico para elétrons e núcleos. Infelizmente, isso ainda só é possível para moléculas com alguns poucos átomos ou selecionando um subconjunto restrito de

ⁱⁱ O erro de auto-interação é associado a anomalias na deslocalização eletrônica quando a distribuição da densidade eletrônica é calculada por funcionais de troca-correlação padrões, o que geralmente subestima os gaps de energia. Isso acontece porque a densidade DFT é influenciada mais fortemente pela parte de troca do que pela parte de correlação. Isso pode ser contornado aumentando a quantidade de troca HF na formulação dos funcionais.

coordenadas nucleares em moléculas maiores, utilizando métodos de dinâmica quântica, como por exemplo, o método *Multi-configuration Time-Dependent Hartree* (MCTDH).¹⁸⁷

Em contraste com a dinâmica quântica, onde o movimento dos núcleos e elétrons é tratado quanticamente, métodos que mesclam mecânica quântica e dinâmica clássica (chamados de semiclássicos) representam um efetivo ganho em termos de redução de esforços computacionais. Nesses métodos as trajetórias dos núcleos são tratadas classicamente, enquanto o movimento dos elétrons é tratado via mecânica quântica. Isso significa que a evolução temporal dos núcleos depende somente de forças locais, que são calculadas facilmente integrando as equações de movimento de Newton e a cada passo da dinâmica, e os gradientes de energia e outras propriedades eletrônicas de interesse são computadas utilizando algum método mecânico quântico. Esse procedimento, conhecido por dinâmica *on-the-fly*, implica que o custo computacional associado à dinâmica é intrinsecamente dependente do método de estrutura eletrônica utilizado. Este, porém, deve permitir computar os gradientes de energia para os estados excitados analiticamente e, eventualmente, os elementos da matriz de acoplamento não adiabático.¹⁸⁸

Entre os métodos de estrutura eletrônica utilizados *on-the-fly* estão os semiempíricos,¹⁸⁹ TDDFT,¹⁹⁰ MRCI¹⁹¹ e CASPT2.^{164, 192-193} Contudo, a escolha do método deve levar em consideração não somente o tamanho do sistema, mas também algumas das propriedades dos estado excitados, aliando qualidade e eficiência. Por exemplo, métodos semiempíricos são extremamente eficientes do ponto de vista computacional, mas os resultados podem não ser bons, especialmente em regiões da superfície de energia potencial distantes dos mínimos para os quais os parâmetros são otimizados. Métodos TDDFT e *coupled cluster*, como RI-CC2¹⁹⁴ ou ADC(2),¹⁹⁵⁻¹⁹⁶ permitem o cálculo de gradientes analíticos, mas falham quando o sistema tem um caráter multireferencial ou alguma desativação via intersecção cônica.¹⁹⁷

Um dos procedimentos semiclássicos mais utilizados para a dinâmica de estados excitados é o *Trajectory Surface Hopping* (TSH). Nesse método, a dinâmica nuclear é propagada em uma única superfície de energia potencial adiabática, onde cada trajetória é percorrida classicamente.¹⁹⁸ A cada passo temporal, as probabilidades de transição entre este estado e os demais são avaliadas e um algoritmo estocástico decide se o sistema irá permanecer no mesmo estado eletrônico ou “pular” para outro estado (*hop*). Na **Figura 21** estão representadas duas

trajetórias geradas pelas mesmas condições iniciais, mas que seguem caminhos diferentes devido à natureza estocástica do método.

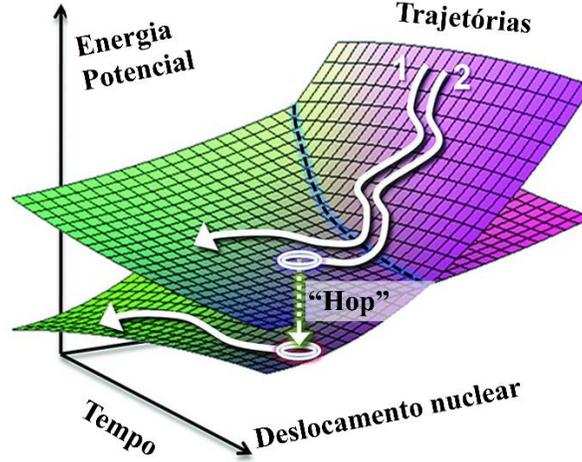


Figura 21. Ilustração esquemática da dinâmica TSH. Figura adaptada de Barbatti *et al.*¹⁹⁷

O sistema clássico se move de acordo com um potencial efetivo, V^{eff} (Equação 16).¹⁹⁹

$$V^{\text{eff}}(\mathbf{R}) = \langle \Phi_k | H_q | \Phi_k \rangle \quad (16)$$

onde o estado ocupado k pode mudar. Nesse caso, o Teorema de Hellmann-Feynman pode ser utilizado para obter as forças efetivas correspondentes (Equação 17). Para uma apropriada escolha de funções de base, as forças de Hellmann-Feynmanⁱⁱⁱ são rigorosamente idênticas à força exata, mesmo para funções de onda aproximadas.²⁰⁰ Porém, isso é válido somente para uma base completa. Utilizar esse teorema para obter as forças provoca um *drift* na energia e com isso, ela não se conserva. Por isso, utiliza-se o gradiente da energia, que é a força agindo em cada núcleo.

$$\mathbf{F}_{R_I}^{\text{eff}} = -\nabla_{R_I} \langle \Phi_k | H_q | \Phi_k \rangle = -\langle \Phi_k | \nabla_{R_I} H_q | \Phi_k \rangle \quad (17)$$

ⁱⁱⁱ Relaciona as derivadas da energia total com respeito a um certo parâmetro com o valor esperado da derivada do Hamiltoniano com respeito ao mesmo parâmetro. De acordo com esse Teorema, uma vez que a distribuição espacial dos elétrons é determinada resolvendo a Equação de Schrödinger, todas as forças do sistema podem ser calculadas utilizando eletrostática clássica.

Como o TSH possui uma natureza estocástica, os resultados só são válidos quando um grande número de trajetórias são consideradas (*ensemble of trajectories*). Cada uma dessas trajetórias é independente e se move em uma superfície, a partir de um mesmo conjunto de condições iniciais (posições e velocidades) definidas previamente.²⁰¹ Ainda devido à natureza estocástica do algoritmo, as trajetórias divergem rapidamente e a ocupação de cada estado, é considerada a partir de um valor médio calculado sobre todas as trajetórias.¹⁸⁸

2.6.9 Simulações de espectro e condições iniciais

Um conjunto de condições iniciais (*ensemble*) necessárias para o TSH pode ser gerado a partir de uma simulação dinâmica anterior ou por um processo aleatório (*random sampling*) de acordo com as distribuições de probabilidade de Wigner para o oscilador harmônico²⁰¹⁻²⁰² no estado inicial. Particularmente no programa Newton-X,¹⁹⁷ utilizado neste trabalho para simular espectros de absorção e TSH, um conjunto de geometrias nucleares e *momenta* é gerado no estado fundamental ou excitado, a partir de uma geometria de mínima energia previamente otimizada com algum método de estrutura eletrônica. As forças dos osciladores e *gaps* de energia são avaliados em cada ponto do *ensemble*. Dessa maneira, é possível selecionar as condições iniciais distribuídas sobre vários estados diferentes, similarmente ao que acontece em excitações com pulsos de luz ultracurtos.²⁰³

Dado um conjunto de geometrias nucleares, é possível simular o espectro de fotoabsorção de uma molécula adicionando as intensidades das transições eletrônicas em cada ponto do *ensemble*. O espectro pode então ser obtido computando as contribuições para cada probabilidade de transição eletrônica, de acordo com os coeficientes de Einstein para absorção ou emissão.¹⁹⁷

2.6.10 Modelos de solvatação implícito e explícito

A presença do solvente introduz uma certa complicação no estudo dos espectros de absorção e emissão. Dependendo da estrutura do soluto, grandes deslocamentos de Stokes e alterações significativas podem ser vistas no espectro eletrônico, associadas à estabilização provocada pelo solvente, estados de transferência de carga e transferência de energia.²⁰⁴ Diversos esforços tem sido feitos para modelar adequadamente os efeitos do meio durante os cálculos de

estrutura eletrônica, já que os elétrons e os núcleos tem diferentes tempos de respostas frente às mudanças provocadas pela solvatação.²⁰⁵

A forma mais usual e de menor custo computacional é incluir o efeito do solvente através de modelos de solvatação implícita, como o PCM (do inglês *Polarizable Continuum Model*), originalmente desenvolvido por Tomasi *et al.*²⁰⁶ Nesse modelo, o solvente é descrito como um dielétrico polarizável caracterizado por sua constante dielétrica, ϵ . Uma cavidade com a forma molecular do soluto é construída e a polarização do solvente é representada por cargas superficiais aparentes na superfície dessa cavidade. A distribuição de cargas do soluto é responsável pela polarização do dielétrico que, por sua vez, polariza o soluto até que a solução auto-consistente seja alcançada.¹⁸⁴ Esse procedimento é chamado de Campo de Reação Auto-Consistente (SCRF, *Self-Consistent Reaction Field*). Dessa forma, como não existem moléculas de solvente explicitamente presentes, mas somente um campo eletrostático envolvendo o soluto, interações específicas, como por exemplo, ligações de hidrogênio, não podem ser descritas por métodos de solvatação implícita. Estes também podem ser ineficazes em cálculos onde o soluto é polar ou é um íon em solventes próticos, como a água.

Para que as interações específicas sejam consideradas, moléculas de solvente precisam ser adicionadas explicitamente. O problema mais óbvio ao modelar moléculas em solução é o custo extra associado ao cálculo das energias e gradientes para o sistema como um todo. Contudo, existem vários outros problemas. O principal deles está associado ao grande número de configurações possíveis que o sistema pode ter com energias muito próximas entre elas, ou seja, o elevado número de mínimos locais.¹³⁹ Dessa maneira, realizar uma otimização de geometria não é um processo tão simples, pois todas (ou a maior parte) dessas estruturas será amostrada como um mínimo local. Uma alternativa para encontrar configurações para moléculas solvatadas é utilizar métodos clássicos, como dinâmica molecular ou simulação de Monte Carlo, que geram essas configurações baseados em critérios termodinâmicos.¹³⁹

2.6.11 Simulação de Monte Carlo (MC)

O método de Monte Carlo está entre os métodos clássicos mais utilizados, juntamente com a Dinâmica Molecular (MD, *Molecular Dynamics*). Enquanto nos métodos semiclássicos as trajetórias nucleares são clássicas, mas os elétrons são tratados quanticamente, nos métodos clássicos não existem elétrons.²⁰⁷ O sistema molecular é composto por sítios que representam

átomos com massas e cargas específicas e potenciais, construídos a partir de parâmetros experimentais ou cálculos *ab initio*, responsáveis pelas interações moleculares. No MC, também não existem trajetórias, já que não são resolvidas as Equações de Movimento de Newton.

MC é um método estocástico, no qual as propriedades de interesse são obtidas como médias sobre diferentes estados configuracionais em equilíbrio termodinâmico, sujeitos a uma probabilidade de aceitação.²⁰⁷ Resumidamente, a molécula de soluto e um determinado número de moléculas de solvente são colocados em uma caixa, respeitando condições periódicas de contorno e uma densidade inicial. Além do número de átomos, são mantidas constantes a temperatura e a pressão (ensemble NPT) ou a temperatura e o volume (ensemble NVT). Partindo de uma configuração inicial, novas distribuições de solvente ao redor do soluto são geradas a partir de movimentos aleatórios. Um valor de energia e um peso de Boltzmann são associados a cada configuração. A probabilidade de uma configuração mudar da atual para uma posterior é avaliada utilizando o algoritmo de Metrópolis, que utiliza como critério a diferença de energia entre as duas configurações consecutivas. Se essa diferença for menor que um certo valor, a nova configuração é aceita. Se for maior, existe uma probabilidade da nova configuração ser aceita. Isso permite que o sistema saia de um “atrator” que seja um mínimo local.

Neste trabalho, as simulações MC foram realizadas com o programa DICE,²⁰⁸ que vem sido desenvolvido pelos professores Coutinho e Canuto desde 1992.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo investigar a fotoquímica de carbamatos aromáticos e derivados utilizando métodos computacionais. Em especial, deseja-se estudar as moléculas apresentadas na **Figura 22** e elucidar o mecanismo do Rearranjo Foto-Fries proposto para a fotólise dessa classe de moléculas. Para tal, serão utilizadas diversas metodologias da Química computacional, como DFT, TDDFT, métodos multiconfiguracionais, simulações de Monte Carlo e dinâmica *Surface Hopping*.

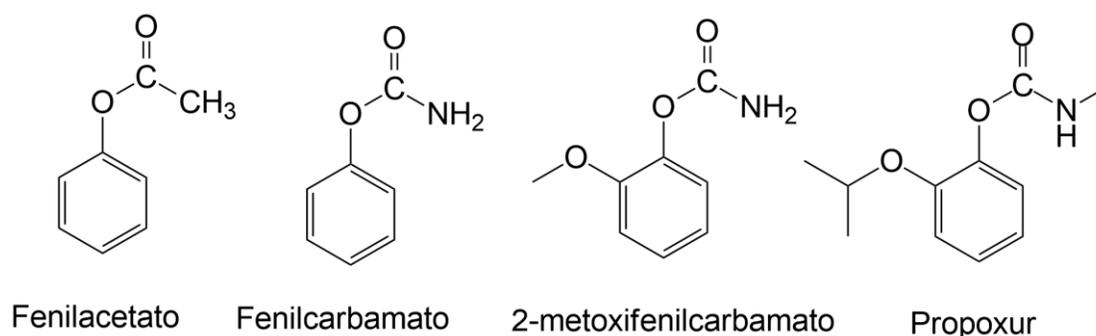


Figura 22. Estruturas dos moléculas estudadas no trabalho.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Mapear as superfícies de energia potencial das moléculas alvo utilizando TDDFT e métodos multiconfiguracionais;
- Determinar as propriedades dos estados excitados envolvidos na fotólise;
- Caracterizar o mecanismo de Rearranjo Foto-Fries, identificando mínimos e intermediários ao longo do caminho reacional;
- Avaliar a influência do solvente na fotólise a partir da inclusão de solvatação implícita e explícita;
- Avaliar o efeito do grupo substituinte para o processo de fotodissociação;
 - Determinar as possíveis trajetórias envolvidas na clivagem das ligações utilizando simulações *Surface Hopping*.

4 METODOLOGIA UTILIZADA

DFT e TDDFT foram utilizados para fazer as análises conformacionais das moléculas apresentadas na **Figura 22**. Foram testados os funcionais B3LYP, PBE1PBE, CAM-B3LYP e ω B97XD com o conjunto de base cc-pVDZ. O efeito de solvente foi incluído a partir do modelo de solvatação implícita CPCM, considerando o efeito da água e da acetonitrila.²⁰⁹⁻²¹¹ A escolha do funcional foi feita a partir da comparação com dados experimentais de UV-Vis para o Propoxur. Após a escolha do funcional, as geometrias dos estados fundamental e primeiro excitado de todas as moléculas estudadas foram otimizadas, respectivamente com B3LYP/cc-pVDZ e ω B97XD/cc-pVDZ. Todos os mínimos foram verificados a partir de cálculos de análise vibracional, não apresentando nenhuma frequência imaginária. Para o cálculo das energias de transição verticais, utilizou-se o conjunto de base aug-cc-pVDZ. As curvas para a dissociação ao longo das coordenadas α e β foram computadas com ω B97XD/cc-pVDZ no estado excitado (no vácuo, água e acetonitrila) variando e congelando o comprimento de ligação da coordenada especificada, mas deixando livres para otimização os demais graus de liberdade da molécula. Esse procedimento é referido como cálculo das curvas de energia potencial relaxadas. Todos os cálculos DFT e TDDFT foram realizados no programa Gaussian 09, Revisão D01.²¹²

O efeito da solvatação foi avaliado submetendo o 2-metoxifenilcarbamato a cálculos com solvente implícito (CPCM) e explícito. Neste último, para obter a distribuição da água e da acetonitrila em torno do soluto, o programa DICE²⁰⁷⁻²⁰⁸ foi utilizado. Foram empregados os parâmetros de Lennard-Jones provenientes do campo de força OPLS-AA²¹³ para o solvente e para o soluto. Para este último, foram empregadas as cargas ChelpG²¹⁴ calculadas com B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/cc-pVDZ.^{iv} Para as simulações em água, 500 moléculas de solvente foram distribuídas ao redor de 4 diferentes conformações para o estado fundamental do 2-metoxifenilcarbamato (calculados com DFT). Para as simulações em acetonitrila (MeCN), 250 moléculas do solvente foram dispostas em torno de duas diferentes conformações de equilíbrio do 2-metoxifenilcarbamato no primeiro estado excitado (calculadas com TDDFT) e de uma conformação no estado fundamental (calculada com DFT). Os graus de liberdade das moléculas de solvente e de soluto foram mantidos rígidos ao longo da simulação, realizada em uma caixa

^{iv} Essa notação significa que a geometria foi otimizada no nível escrito após a barra dupla (B3LYP/cc-pVDZ) e as energias para esta geometria foram computadas no nível escrito antes da barra dupla (B3LYP/aug-cc-pVDZ).

cúbica, no ensemble NPT. Os tempos de termalização e de simulação de MC variaram de acordo com o sistema. Detalhes específicos são apresentados ao longo da seção de Resultados e discussões e nos APÊNDICES B e C.

Após a seleção do número de moléculas de solvente necessárias para descrever os sistemas, foram realizados cálculos TDDFT utilizando o programa Gaussian 09. Para o estado excitado foi empregado o funcional ω B97XD e para o estado fundamental as otimizações de geometria foram feitas com B3LYP com as energias calculadas com ω B97XD. Em ambos os casos, o funcional cc-pVDZ foi utilizado. No caso do sistema contendo acetonitrila, foram calculadas as energias incluindo a primeira camada de solvatação gerada pelo DICE, que incluía 23 moléculas de solvente. As curvas rígidas de energia potencial^v incluindo a primeira camada de solvatação foram calculadas com ω B97XD/cc-pVDZ. Para a água, os cálculos quânticos foram feitos incluindo somente as moléculas que fazem ligação de hidrogênio. As configurações com as ligações de hidrogênio foram obtidas utilizando o módulo Order, presente no programa DICE. Nas configurações selecionadas (que incluíam 6 e 7 H₂O), foi feita a otimização da geometria no estado fundamental e primeiro estado excitado singlete. A partir da configuração de equilíbrio encontrada para o estado excitado, foram construídas as curvas de energia potencial relaxadas ao longo das coordenadas α e β .

As geometrias obtidas com TDDFT foram utilizadas como ponto de partida para os cálculos multiconfiguracionais, que foram feitos no programa Molcas 8.0.²¹⁵ A escolha dos orbitais para compor o espaço ativo foi feita, primeiramente, para o 2-metoxifenilcarbamato, a partir de cálculos CASSCF nas geometrias DFT e TDDFT. Diversos espaços ativos, compostos por diferentes combinações de orbitais, número de elétrons e número de estados na média foram avaliados nas geometrias de equilíbrio e em alguns pontos das curvas de energia potencial computadas com TDDFT, descritas anteriormente. O EA foi escolhido em função de sua estabilidade, da coerência com o fenômeno químico a ser estudado e do o menor custo computacional possível e foi composto por 14 elétrons distribuídos em 12 orbitais, o que é representado pelas siglas CASSCF(14,12) e CASPT2(14,12). O tamanho do EA e tipo de orbitais inicialmente escolhidos foi o mesmo para os cálculos das 4 moléculas. Maiores detalhes sobre essa escolha são apresentados na seção de Resultados e discussão. O número de estados

^v As curvas rígidas foram construídas fixando-se um determinado comprimento de ligação e calculando um novo valor para a energia, sem otimizar a estrutura molecular gerada.

utilizados na média foi igual a 3, o que é representado pela sigla SA3 (*state average*) para o CASSCF e MS3(*multi-state*) para o CASPT2. Assim, os pontos de mínimo foram otimizados com SA3-CASSCF(14,12) e as energias para essas geometrias foram novamente computadas com MS3-CASPT2(14,12), a fim de incluir a correlação dinâmica nos cálculos. O conjunto de base utilizado em ambos os casos foi o ANO-S-VDZP,²¹⁶ que possui qualidade *double zeta* e inclui funções de polarização. Bases do tipo ANO (*Atomic Natural Orbitals*) são baseadas no conceito de orbitais naturais atômicos, onde a letra *S* significa que o menor conjunto contraído é utilizado. Nos cálculos MS-CASPT2, um shift imaginário de 0,1 e o valor padrão de 0,25 para o IPEA foram incluídos para evitar os problemas com os estados intrusos e erros sistemáticos que ocorrem nos cálculos das energias de dissociação.²¹⁷ As curvas de energia potencial relaxadas ao longo das coordenadas α e β no primeiro estado excitado foram computadas utilizando o mesmo protocolo multiconfiguracional, ou seja, MS3-CASPT2(14,12)//SA3-CASSCF(14,12). Para o fenilcarbamato e o fenilacetato somente a curva a partir da coordenada β foi calculada. Para este último, uma figura completa do mecanismo do Rearranjo Foto-Fries foi proposta com base no protocolo multiconfiguracional, o que envolve traçar as curvas de energia potencial e computar o mínimos desde o reagente até a obtenção do produto final. Para isso, foi necessário obter as estruturas da intersecção cônica (otimizada com MS3-CASPT2(6,6)), do intermediário de reação, produto final e estado de transição, computados no estado fundamental no mesmo nível de teoria.

O programa Newton-X foi utilizado para as simulações do espectro de absorção do fenilacetato, 2-metoxifenilcarbamato e Propoxur e para a dinâmica *Surface Hopping* das duas primeiras moléculas. O método de estrutura eletrônica escolhido foi o TDDFT, utilizado *on-the-fly* com o programa Gaussian 09. O funcional escolhido foi o ω B97XD e a função de base cc-pVDZ. Maiores detalhes sobre os cálculos envolvendo o programa Newton-X são dados na seção específica dos Resultados e discussões. Resumidamente, para as simulações de espectro, um ensemble de coordenadas nucleares foi gerado a partir da configuração de equilíbrio da molécula no estado fundamental obtida pela otimização da geometria com DFT (B3LYP/cc-pVDZ). O número de condições iniciais geradas para cada uma das moléculas foi igual a 500. As energias de transição de 10 estados foram computadas a partir da distribuição de Wigner no estado fundamental para cada ponto do ensemble. As simulações *Surface Hopping* foram feitas utilizando condições iniciais geradas na etapa de simulação do espectro. As equações de

movimento clássicas foram integradas a cada 0,5 fs. O número de trajetórias calculadas foi igual a 50 para o fenilacetato e 51 para o 2-metoxifenilcarbamato.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção é dividida em 5 grandes partes. Na primeira delas, o mecanismo do Rearranjo Foto-Fries no fenilacetato é estudado utilizando o protocolo multiconfiguracional. A seguir, utilizando o mesmo protocolo, o efeito dos grupos substituintes é avaliado comparando-se os resultados obtidos para as quatro moléculas propostas neste trabalho. A influência do solvente na fotodissociação do 2-metoxifenilcarbamato é estudada por cálculos de solvatação implícita (CPCM) e explícita (utilizando Monte Carlo) em conjunto com TDDFT. Posteriormente, a fotofísica do Propoxur é discutida comparando-se dados experimentais com as energias de absorção vertical e simulação do espectro. Por último, os resultados provenientes das simulações de espectro e *Surface Hopping* para o fenilacetato e 2-metoxifenilcarbamato são apresentados.

5.1 O MECANISMO DO REARRANJO FOTO-FRIES

O mecanismo do rearranjo Foto-Fries no fenilacetato foi estudado utilizando o protocolo MS-CASPT2//SA-CASSCF,¹⁵⁰ isto é, as geometrias foram calculadas com SA3-CASSCF(14,12) e as energias para essas geometrias foram corrigidas posteriormente com MS3-CASPT2(14,12). Em ambos os casos, os cálculos foram feitos no vácuo, utilizando três estados na média. Utilizando esse protocolo, foram calculadas as curvas de energia potencial para a coordenada de reação e as geometrias de mínima energia, partindo do reagente, o fenilacetato, até um dos produtos de rearranjo, o *orto*.

O primeiro e crucial passo é a construção do espaço ativo (EA). É fundamental escolher os orbitais que devem estar no espaço ativo de modo que este seja um conjunto representativo para o fenômeno químico que se quer estudar, pois se o mesmo não estiver correto, os resultados não são confiáveis.¹⁴⁵ Partindo-se das geometrias obtidas a partir dos cálculos TDDFT para o mínimo no estado fundamental (S_0) e para as duas conformações de mínimo encontradas para o primeiro estado excitado, foram testados diferentes espaços ativos, variando o número de elétrons e orbitais envolvidos e o número de estados incluídos na média. Essas duas conformações encontradas para o primeiro estado excitado foram atribuídas à disposição planar e piramidal dos átomos da porção carbamatos da molécula e nomeadas, respectivamente, S_1 -PL e S_1 -PIR.

A melhor estratégia encontrada para a escolha do EA, foi utilizar um conjunto mínimo de bases atômicas composto por orbitais naturais (*atomic natural basis*, ANO-S-MB) para selecionar os orbitais moleculares (OM) e, após, expandir esse conjunto para uma base ANO do tipo *double zeta* (ANO-S-VDZP). Após diversos testes, escolheu-se um EA contendo 14 elétrons e 12 orbitais, pois este incluía os OM com ocupação fracionária e forma adequada (tipo do OM) para descrever o fenômeno químico em questão, além de estabilidade no decorrer da construção da curva de dissociação. A estabilidade é verificada ao se observar que o EA é mantido ao longo da curva de dissociação. A manutenção dessa estabilidade também deve ser observada frente ao número de estados na média. Foram testados os EA contendo 3, 4 e 5 estados. Como resultado, concluiu-se que seria suficiente incluir 3 estados para a descrição do EA. Isso resulta em um cálculo multiconfiguracional definido por SA3-CASSCF(14,12).

O EA foi então composto por 7 orbitais preenchidos e 5 orbitais virtuais, ou seja, 14 elétrons distribuídos em 12 orbitais. Entre eles, foram incluídos os seguintes OM: 3π e $3\pi^*$ do anel aromático, 1π e $1\pi^*$ da carbonila, o σ e σ^* da ligação que está sendo rompida (OC–O) e dois pares de elétrons não ligantes, um no oxigênio da carbonila, perpendicular ao sistema π (n_{co}) e o outro no oxigênio ligado à fenila, no plano aromático (n_o). A **Figura 23** mostra a representação desses orbitais para um dos mínimos no S_1 , o S_1 -PL, mas um conjunto equivalente de orbitais (tipo dos orbitais) foi obtido para os outros mínimos calculados (S_0 e S_1 -PIR).

A **Tabela IV** apresenta as energias de excitação verticais encontradas a partir do S_0 . Nesse caso, utilizou-se a geometria otimizada com SA-CASSCF e 3 estados na média, mas as energias foram computadas com MS-CASPT2 considerando 7 estados na média. Observa-se que a transição para o primeiro estado excitado possui um caráter $1\pi\pi^*$, mas uma baixa força do oscilador. O segundo estado excitado, S_2 , é também um estado $1\pi\pi^*$, mas com força do oscilador muito maior. Este possui energia muito próxima ao S_3 , que apresenta um caráter $n\pi^*$. Utilizando somente três estados na média, o estado correspondente ao $1\pi\pi^*$ – S_2 não aparece nos resultados e o $n\pi^*$ aparece como o segundo estado excitado, mas com mesma energia (6,03 eV) e similar força do oscilador (0,0015). Contudo, resultados experimentais³² mostram que o fenilacetato é excitado utilizando comprimento de onda de 267 nm, o que equivale a 4,64 eV. Isso significa que o estado S_1 – $1\pi\pi^*$ com baixa força do oscilador (dark state) corresponde ao experimentalmente excitado. O espectro de absorção teórico no vácuo pode ser visto na **Figura 24** e apresenta boa concordância em relação ao experimental, obtido por Harris *et al.*³² em ciclohexano.

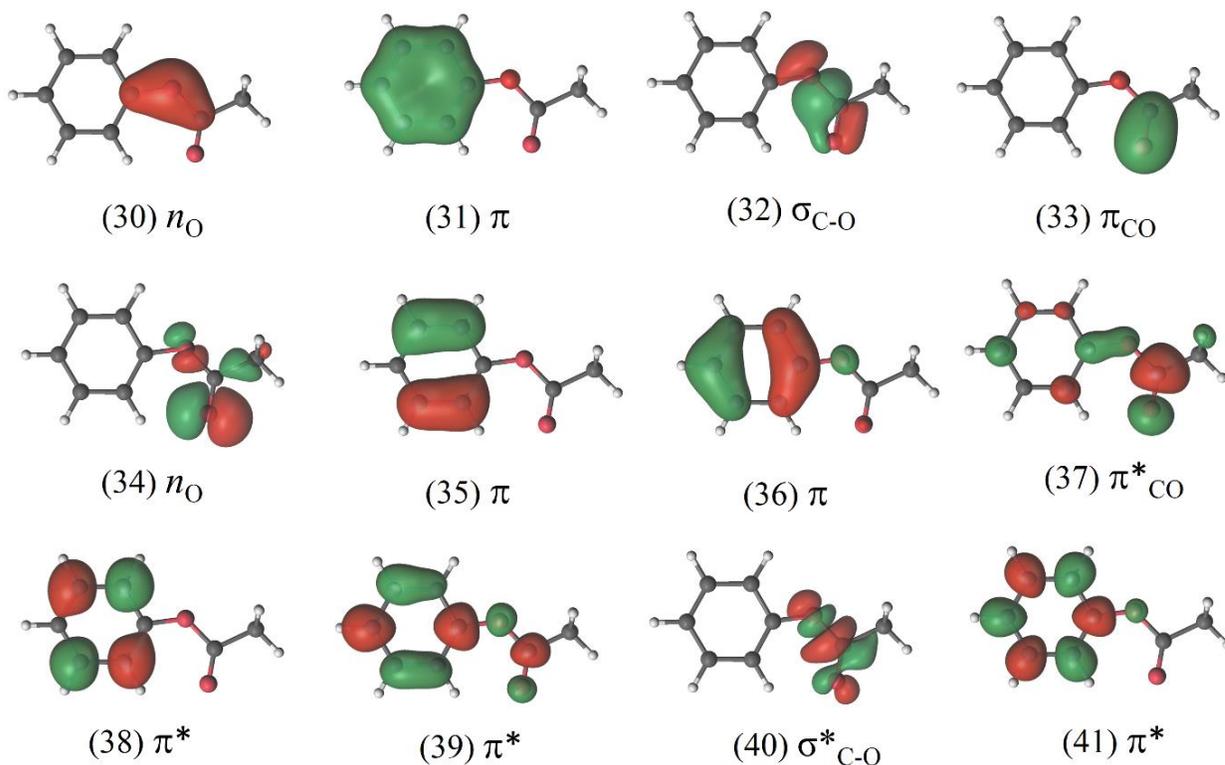


Figura 23. Espaço ativo calculado para o fenilacetato. Os números entre parênteses servem como referência para indicar os orbitais dentro do espaço ativo.

Tabela IV. Energias de excitação vertical (ΔE_{vert}), força dos osciladores (f_{osc}) e principais configurações para os estados excitados de menor energia calculados para o fenilacetato utilizando MS7-CASPT2//SA3-CASSCF.

Estado	ΔE_{vert} (eV)	f_{osc}	Configuração
S ₁	4,88	0,0028	$^1(\pi\pi^*)$
S ₂	5,86	0,1746	$^1(\pi\pi^*)$
S ₃	6,03	0,0020	$^1(n\pi^*)$
S ₄	6,53	0,4986	$^1(\pi\pi^*)$
S ₅	7,86	0,0079	$^1(\pi\pi^*)$
S ₆	7,98	0,0054	$^1(\pi\pi^*)$

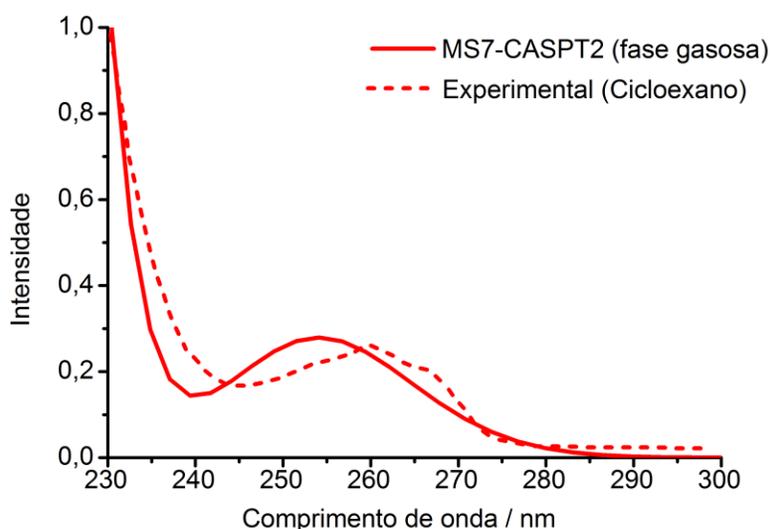


Figura 24. Espectro de absorção para o fenilacetato. A curva tracejada corresponde ao resultado experimental obtido por Harris *et al.*³² e a curva cheia é resultante do cálculo MS7-CASPT2.

A **Figura 25** apresenta as geometrias de menor energia calculadas pelas otimizações com SA3-CASSCF. Foram encontradas duas diferentes estruturas para o primeiro estado excitado (S_1) do fenilacetato. A primeira delas (S_1 -PL) é muito similar à estrutura do estado fundamental (S_0), que possui simetria C_s , e foi obtida minimizando a energia após a excitação eletrônica, ou seja, a partir da região de Franck-Condon. Tanto o S_0 quanto o S_1 -PL apresentam uma geometria planar, com os ângulos diedros composto pelos átomos C1-C2-O1-C7 e C2-O1-C7=O2 próximos de zero. O segundo mínimo encontrado (S_1 -PIR) apresenta uma piramidalização no C7, o que faz com que o oxigênio da carbonila (O2) se projete para fora do plano. Isso implica em uma mudança no diedro C2-O1-C7=O2 que passa a ser próximo de 70 graus, enquanto o C1-C2-O1-C7 permanece próximo de zero.

Os orbitais moleculares correspondentes às transições nas geometrias S_1 -PL (${}^1\pi\pi^*$) e S_1 -PIR (${}^1n\pi^*$) estão representados na **Figura 25**. Pode-se observar que o S_1 -PL envolve apenas os orbitais π na região do anel aromático, enquanto o S_1 -PIR envolve um par de elétrons não ligantes do oxigênio da carbonila e o π^* da carbonila. Este é 0,12 eV mais estável do que o S_1 -PL, no nível MS3-CASPT2. A interpolação linear entre os dois mínimos no primeiro estado excitado mostra que existe uma barreira menor do que 0,38 eV para passar do S_1 -PL,

inicialmente excitado, para o S_1 -PIR (**Figura 26**). Pode-se dizer que a barreira é menor do que esse valor porque as geometrias foram apenas interpoladas entre os mínimos e não otimizadas.

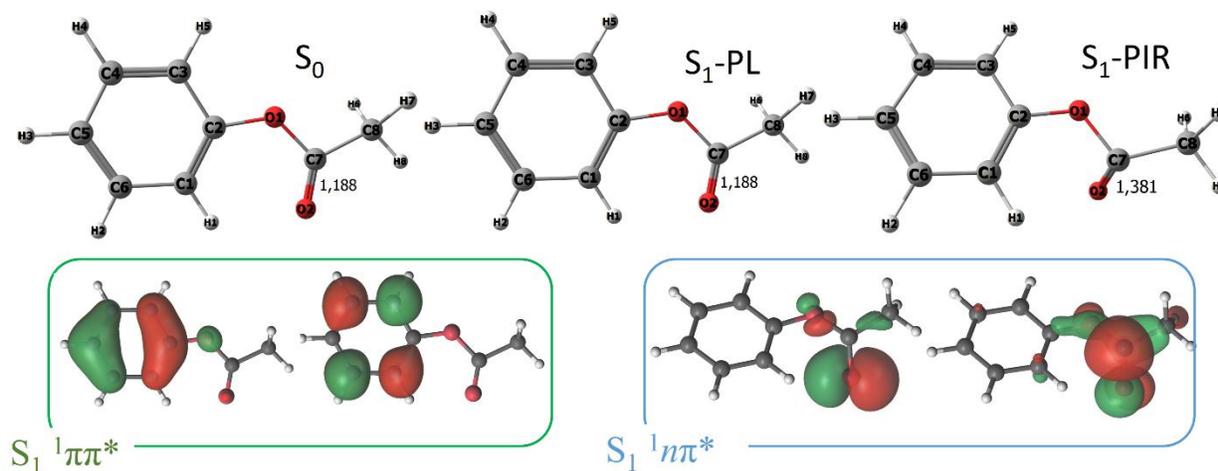


Figura 25. Acima: Estruturas de mínimo encontradas para o fenilacetato: estado fundamental (S_0), primeiro estado excitado planar (S_1 -PL) e primeiro estado excitado piramidalizado (S_1 -PIR). Abaixo: Orbitais correspondentes aos estados S_1 -PL e S_1 -PIR. A distância da ligação C7-O2 (em Angstrom) é também indicada na figura.

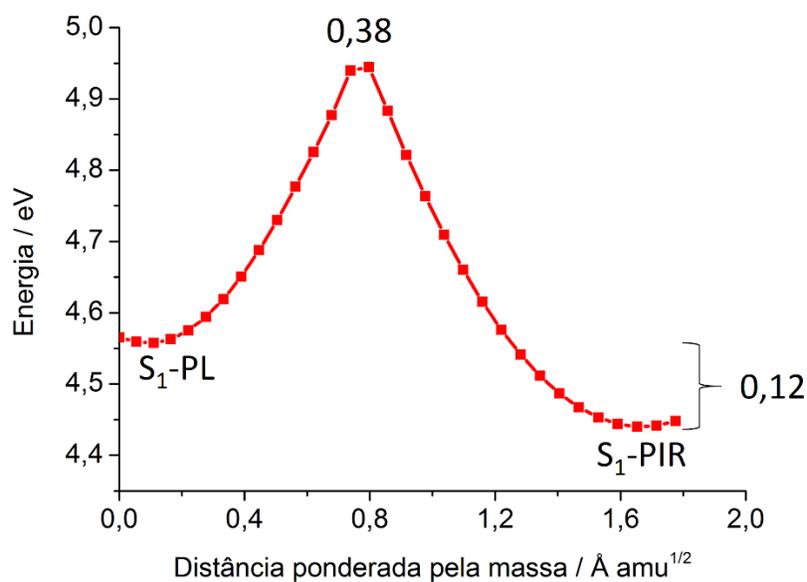


Figura 26. Interpolação linear entre os dois mínimos no primeiro estado excitado. Energias calculadas com MS3-CASPT2(14,12)

A atribuição do caráter de cada um dos estados é feita avaliando-se os pesos dos coeficientes CI na expansão da função de onda CASCCF. Quanto maior o peso de uma configuração, maior será a sua contribuição para a função de onda CASSCF. O mínimo S_1 -PL apresenta um caráter multiconfiguracional evidenciado pela participação substancial de duas configurações eletrônicas na função de onda. A análise dos orbitais moleculares nas duas configurações eletrônicas mais importantes revela que ambas são de natureza π e π^* , indicando que este é um estado com caráter ${}^1\pi\pi^*$. Essas duas configurações eletrônicas são obtidas excitando um elétron do OM36 para o OM38 (que contribui com 39% para a função de onda) e um elétron do OM35 para o OM39 (23% de contribuição para a função de onda). Avaliando a contribuição dos orbitais para a função de onda no mínimo do S_1 -PIR, observa-se que este apresenta uma única configuração dominante, composta pela excitação eletrônica do OM34 (n_{co}) para o OM37 (π^*), com uma contribuição de 74%, o que implica que este estado possui um caráter predominantemente $n\pi^*$ e é bem descrito por apenas uma configuração eletrônica. Cabe ressaltar que, avaliando os pesos dos coeficientes CI na expansão SA3-CASSCF para a geometria otimizada do estado fundamental, foi possível caracterizar os estados S_1 ($\pi\pi^*$, com caráter multiconfiguracional e pesos similares aos obtidos para o S_1 -PL) e S_2 ($n\pi^*$, composto predominantemente por uma única configuração com peso de 74%).

Devido às incertezas apontadas em trabalhos anteriores quanto à configuração eletrônica do estado excitado que precede a dissociação, ${}^1\pi\pi^*$ ou ${}^1n\pi^*$,³¹⁻³³ foram investigadas as curvas de energia potencial considerando a dissociação a partir dos dois mínimos encontrados para o S_1 . A **Figura 27** mostra as curvas para a coordenada de reação β (distância de ligação OC–O). Cada ponto da curva foi otimizado no S_1 correspondente (planar ou piramidalizado) com SA3-CASPT2 e teve a energia corrigida com MS3-CASPT2. As curvas representam as energias correspondentes aos três estados computados quando a distância da ligação O–CO é aumentada e mantida fixa enquanto o resto da estrutura é otimizada no S_1 . As curvas sólidas foram obtidas a partir da estrutura do S_1 -PIR (atribuída à curva dissociativa) e as curvas tracejadas a partir da S_1 -PL. Observa-se que, partindo-se do S_1 -PL existe uma barreira de 0,8 eV para que a dissociação ocorra (curva tracejada azul) enquanto que, partindo-se do S_1 -PIR, não existe barreira para dissociação. Devido ao tamanho da barreira no primeiro caso, concluiu-se que, para que a dissociação ocorra, o sistema deve primeiramente acessar o segundo mínimo, S_1 -PIR, que corresponde ao estado ${}^1n\pi^*$.

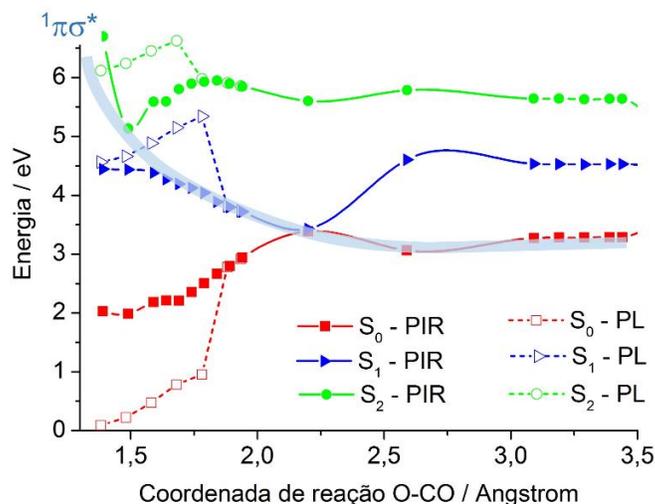


Figura 27. Curvas de energia potencial para a coordenada de reação β (OC–O) a partir do mínimo piramidal (${}^1n\pi^*$) (linha sólida) e do mínimo planar (${}^1\pi\pi^*$) (linha tracejada).

A **Tabela IV** apresenta a ocupação dos orbitais do espaço ativo ao longo da curva dissociativa e nas geometrias dos mínimos de energia (S_0 , S_1 -PL, S_1 -PIR). A correspondência com o tipo dos orbitais pode ser vista na **Figura 23**. Em destaque estão as principais contribuições para a função de onda do primeiro estado excitado ao longo da curva azul apresentada na **Figura 27**. Ao longo desta curva, observa-se uma diminuição na população do OM36 e um aumento na população do OM37, o que indica o caráter do estado que será formado após a dissociação. Já no ponto P1, cuja distância entre os átomos C7 e O1 é de 1,491 Å, além da contribuição da excitação do OM34 para o OM37 (com peso 53%, correspondente ao estado $n\pi^*$), observa-se a contribuição da configuração gerada a partir da excitação do MO36 para o MO37 (com peso de 23%). Nos pontos da curva que seguem, esta última passa a ser predominante (com peso de ~74%), e é acompanhada por uma mistura no caráter do OM37. Este vai se transformando, até poder ser identificado como um OM σ^* , conforme pode ser observado no alto da **Figura 28**. Isso indica que um terceiro estado, com caráter $\pi\sigma^*$ e, originalmente de alta energia, deve cruzar com o $n\pi^*$ já no início da dissociação, quando a distância C7–O1 é menor do 1,491 Å. Esse estado é indicado pela larga linha em cinza na **Figura 27**. Apesar da otimização da geometria mantendo a distância C7–O1 fixa e igual a 1,44 Å não convergir, a existência de uma intersecção cônica entre o S_1 e um estado $\pi\sigma^*$ inicialmente de alta energia concorda com

cálculos teóricos multiconfiguracionais anteriores, realizados para o fenol²¹⁸ e também com o trabalho de Grimme,³¹ publicado anteriormente para o fenilacetato. De fato, o problema na convergência nesse ponto em especial é justificado pela existência do cruzamento entre as curvas e pode ser inferido ao observar a curva sólida em verde, próxima à região onde a distância de ligação OC–O é ~1,5 Å, na **Figura 27**.

Tabela V. Ocupação dos orbitais moleculares (OM) que compõem o espaço ativo para o fenilacetato. A referência ao tipo dos OM pode ser vista na **Figura 23**. Na tabela, d_{C7-O1} indica a distância de ligação na coordenada β (em Angstrom), correspondente a cada um dos pontos P mostrados (de S_0 até a intersecção cônica, CoIn).

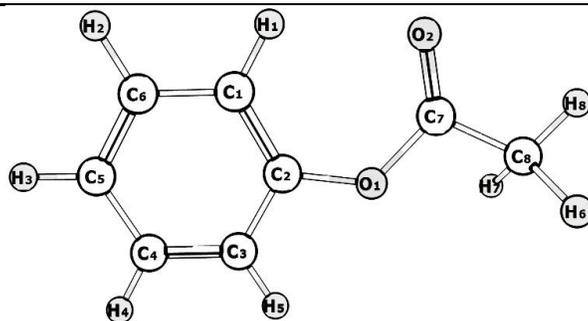
OM	S_0	S_1 -PL	S_1 -PIR	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	CoIn*
d_{C7-O1}	1,378	1,382	1,391	1,491	1,591	1,641	1,691	1,741	1,791	1,841	1,891	1,941	2,200
30	1,99	1,99	1,99	1,97	1,96	1,93	1,94	1,94	1,94	1,93	1,97	1,97	1,94
31	1,93	1,92	1,93	1,94	1,93	1,96	1,97	1,97	1,97	1,95	1,95	1,95	1,94
32	1,98	1,98	1,98	1,97	1,96	1,95	1,95	1,95	1,95	1,96	1,95	1,95	1,97
33	1,94	1,94	1,81	1,88	1,90	1,91	1,93	1,93	1,94	1,92	1,92	1,92	1,66
34	1,66	1,66	1,66	1,65	1,66	1,66	1,64	1,64	1,64	1,65	1,92	1,91	1,84
35	1,76	1,75	1,78	1,90	1,89	1,90	1,90	1,90	1,90	1,97	1,66	1,66	1,91
36	1,73	1,72	1,72	1,62	1,60	1,60	1,59	1,59	1,59	1,49	1,48	1,47	1,46
37	0,42	0,43	0,55	0,78	0,77	0,76	0,73	0,73	0,73	0,74	0,75	0,76	0,84
38	0,28	0,29	0,28	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,09	0,07	0,07	0,07	0,08
39	0,22	0,22	0,22	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15	0,16	0,16	0,17
40	0,03	0,03	0,02	0,05	0,07	0,08	0,08	0,09	0,12	0,11	0,11	0,12	0,14
41	0,06	0,07	0,06	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06

*CoIn foi otimizada com MS3-CASPT2(6,6) e a energia foi corrigida com MS3-CASPT2(14,12).

Ao longo da curva dissociativa também foram observadas mudanças estruturais envolvendo os diedros C1–C2–O1–C7 e C2–O1–C7=O2, conforme mostra a **Tabela VI**. Além da piramidalização, que corresponde à mudança no diedro C2–O1–C7=O2 de zero para valores entre 56 e 80 graus, observa-se uma alteração significativa no C1–C2–O1–C7. Inicialmente, a estrutura é planar, com simetria C_s e ângulo C1–C2–O1–C7 próximo à zero. Após cruzar com o estado $\pi\sigma^*$, este ângulo aumenta para valores próximos a 50 graus, tornando a decrescer quando a distância de ligação C7–O1 aumenta. Além disso, a piramidalização implica em um

considerável aumento na distância de ligação na carbonila (C7–O2), que passa de 1,188 para 1,381 Å.

Tabela VI. Principais mudanças estruturais observadas para o fenilacetato ao longo da curva dissociativa.* Diferenças de energias entre S_1 e S_0 calculadas com SA-CASSCF e MS-CASPT2 em cada um dos pontos otimizados.



Ponto	R (O1–C7) (Angstrom)	C1–C2–O1–C7 (graus)	C2–O1–C7=O2 (graus)	$\Delta E (S_1-S_0)/eV$ SA3-CASSCF ^{a)}	$\Delta E (S_1-S_0)/eV$ MS3-CASPT2 ^{b)}
S_0	1,378	0,03	0,02	4,92	4,82
S_1 -PL	1,382	0,03	0,00	4,51	4,47
S_1 -PIR	1,391	0,17	70,46	2,16	2,41
P1	1,491	9,09	68,80	2,16	2,45
P2	1,591	49,76	79,08	2,23	2,20
P3	1,641	47,02	79,70	2,29	2,06
P4	1,691	22,35	62,30	2,19	1,98
P5	1,741	19,79	59,31	1,81	1,77
P6	1,791	20,36	56,37	1,43	1,54
P7	1,841	13,79	64,29	0,57	1,22
P8	1,891	14,74	62,32	0,30	1,00
P9	1,941	15,58	60,40	0,03	0,78
CoIn ^{c)}	2,200	11,94	56,37	0,63	0,04

* A curva dissociativa foi calculada atribuindo um valor fixo para a ligação R(O1–C7) a partir da geometria S_1 -PIR, indicado pelos pontos P1 a P9, e otimizando o restante da estrutura no primeiro estado excitado.

a) Geometria e energia SA3-CASSCF(14,12);

b) Geometria SA3-CASSCF(14,12) e energia MS3-CASPT2(14,12);

c) Geometria MS3-CASPT2(6,6) e energia MS3-CASPT2(14,12).

A **Tabela VI** também apresenta a diferença de energia entre os estados S_1 e S_0 computados a partir da otimização de cada um dos pontos indicados. Comparando-se os valores de energia obtidos com SA3-CASSCF e MS3-CASPT2 observa-se que, no início a diferença é menos significativa, mas torna-se maior a partir do ponto P7. Isso indica que há uma grande diferença na energia de correlação dos diferentes estados.²¹⁹ Como consequência, observa-se que, quando a distância de ligação C7–O1 é igual a 1,941 Å, uma intersecção cônica é vista com CASSCF ($\Delta E (S_1-S_0) = 0,03$ eV), mas não com CASPT2 ($\Delta E (S_1-S_0) = 0,78$ eV). Esse comportamento caracteriza a cônica como tipo B.²²⁰ Devido a essa usual diferença de energia computada pelos dois métodos nas geometrias CoIn (do tipo B) obtidas com CASSCF,^{219, 221} foi necessário otimizar a CoIn com MS-CASPT2.

Devido ao grande aumento do custo computacional necessário para esse tipo de otimização, reduziu-se o espaço ativo para 6 orbitais e 6 elétrons ($2\pi, 2\pi^*, \pi_{CO}$ e n_{co}). Partindo-se da estrutura otimizada com SA3-CASSCF(14,12) no P9, otimizou-se a geometria com MS3-CASPT2(6,6) restringindo o comprimento de ligação C7–O1 até que aos estados S_0 e S_1 se tornassem degenerados. Para essa geometria, a energia foi calculada com MS3-CASPT2(14,12) para incluir a correlação dinâmica. Esse ponto corresponde à CoIn apresentada na **Figura 27**. A existência de uma intersecção cônica entre o S_1 e o S_0 , em distâncias de ligação próximas a 2 Å, já havia sido relatada nos trabalhos de Harris *et al.*³² e Grimme³¹ para o fenilacetato, de Lan *et al.* para o fenol²¹⁸ e de Lochbrunner para o *p-terc*-butilfenilacetato.³³

A **Figura 28** apresenta um esquema geral para o Rearranjo Foto-Fries que origina o produto *orto*. Após a CoIn, existem três diferentes caminhos que a reação pode seguir: retornar para o S_0 inicial (reagente), originar um par de radicais que dará origem ao correspondente produto fenol ou formar um intermediário cicloexadienona que resultará no produto de rearranjo. De maneira geral, a população desses três possíveis caminhos é o passo chave para o rendimento do PFR, que depende da topografia do estado excitado de cada molécula (consequência direta dos grupos substituintes) e do solvente. Se a CoIn é atingida com excesso de energia cinética a formação do par-radical irá dominar. Mas, mesmo nesse caso, o rearranjo pode acontecer auxiliado pelo solvente, onde a gaiola (efeito *cage*) gerado por este pode induzir a recombinação dos radicais e formação subsequente dos produtos *orto* e *para*. Em ciclohexano, a formação do intermediário é observada em 13 ps (*p-terc*-butilfenilacetato)³³ e 42 ps (fenilacetato).³² Neste último caso, a fração de par-radicais formado esperada é de 26% da população inicialmente

excitada, enquanto a fração que se recombina retornando ao estado fundamental original é de 54% e a fração que origina os produtos Foto-Fries é de 20%.

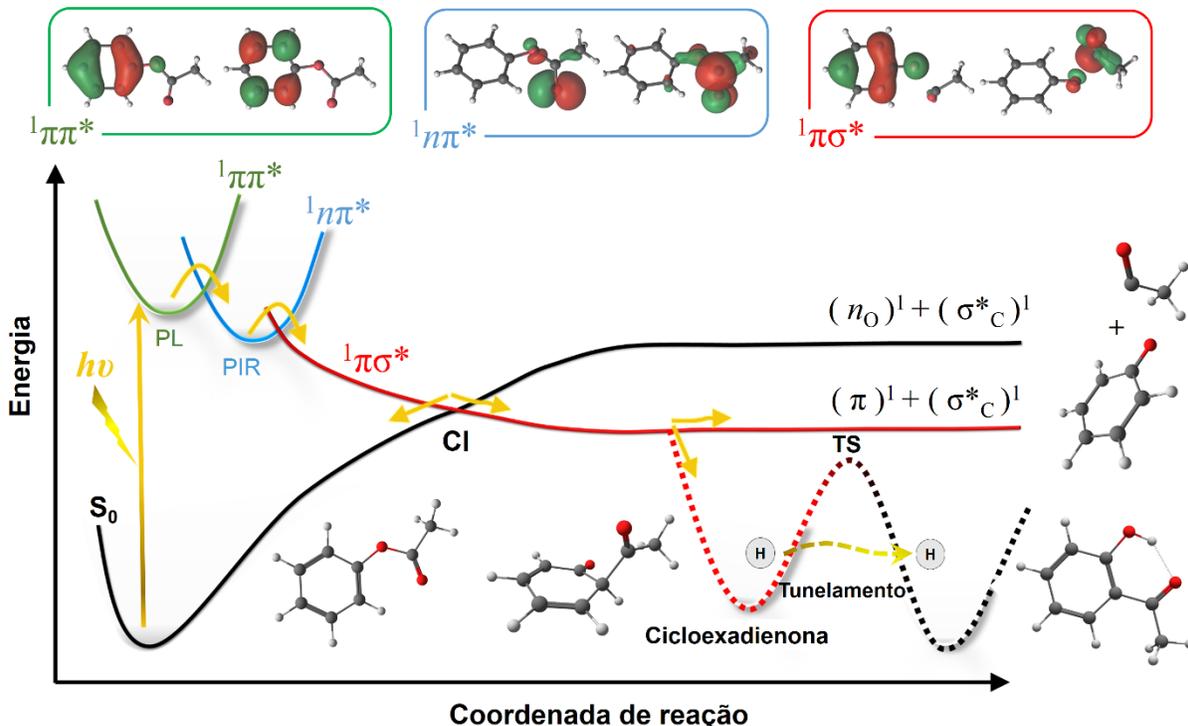


Figura 28. Esquema geral para o modelo de três estados para o rearranjo Foto-Fries aplicado ao fenilacetato.

A partir dos resultados apresentados até agora pode-se concluir que a fotodissociação do fenilacetato envolve três estados eletronicamente excitados, representados na **Figura 28**. Ao longo da linha sólida, a ligação OC–O é a coordenada de reação que origina o produto fenol (não há rearranjo). A linha tracejada indica o caminho reacional que origina o produto *orto*, que inclui a formação de um intermediário cicloexadienona e o tunelamento de um átomo de hidrogênio. O primeiro estado, de caráter $\pi\pi^*$ é inicialmente excitado, utilizando comprimentos de onda de 267 nm. Após cruzar uma barreira menor do que 0,38 eV a população eletrônica é transferida para um estado $n\pi^*$, considerado um estado pré-dissociativo. Este cruza com um estado $\pi\sigma^*$, que inicialmente possui alta energia, e a população é transferida para este estado sem barreira energética. A existência de uma barreira energética conectando os três estados explica os

resultados experimentais apresentados por Harris *et. al.*,³² onde o estado dissociativo $\pi\sigma^*$ é populado em 28 ps (em ciclohexano) e por Lochbrunner, em 2 ps (*p-terc*-butilfenilacetato).³³ Controversamente, barreiras dissociativas entre 0,9 e 1,2 eV foram encontradas por Grimme,³¹ para o fenilacetato, utilizando métodos semiempíricos. Tais barreiras extremamente altas são incompatíveis com os trabalhos experimentais. Elas são resultado das restrições geométricas impostas, que limitaram a exploração da PES às mudanças no diedro C1–C2–O1–C7 e não consideraram a alteração estrutural envolvendo a piramidalização do átomo de carbono da carbonila.

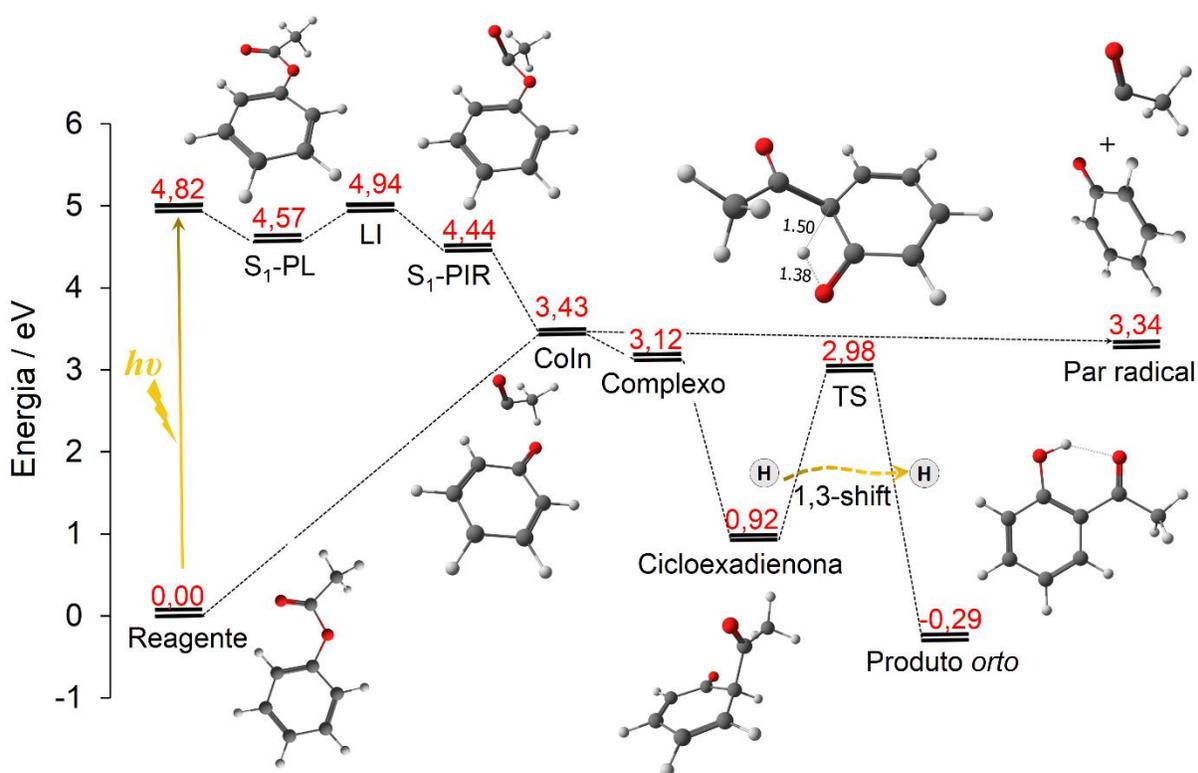


Figura 29. Diagrama de energias (MS3-CASPT2) ao longo do Rearranjo Foto-Fries para o fenilacetato. LI: Interpolação linear; CoIn: Intersecção cônica; TS: Estado de transição.

Para obter os produtos de rearranjo é necessária a formação de um intermediário cicloexadienona que, posteriormente enoliza para formar o respectivo produto, como indicado na **Figura 28**. O diagrama de energias correspondente a todos os passos da reação é apresentado na **Figura 29** e as energias absolutas podem ser vistas na **Tabela VII**. É importante ressaltar que,

após a CoIn, o rearranjo procede na superfície do estado fundamental. Em acordo com os estudos experimentais,³⁰ um intermediário cicloexadienona foi encontrado, com o radical anteriormente formado ligado na posição *orto*.

Tabela VII. Energias (em hartree) encontradas para os pontos estacionários para o Rearranjo Foto-Fries no fenilacetato.

Pontos estacionários	SA3-CASSCF	MS3-CASPT2
S ₀	-457,555262	-458,824853
S ₁ -PL ($\pi\pi^*$)	-457,381979	-458,657088
S ₁ -PIR ($n\pi^*$)	-457,395591	-458,661538
Intersecção cônica	-457,423657	-458,698828
Complexo	-457,464280	-458,710285
Cicloexadienona	-457,521471	-458,790990
Estado de transição	-457,408856	-458,715260
<i>orto</i> -hidroxiacetofenona – após o tunelamento	-457,518348	-458,821898
<i>orto</i> -hidroxiacetofenona – mínimo global	-457,553133	-458,835350

O passo final é a enolização do intermediário cicloexadienona para formar o respectivo produto de rearranjo. O papel do solvente é evidenciado pelo grande aumento na velocidade da reação quando a mesma é realizada em álcoois, por exemplo.⁸¹ Nesse caso, a troca do próton ocorre intermolecularmente, auxiliada pelo solvente.⁸¹ Por outro lado, no vácuo ou em solventes não próticos a transferência do próton do carbono *orto* para o oxigênio cetônico deve ser intramolecular.⁸¹ Evidências experimentais apontam que essa troca deve ocorrer através do tunelamento do próton.^{32, 81} Como pode ser visto na **Figura 29**, existe uma barreira energética de 2,1 eV para a formação do produto. Esse elevado valor suporta o fato de que a transferência do próton ocorre via tunelamento.

O valor calculado para a barreira de energia em no vácuo é 0,6 eV maior que a encontrada por Arai *et al.* em metilciclohexano.⁸¹ Utilizando dados experimentais juntamente com o tratamento teórico desenvolvido por Formosinho⁹⁵ para o tunelamento de hidrogênio, Arai

et al. encontraram uma constante cinética para a tunelamento igual a $3,6 \text{ s}^{-1}$. A estrutura do estado de transição (TS) encontrada para o 1,3-shift pode ser vista na **Figura 30**.

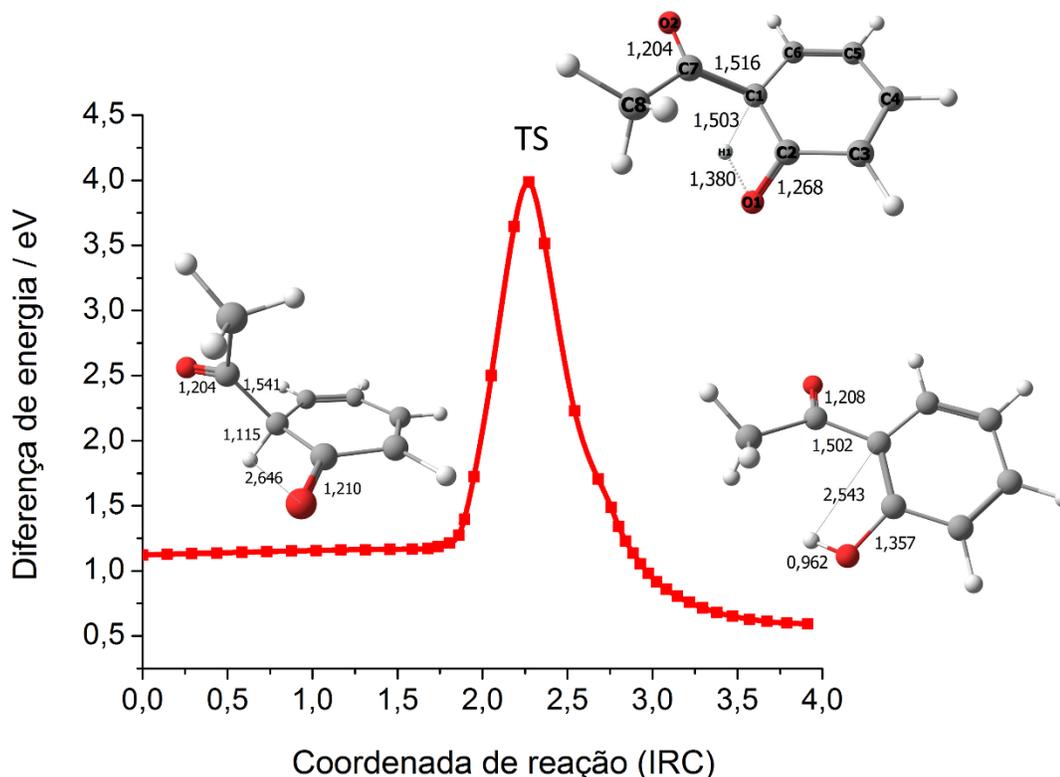


Figura 30. Coordenada intrínseca de reação (IRC) calculada a partir do estado de transição.

A **Figura 31** também apresenta o gráfico da coordenada intrínseca de reação (IRC) calculada com MS3-CASPT2. O IRC mostra que o TS encontrado conecta o intermediário cicloexadienona ao produto *orto*-hidroxiacetofenona. A frequência imaginária encontrada e associada à transferência do próton foi de $2552,21 \text{ cm}^{-1}$.

Para excluir a possibilidade de um cruzamento entre sistema (ISC), os estados tripletos próximos aos dois mínimos no S_1 também foram calculados. A **Tabela VIII** apresenta as energias dos estados tripletos comparadas às energias dos mínimos S_1 -PL $^1(\pi\pi^*)$ e S_1 -PIR $^1(n\pi^*)$. Apesar dos tripletos serem acessíveis energeticamente ao estado $^1(\pi\pi^*)$, eles apresentam caráter $^3(\pi\pi^*)$, o que torna as transições proibitivas pelas Regras de El-Sayed.⁴¹ Similarmente, existe um estado tripleto acessível ao $^1(n\pi^*)$, mas de caráter $^3(n\pi^*)$, o que também implica em um ISC

negligenciável de acordo com as Regras de El-Sayed. Dessa forma, pode-se assegurar que o Rearranjo Foto-Fries no fenilacetato envolve apenas estados singlete, em concordância com os resultados experimentais.³⁰

Tabela VIII. Diferenças de energia entre o estado singlete de mais baixa energia (S_1 -PL ou S_1 -PIR) e os estados tripletos mais próximos, calculados nas geometrias dos mínimos do S_1 , utilizando o protocolo MS3-CASPT2//SA3-CASSCF. A principal configuração encontrada para cada tripleto é também mostrada.

Estado	ΔE (eV)	Configuração	ΔE (eV)	Configuração
	S_1 -PL- T_x ^[a]		S_1 -PIR- T_x ^[b]	
T ₁	-0,71	³ ($\pi\pi^*$)	-0,19	³ ($n\pi^*$) _{CO}
T ₂	-0,09	³ ($\pi\pi^*$)	0,44	³ ($\pi\pi^*$)
T ₃	-0,02	³ ($\pi\pi^*$)	1,71	³ ($\pi\pi^*$)

[a] Relativa à geometria S_1 -PL; [b] Relativa à geometria S_1 -PIR.

Resumidamente, a partir da análise da análise das curvas de energia potencial calculadas pelos métodos multiconfiguracionais foi possível mapear o mecanismo do rearranjo que ocorre no fenilacetato após a fotoexcitação. O modelo para a fotodissociação nessa molécula envolve três estados eletrônicos conectados diabaticamente. A dissociação dá lugar a uma intersecção cônica que, por sua vez, permite que a molécula de partida seja regenerada e que os produtos *orto* e *para* (provenientes do rearranjo) e o respectivo fenol (proveniente do par-radical) sejam formados. Na próxima seção, o modelo de três estados proposto para o PFR é expandido para o estudo de carbamatos.

5.2 O EFEITO DOS GRUPOS SUBSTITUINTES NO MECANISMO DO REARRANJO FOTO-FRIES

Nessa seção, o modelo de três estados para o Rearranjo Foto-Fries é avaliado para três outras moléculas, a fim de demonstrar a sua utilidade para racionalizar esse tipo de reação. Como a proposta desse trabalho é avaliar a fotodissociação de pesticidas derivados de carbamatos, escolheu-se as estruturas (b), (c) e (d) apresentadas na **Figura 31**. Comparadas ao fenilacetato,

elas apresentam a substituição do grupo metila ligado à carbonila por um grupo NH_2 ou NH_2CH_3 . As moléculas (c) e (d) possuem um grupo elétron-doador ligado na posição *orto*. Para elas, os mínimos de energia correspondentes ao S_0 , S_1 -PL e S_1 -PIR foram calculados utilizando o mesmo protocolo multiconfiguracional descrito anteriormente, ou seja, SA3-CASSCF(14,12) para as otimizações de geometria e MS3-CASPT2(14,12) para as correções de energias. A comparação com o fenilacetato é feita nessa seção e informações adicionais sobre a fotoquímica e fotofísica das demais moléculas são descritas nas seções posteriores.

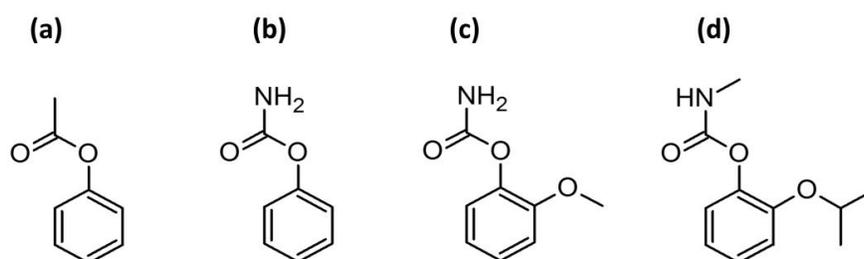


Figura 31. Estrutura das moléculas cujo o Rearranjo Foto-Fries foi estudado. (a) fenilacetato; (b) fenilcarbamato; (c) 2-metoxifenilcarbamato; (d) 2-isoproxifenil-*N*-metilcarbamato (Propoxur).

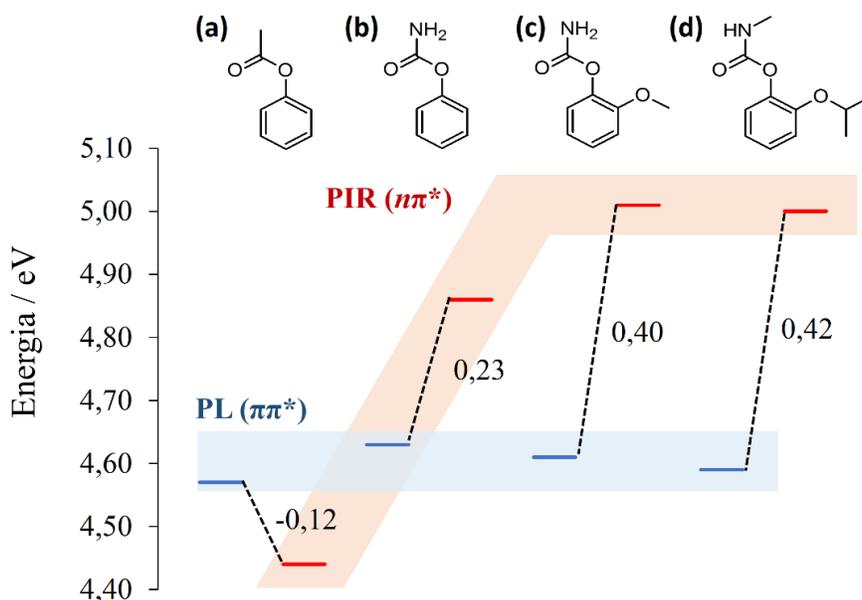


Figura 32. Comparação entre as energias dos mínimos planar (S_1 -PL, $\pi\pi^*$) e piramidal (S_1 -PIR, $n\pi^*$) para as moléculas (a) fenilacetato, (b) fenilcarbamato, (c) 2-metoxifenilcarbamato e (d) Propoxur. As energias foram computadas com MS3-CASPT2 nas geometrias SA3-CASSCF, no vácuo.

A **Figura 32** apresenta a comparação das energias encontradas para os dois mínimos no primeiro estado excitado para cada uma das moléculas. A principal característica observada é a inversão da ordem energética dos estados S_1 -PL($\pi\pi^*$) e S_1 -PIR ($n\pi^*$), quando comparados ao fenilacetato (**a**). Enquanto em (**a**) o estado ($n\pi^*$) é mais estável por 0,12 eV, nas demais estruturas o estado $\pi\pi^*$ é mais estável (0,23 eV em (**b**) e 0,4 eV em (**c**) e (**d**)).

Pode-se observar que o estado $\pi\pi^*$ manteve-se com energia similar em todas moléculas, enquanto o estado $n\pi^*$ foi largamente desestabilizado nos carbamatos. Com isso, pode-se concluir que algum efeito eletrônico está controlando a energia nesse estado. É possível racionalizar esse efeito com base na deslocalização eletrônica característica de cada molécula, o que, na TLV está associado às estruturas de ressonância. Quando o grupo amino está presente, o par de elétrons isolado no nitrogênio ajuda a estabilizar a estrutura, deslocalizando a densidade eletrônica sobre o grupo carbamato. Como o estado $\pi\pi^*$ envolve apenas os orbitais do tipo π no anel aromático, a troca do grupo metila pelo NH_2 não implica em alterações significativas na densidade eletrônica do estado, o que explica porque a energia dos estados $\pi\pi^*$ permanece praticamente constante em todas as estruturas. Por outro lado, no estado $n\pi^*$, o par de elétrons do oxigênio da carbonila está deslocalizado, o que implica em sua estabilização e consequente aumento do *gap* de energia entre o nCO e o π^*CO , resultando na desestabilização desse estado, conforme mostrado na **Figura 32**.

No entanto, a grande diferença de energia observada entre os dois estados é também associada aos efeitos de correlação dinâmica. A **Tabela IX** apresenta as energias absolutas encontradas para estruturas S_1 -PL e S_1 -PIR otimizadas com SA3-CASSCF(14,12) e a diferença de energia entre elas (ΔE). Pode-se observar que a correta descrição dessa diferença requer a inclusão da correlação dinâmica, o que é esperado de acordo com a literatura.^{219, 222} O efeito da correlação é maior no Propoxur (0,39 eV) e no 2-metoxifenilcarbamato (0,34 eV) do que no fenilacetato (0,25 eV) e fenilcarbamato (0,22).

Nesse ponto, é importante ressaltar que testes utilizando diferentes combinações de correções para o MS3-CASPT2 foram feitos utilizando como modelo o 2-metoxifenilcarbamato. Os valores utilizados foram os seguintes: a) *Shift* Real = 0,1 e IPEA=0,25; b) *Shift* imaginário = 0,1 e IPEA = 0,00 e c) *Shift* imaginário = 0,1 e IPEA = 0,25. Nos dois primeiros casos, a diferença de energia entre o S_1 -PL e S_1 -PIR subiu para mais de 0,6 eV. Apesar de estudos recentes indicarem que o IPEA deveria ser mantido em 0,00,¹⁵³ o valor padrão de 0,25 foi

introduzido para corrigir erros sistemáticos do método,¹⁵⁸ na maioria das vezes associados à diferenças entre a energia de excitação vertical (calculada teoricamente) e a energia de absorção (experimental).²²³

Tabela IX. Energias computadas para os mínimos planar ($^1\pi\pi^*$) e piramidal ($^1n\pi^*$) utilizando SA3-CASSCF(14,12) e MS3-CASPT2(14,12). As geometrias são as mesmas em ambos os casos.

	SA3-CASSCF			MS3-CASPT2		
	$^1\pi\pi^*$ (a.u.)	$^1n\pi^*$ (a.u.)	ΔE (eV)	$^1\pi\pi^*$ (a.u.)	$^1n\pi^*$ (a.u.)	ΔE (eV)
Fenilacetato	-457,381979	-457,395591	-0,37	-458,657088	-458,661538	-0,12
Fenilcarbamato	-473,393516	-473,393103	0,01	-474,693310	-474,684880	0,23
2-metoxifenilcarbamato	-587,296886	-587,294840	0,06	-588,930492	-588,915646	0,40
Propoxur	-704,425881	-704,424778	0,03	-706,492595	-706,477245	0,42

Conforme o modelo de três estados proposto na seção anterior, popular o estado $^1n\pi^*$ é um requisito para acessar o estado dissociativo $\pi\sigma^*$. Com isso, pode-se concluir que nas moléculas **(b)** a **(d)** o Rearranjo Foto-Fries seria desfavorável, ao menos no vácuo. Isso está de acordo com o apresentado na literatura, que aponta que grupos doadores de elétrons ligados ao carbono do grupo acila diminuem a fotoreatividade e, portanto, o rendimento de rearranjo.³⁰ Esses resultados também concordam com os experimentais apresentados para o Propoxur, onde o rearranjo é inibido em solventes orgânicos, mas observado na fotólise em água.¹¹² Uma possível explicação é que em solventes orgânicos o Propoxur deve ter um comportamento similar ao no vácuo, ou seja, o estado $^1n\pi^*$ não é acessível energeticamente e, portanto o rearranjo não ocorre. Por outro lado, em água, deve existir uma interação específica que viabilize popular o estado dissociativo $\pi\sigma^*$, permitindo que o rearranjo ocorra.

A partir dos resultados apresentados até o momento, fica evidente que o balanço energético entre os três estados, $^1\pi\pi^*$, $^1n\pi^*$ e $\pi\sigma^*$ é crucial para o PFR. No vácuo, o estado $^1n\pi^*$ pode ser mais ou menos desestabilizado em relação ao $^1\pi\pi^*$, dependendo dos substituintes, e esse balanço energético deve controlar o rearranjo. Contudo, sabe-se que o solvente possui um papel essencial do rendimento da PFR para o fenilacetato³⁰ e induz (no caso da água) o rearranjo no Propoxur.

Nas próximas seções, além de detalhar o estudo dos carbamatos utilizando métodos multiconfiguracionais, a influência do solvente nessas moléculas é discutida a partir de cálculos TDDFT com solvente implícito e explícito.

5.2.1 Fenilcarbamato

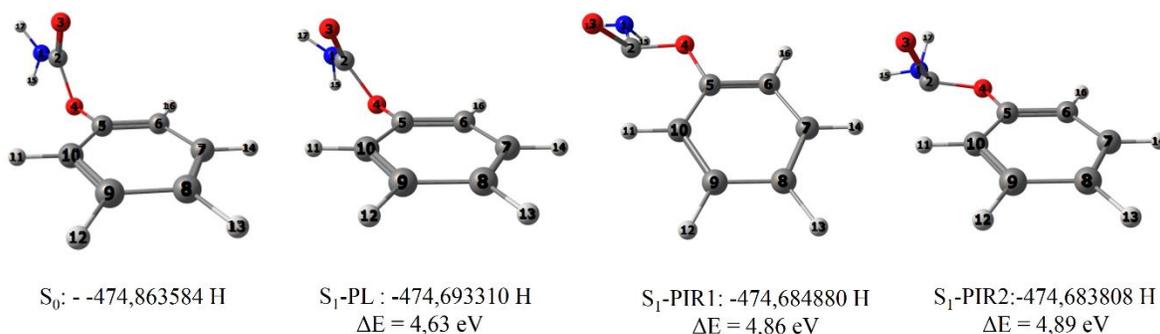
Para o fenilcarbamato foi utilizado o mesmo protocolo multiconfiguracional descrito anteriormente para calcular os mínimos de energia no S_0 e S_1 e para a construção da curva de dissociação. O espaço ativo encontrado envolve os orbitais equivalentes ao fenilacetato, ou seja, 14 elétrons em 12 orbitais: 3π e $3\pi^*$ do anel aromático, 1π e $1\pi^*$ da carbonila, o σ e σ^* da ligação que está sendo rompida (OC–O) e dois pares de elétrons não ligantes, um no oxigênio da carbonila, perpendicular ao sistema π (n_{co}) e o outro no oxigênio ligado à fenila, no plano aromático (n_o). A ocupação dos orbitais que compõem o EA também é comparável à do fenilacetato.

A **Tabela X** apresenta as geometrias otimizadas para o estado fundamental e primeiro estado excitado. Dois mínimos piramidalizados foram encontrados, sendo a principal diferença entre eles a posição dos hidrogênios. Apesar dessa diferença e da variação dos demais diedros apresentados na tabela, a diferença de energia entre eles é desprezível (0,03 eV). De modo similar ao fenilacetato, o mínimo planar (S_1 -PL) possui geometria próxima ao S_0 e é obtido minimizando a geometria na região de Franck-Condon. A maior diferença do S_1 -PL em relação ao fenilacetato (e também ao mínimo piramidalizado, S_1 -PIR1) está no diedro C2–O4–C5–C10, que no S_0 e S_1 -PL é quase perpendicular ao anel aromático. Isso impede a conjugação do par de elétrons do O4 com o sistema π do anel.

A interpolação linear entre os dois mínimos é mostrada na

Figura 33. Comparada ao fenilacetato, percebe-se um aumento no tamanho da barreira para a conversão entre o S_1 -PL e o S_1 -PIR1 de aproximadamente 0,25 eV. Assim, além do mínimo S_1 -PIR possuir maior energia, a barreira para atingi-lo é maior. Ambos os resultados indicam que o rearranjo é desfavorecido no fenilcarbamato. É importante ressaltar que as interpolações lineares entre as duas geometrias para o fenilcarbamato e para o fenilacetato são similares, sendo a piramidalização a principal mudança geométrica observada.

Tabela X. Principais variações geométricas encontradas para as estruturas de mínimo para o fenilcarbamato, calculadas com SA3-CASSCF(14,12). As energias absolutas são dadas em Hartree (H) e as diferenças de energia em relação ao S_0 (ΔE) em eV foram calculadas com MS3-CASPT2(14,12). Comprimentos de ligação são dados em angstroms e ângulos diedros em graus.



Mínimo	R (C2-O4)	C2-O4-C5-C10	O3-C2-O4-C5	H17-N1-C2-O3
S_0 -PL	1,378	87,06	2,24	-22,44
S_1 -PL	1,380	65,98	1,21	-22,07
S_1 -PIR1	1,387	11,67	80,66	-55,20
S_1 -PIR2	1,382	8,437	64,47	52,07

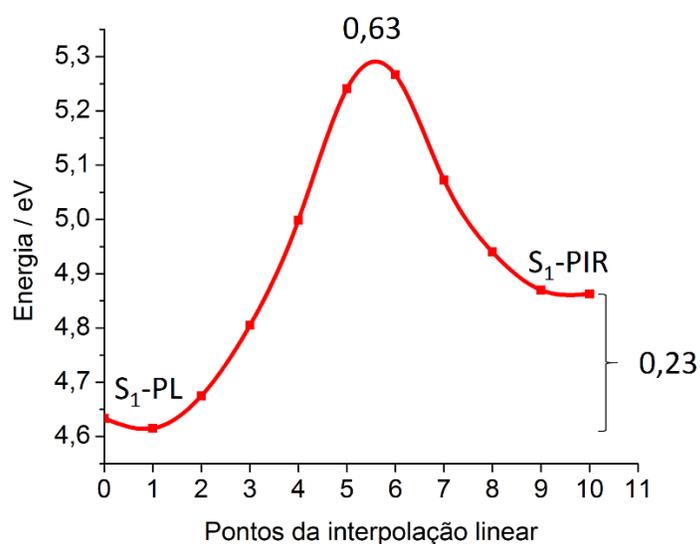


Figura 33. Interpolação linear entre os dois mínimos no primeiro estado excitado. Energias MS3-CASPT2(14,12).

Apesar disso, as curvas para dissociação do fenilcarbamato, partindo do mínimo piramidalizado (S_1 -PIR1) também foram calculadas e podem ser vistas na **Figura 34**. Cada ponto da curva foi otimizado no S_1 , mantendo fixos os comprimentos da ligação OC–O de acordo com os valores indicados na figura. Observa-se um comportamento similar às curvas para o fenilacetato, com o aparecimento de uma intersecção cônica (calculada com SA3-CASSCF) próxima a 2 Å. Nesse ponto, a diferença de energia entre o S_0 e o S_1 calculada com MS3-CASPT2 é de 0,87 eV. Para esta molécula, a intersecção cônica foi otimizada somente com CASSCF, mas devido à similaridade com o fenilacetato, supõe-se que também deva existir uma CoIn, nesse caso, após 2,2 Å, devido ao maior gap de energia quando comparado ao fenilacetato.

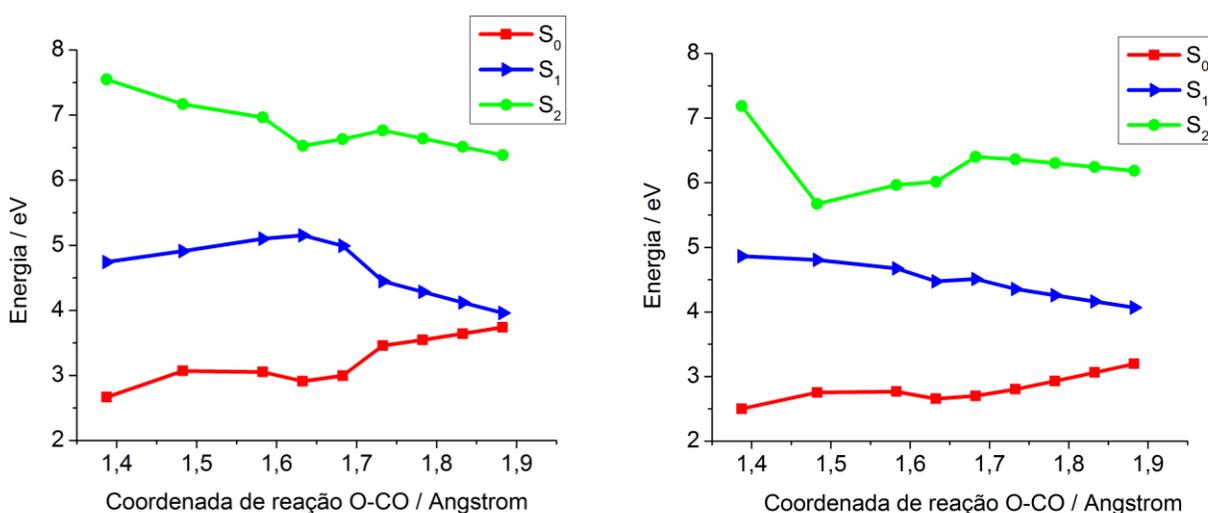


Figura 34. Curvas de energia potencial para a coordenada de reação (OC–O) a partir do mínimo piramidal ($^1n\pi^*$). Geometrias: SA3-CASPT2 e energias: à esquerda SA3-CASSCF e à direita MS3-CASPT2.

Conclui-se que a curva dissociativa calculada para o fenilcarbamato é similar ao fenilacetato e, da mesma forma, é caracterizada por um estado $\pi\sigma^*$ acessado a partir de um estado pré-dissociativo $n\pi^*$. No entanto, este não é populado por possuir uma energia 0,23 eV superior ao estado $\pi\pi^*$ (inicialmente excitado) e também devido ao tamanho da barreira para atingi-lo (que é menor que 0,63 eV). Dessa forma, no vácuo, o Rearranjo Foto-Fries não é esperado para o fenilcarbamato.

5.2.2 2-metoxifenilcarbamato

O protocolo multiconfiguracional MS3-CASPT2(14,12)//SA3-CASSCF(14,12), quando aplicado ao 2-metoxifenilcarbamato, resultou em um espaço ativo envolvendo orbitais equivalentes aos descritos para as moléculas abordadas anteriormente. O EA encontrado, após a otimização da geometria no primeiro estado excitado S_1 -PL pode ser visto na **Figura 35** e o correspondente ao mínimo piramidalizado pode ser visto na **Figura 36**. As energias MS3-CASPT2 correspondentes aos estados S_1 -PL e S_1 -PIR são, respectivamente, $-588,93049202$ H e $-588,91564589$ H. A ocupação dos orbitais é mostrada ao lado do número do orbital molecular (OM). O S_1 -PL possui um caráter multiconfiguracional, com duas principais configurações dominantes, mas ambas envolvendo orbitais π e π^* na região do anel aromático: $44 \rightarrow 45$ (peso = 36%) e $43 \rightarrow 46$ (peso = 30%). Já o S_1 -PIR apresenta um caráter com configuração dominante $n\pi^*$, envolvendo a transição do OM41 para o OM47, com peso de 74%.

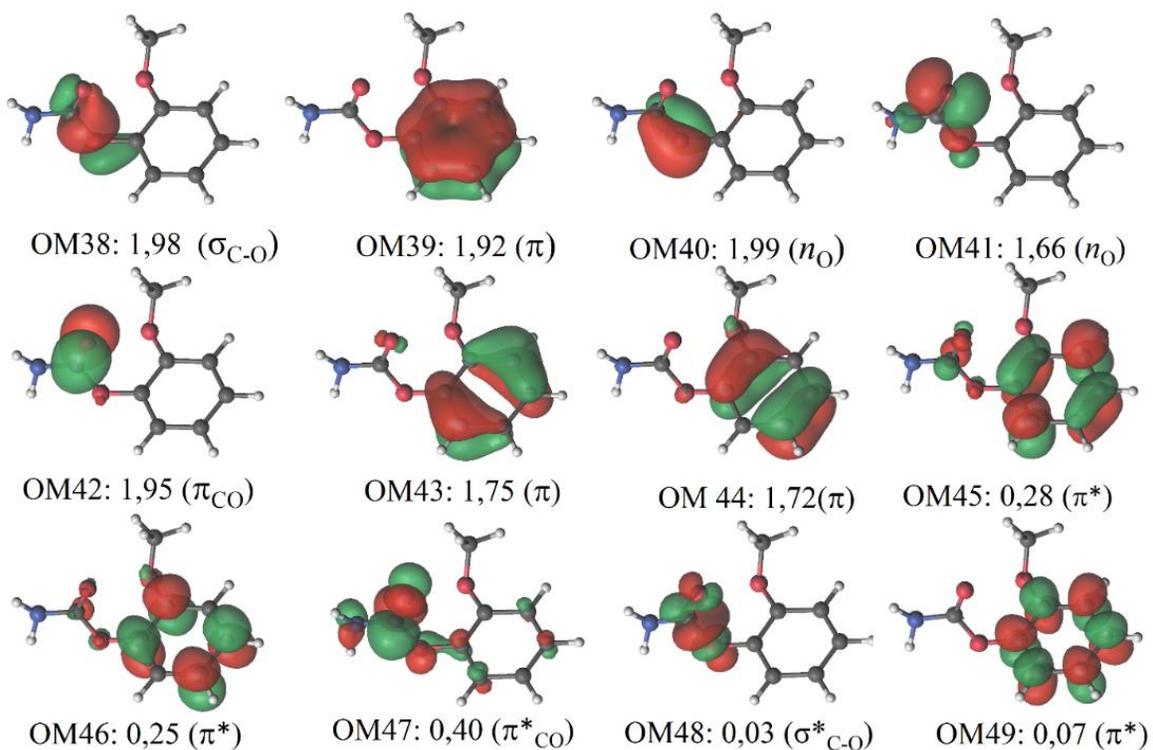


Figura 35. Orbitais moleculares SA3-CASSCF(14,12) que compõe o EA para a geometria S_1 -PL.

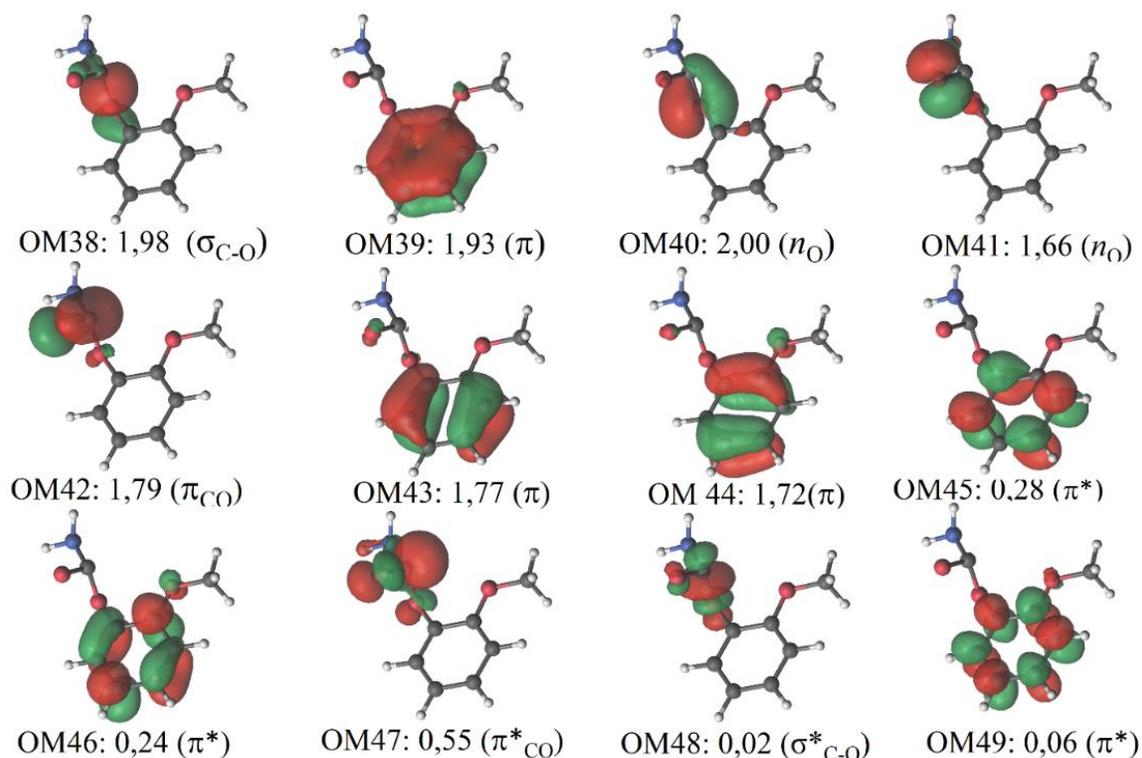


Figura 36. Orbitais moleculares SA3-CASSCF(14,12) que compõe o EA para a geometria S_1 – PIR.

A **Figura 37** apresenta as estruturas otimizadas no S_0 e S_1 e as principais variações nas geometrias podem ser vista na **Tabela XI**. Observa-se que, enquanto o diedro C18–O17–C6–C7 é próximo a 10 graus no S_0 , após a otimização da geometria no S_1 -PL ele passa a ser próximo a 60 graus. Novamente, foram encontradas diferentes geometrias de mínimo para o S_1 -PIR. Apesar das diferenças conformacionais entre elas, especialmente no que diz respeito ao diedro C2–O4–C5–C10 (que varia de 12 a 110 graus) e no diedro C18–O17–C6–C7 (que varia de ~ 0 a ~ 100 graus), a energia MS3-CASPT2 se mantém constante. Isso mostra que mesmo considerando as variações geométricas, o mínimo planar é sempre mais estável do que o mínimo piramidalizado e as mudanças conformacionais observadas ente as estruturas piramidalizadas não afetam a energia CASPT2. Assim, para prosseguir o estudo, escolheu-se a estrutura S_1 -PIR1 pois esta possui um ângulo diedro C2–O4–C5–C10 mais próximo ao mínimo S_1 -PL e, portanto, deve ser acessada anteriormente à S_1 -PIR2 e S_1 -PIR3.

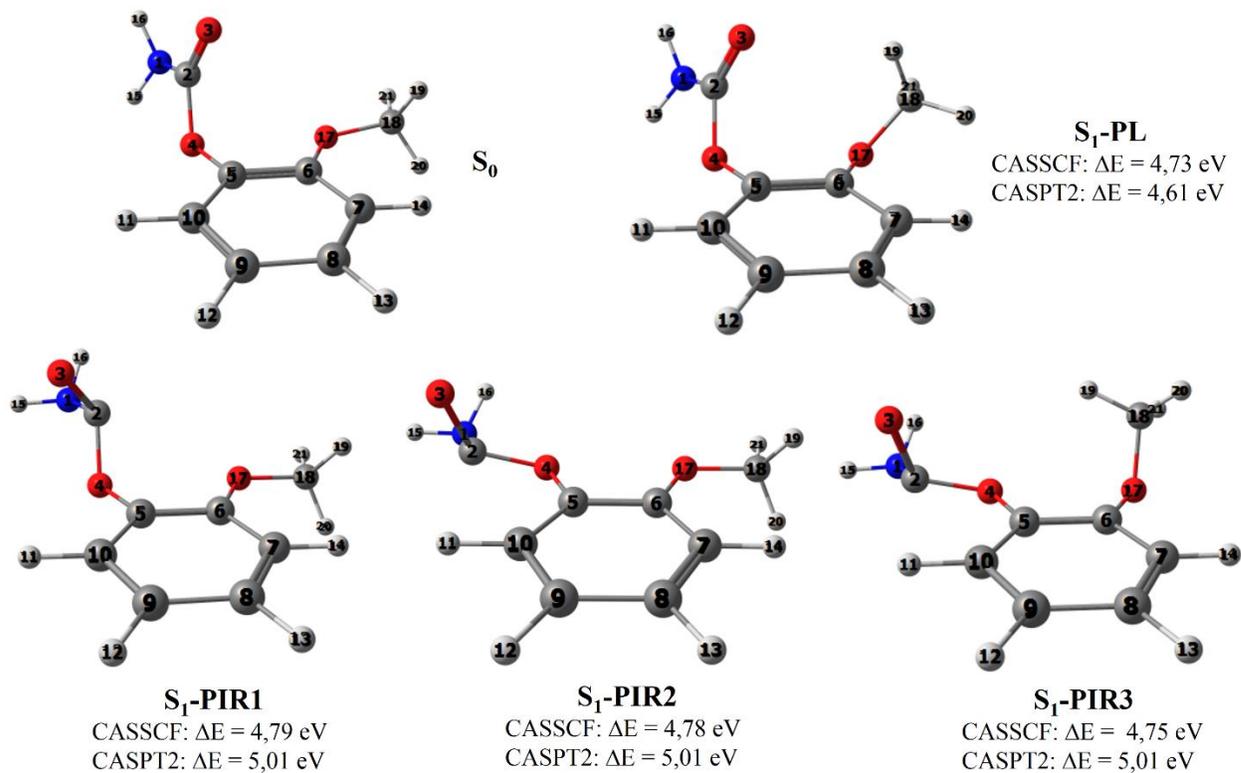


Figura 37. Estruturas de mínimo encontradas para o 2-metoxifenilcarbamato, calculadas com SA3-CASSCF(14,12) e diferenças de energia em relação ao S₀ (ΔE), em eV, calculadas com SA3-CASSCF(14,12) e MS3-CASPT2(14,12).

Tabela XI. Principais variações geométricas encontradas para as estruturas de mínimo para o 2-metoxifenilcarbamato, calculadas com SA3-CASSCF(14,12). Comprimentos de ligação em angstroms e ângulos diedros em graus.

Mínimo	R (C2-O4)	C2-O4-C5-C10	O3-C2-O4-C5	C18-O17-C6-C7
S ₀ -PL	1,379	107,31	-6,27	11,84
S ₁ -PL	1,378	112,68	-5,67	59,08
S ₁ -PIR1	1,385	109,27	-60,46	2,68
S ₁ -PIR2	1,382	13,82	62,33	1,39
S ₁ -PIR3	1,383	12,82	64,27	100,28

A **Figura 37** também mostra as diferenças de energia em relação ao estado fundamental calculadas com SA3-CASSCF e MS3-CASPT2. Observa-se que as diferenças entre os mínimos no estado excitado calculadas com o primeiro método são praticamente desprezíveis. No entanto, quando a correlação dinâmica é adicionada, a diferença entre os mínimos planar e piramidalizados sobe para ~0,4 eV. Isso evidencia a importância da energia de correlação nessas moléculas, que estabiliza o S₁-PL e desestabiliza os S₁-PIR.

A natureza dos estados eletrônicos atribuídos aos mínimos no S₁ é equivalente às duas moléculas discutidas anteriormente. No S₁-PIR foi encontrada uma configuração eletrônica com coeficiente muito superior às demais e peso de 74%. Portanto, considera-se que este estado é bem descrito por uma única configuração eletrônica. Essa configuração é obtida excitando-se um elétron do orbital 41 para o OM 47, com natureza n e π^* , respectivamente. Portanto, o estado S₁-PIR é um estado $^1(n\pi^*)$. Já o estado eletrônico S₁-PL apresenta caráter multiconfiguracional, evidenciado pela contribuição significativa de mais de uma configuração eletrônica contribuindo para a função de onda CASSCF (44 -> 45 (peso = 36%) e a 43 -> 46 (peso = 30%), ambos com natureza $^1(\pi\pi^*)$).

Devido à semelhança estrutural e à similar diferença de energia entre os mínimos planar e piramidalizado (apresentados na **Figura 32**) o 2-metoxifenilcarbamato pode ser considerado uma molécula protótipo para estudar a fotoquímica do Propoxur. Esta molécula, por sua vez, possui a interessante característica de sofrer Rearranjo Foto-Fries somente em água.¹¹² Em solventes orgânicos a clivagem de outra ligação é relatada,^{109, 112} o que resulta em diferentes produtos e impossibilita o PFR. A **Figura 38** mostra os dois possíveis locais onde pode haver a quebra da ligação pela fotólise. A clivagem β ocorre entre os átomos O4 e C2 e dá origem ao Rearranjo Foto-Fries e a clivagem α ocorre entre os átomos C5 e O4 e impossibilita o rearranjo.

Considerando que a fotodissociação em solventes orgânicos apróticos, como a acetonitrila, se assemelha ao modelo proposto no vácuo, as curvas para a dissociação a partir das duas diferentes coordenadas de reação (clivagem α e β) foram calculadas. Essas curvas podem ser vistas na **Figura 39**. De acordo com o modelo de três estados, quando a clivagem ocorre em β só é possível dissociar a molécula após esta sofrer a piramidalização na carbonila, transferindo população para o estado pré-dissociativo $n\pi^*$. A curva em azul (indicada por “PIR”) comprova a que esse fato para o 2-metoxifenilcarbamato. Contudo, como mostrado anteriormente, o mínimo

S_1 -PIR é desfavorecido energeticamente. Dessa forma, poderia-se inferir que a dissociação a partir da coordenada α deve acontecer a partir da geometria planar, 0,4 eV mais estável no vácuo.

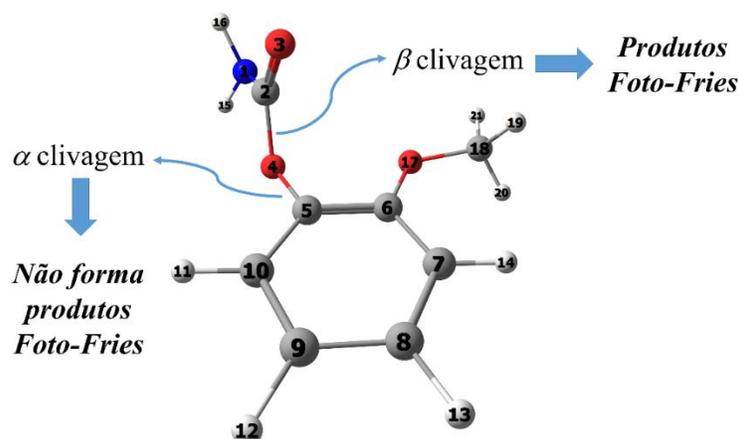


Figura 38. Possíveis ligações a serem clivadas no 2-metoxifenilcarbamato.

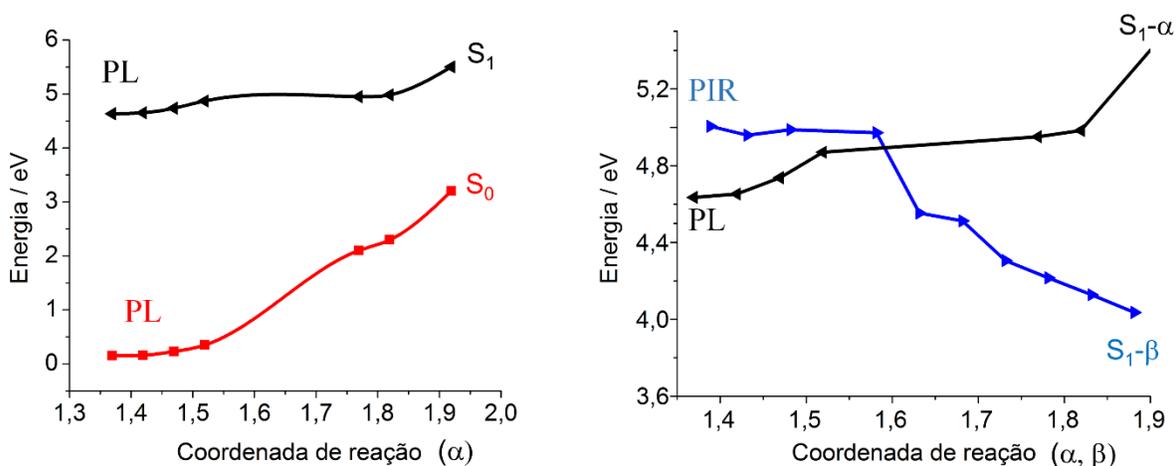


Figura 39. Comparação entre as curvas para dissociação alfa e beta calculadas com MS3-CASPT2//SA3-CASSCF. À esquerda são mostradas as curvas para o S_0 e S_1 , partindo da geometria otimizada para o S_1 -PL e considerando a coordenada de dissociação α . À direita são mostradas as curvas S_1 -PL- α e S_1 -PIR- β .

A curva em preto na **Figura 39** (indicada por “PL”) apresenta a dissociação para a coordenada α , a partir da geometria S_1 -PL. Observa-se que existe uma barreira energética associada à dissociação nessa coordenada. Devido à problemas de convergência na geometria não foi possível obter alguns pontos da curva (entre 1,55 e 1,75 Å). No entanto, considerando o comportamento crescente da curva, não é possível associá-la à dissociação, contrariamente ao esperado para os cálculos no vácuo.

É importante ressaltar que, a ligação que está sendo rompida na coordenada α não é a mesma que na β e, portanto, o espaço ativo deve ser alterado para incluir os OM envolvidos na clivagem. O EA utilizado nesse caso é apresentado na **Figura 40**. Esse estado possui um caráter multiconfiguracional, com duas principais configurações dominantes, ambas envolvendo orbitais π e π^* na região do anel aromático: $44 \rightarrow 45$ (peso = 35%) e $43 \rightarrow 46$ (peso = 28%). A ocupação dos orbitais é mostrada ao lado do número do orbital molecular (OM) e a energia MS3-CASPT2 correspondente é de $-588,92956806$ H. Pode ser verificado, que mesmo com a alteração dos OM, este estado continua tendo um caráter multiconfiguracional e associado à transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, com duas principais configurações contribuindo para a função de onda.

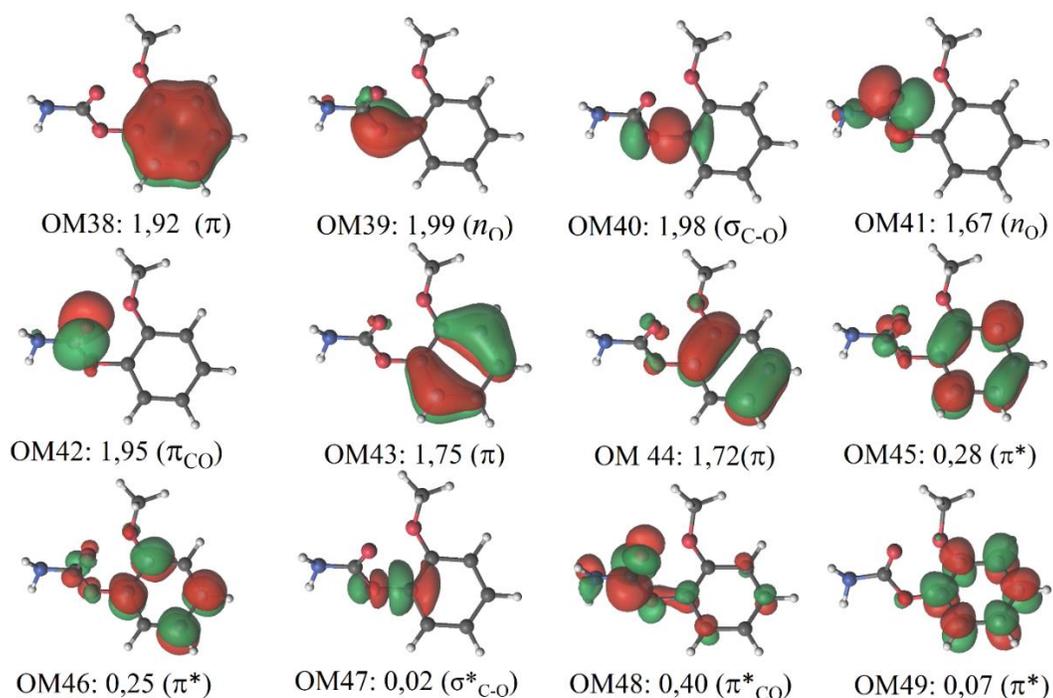


Figura 40. Orbitais moleculares SA3-CASSCF(14,12) que compõe o EA para a geometria S_1 – PL considerando a dissociação na coordenada α .

5.3 O EFEITO DO SOLVENTE NA FOTODISSOCIAÇÃO DO 2-METOXIFENILCARBAMATO

Paralelamente aos cálculos multiconfiguracionais com as moléculas no vácuo, as curvas para a dissociação do 2-metoxifenilcarbamato também foram computadas utilizando TDDFT. Na primeira parte desta seção, o efeito do solvente implícito é avaliado. Uma comparação com os resultados obtidos pelo T-DFT e pelos métodos multiconfiguracionais é feita. Na segunda parte, moléculas de água e acetonitrila são inseridas nos cálculos TDDFT utilizando o programa DICE.

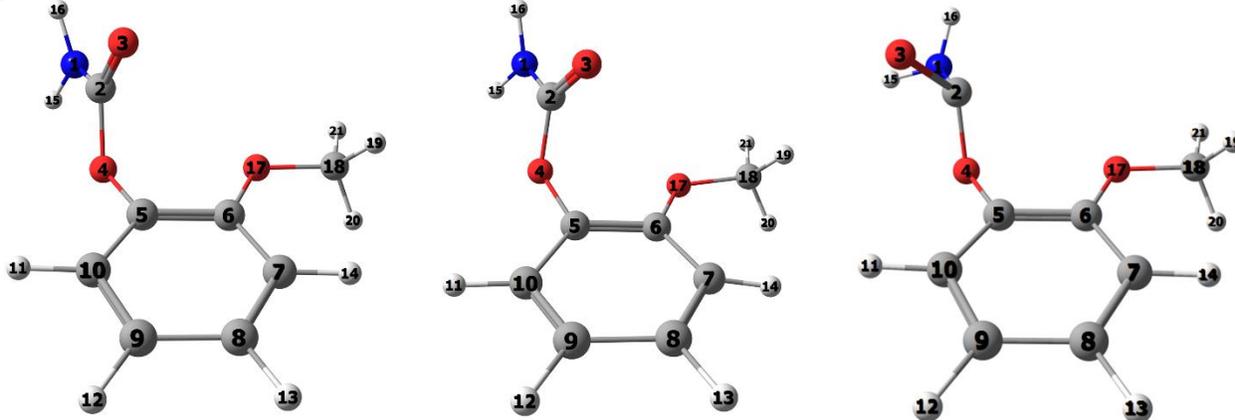
O 2-metoxifenilcarbamato pode ser considerado uma molécula modelo para entender a fotoquímica do Propoxur, pois além do grupo carbamato, ele possui um grupo elétron doador ligado na posição *orto* do anel aromático. A similaridade entre a fotoquímica das duas moléculas é evidenciada pela diferença de energia (0,4 eV para ambas as moléculas) entre os dois mínimos no S_1 apresentada anteriormente (**Figura 32**). Assim, para simplificar o sistema, diminuindo o custo computacional, especialmente no estudo com solvente explícito, o 2-metoxifenilcarbamato foi utilizado como modelo para investigar a fotodissociação no Propoxur.

5.3.1 Solvente implícito

A análise conformacional e otimização do 2-metoxifenilcarbamato foi feita utilizando B3LYP/cc-pVDZ no estado fundamental e ω B97XD/cc-pVDZ no primeiro estado excitado. Em ambos, o efeito dos solventes água e acetonitrila foi incluído através do modelo CPCM. As energias e transições verticais foram calculadas com ω B97XD/aug-cc-pVDZ.

As geometrias correspondentes aos mínimos globais no estado fundamental (S_0) e primeiro estado excitado (S_1 -PL e S_1 -PIR) calculadas com TDDFT podem ser comparadas na **Tabela XII**. De forma similar ao que ocorre nos métodos multiconfiguracionais, após a excitação e posterior relaxação da geometria, a molécula adquire uma conformação próxima à do estado fundamental (S_1 -PL). O mínimo correspondente à geometria de equilíbrio piramidalizada (S_1 -PIR) também foi encontrado com TDDFT. Nele, o átomo de oxigênio da carbonila (O3) é deslocado cerca de 60 graus para fora do plano, mudança esta que é acompanhada por uma rotação nos hidrogênios do grupo NH_2 .

Tabela XII. Principais alterações nos ângulos diedros nas geometrias otimizadas com TDDFT (no vácuo, água e acetonitrila) em comparação às calculadas com SA3-CASSCF(14,12) no vácuo. TDDFT: otimização no estado fundamental: B3LYP/cc-pVDZ e no estado excitado: ω B97XD/cc-pVDZ.



	S₀		S₁-PL		S₁-PIR	
	C ₂ -O ₄ -C ₅ -C ₁₀	C ₁₈ -O ₁₇ -C ₆ -C ₇	C ₂ -O ₄ -C ₅ -C ₁₀	C ₁₈ -O ₁₇ -C ₆ -C ₇	C ₂ -O ₄ -C ₅ -C ₁₀	C ₁₈ -O ₁₇ -C ₆ -C ₇
	(graus)	(graus)	(graus)	(graus)	(graus)	(graus)
Vácuo	112,74	6,44	117,33	18,61	102,57	1,77
Água	107,71	1,21	109,92	6,46	107,31	0,07
MeCN	108,78	1,30	110,01	6,86	107,39	0,76
CASSCF	107,31	11,84	112,68	59,08	109,27	2,68

As estruturas otimizadas em água e acetonitrila (MeCN) são equivalentes. No vácuo, uma pequena alteração nos diedros é observada. Comparando essas geometrias com as obtidas com CASSCF (também no vácuo) observa-se que a principal alteração encontra-se no ângulo diedro C₁₈-O₁₇-C₆-C₇ na geometria S₁-PL, que varia de 18,61 graus com TDDFT para 59,08 graus com CASSCF. De fato, quando comparadas as estruturas otimizadas por ambos os métodos percebe-se que com o TDDFT, o anel aromático sofre uma distorção, o que faz com que o H₁₄ seja empurrado para baixo do plano, formando um ângulo O₁₇-C₆-C₇-H₁₄ próximo a 13,0 graus.

Essas alterações estruturais, características de todas as estruturas S₁-PL otimizadas com TDDFT, não são observadas com CASSCF, que mantém a estrutura do anel aromático planar. A

principal implicação desse resultado é a diferença de energia observada entre os dois mínimos no vácuo, pelos dois métodos: com CASPT2//CASSCF o S_1 -PL é 0,40 eV mais estável, enquanto com TDDFT, O S_1 -PIR é 0,11 eV mais estável. Esse resultado indica uma diferença qualitativa nos resultados, pois de acordo com o TDDFT a geometria piramidalizada seria favorecida e, portanto o Rearranjo Foto-Fries seria possível (no vácuo, em água e acetonitrila). As diferenças estruturais encontradas pelos dois métodos, responsáveis pela inversão dos resultados, podem ser associadas à: (a) o estado $\pi\pi^*$ (S_1 -PL) possuir um caráter multiconfiguracional, o que não é considerado no TDDFT e (b) à energia de correlação dinâmica, incluída no TDDFT, mas não durante a otimização da geometria com CASSCF.

Apesar da inversão da geometria preferencial para o S_1 quando o TDDFT é utilizado, as curvas de energia potencial para o S_1 também foram computadas no nível ω B97XD/ cc-pVDZ no vácuo e incluindo o efeito do solvente. Para construí-las, considerou-se as duas possibilidades para a clivagem da molécula: ao longo das coordenadas O4–C2 (clivagem β) e C5–O4 (clivagem α), partindo das geometrias planar e piramidalizada. Partindo das geometrias otimizadas no S_1 , as geometrias foram relaxadas com incrementos de 0,05Å nos comprimentos de ligação O4–C2 e C5–O4. Os resultados podem ser vistos na **Figura 41** (em acetonitrila), **Figura 42** (em água) e **Figura 43** (no vácuo).

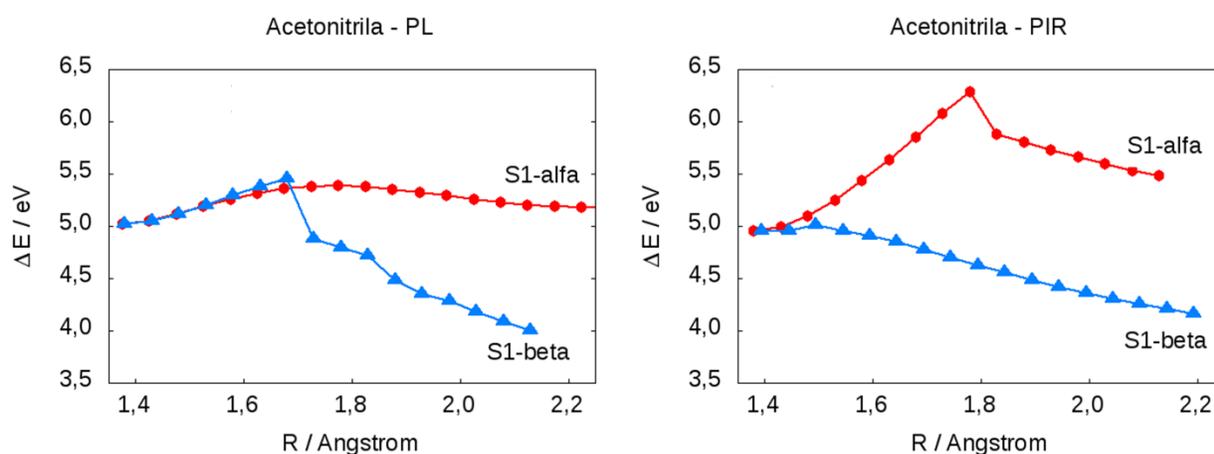


Figura 41. Curvas para dissociação α e β a partir da geometria S_1 -PL (à esquerda) e S_1 -PIR (à direita), utilizando CPCM e acetonitrila. O valor de ΔE é relativo à energia do S_0 .

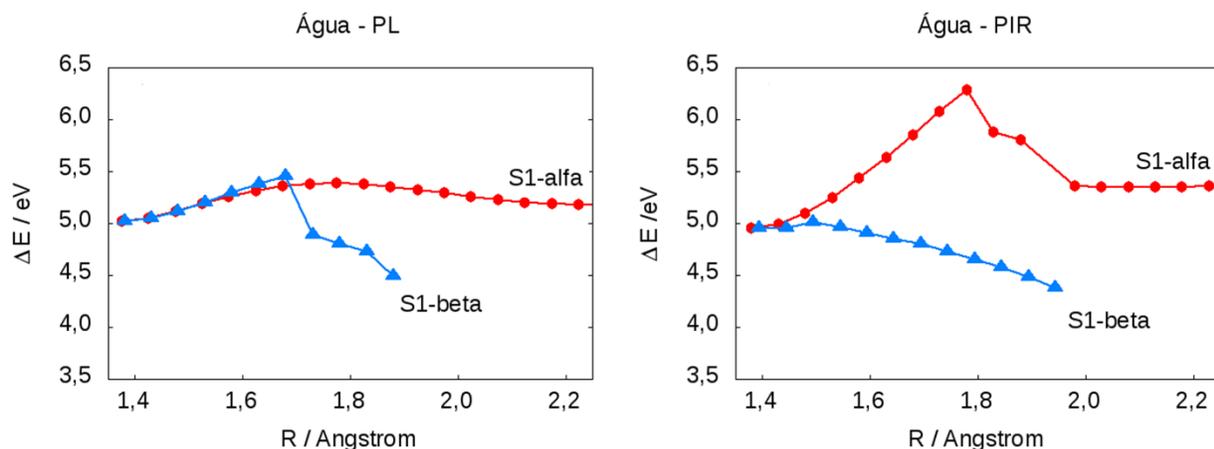


Figura 42. Curvas para dissociação α e β a partir da geometria S_1 -PL (à esquerda) e S_1 -PIR (à direita), utilizando CPCM e acetonitrila. O valor de ΔE é relativo à energia do S_0 .

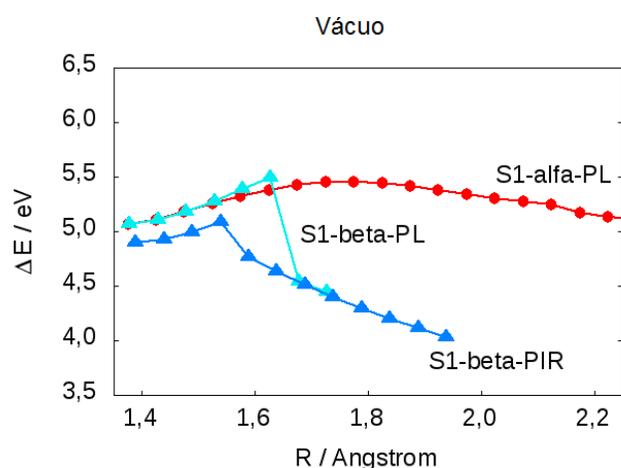


Figura 43. Curvas para dissociação α e β a partir da geometria S_1 -PL e S_1 -PIR no vácuo. O valor de ΔE é relativo à energia do S_0 .

Pode-se observar que as curvas em água, acetonitrila e no vácuo possuem um comportamento muito semelhante. Quando compara-se a diferença de energia entre as barreiras para dissociação α e β a partir da geometria planar, observa-se que a dissociação em α é sempre favorecida. Porém, existe uma barreira energética para que essa dissociação ocorra. Em água e acetonitrila essa barreira é de 0,366 eV e no vácuo é de 0,386 eV (**Tabela XIII**). O estado eletrônico associado a essa geometria é o $\pi\pi^*$.

Tabela XIII. Barreiras energéticas (ω B97XD/cc-pVDZ) para dissociação das ligações nas posições α e β calculadas a partir do mínimo planar e do mínimo piramidalizado para o 2-metoxifenilcarbamato, em função da alteração do efeito de solvente.

Solvente	Estrutura de partida	Barreira energética β	Barreira energética α
		(eV)	(eV)
Gás	S ₁ -PL	0,421	0,386
	S ₁ -PIR	0,186	-
MeCN	S ₁ -PL	0,437	0,366
	S ₁ -PIR	0,056	1,326
Água	S ₁ -PL	0,435	0,366
	S ₁ -PIR	0,054	1,325

Quando comparam-se as curvas para as coordenadas α e β partindo-se da geometria piramidalizada em água e acetonitrila, novamente observa-se um comportamento muito semelhante entre os dois solventes. O aumento no comprimento de ligação C5–O4 (coordenada α) provoca um grande aumento na energia. Por outro lado, quando a ligação O4–C2 (coordenada β) vai sendo aumentada, observa-se que a curva passa a ter um caráter dissociativo, apesar de apresentar uma pequena barreira energética (menor do que 0,06 eV). Isso indica que a dissociação deve ocorrer a partir da geometria piramidalizada. Quando os orbitais moleculares para este mínimo são avaliados, conclui-se que o estado eletrônico associado a essa geometria é o $n\pi^*$, o que está de acordo com os resultados obtidos pelos métodos multiconfiguracionais.

No vácuo, observa-se que a geometria piramidalizada é ainda mais estabilizada em relação à planar (0,11 eV), porém apresenta uma maior barreira energética para a dissociação (0,19 eV), quando comparada às curvas com efeito de solvente. Essa variação pode estar associada à pequenas variações na geometria ao longo do incremento da distância de ligação. Observou-se, por exemplo, que em torno de 1,7 Å existe uma variação nos ângulos diedros não observada nas geometrias em água e acetonitrila. Porém, apesar da existência dessa barreira, o padrão das curvas no vácuo é comparável ao padrão em acetonitrila e água, especialmente naquelas que se iniciam pelo mínimo planar.

Assim, avaliando os resultados obtidos com TDDFT e comparando com os métodos multiconfiguracionais, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- a) Ambos os métodos indicam que, para dissociar, a molécula deve primeiramente popular o estado pré-dissociativo $n\pi^*$, que é acessado a partir da geometria piramidalizada;
- b) TDDFT indica que o mínimo piramidalizado (S_1 -PIR) é mais estável que o mínimo planar, no vácuo e com o efeito do solvente implícito. Por outro lado, nos cálculos multiconfiguracionais, essa ordem é invertida (o que pode ser visto na **Figura 32**);
- c) Os cálculos TDDFT indicam que com a inclusão do solvente implícito a barreira para dissociar a partir do S_1 -PIR é diminuída. Contudo, não foram observadas diferenças nas barreiras calculadas em água e acetonitrila.

Os resultados apresentados até o momento, concordam com o modelo de três estados apresentados para o Rearranjo Foto-Fries. No entanto, as diferenças significativas entre os dois métodos é tal que a predição de ocorrência do PFR torna-se dependente do método computacional utilizado. Para o 2-metoxifenilcarbamato o TDDFT prediz que o rearranjo acontece (embora seja menos favorecido no vácuo, devido à existência de uma pequena barreira energética), enquanto os métodos multiconfiguracionais indicam que o rearranjo não deve acontecer, ao menos no vácuo.

Em oposição aos resultados experimentais, utilizando solvente implícito não foi possível distinguir nenhuma diferença no mecanismo de reação em água e acetonitrila. A próxima seção tem por objetivo elucidar a influência do solvente adicionando moléculas de água e acetonitrila explicitamente nos cálculos TDDFT.

5.3.2 Efeito do solvente explícito

O objetivo dessa parte do trabalho é estudar a solvatação do 2-metoxifenilcarbamato em água e em acetonitrila. Para isso, utilizou-se o método de Monte Carlo (MC) para gerar configurações que incluíssem a molécula alvo e a distribuição de solvente ao seu redor. Isso foi feito para avaliar se alguma interação específica com o solvente poderia afetar significativamente as propriedades dos estados excitados, favorecendo ou não o Rearranjo Foto-Fries.

5.3.2.1 Solvatação do 2-metoxifenilcarbamato em água

Primeiramente, avaliou-se as energias de interação soluto-solvente para quatro conformações de equilíbrio do soluto, no estado fundamental, obtidas pelas otimizações de geometria utilizando TDDFT (B3LYP/cc-pVDZ) e efeito de solvente (CPCM e água). A **Figura 44** apresenta as quatro estruturas de mínimo encontradas e as respectivas energias são apresentadas na **Tabela XIV**. Para cada uma das quatro conformações encontradas foram feitas simulações de Monte Carlo, mantendo a estrutura do soluto rígida, a fim de obter a distribuição do solvente ao seu redor. Observa-se que, enquanto os cálculos quânticos com solvatação implícita apontam para a estrutura GEO3 como mais estável, as simulações MC indicam a conformação GEO4 como sendo a mais estável (**Tabela XIV**). Com a inclusão das moléculas de água, esta última é quase 6 kcal/mol mais estável. A principal diferença entre a GEO3 e a GEO4 é a posição do grupo amino, que aponta para o centro do anel aromático nesta última.

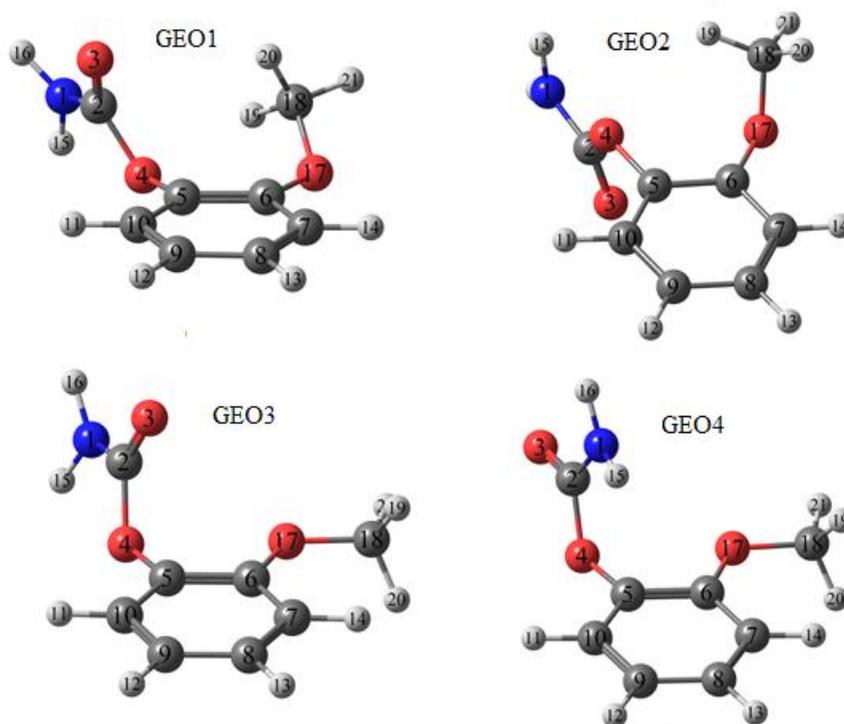


Figura 44. Mínimos de energia encontrados para o estado fundamental do 2-metoxifenilcarbamato utilizando B3LYP/cc-pVDZ + CPCM/água.

Tabela XIV. Diferenças de energia (ΔE) em relação à estrutura GEO3 (indicada pela energia igual a 0,00) entre as quatro conformações de equilíbrio encontradas para o S₀ do 2-metoxifenilcarbamato, calculadas com B3LYP e dois diferentes conjuntos de base. Energias (U_{xs}) e diferenças de energias (ΔU_{xs}) encontradas entre as conformações utilizando simulação de Monte Carlo com 500 moléculas de água.

	$\Delta E(\text{kcal/mol})$ (cc-pVDZ)	$\Delta E(\text{kcal/mol})$ (aug-cc-pVDZ)	U _{xs} (kcal/mol)	ΔU_{xs} (kcal/mol)
GEO1^{a)}	3,37	3,98	-47,57	3,10
GEO2^{a)}	2,44	3,07	-53,87	-3,20
GEO3^{a)}	0,00	0,00	-50,68	0,00
GEO4^{a)}	2,46	2,22	-56,53	-5,86
GEO3^{b)}	0,00	0,00	-45,50	0,00
GEO4^{b)}	3,76	2,12	-51,47	-5,97

^{a)} Otimização: B3LYP/cc-pVDZ + CPCM/água; Cargas: B3LYP/aug-cc-pVDZ + CPCM/água;

^{b)} Otimização: MP2/cc-pVDZ; Cargas: MP2/aug-cc-pVDZ + CPCM/água.

Para as simulações MC os parâmetros de Lennard-Jones extraídos do campo de força OPLS-AA foram utilizados. Para o soluto foram utilizadas as cargas tipo ChelpG, calculadas com B3LYP/aug-cc-pVDZ e efeito de solvente (CPCM), nas geometrias TDDFT. Para a água todos os parâmetros foram extraídos do campo de força OPLS-AA. Foram introduzidas 500 moléculas de água em uma caixa cúbica, no ensemble NPT, contendo uma molécula de soluto, que foi mantida rígida no decorrer das simulações. Os arquivos de entrada necessários para a execução do programa DICE nesta parte do trabalho podem ser vistos no APÊNDICE B.

Inicialmente, fez-se a etapa de termalização do sistema, mantendo a temperatura e pressão constantes ($T = 298,15 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$). Após 50000 ciclos MC ou 25000000 de passos MC observou-se que os quatro sistemas, derivados das geometrias GEO1 a GEO4, atingiram o equilíbrio. Isso pode ser visto plotando a entalpia conformacional e a densidade em função do ciclo MC (Figura 1 do APÊNDICE B).

Após a etapa de termalização, foi feita a simulação no ensemble NPT, com 500000 ciclos MC ou $2,5 \times 10^8$ passos MC, nas mesmas condições anteriores. Pode-se observar a convergência da entalpia conformacional e da densidade em função do número de ciclos Monte Carlo (Figura 2 do APÊNDICE B). Também foi possível observar que o sistema estava em equilíbrio plotando-se

o histograma das distribuições de energia, entalpia e densidade utilizando a interface gráfica DICEWin, que apresentaram uma distribuição gaussiana.

Os valores das energias de interação soluto-solvente (U_{xs}) obtidos nas quatro simulações são apresentados na **Tabela XIV**. Como mencionado anteriormente, diferentemente do resultado encontrado com o modelo contínuo, a conformação mais estável deixa de ser a GEO 3 e passa a ser a GEO 4. Dessa forma, escolheu-se as configurações geradas por esta última conformação do soluto para fazer os cálculos subsequentes, que incluem a análise da primeira camada de solvatação e das ligações de hidrogênio.

O número de moléculas de solvente que constituem a primeira camada de solvatação pode ser obtido a partir da integração da função de distribuição radial (RDF). A integração dos picos foi feita automaticamente pela interface gráfica DICEWin.²²⁴ A **Figura 45** apresenta as RDFs plotadas utilizando os centros de massa do soluto e do solvente (à esquerda) e a molécula de soluto e as moléculas de água mais próximas (à direita). A primeira não apresenta picos muito claros, mas integrando-se esfericamente o pico que vai até a região com $R = 5,5 \text{ \AA}$, obtém-se em torno de 20 moléculas de água na primeira camada de solvatação. Já na RDF seguinte, observa-se dois picos bem definidos, cujo primeiro, a curtas distâncias, na região que vai de $1,4$ a $2,1 \text{ \AA}$ pode ser atribuído às ligações de hidrogênio com o solvente. Integrando esse pico, identifica-se cerca de 5 moléculas de água que estão fazendo ligação de hidrogênio com o soluto.

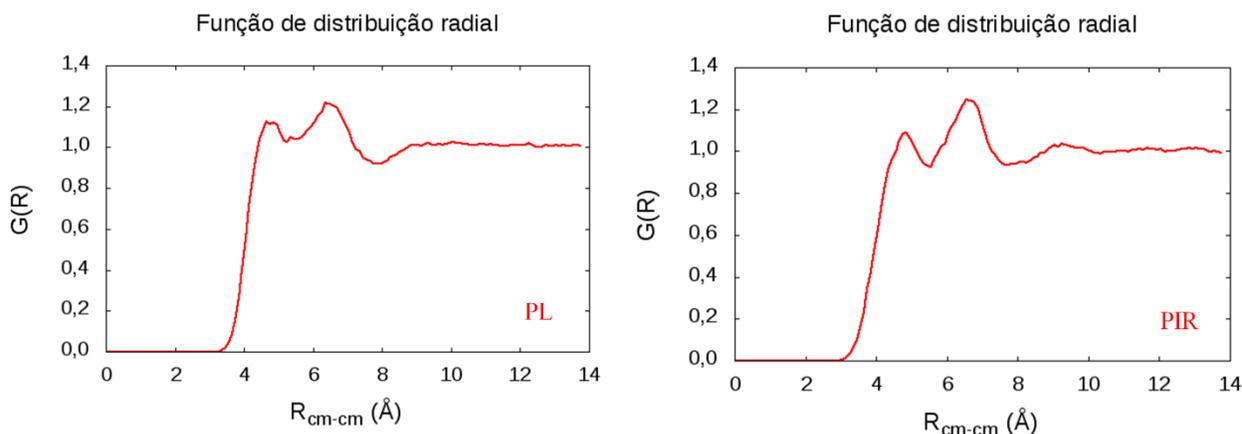


Figura 45. Função de distribuição radial entre os centros de massa (à esquerda) e entre a molécula do soluto e as moléculas de água mais próximas (à direita) obtida para a geometria de menor energia encontrada para o estado fundamental.

Para fazer a análise das ligações de hidrogênio utilizou-se o módulo ORDER presente no programa DICE. Esse módulo analisa as configurações obtidas com a simulação de Monte Carlo e retorna as configurações imprimindo somente as ligações de hidrogênio em cada configuração analisada. O arquivo de entrada do programa para gerar estas configurações pode ser visto no APÊNDICE B.

Os valores de energia de interação soluto-solvente correspondentes a cada configuração analisada em função do ciclo MC são apresentados na **Figura 46**. Para comparação, são mostrados os gráficos com 5000 configurações e com 100 configurações impressas. Analisando as 100 configurações geradas, observou-se que o maior número delas contém 4, 5 e 6 ligações de hidrogênio. Cabe ressaltar que a variação de energia observada é proporcional também ao número de moléculas presentes no sistema. O fato da geometria GEO4 ser preferencial à GEO3 pode ser atribuído ao maior número médio de ligações de hidrogênio contidas no primeiro caso.

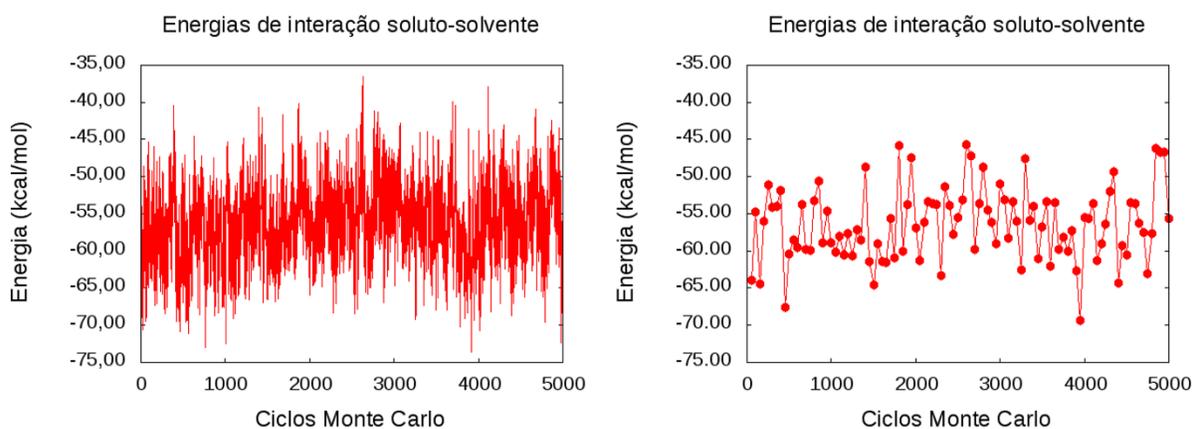


Figura 46. Energias de interação soluto-solvente para as configurações contendo ligações de hidrogênio. À esquerda são apresentadas 5000 configurações e à direita 100 configurações selecionadas pelo módulo ORDER.

Selecionou-se 2 configurações contendo 6 moléculas de água e 2 configurações contendo 7 moléculas de água que apresentaram energias de interação soluto-solvente mais favoráveis (mais negativas). Nessas configurações foram feitos cálculos de energia e otimização da geometria no estado fundamental utilizando B3LYP/cc-pVDZ + CPCM/água. Somente duas configurações convergiram, uma contendo 6 moléculas de água, nomeada P450, e a outra contendo 7 moléculas de água, nomeada P761. Essas geometrias podem ser vistas na **Figura 47** e

as respectivas energias, correspondentes à transição $S_0 \rightarrow S_1$, na **Tabela XV**. As geometrias indicadas por MC são provenientes dos cálculos de energia utilizando DFT, mas com as configurações geradas diretamente pelo DICE, enquanto as geometrias indicadas por B3LYP são resultantes das otimizações de geometria a partir das duas configurações escolhidas geradas pelo DICE. Para comparação, na **Tabela XV** também é apresentada a energia da transição $S_0 \rightarrow S_1$ calculada com solvente implícito. Observa-se que, tanto a energia quanto a força do oscilador foi pouco afetada pela inclusão das moléculas de água. Em todos os casos, o λ_{abs} permaneceu próximo a 240 nm e com força do oscilador em torno de 0,05. Apesar desse valor ser baixo, essas transições são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

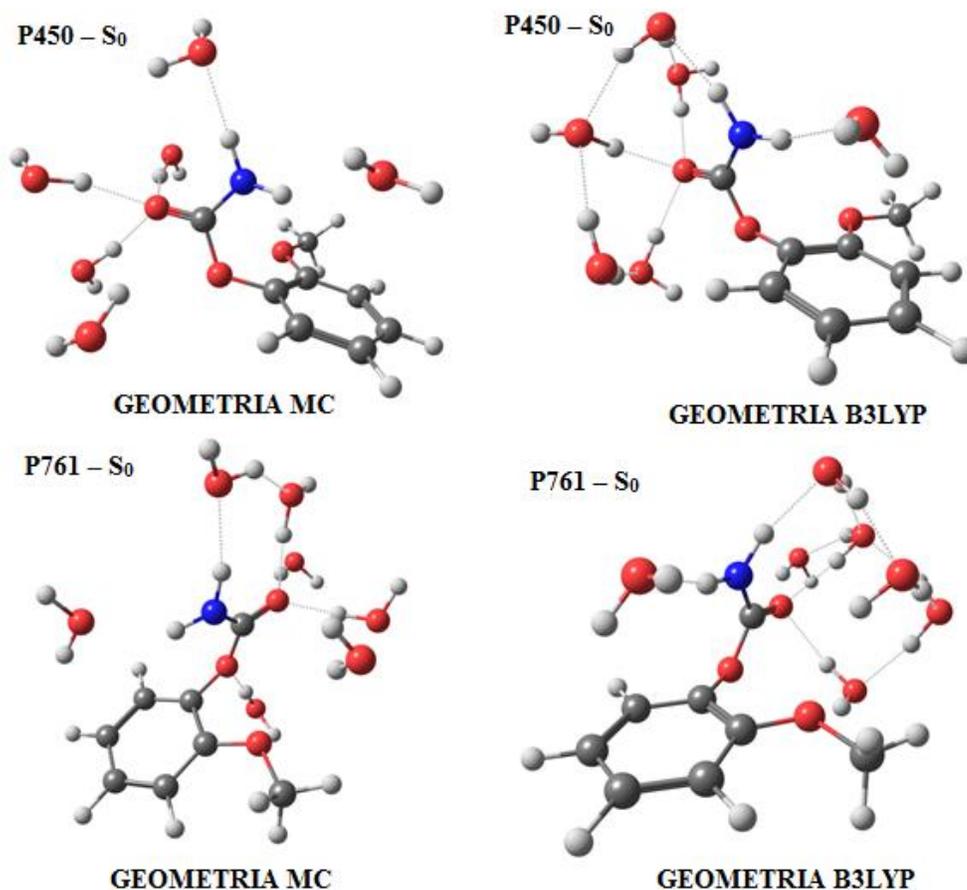


Figura 47. Configurações contendo ligações de hidrogênio selecionadas. À esquerda está a configuração gerada pelo método Monte Carlo e à direita a respectiva geometria otimizada com B3LYP/cc-pVDZ + CPCM/água.

Tabela XV. Comprimentos de onda de absorção máximos (λ_{abs}) e respectivas forças dos osciladores e transições correspondentes às configurações geradas pelo DICE e otimizadas posteriormente com DFT. Para comparação também é mostrada a respectiva conformação do soluto em CPCM, sem moléculas de solvente explícito.

Geometria*	λ_{abs}^{max} (nm)	Força do oscilador (<i>f</i>)	Transição
6 H ₂ O - P450	239,02	0,0608	HOMO → LUMO
7 H ₂ O – P761	235,11	0,0406	HOMO → LUMO
0 H ₂ O – CPCM – GEO4	238,98	0,0581	HOMO → LUMO

*OPT : B3LYP/cc-pVDZ; Energia: ω B97XD/cc-pVDZ

O fato de λ_{abs} ser praticamente independente do número de moléculas de água pode ser explicado pelos orbitais moleculares responsáveis pelas transições eletrônicas, que podem ser visualizados na **Figura 48**, e pelo momento de dipolo do 2-metoxifenilcarbamato. OS OM envolvem apenas os orbitais π deslocalizados sobre o anel aromático, não sendo observada nenhuma contribuição das moléculas de água. Isso significa que não existe nenhum efeito específico provocado pela água explícita que possa alterar a estabilidade do sistema, como por exemplo, transferência de carga intermolecular. Esse resultado é condizente com os aqueles fornecidos pelos cálculos multiconfiguracionais realizados para o fenilacetato, que mostraram que a primeira transição eletrônica é de caráter $\pi\pi^*$, centrada no anel aromático e de baixa intensidade (baixa força do oscilador).

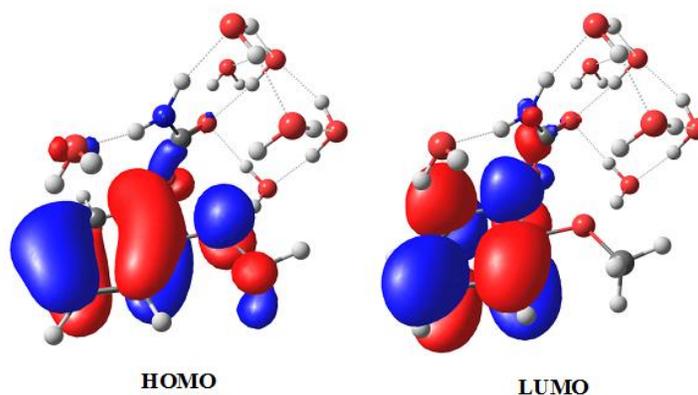


Figura 48. Orbitais moleculares HOMO (à esquerda) e LUMO (à direita) para o sistema solvente-soluto.

As pequenas diferenças observadas nos comprimentos de onda de absorção também podem ser associadas à polaridade da molécula de soluto. Na geometria calculada (GEO4), o momento de dipolo para o 2-metoxifenilcarbamato no vácuo é de 7,26 D (no S_0) e de 6,75 D (no S_1). Como a água é bastante polar e o soluto não possui um momento de dipolo elevado este é pouco estabilizado pela presença do solvente. De fato, o momento de dipolo não foi muito afetado pela inclusão das moléculas de água explícitas, passando a ter valores correspondentes a 9,15 D (6 águas) e 11,80 D (7 águas). Além disso, como os estados fundamental e excitado possuem momentos de dipolo próximos, a estabilização provocada pelo solvente deve refletir de maneira similar nos dois estados.

A seguir, as geometrias P450 (contendo 6 H_2O) e P761 (contendo 7 H_2O) obtidas para o estado fundamental foram otimizadas também para o primeiro estado excitado. As curvas de energia potencial ao longo das coordenadas α e β foram traçadas otimizando as geometrias no S_1 a cada incremento de ligação de 0,05 Å. Devido à problemas de convergência, somente os resultados para a configuração P450 são mostrados na **Figura 49** à direita, acima). Novamente, os padrões das curvas de energia potencial são similares, quando o número de moléculas de água incluídas nos cálculos é comparado. No entanto, quando as moléculas de água são incluídas explicitamente observa-se uma diminuição da barreira energética referente à coordenada α . Na presença de 6 moléculas de solvente, essa barreira é de 0,16 eV. Já a curva resultante da dissociação na coordenada β permanece com energias quase inalteradas pela presença das moléculas de água. É importante ressaltar que nesta etapa do trabalho foi considerada somente a geometria planar do 2-metoxifenilcarbamato. Dessa forma, as curvas na **Figura 49**, provenientes da GEO3 e GEO4 não consideram a piramidalização da carbonila. Diante desse fato, como já discutido anteriormente, a dissociação a partir da coordenada β é largamente desfavorecida por altas barreiras de energia.

Para comparação, também são apresentadas na **Figura 49** as curvas para dissociação α e β a partir da geometria GEO3, a mais estável utilizando apenas solvatação implícita. A curva com 3 moléculas de água foi feita introduzindo as moléculas de solvente manualmente, ou seja, posicionando as moléculas de água próximas à região do carbamato na GEO3, sem o auxílio das simulações de Monte Carlo. Pode-se observar que, mesmo alterando a geometria do soluto da GEO4 para a GEO3, o comportamento das curvas similar, com a dissociação ao longo da coordenada α sendo sempre preferencial. Novamente, observa-se uma diminuição na barreira de

energia ao longo da coordenada α com a inclusão das moléculas de água. O maior valor encontrado para essa barreira em α foi de 0,37 eV para a GEO3-0 H₂O (abaixo, à esquerda) e o menor foi igual a 0,16 eV para a GEO4-6 H₂O (acima, à direita).

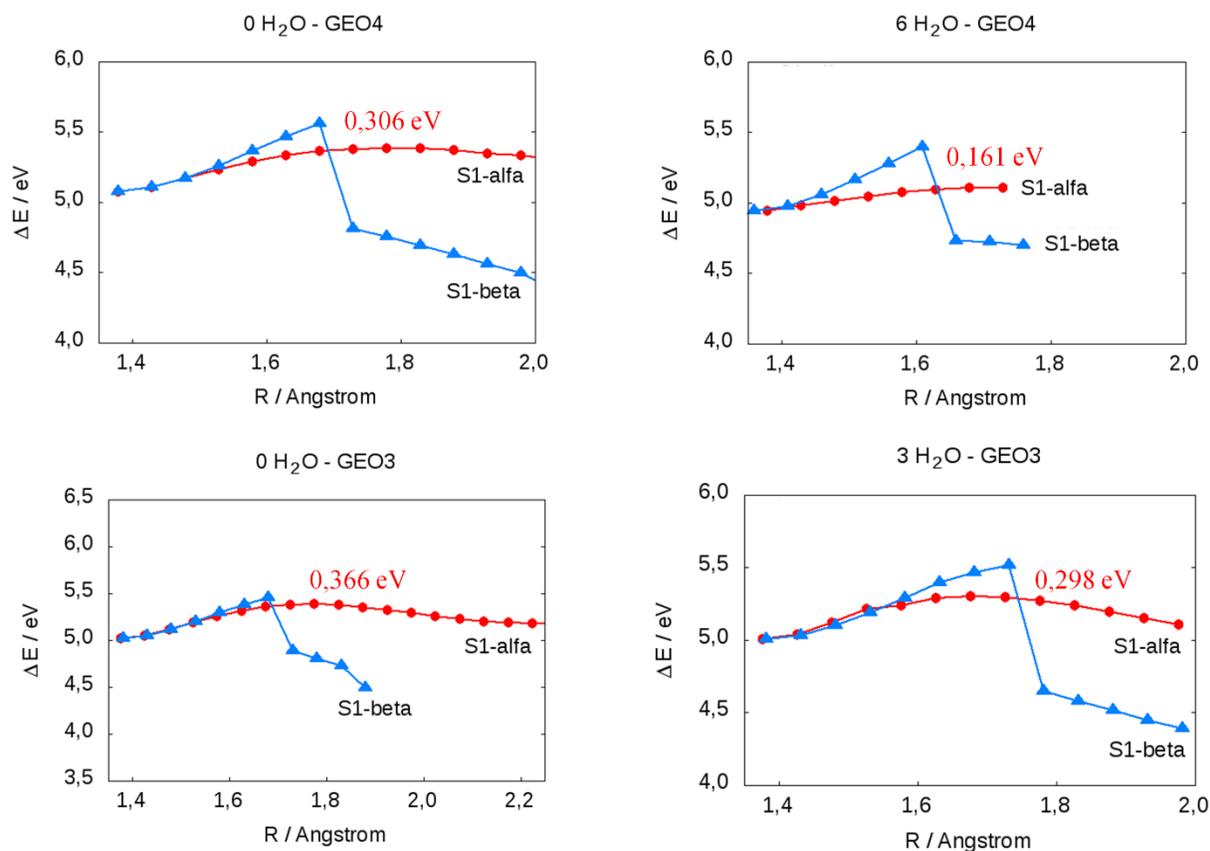


Figura 49. Comparação entre as curvas relaxadas para a dissociação ao longo das coordenadas α e β com a micro-solvatação (solvente explícito + CPCM: 3H₂O e 6 H₂O) e sem moléculas de solvente explícito (somente com CPCM: 0H₂O). Acima: a conformação do soluto é a GEO4. Abaixo: conformação GEO3. Energias calculadas com ω B97XD/cc-pVDZ + CPCM/água.

No entanto, esses resultados contradizem os experimentos conduzidos por Sanjuán para o Propoxur.⁷⁰ Na fotólise em água, deveria ocorrer a dissociação ao longo da coordenada β para que o Rearranjo Foto-Fries fosse observado. Porém, a partir das duas geometrias contendo a porção carbamato aproximadamente planar, GEO3 e GEO4, não foi possível observar esse fato. Cabe ressaltar que o procedimento utilizando o DICE, descrito nessa seção, foi realizado em um momento anterior à verificação de uma segunda geometria para o S₁, onde existe a

piramidalização da porção carbamato. Nas curvas apresentadas na **Figura 49** essa piramidalização acontece na região onde ocorre a descontinuidade da curva ao longo da coordenada β que, inicialmente, pensou-se que poderia ser atribuído à algum cruzamento com um estado tripleto. Todavia, de acordo com o modelo de três estados para o PFR e a identificação posterior da conformação piramidal para o primeiro estado excitado do 2-metoxifenilcarbamato são condizentes com o observado experimentalmente para a fotólise do Propoxur em água. Com isso, o problema passa a estar relacionado com a posição relativa entre os mínimos planar e piramidalizado e a altura da barreira para popular o estado dissociativo. Essas questões foram abordadas com cálculos multiconfiguracionais no vácuo, mas a influência das moléculas de água na estabilização do estado $n\pi^*$ ainda está em aberto. Sabe-se que esse efeito está relacionado com interações específicas entre o soluto e o solvente, visto que cálculos multiconfiguracionais considerando apenas a solvatação implícita não mostraram nenhuma mudança significativa nas diferenças de energia entre os dois estados quando comparados aos cálculos no vácuo.

5.3.2.2 Solvatação explícita do 2-metoxifenilcarbamato em acetonitrila

Com base nos resultados experimentais apresentados por Sanjuán,⁷⁰ a fotólise do Propoxur em água e em acetonitrila deveria fornecer diferentes produtos, como resultado da clivagem de ligações distintas em cada caso. Isso não foi observado utilizando solvente implícito, já que o comportamento entre as curvas de potencial com o campo de reação gerado pelos dois solventes foi muito semelhante. Com isso, decidiu-se avaliar o efeito da inclusão das moléculas de acetonitrila na estabilização do 2-metoxifenilcarbamato utilizando simulações de MC para obter configurações para o sistema.

A solvatação em acetonitrila dos estados excitados planar e piramidalizado do 2-metoxifenilcarbamato foi avaliada. A geometria correspondente a cada estado foi otimizada utilizando ω B97XD/cc-pVDZ e CPCM/MeCN. Os parâmetros de Lennard-Jones para o soluto e para o solvente foram extraídos do campo de força OPLS-AA. As cargas ChelpG para o soluto foram obtidas com ω B97XD/aug-cc-pVDZ (utilizando a densidade CI). A geometria do soluto foi mantida rígida durante toda a simulação. Os inputs utilizados nesta parte do trabalho podem ser vistos no APÊNDICE C.

Para obter a diferença de energia do sistema solvatado no estado fundamental e excitado foi necessário repetir o procedimento utilizando o DICE para o estado fundamental do 2-

metoxifenilcarbamato solvatado em acetonitrila. Comparado ao descrito para o estado excitado, a única alteração no procedimento diz respeito à geometria do soluto, que foi otimizada com B3LYP/cc-pVDZ incluindo o efeito de solvente (CPCM/acetonitrila).

Na etapa de termalização, no ensemble NPT, foi utilizada uma caixa cúbica contendo 250 moléculas de acetonitrila, densidade inicial de $0,777\text{g/cm}^3$, temperatura de 298,15 K e pressão de 1 atm, no ensemble NPT. A análise dos gráficos da entalpia conformacional (H_c/N) e densidade em função do número de ciclos MC mostra que 1×10^7 passos MC foram suficientes para equilibrar o sistema calculado com as geometrias do estado excitado (Figuras 1 e 2 do APÊNDICE C) e fundamental (Figura 3 do APÊNDICE C).

Após a etapa de termalização, uma simulação com $6,25 \times 10^7$ passos MC foi realizada para cada uma das geometrias do 2-metoxifenilcarbamato no estado excitado e fundamental. Novamente, observou-se a convergência da entalpia conformacional e da densidade em função do número de ciclos Monte Carlo para os estados excitados (Figuras 4 e 5 do APÊNDICE C) e fundamental (Figura 6 do APÊNDICE C). Adicionalmente, verificou-se que as distribuições de energia, entalpia e densidade são gaussianas, o que evidencia o fato do sistema estar em equilíbrio.

O número de moléculas de solvente que constituem a primeira camada de solvatação pode ser obtido a partir da integração da função de distribuição radial (RDF) apresentada na **Figura 50** para as moléculas no estado excitado. A integração dos picos é feita automaticamente pela interface DICEWin. Observa-se que para ambas as geometrias a função possui um comportamento semelhante. Pela RDF entre os centros de massa (cm) identifica-se um primeiro pico à distâncias mais curtas, que pode ser atribuído às interações com as moléculas de acetonitrila mais próximas, formando complexos entre o 2-metoxifenilcarbamato e as moléculas de acetonitrila com padrões similares à ligações de hidrogênio.²²⁵ Integrando pico, identifica-se cerca de 5 moléculas mais próximas ao soluto. O segundo pico caracteriza a primeira camada de solvatação e é constituído por aproximadamente 23 moléculas de acetonitrila.

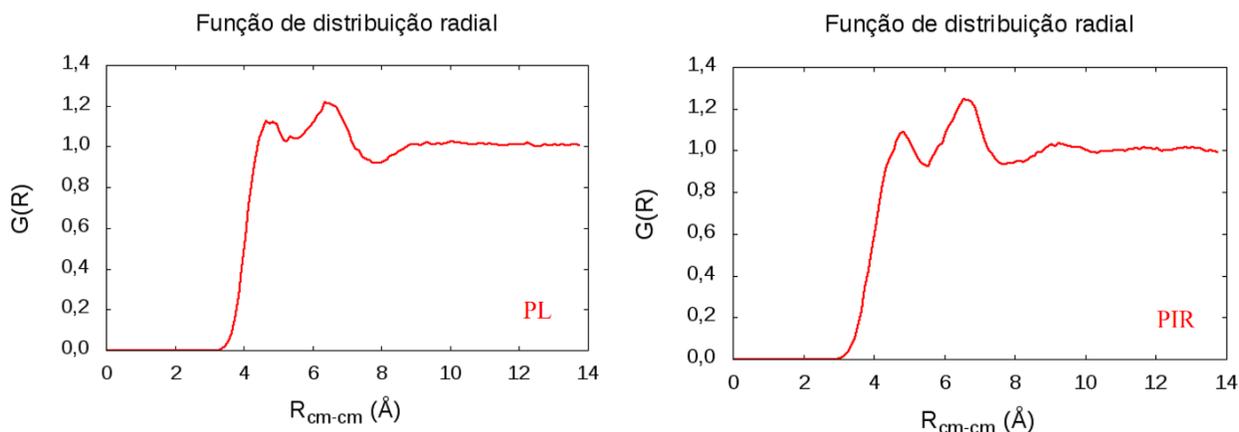


Figura 50. Função de distribuição radial entre os centros de massa obtida para a geometria planar (à esquerda) e piramidal (à direita).

A **Figura 51** apresenta a RDF entre a molécula de soluto nas geometrias planar e piramidalizada e as moléculas de solvente mais próxima. Integrando o primeiro pico, identifica-se aproximadamente 23 moléculas de acetonitrila.

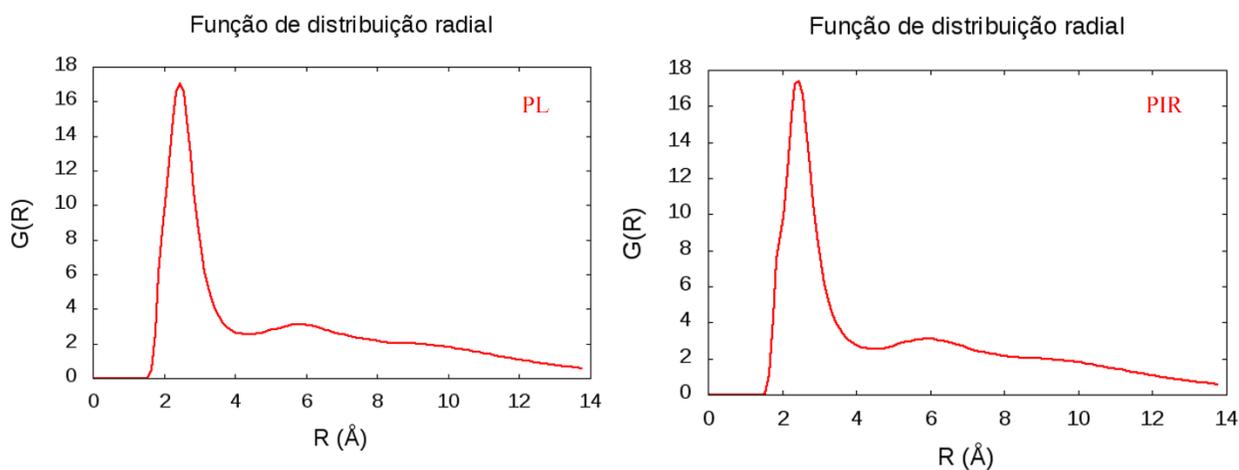


Figura 51. Função de distribuição radial entre a molécula do soluto e as moléculas de solvente mais próximas obtida para a geometria planar (à esquerda) e piramidal (à direita).

Para o estado fundamental, o número de moléculas que constituem o primeiro pico na integração do RDF (Figura 6 do APÊNDICE C) foi de aproximadamente 5 (considerando os centros de massa das moléculas de soluto e solvente). A integração do segundo pico caracteriza a primeira camada de solvatação e contém em torno de 21 moléculas de acetonitrila. Porém, como a análise da RDF no estado excitado indicou 23 moléculas para a primeira camada de solvatação, este número foi mantido para as simulações posteriores. Além disso, a análise da RDF considerando as moléculas mais próximas do soluto concorda com a análise da RDF no estado excitado que indica que a primeira camada de solvatação contém 23 moléculas de solvente.

Após a obtenção do número de moléculas que compõem a primeira camada de solvatação, utilizou-se o módulo ORDER presente no DICE para separar 50 configurações estatisticamente descorrelacionadas para cada uma das geometrias do soluto, S_0 , S_1 -PL e S_1 -PIR. De acordo com Canuto *et al.*,²²⁶ a partir da função de autocorrelação da energia define-se qual é o intervalo de configurações estatisticamente descorrelacionadas e a ineficiência estatística. Em geral, isso representa entre 50 a 100 configurações do sistema. Os gráficos contendo as energias de interação entre o soluto no estado excitado e as moléculas de solvente nas 50 configurações selecionadas podem ser vistas na **Figura 52**. Essas energias são provenientes das simulações de MC.

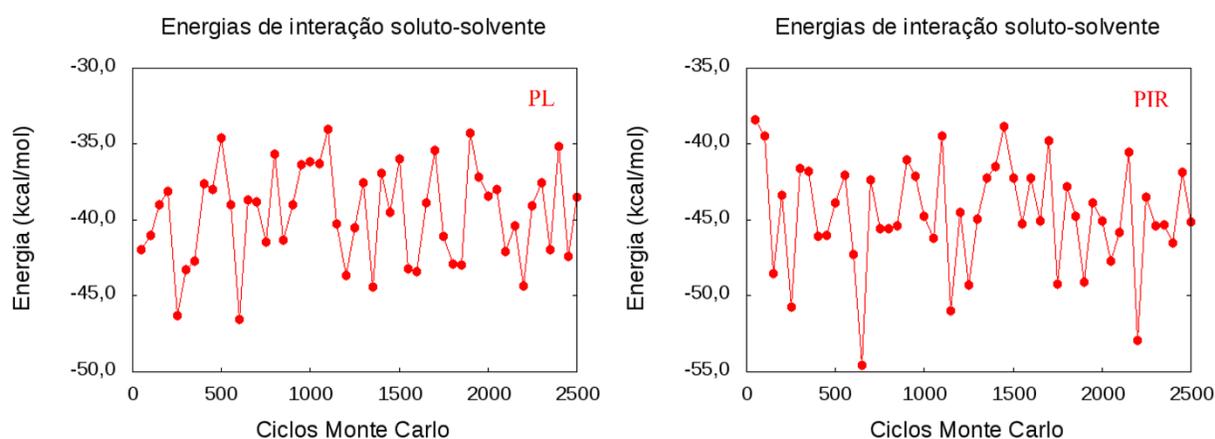


Figura 52. Energias correspondentes ao intervalo de configurações contendo o soluto e 23 moléculas de acetonitrila analisadas pelo programa ORDER para a geometria S_1 -PL (à esquerda) e S_1 -PIR (à direita).

A partir das 50 configurações selecionadas iniciaram-se os cálculos quânticos do sistema contendo o soluto e 23 moléculas de acetonitrila. Em cada uma dessas configurações foi feito um cálculo quântico de energia utilizando o funcional ω B97XD, o conjunto de base STO-3G e efeito de solvente (CPCM). Apesar desse conjunto de base não ser adequado por se tratar de um conjunto de base mínima, ele foi escolhido apenas para poder obter as energias das configurações geradas pelo DICE calculadas por um método quântico. Para as geometrias S1-PL e S1-PIR, pode-se comparar os gráficos dessas energias (**Figura 53**) com aquelas provenientes das simulações de MC (**Figura 52**). A partir da análise dos gráficos, observa-se que a energia média encontrada para o estado excitado planar é maior que a encontrada para o estado piramidal. Este resultado está de acordo com o encontrado utilizando apenas TDDFT com solvente implícito. O perfil das energias encontradas para configurações geradas a partir do estado fundamental do soluto pode ser visto na **Figura 54**.

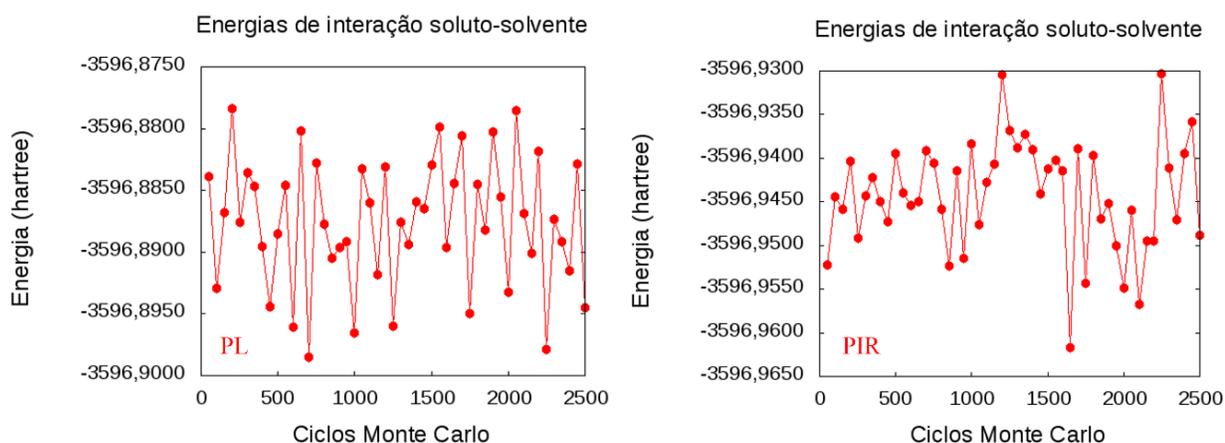


Figura 53. Energias do primeiro estado excitado para o sistema 2-metoxifenilcarbamato no estado excitado + 23 acetonitrila calculadas com ω B97XD/STO-3G + CPCM. Geometria planar à esquerda e geometria piramidal à direita.

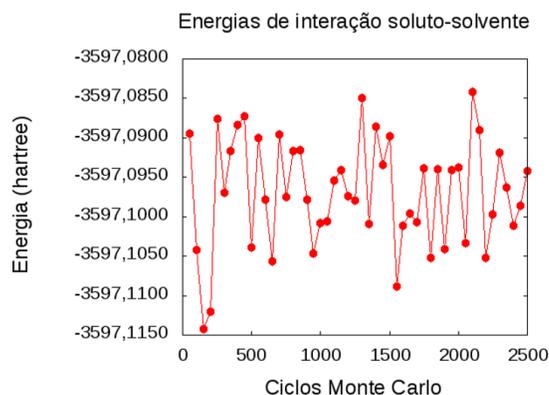


Figura 54. Energias encontradas para 50 configurações do sistema contendo uma molécula de 2-metoxifenilcarbamato no estado fundamental + 23 acetonitrila calculadas com ω B97XD/STO-3G + CPCM.

A partir dos valores de energia computados com ω B97XD/STO-3G, selecionou-se a configuração soluto-solvente mais estável em cada caso. Isso corresponde ao ciclo MC 2250, MC 1650 e MC 3 para as geometrias do 2-metoxifenilcarbamato no estado excitado planar, piramidal e no estado fundamental, respectivamente. Nesses pontos, foi feito um cálculo de energia utilizando o funcional ω B97XD, efeito de solvente e a função de base cc-pVDZ. Nesse nível de teoria, a configuração com a molécula de soluto S_1 -PIR é 9,5 kcal/mol mais estável que a S_1 -PL. Esse valor corresponde a 0,41 eV, que é a mesma diferença de energia entre os dois mínimos calculada para o fenilacetato pelos métodos multiconfiguracionais, mas com a ordem de estabilidade invertida. O valor de energia encontrado para o estado fundamental foi utilizado como referência para a construção das curvas rígidas de energia potencial no S_1 , discutidas a seguir.

A **Tabela XVI** apresenta os resultados provenientes dos cálculos TDDFT para o S_1 -PL e o S_1 -PIR envoltos pela primeira camada de solvatação. Em comparação com cálculos utilizando apenas solvente implícito (**Tabela XVII**), observa-se que os valores encontrados para as transições eletrônicas verticais são muito similares, à exceção daquela envolvendo o primeiro estado excitado na geometria piramidal. Para esta, o λ_{abs} aumenta cerca de 75 nm quando as moléculas de acetonitrila estão presentes. Observa-se também que as forças dos osciladores tendem a ser maiores quando as moléculas de solvente não estão presentes, especialmente na geometria planar.

Tabela XVI. Dados fotofísicos calculados com TDDFT para as duas configurações de menor energia para o sistema contendo o soluto (S₁-PL e S₁-PIR) no estado excitado e 23 moléculas de solvente.

	Geometria planar			Geometria piramidalizada		
	λ (nm)	f	Transição	λ (nm)	f	Transição
S ₁ *	238,63	0,0503	HOMO→LUMO			
S ₁	273,91	0,0845	HOMO→LUMO	693,09	0,0002	HOMO →LUMO
S ₂	226,24	0,0403	HOMO→LUMO+1	327,03	0,0025	HOMO-1→LUMO
S ₃	203,98	0,5429	HOMO-1→LUMO	285,50	0,0051	HOMO-3→LUMO
S ₄	192,72	0,4061	HOMO-1→LUMO+1	252,82	0,0076	HOMO-2→LUMO
S ₅	180,60	0,0035	HOMO-3→LUMO	236,76	0,0493	HOMO-1→LUMO+1

Geometrias e energias calculadas com ω B97XD/cc-pVDZ + CPCM/MeCN.

*Comprimento de onda de absorção e respectiva força do oscilador na geometria S₀.

λ (nm)= Comprimento de onda de emissão e f = força do oscilador

Tabela XVII. Dados fotofísicos calculados para as duas configurações de menor energia para a molécula de soluto isolada (S₁-PL e S₁-PIR) no estado excitado.

	Geometria planar			Geometria piramidalizada		
	λ (nm)	f	Transição	λ (nm)	f	Transição
S ₁ *	237,54	0,0560	HOMO→LUMO			
S ₁	270,11	0,1258	HOMO→LUMO	618,79	0,0003	HOMO →LUMO
S ₂	224,06	0,0665	HOMO→LUMO+1	329,02	0,0026	HOMO-1→LUMO
S ₃	205,90	0,8439	HOMO-1→LUMO	281,46	0,0055	HOMO-3→LUMO
S ₄	192,48	0,5582	HOMO-1→LUMO+1	251,38	0,0112	HOMO-2→LUMO
S ₅	178,00	0,0043	HOMO-3→LUMO	236,99	0,0940	HOMO-1→LUMO+1

Geometrias e energias calculadas com ω B97XD/cc-pVDZ + CPCM/MeCN.

*Comprimento de onda de absorção e respectiva força do oscilador na geometria S₀.

λ (nm)= Comprimento de onda de emissão e f = força do oscilador

A **Figura 55** e **Figura 56** representam os orbitais de fronteira envolvidos na primeira transição eletrônica para o sistema solvatado. O caráter dos orbitais é o mesmo apresentado pelos cálculos feitos apenas com solvente implícito, mas varia drasticamente com a geometria do soluto. Enquanto a S_1 -PL envolve transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ na região do anel aromático, a S_1 -PIR envolve transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ na região do carbamato, de intensidades muito inferiores à planar. Estes resultados estão de acordo com os obtidos anteriormente, que indicam que o S_1 -PL possui caráter $\pi\pi^*$ e baixa força do oscilador, enquanto o S_1 -PIR possui caráter $n\pi^*$.

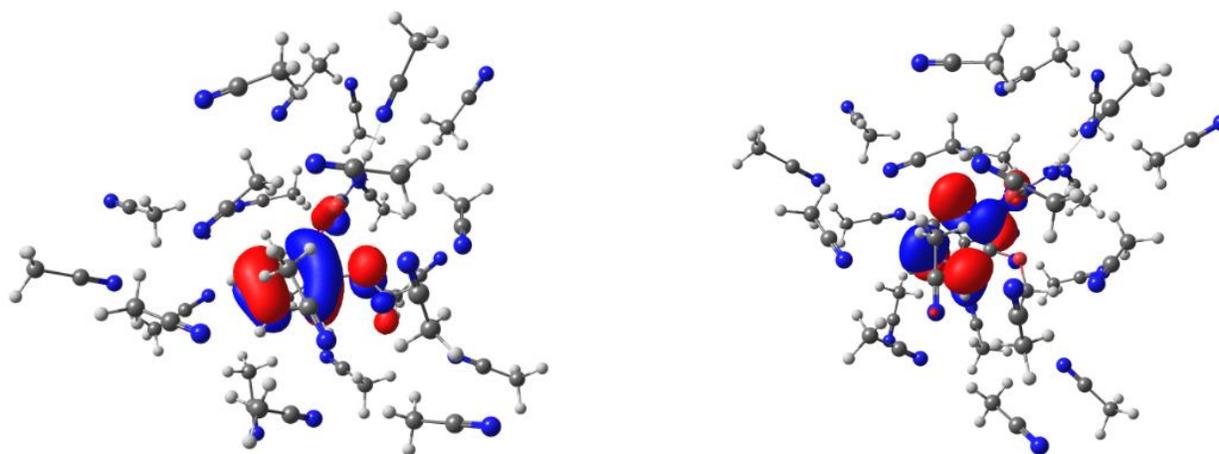


Figura 55. Orbitais moleculares HOMO (à esquerda) e LUMO (à direita) para o sistema solvente-soluto na geometria planar.

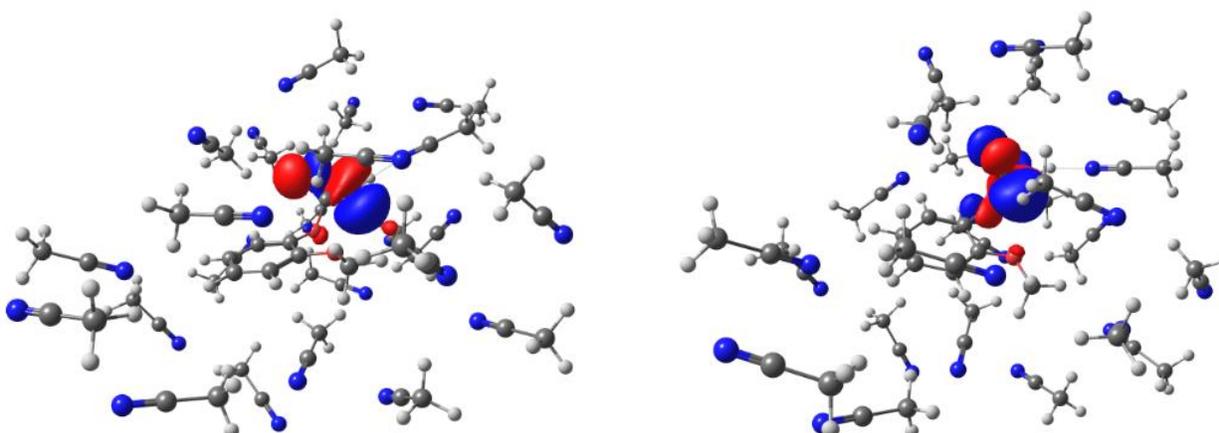


Figura 56. Orbitais moleculares HOMO (à esquerda) e LUMO (à direita) para o sistema solvente-soluto na geometria piramidal.

Similarmente ao que ocorreu nas simulações de MC com água, a inclusão das moléculas de acetonitrila não afetaram significativamente os resultados. Nenhum estado de transferência de carga intermolecular envolvendo o solvente foi observado. Os resultados mostraram que em acetonitrila a geometria preferencial continua sendo a S_1 -PIR (o que é visto em todos os cálculos TDDFT). Isso indica que, se a barreira energética entre os dois mínimos no primeiro estado excitado for pequena, o estado $n\pi^*$ será populado e a dissociação na coordenada β deve ocorrer, dando origem ao rearranjo Foto-Fries. Isso contradiz os resultados experimentais que indicam que em acetonitrila não deve ocorrer rearranjo.

As curvas de energia potencial para o sistema solvatado em acetonitrila também foram calculadas. Devido ao elevado custo computacional para otimizar o sistema contendo as 23 moléculas de solvente, optou-se por construir as curvas rígidas de energia potencial para o mesmo, ou seja, ao invés de otimizar a geometria a cada ponto, apenas as energias foram calculadas. Assim, partindo das configurações mais estáveis extraídas da **Figura 53**, as curvas rígidas foram calculadas utilizando U ω B97XD/cc-pVDZ. A letra “U” (de *Unrestricted*) em frente ao funcional significa que o cálculo não é restrito à camada fechada (*closed shell*, definido anteriormente). Isso permite que as energias do singletos e dos tripletos sejam escritas no arquivo de saída do programa.

A **Figura 57** apresenta os seis primeiros estados excitados para a dissociação ao longo da coordenada β . Para comparação, também foram calculadas as curvas rígidas para as mesmas geometrias do 2-metoxifenilcarbamato, mas sem as moléculas de solvente, ou seja, apenas com CPCM/MeCN (**Figura 58**). A partir da geometria planar observa-se uma grande semelhança entre as curvas com solvente explícito e implícito. Nelas o primeiro estado singletos aparece após o terceiro tripleto (T4) e possui energia sempre crescente, o que indica que este não é um estado dissociativo. Esse resultado já havia sido relatado anteriormente, a partir das curvas de energia potencial relaxadas. Os estados singletos S_1 que aparecem nos gráficos da **Figura 57** e **Figura 58** são novamente mostrados na **Figura 59**, onde a influência do solvente pode ser comparada com maior clareza. Para o S_1 -PL observa-se que a presença do solvente não altera o perfil da curva para o S_1 , pois as três curvas (no vácuo, solvente implícito e explícito) são muito similares.

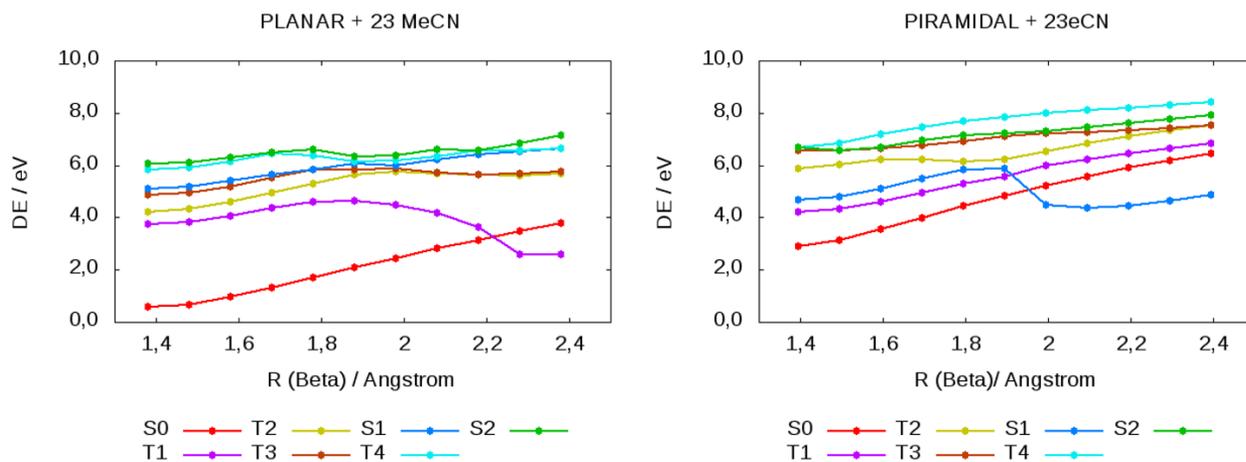


Figura 57. Curvas rígidas para a dissociação ao longo da coordenada β no S_1 com as moléculas de acetonitrila. Estão representados os 6 primeiros estados excitados para o sistema contendo a primeira camada de solvatação e o 2-metoxifenilcarbamato planar (à direita) e piramidal (à esquerda). As energias foram calculadas com $U\omega B97XD/cc-pVDZ + CPCM/MeCN$.

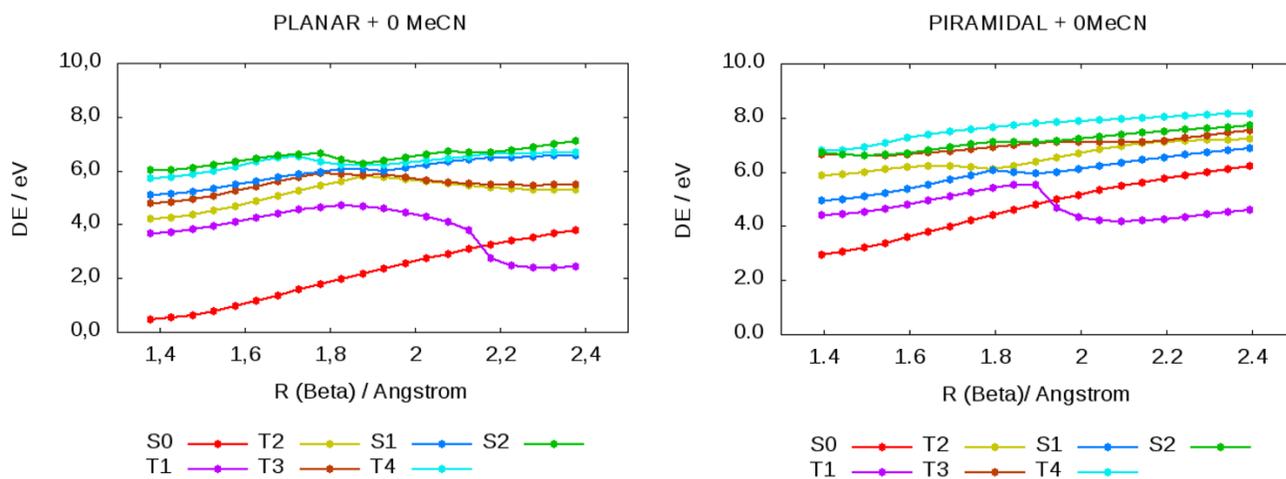


Figura 58. Curvas rígidas para a dissociação ao longo da coordenada β no S_1 sem as moléculas de acetonitrila. Estão representados os 6 primeiros estados excitados para o 2-metoxifenilcarbamato planar (à direita) e piramidal (à esquerda). As energias foram calculadas com $U\omega B97XD/cc-pVDZ + CPCM/MeCN$.

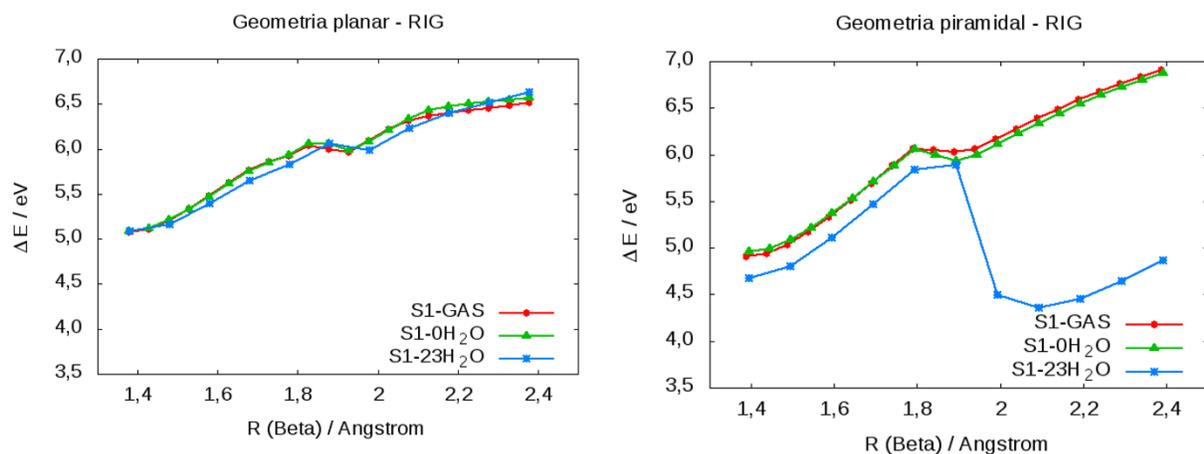


Figura 59. Curvas rígidas para o S_1 considerando a dissociação ao longo da coordenada β para a molécula planar (à direita) e piramidal (à esquerda), no vácuo, CPCM/MeCN e com a microsolvatação (23 MeCN+CPCM/MeCN). Energias calculadas com U ω B97XD/cc-pVDZ.

No entanto, partindo do S_1 -PIR, um cruzamento entre os estados T_1 e S_1 é observado somente quando as moléculas de acetonitrila estão presentes. Isso faz com que haja uma mudança no caráter de singleto para tripleto ao longo da curva do S_1 . Nas curvas geradas somente com solvente implícito, as curvas S_1 e T_1 se aproximam, mas não cruzam. No entanto, cabe ressaltar que, como nas curvas rígidas a geometria não é otimizada a cada passo, a curva S_1 -PIR não tem o comportamento dissociativo observado quando a geometria é otimizada a cada passo ao longo da curva.

5.4 FOTOFÍSICA DO PROPOXUR

A fotofísica do Propoxur foi estudada em diversos solventes utilizando TDDFT. Adicionalmente, simulações do espectro de absorção foram feitas com o programa Newton-X, no vácuo, utilizando o protocolo computacional descrito anteriormente. Os resultados foram comparados aos resultados experimentais.

Inicialmente, foi feita a análise conformacional do Propoxur no vácuo e considerando o efeito de solvente (CPCM) em água. Nessa análise, foi utilizado o funcional B3LYP e o conjunto de base cc-pVDZ. As energias de transição verticais e forças dos osciladores para todas as geometrias, caracterizadas pela ausência de frequência imaginárias, foram calculadas posteriormente utilizando o conjunto de base aug-cc-pVDZ. No cálculo de energia foram testados

diversos funcionais, entre eles os híbridos B3LYP e PBE1PBE e os híbridos com correção de longo alcance ω B97XD e CAM-B3LYP. Paralelamente, a análise conformacional incluindo manualmente 3, 4 e 5 moléculas de água também foi feita, com B3LYP/cc-pVDZ para a otimização das geometrias e ω B97XD/aug-cc-pVDZ para os cálculos de energias. Da mesma forma que para o 2-metoxifenilcarbamato, a inclusão de moléculas de solvente explícitas não alterou de maneira significativa os valores encontrados para as energias de transição. Esses resultados podem ser visualizados no APÊNDICE D.

A escolha do funcional ω B97XD para o cálculo das energias de transição verticais foi baseada na comparação com dados fotofísicos experimentais de UV-Vis.²²⁷ Os espectros de absorção teóricos e experimentais são apresentados na **Figura 60** e o dados fotofísicos correspondentes na **Tabela XVIII**. Observa-se a similaridade entre os espectros, embora o teórico esteja deslocado para comprimentos de onda menores por uma média de 25 nm. Esse resultado é condizente com o reportado em trabalhos de *benchmarks* utilizando funcionais híbridos com correções de longo alcance.²²⁸

Tabela XVIII. Dados fotofísicos obtidos experimentalmente (EXP) e por cálculos teóricos (ω B97XD/aug-cc-pVDZ//B3LYP/cc-pVDZ + CPCM). λ_{fl} = Comprimento de onda de fluorescência obtido experimentalmente.

Solventes	Conc x 10⁻⁵ M	ϵ (x 10⁺³) M⁻¹cm⁻¹	Abs.	λ_{abs} EXP	λ_{abs} TEO	<i>f</i>	λ_{fl} EXP
MeCN	2,04	2,01	0,041	271	245	0,1061	301
Dioxano	4,41	0,25	0,011	270	244	0,0617	300
DMF	4,41	1,77	0,078	273	245	0,1062	301
iPrOH	4,41	1,41	0,062	272	245	0,1032	303
Cicloexano	4,41	1,04	0,046	272	244	0,0617	301
Água	7,14	0,73	0,052	270	245	0,1018	300

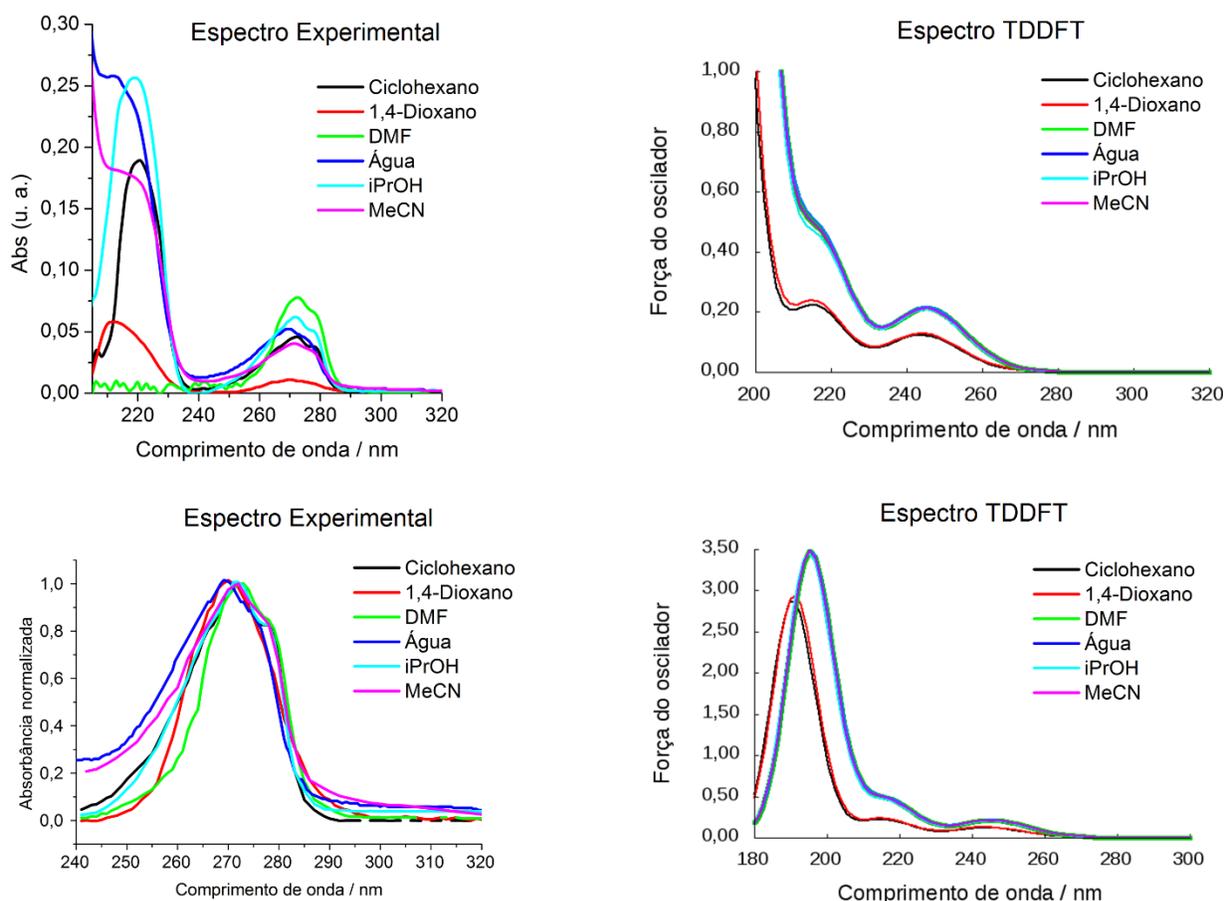


Figura 60. Espectros de absorção na região do UV-Vis experimental (à esquerda) e teórico (à direita), calculado com TDDFT e efeito de solvatação implícita.

As transições eletrônicas associadas aos dois picos e ao ombro observados nos espectros teóricos são atribuídos à transições de natureza $^1(\pi\pi^*)$ na região do anel aromático. A representação dos orbitais é apresentada na **Figura 61**. As duas transições de menor energia, próximas a 245 nm e 220 nm, envolvem o orbital molecular HOMO, que possui contribuição do orbital p do oxigênio, e os dois orbitais virtuais representados na **Figura 61**. A banda intensa visualizada em torno de 200 nm no espectro teórico é atribuída à transições eletrônica na fenila (HOMO-1 \rightarrow LUMO+3).

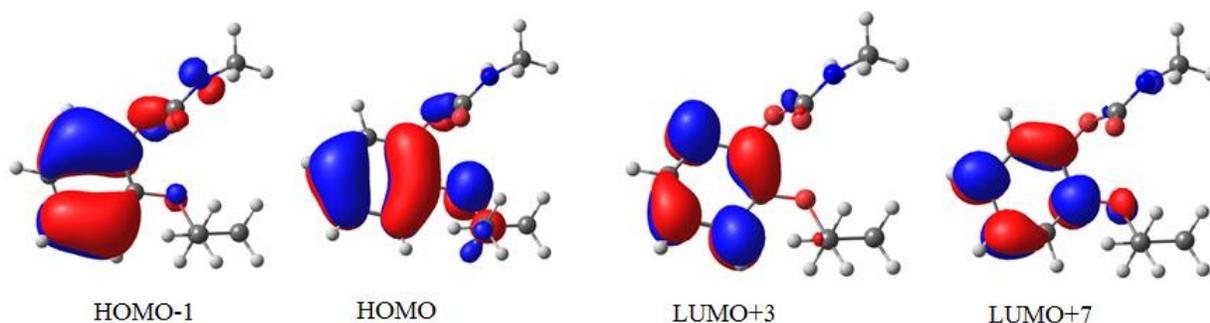


Figura 61. Orbitais moleculares de fronteira envolvidos nas principais transições eletrônicas.

Uma característica interessante do espectro UV-Vis experimental é a ausência do pico de maior intensidade (em torno de 220 nm) quando o solvente dimetilformamida (DMF) é utilizado. Contudo, essa característica não é vista no espectro teórico, que considera o solvente apenas como um contínuo dielétrico em torno do soluto. Como o DMF pode formar dímeros²²⁹ com a porção carbamato do Propoxur, fez-se uma análise conformacional com DFT para analisar as energias dos dímeros formados e as energias de excitação verticais. A conformação de menor energia pode ser vista na **Figura 62**, juntamente com as energias das transições verticais, forças dos osciladores e transições eletrônicas correspondentes. Observa-se que o pico intenso associado às transições $\pi\pi^*$ continua aparecendo no espectro (próximo a 190 nm, pois as energias TDDFT estão deslocadas para comprimentos de ondas menores em relação ao experimental) mesmo quando o dímero é considerado. No entanto, observando-se as transições eletrônicas envolvidas esse é um resultado esperado, pois o pico intenso não envolve transferência eletrônica entre o DMF e o Propoxur. Cabe ressaltar que o pico intenso na região de 190 nm foi observado em todas as conformações testadas para os dímeros. De fato, todas as conformações analisadas forneceram energias de transições verticais e intensidades similares entre elas.

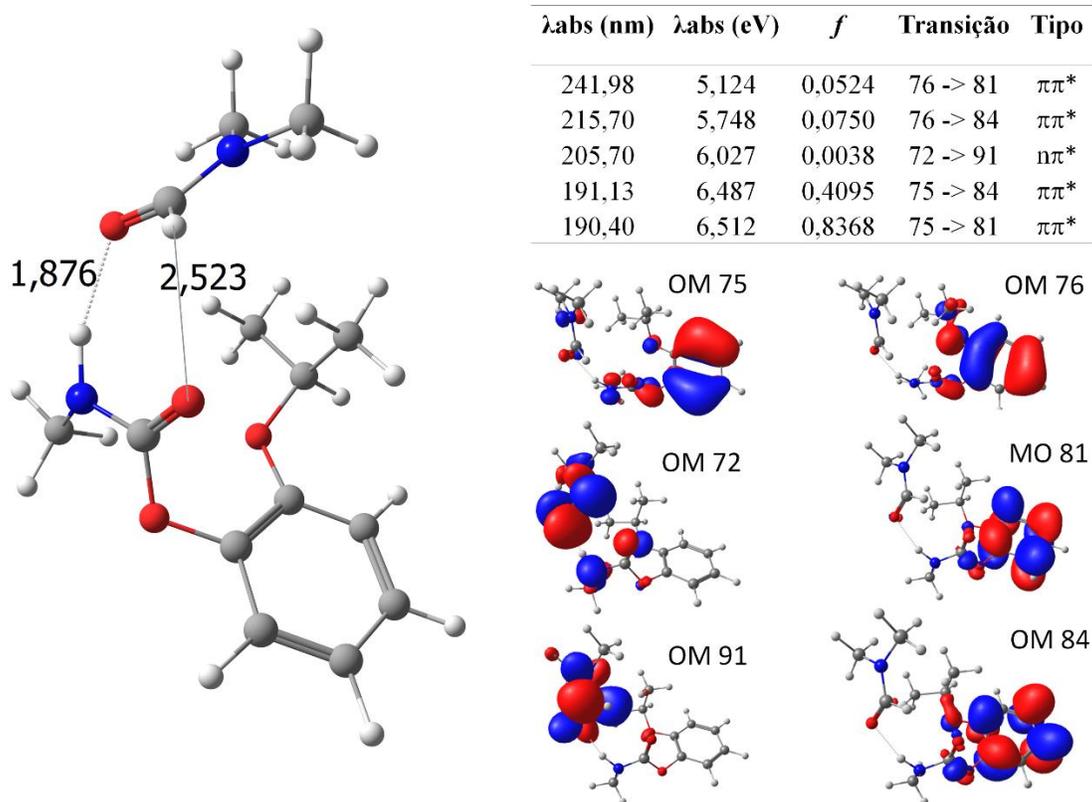


Figura 62. Geometria de menor energia otimizada para o dímero Propoxur + DMF com ω B97XD/cc-pVDZ + PCM (DMF) no estado fundamental. As energias das transições verticais (ω B97XD/aug-cc-pVDZ + PCM (DMF)) podem ser vistas na tabela no canto superior juntamente com as forças dos osciladores e as transições eletrônicas correspondentemente. Os orbitais moleculares (MO) envolvidos em cada transição também são mostrados.

O espectro eletrônico do dímero também foi calculado utilizando o método *nuclear ensemble* disponível no programa Newton-X. As energias de transição de 6 estados eletrônicos foram computadas a partir da distribuição de Wigner no estado fundamental, para cada ponto do ensemble, utilizando TDDFT (ω B97XD/cc-pVDZ) e efeito de solvente (PCM/DMF). O número de condições iniciais geradas foi igual a 500. O espectro eletrônico foi obtido computando as contribuições eletrônicas para cada probabilidade de transição em cada ponto do ensemble, de acordo com os coeficientes de Einstein para a absorção. A temperatura utilizada foi de 0 K e o índice de refração foi igual a 1. O espectro de fotoabsorção simulado é apresentado na **Figura 63**. Nesta figura também são apresentados os espectros calculado para o dímero com TDDFT, para a molécula isolada com MS3-CASPT2(14,12)//SA3-CASSCF(14,12) e o espectro experimental.

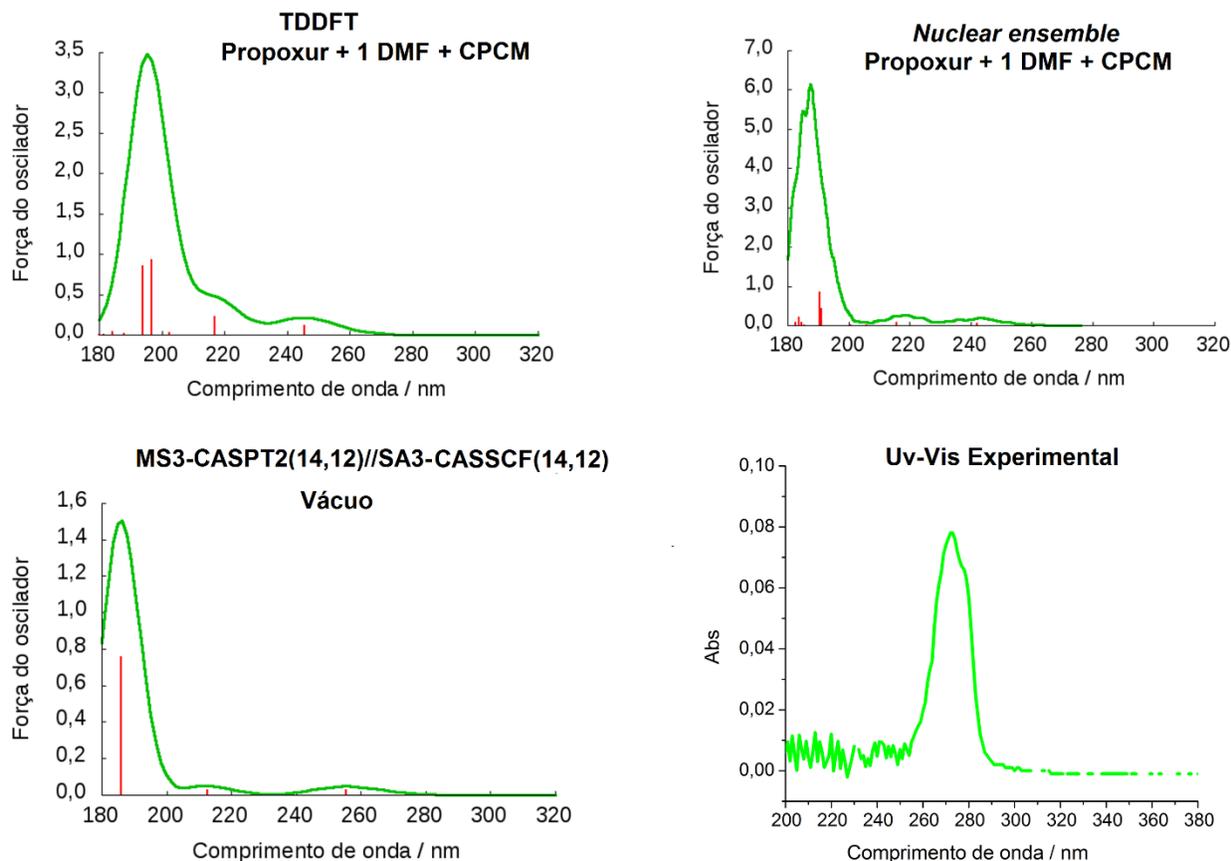


Figura 63. Espectros de absorção calculados para o Propoxur: **a)** Propoxur + 1 DMF micro-solvatado com TDDFT (ω B97XD/cc-pVDZ); **b)** Propoxur + 1 DMF calculado com *nuclear ensemble* **c)** Propoxur no vácuo calculada com MS3-CASPT2(14,12)//SA3-CASSCF(14,12) e **d)** UV-Vis experimental em DMF.

Observa-se que o espectro calculado pelo *nuclear ensemble* é muito semelhante ao calculado com TDDFT. O espectro calculado por métodos multiconfiguracionais no vácuo, apesar de ter seu comprimento de onda máximo mais próximo ao espectro experimental (~260nm) ainda apresenta o pico intenso próximo a 190 nm. Dessa forma, não foi possível descrever o espectro experimental do Propoxur em DMF utilizando a molécula isolada ou considerando a formação de dímeros, com nenhuma das metodologias utilizadas. Essa questão ainda permanece em aberto, mas pode ser atribuída à alguma outra interação específica entre as moléculas.

5.5 SURFACE HOPPING E SIMULAÇÃO DO ESPECTRO

O objetivo dessa parte do trabalho é simular o espectro de absorção para o fenilacetato o 2-metoxifenilcarbamato e realizar simulações semi-clássicas com *Surface Hopping* nessas moléculas. Para isso, o programa Newton-X foi utilizado em conjunto (*on-the-fly*) com o Gaussian 09. Como resultado, espera-se observar a piramidalização da região do carbamato e obter informações temporais sobre este processo.

Para ambas as moléculas o espectro de fotoabsorção foi calculado utilizando o método *nuclear ensemble*. Um ensemble de geometrias nucleares e *momenta* (condições iniciais) foram gerados a partir do estado fundamental otimizado com B3LTP/cc-pVDZ, por distribuições de Wigner. O número de condições iniciais geradas para cada uma das moléculas foi igual a 500. As energias de transição de 10 estados eletrônicos foram computadas a partir da distribuição de Wigner no estado fundamental. O espectro eletrônico foi obtido computando as contribuições eletrônicas para cada probabilidade de transição para cada ponto do ensemble, de acordo com os coeficientes de Einstein para a absorção. A temperatura utilizada foi de 0 K e o índice de refração foi igual a 1.

5.5.1 Fenilacetato

O espectro simulado da seção de choque de fotoabsorção computado com ω B97XD é apresentado na **Figura 64**. Para comparação, também é mostrado novamente o espectro experimental apresentado por Harris *et al.*³² em ciclohexano e o calculado com o protocolo computacional, no vácuo. Observa-se que o primeiro pico de espectro obtido com *nuclear ensemble* está deslocado para comprimentos de onda maiores. Comparado ao experimental, este pico, referente à transição $\pi\pi^*$ de mais fraca intensidade, apresenta um *redshift* de em torno de 35 nm e, comparado ao espectro computado com CASPT2/CASSCF, de 30 nm. Contudo, isso é devido, primeiramente, ao método de estrutura eletrônica utilizado. Como visto anteriormente para o 2-metoxifenilcarbamato e para o Propoxur, o funcional utilizado (ω B97XD) superestima o *gap* de energia entre o estado fundamental e excitado, o que reflete em comprimentos de onda de absorção menores do que os experimentalmente observados, o que é uma característica comum desse tipo de funcional. Um deslocamento de similar magnitude é observado para o pico $\pi\pi^*$ de maior intensidade. O pico correspondente ao $\pi\pi^*$ não é observado em nenhum dos espectros, pois

está muito próximo à intensa banda $\pi\pi^*$, que acaba por encobri-lo. De acordo com os cálculos TDDFT, o estado $n\pi^*$ corresponde ao segundo excitado e aparece em comprimentos de onda de 218 nm, com força do oscilador 0,0011 (calculado com ω B97XD/cc-pVDZ//B3LYP/cc-pVDZ).

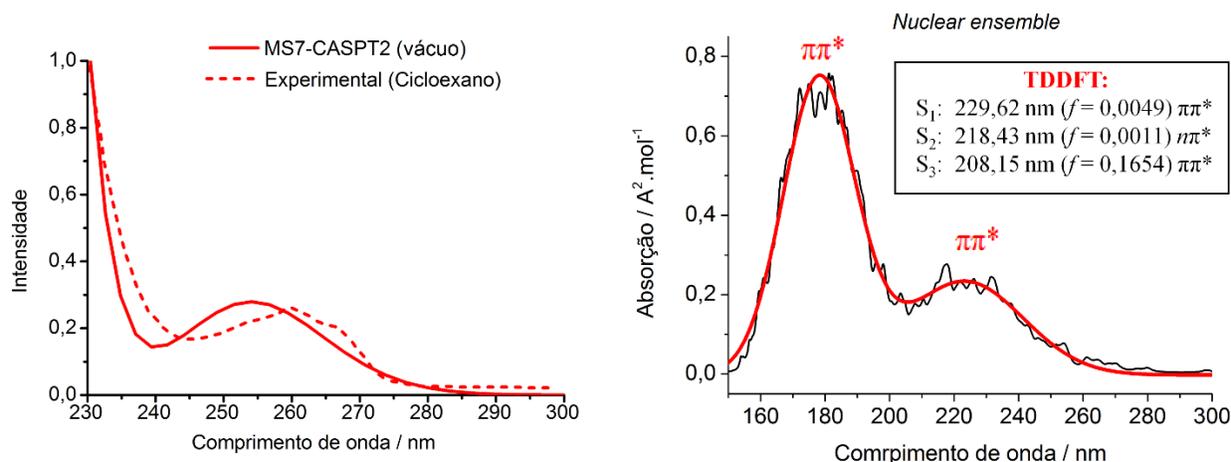


Figura 64. Espectro da seção de choque de fotoabsorção em função da energia de excitação (à direita). Para comparação também é mostrado o espectro convoluído com as transições verticais provenientes do protocolo CASPT2//CASSCF no vácuo (à esquerda) e o espectro experimental obtido em cicloexano. Para a simulação do espectro foi utilizado TDDFT (ω B97XD/cc-pVDZ//B3LYP/cc-pVDZ) no vácuo.

As simulações semi-clássicas utilizaram as condições iniciais calculadas anteriormente. Tomando o centro da banda com comprimento de onda máximo de absorção na **Figura 64**, em aproximadamente 225 nm, iniciou-se as simulações não-adiabáticas. O intervalo de energia utilizado foi de $5,5 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$. Devido à sobreposição de estados com energias próximas nesse intervalo, as simulações foram iniciadas no terceiro estado excitado. Foram calculadas 50 trajetórias não-adiabáticas. As equações de movimento clássicas foram integradas a cada 0,5 fs e as trajetórias rodaram por um tempo máximo de 500 fs ou até atingir o critério de parada, que foi o cruzamento com o estado fundamental, atribuído à diferenças de energia de 0,15 eV. Nesses casos, o último passo foi tomado como um indicativo para a conversão interna para o estado fundamental. Para os cálculos quânticos foi utilizado ω B97XD/cc-pVDZ e computados 4 estados eletrônicos.

A **Figura 65** mostra uma trajetória representativa para a dinâmica do fenilacetato. Pode-se observar que, no início da simulação S_1 , S_2 e S_3 possuem energias muito próximas. Em menos de 20 fs, ocorre o “salto” do S_3 para o S_2 e deste para o S_1 . O tempo $t = 0$ corresponde ao mínimo S_1 -PL. Nos primeiros picosegundos algumas distorções no anel aromático são observadas. Próximo a 90 fs o comprimento de ligação correspondente à coordenada β começa a aumentar e o grupo acila começa a sair do plano do anel. O aumento no comprimento da ligação é acompanhado pela piramidalização do carbono do carbonila. A simulação segue no primeiro estado excitado até encontrar uma intersecção cônica com o estado fundamental. Esta acontece, em média, 117,3 fs após o início da simulação, quando a distância de ligação OC–O (coordenada β) é de aproximadamente 2,1 a 2,2 Å, o que está de acordo com os cálculos multiconfiguracionais.

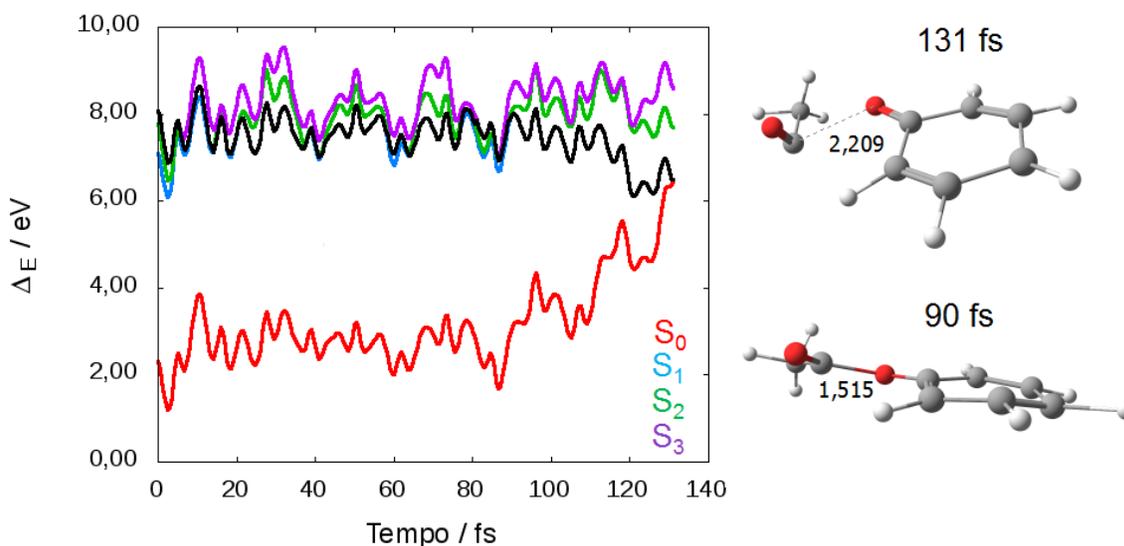


Figura 65. Evolução temporal das energias para uma trajetória representativa calculada com ω B97XD/cc-pVDZ no vácuo. Snapshots ao longo da dinâmica ($t = 90$ fs e 131 fs). A linha preta especifica o estado ocupado em cada passo da dinâmica.

Embora os tempos de simulação até a conversão interna para o S_0 tenham variado de 41 fs até 382 fs, em todas as trajetórias a piramidalização e quebra da ligação OC–O é observada. Esse fato, somado ao tempo inferior a 382 fs para que a dissociação ocorra, significa que a barreira para a alcançar o estado pré-dissociativo $\pi\pi^*$ deve ser pequena e que após isso ocorrer, a molécula rapidamente dissocia e encontra uma CoIn com o estado fundamental. Os maiores

tempos de simulação estão associados à distorções mais significativas no anel aromático e a maior demora para a estrutura piramidalizar. Os menores tempos de simulação estão associados à distorções menos intensas no anel aromático e ao menor tempo para a estrutura começar a piramidalizar. Esse resultado está de acordo com as otimizações da geometria com TDDFT, onde somente um mínimo planar foi encontrado.

A análise da média da população eletrônica em cada estado durante os primeiros fs de simulação pode ser vista na **Figura 66**. A ocupação de cada estado é dada pela fração de trajetórias em cada estado em um determinado tempo. Em menos de 10 fs o S_3 é despopulado. O tempo de vida médio das moléculas no S_2 é de apenas alguns fs. Isso significa que o S_1 é rapidamente populado em menos de 10 fs. Nesse tempo de simulação, a molécula ainda está na geometria planar do S_1 , mas a partir de 20 fs a ligação OC–O começa a aumentar e o carbono a piramidalizar.

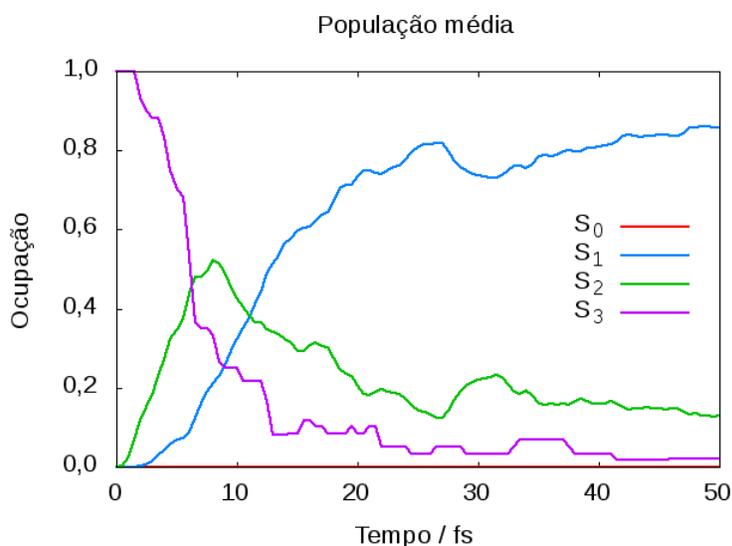


Figura 66. População dos estados eletrônicos em função do tempo.

É interessante ressaltar que, para o fenilacetato não foi encontrado um mínimo piramidalizado no S_1 quando o TDDFT foi utilizado. As otimizações de geometria partindo do S_1 -PIR obtido pelos cálculos multiconfiguracionais sempre resultaram na clivagem da ligação OC–O. Isso significa que, nesse nível de teoria, não existe nenhuma barreira energética para a molécula dissociar a partir dessa geometria. Em todas as trajetórias foi possível observar que a dissociação é inevitável e é sempre acompanhada pela piramidalização do carbono.

5.5.2 2-metoxifenilcarbamato

O espectro de absorção para o 2-metoxifenilcarbamato foi simulado utilizando ω B97XD/cc-pVDZ no vácuo e é apresentado na **Figura 67**. Para comparação, é também apresentado o espectro convoluído utilizando as energias de transição verticais calculadas com ω B97XD/cc-pVDZ no vácuo. Os três primeiros estados excitados calculados correspondem à transições verticais do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ na região do anel aromático, com o primeiro pico associado a uma energia de absorção em torno de 5,1 eV. Esse valor reflete um *redshift*, quando comparado à energia de transição vertical correspondente ao comprimento de onda máximo de absorção calculado com TDDFT, que foi de 5,24 eV. As transições envolvendo o par de elétrons do oxigênio da carbonila para o π^* contribuem em $\sim 20\%$ para o terceiro estado excitado calculado com TDDFT e fazem parte do terceiro e mais intenso pico que aparece no espectro.

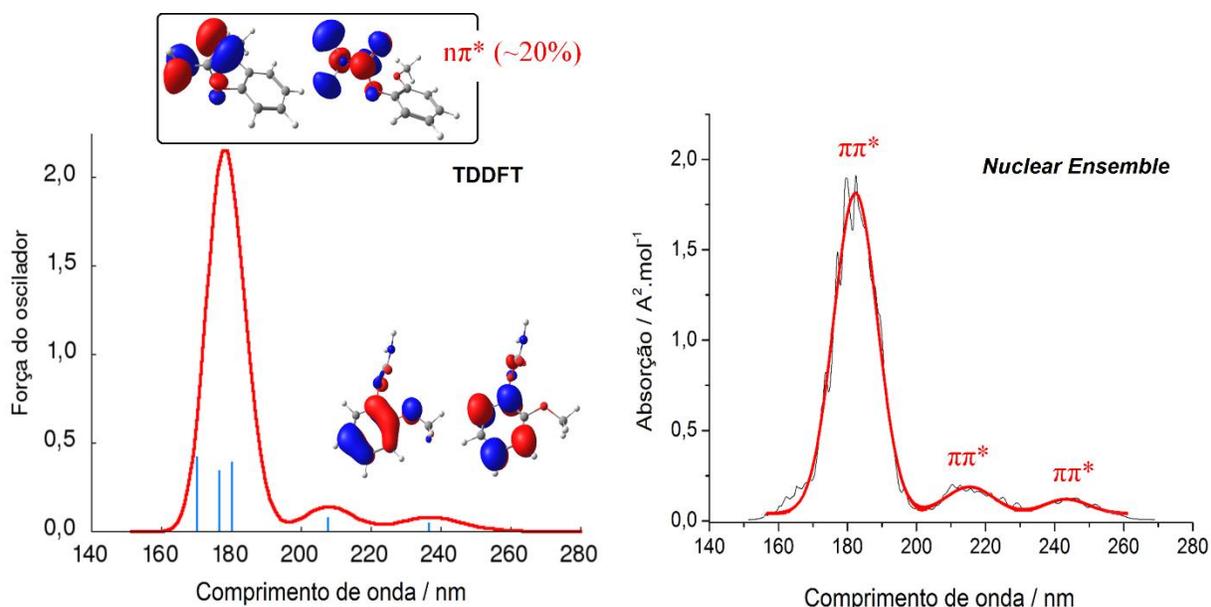


Figura 67. Espectro da seção de choque de fotoabsorção em função da energia de excitação calculado com *nuclear ensemble* (à direita) e espectro convoluído com as transições verticais (à esquerda) calculado com ω B97XD/cc-pVDZ, no vácuo.

As simulações dinâmicas foram realizadas utilizando as condições iniciais obtidas na etapa de simulação do espectro. Com base nos picos apresentados na **Figura 67**, o intervalo de energia utilizado na dinâmica foi de $5,1 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$. As equações de movimento clássicas foram

integradas a cada 0,5 fs. Um total de 51 trajetórias adiabáticas, iniciando do primeiro estado excitado foram computadas. Cada trajetória foi inicialmente limitada a 300 fs e algumas delas foram estendidas até 1400 fs. Para os cálculos quânticos foi utilizado ω B97XD/cc-pVDZ e computados 3 estados eletrônicos. Diferentemente do fenilacetato, a dinâmica foi iniciada diretamente na superfície do S_1 . Essa escolha foi baseada no fato desse estado ser rapidamente populado.

Ao contrário do que ocorreu no fenilacetato, após 300 fs de simulação não foi observada a piramidalização do carbono em nenhuma das trajetórias do *ensemble*. O tempo de simulação foi estendido para mais de 1 ps em algumas das trajetórias. A **Figura 68** mostra a trajetória mais longa calculada, que foi de 1374,5 fs. Mesmo nas simulações mais longas, não foi possível observar a piramidalização da molécula no primeiro estado excitado e nem a clivagem da ligação OC–O. A interseção cônica com o estado fundamental também não foi observada em nenhuma trajetória. De fato, observa-se que o S_0 e o S_1 mantêm-se bastante separados e com energias aproximadamente constantes ao longo de toda a simulação.

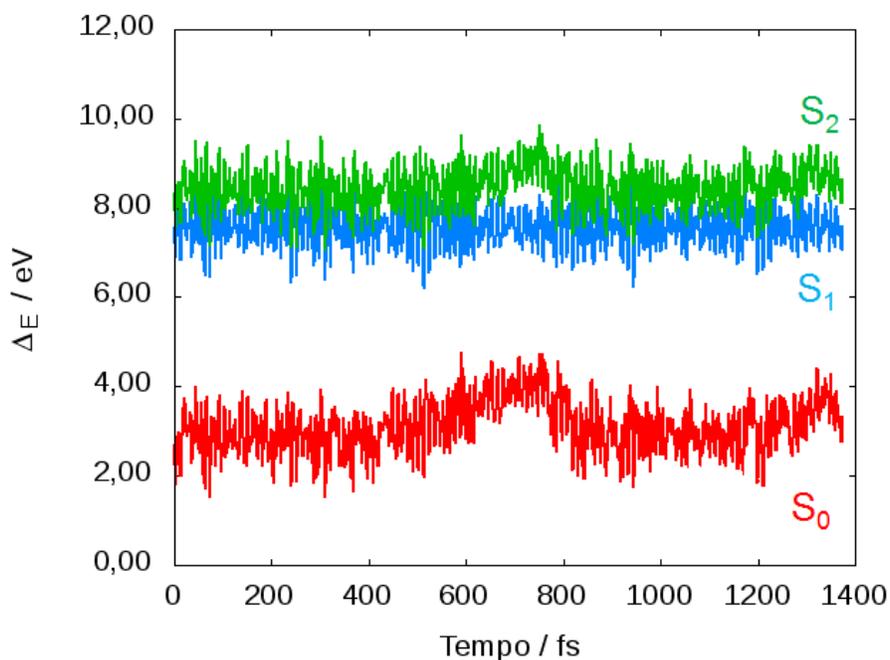


Figura 68. Evolução temporal das energias para uma trajetória adiabática representativa.

Como não foi possível observar a piramidalização da geometria do 2-metoxifenilcarbamato utilizando TSH, mesmo após longos tempos de simulação, pode-se concluir que deve existir uma barreira energética relativamente grande entre os mínimos planar e piramidalizado nessa molécula. No entanto, como apresentado anteriormente, utilizando TDDFT não é possível obter uma correta descrição dos estados eletrônicos envolvidos no Rearranjo Foto-Fries. Isso porque, comparado aos resultados obtidos através de cálculos multiconfiguracionais, foram observadas divergências nos resultados. Essas divergências devem estar associadas ao caráter multiconfiguracional do estado $\pi\pi^*$, não descrito pelo TDDFT, e ao fato da reação PFR ser uma fotodissociação, o que também não é possível descrever apropriadamente utilizando TDDFT. Uma possível alternativa para resolver esse problema seria realizar uma dinâmica *on-the-fly* utilizando CASPT2 (com gradiente analítico) ao invés de TDDFT, que foi recentemente implementada no Programa Newton-X.¹⁶⁴

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, um modelo envolvendo três estados excitados na dissociação é apresentado para o PFR, baseado em cálculos CASPT2(14,12)//CASSCF(14,12).²³⁰ Todos os passos desta reação foto iniciada são computados, desde a absorção do fóton até a tautomerização final. A partir dele, foi possível reconciliar a teoria com uma série de observações experimentais obtidas por espectroscopia resolvida no tempo. O modelo de três estados foi proposto para o fenilacetato, que é utilizado como protótipo para entender a fotoquímica da PFR, mas pode ser aplicado para racionalizar esse tipo de reação em outras moléculas de natureza similar.

De acordo com esse modelo, três estados excitados participam do rearranjo: um aromático $^1\pi\pi^*$, que absorve radiação; um pré-dissociativo $^1n\pi^*$, que transfere energia para a região dissociativa e um $^1\pi\sigma^*$, ao longo do qual a dissociação ocorre. A transferência do $^1\pi\pi^*$ para $^1n\pi^*$ envolve a piramidalização do carbono da carbonila, enquanto a transferência do $^1n\pi^*$ para o $^1\pi\sigma^*$ ocorre ao longo do estiramento da ligação O–CO. Diferentes produtos podem ser formados após uma intersecção cônica com o estado fundamental. Entre eles, um intermediário cicloexadienona, proveniente da recombinação dos radicais, e que dará origem ao produto de rearranjo *orto* substituído. Este é formado após o tunelamento de um hidrogênio do átomo de carbono *orto* para o oxigênio cetônico. O caminho de reação que dará origem ao produto *para*, após a CoIn não foi calculado.

Diferentes substituintes podem alterar a ordem energética dos estados $^1\pi\pi^*$ e $^1n\pi^*$, auxiliando ou prevenindo o rearranjo. Os cálculos multiconfiguracionais mostraram que trocando o grupo metil pelo grupo amino (o que dá origem a um carbamato), a ordem dos estados é invertida. Adicionando um grupo elétron-doador na posição *orto*, o desbalanço energético entre esses estados é ainda maior e o rearranjo torna-se ainda menos provável. Isso mostra que o PFR não seria possível nos derivados aromáticos de carbamatos estudados, ao menos não no vácuo.

Esse resultado está de acordo com resultados experimentais obtidos para a fotólise do Propoxur, um pesticida carbamatos, em acetonitrila. Porém em água o rearranjo é esperado. Neste pesticida, a clivagem de molécula pode ocorrer em dois lugares distintos, nas posições denominadas α (não origina rearranjo) e β (origina o rearranjo). Nos experimentos, a preferência pela clivagem α ou β é comandada pelo solvente. Como protótipo para estudar a fotólise no

Propoxur utilizou-se uma molécula com características similares, o 2-metoxifenilcarbamato. Com ela foram realizados cálculos TDDFT com solvente implícito e explícito.

Os cálculos TDDFT no fenilcarbamato, 2-metoxifenilcarbamato e Propoxur também revelaram a existência de uma conformação com geometria piramidalizada e de caráter ${}^1n\pi^*$ no estado fundamental. Porém, contrariamente aos resultados obtidos com os cálculos multiconfiguracionais, esse estado possui energia mais baixa do que o ${}^1\pi\pi^*$, associado à geometria planar. Isso foi evidenciado tanto pelos cálculos no vácuo, quanto pelos cálculos utilizando o campo de reação da água e acetonitrila. Isso significa que utilizando solvatação implícita não foi possível verificar as diferenças experimentais observadas na fotólise com os dois solventes. A dinâmica *Surface Hopping* realizada *on-the-fly* com TDDFT, no vácuo, não mostrou a piramidalização do carbamatos, mas mostrou a piramidalização e a dissociação no fenilacetato. Esse fato deve estar associado às altas barreiras para a conversão do estado $\pi\pi^*$ para o $n\pi^*$ nos carbamatos.

A solvatação do 2-metoxifenilcarbamato incluindo moléculas de acetonitrila e água explicitamente nos cálculos TDDFT também foi investigada. As configurações com o solvente foram geradas a partir de simulações de Monte Carlo. Quando comparadas as curvas de energia potencial com solvente explícito e implícito observou-se um perfil similar, embora com o aumento no número de moléculas de água incluídas houvesse uma diminuição da barreira energética na dissociação a partir da coordenada α , que não origina o rearranjo. Esses resultados contradizem os experimentos e novas investigações são necessárias para esclarecer o efeito do solvente na fotólise do Propoxur.

Além disso, a análise experimental de UV-Vis do Propoxur em diversos solventes revelou que em DMF o forte pico associado à transições $\pi\pi^*$ desaparece do espectro. Os cálculos teóricos utilizando solvatação implícita e considerando a formação de dímeros entre o Propoxur e o DMF não conseguiram explicar essa interessante característica. São necessárias novas investigações para explicar esse efeito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cox, R. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4533.
2. Matsumi, Y.; Kawasaki, M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4767.
3. Cohen, R. C.; Murphy, J. G. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4985.
4. Baird, C.; Cann, M., *Environmental Chemistry*. W. H. Freeman and Company: New York, 2012.
5. Gerber, R. B.; Varner, M. E.; Hammerich, A. D.; Riikonen, S.; Murdachaew, G.; Shemesh, D.; Finlayson-Pitts, B. J. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 399.
6. Lee, I.-R.; Lee, W.; Zewail, A. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 258.
7. Middleton, C. T.; Crespo-Hernandez, C. E.; Cohen, B.; Kohler, B. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 217.
8. Bressler, C.; Milne, C.; Phan, V. T.; El NAhhas, A.; Van Der Veen, R. M. *Science* **2009**, *323*, 489.
9. Ruckenbauer, M.; Barbatti, M.; Müller, T.; Lischka, H. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 2790.
10. Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M., *Molecular Devices and machines*. Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
11. Hugel, T.; Holland, N. B.; Cattani, A.; Moroder, L.; Seitz, M.; Gaub, H. E. *Science* **2002**, *296*, 1103.
12. Bao, C.; Zhu, L.; Lin, Q.; Tian, H. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1647.
13. Burrows, H. D.; M., C. L.; Santaballa, J. A.; Steenken, S. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **2002**, *67*, 71.
14. Remucal, C. K. *Environ. Sci.: Processs Impacts* **2014**, *16*, 628.
15. EPA, U. *Environmental Protection Agency. National survey of pesticides in drinking water wells: phase II report.*; 1992; pp EPA 570/8.
16. Migani, A.; Bearpark, M.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3703.
17. Smith, M.; Bucher, G. *Environment Int.* **2012**, *49*, 38.
18. Smith, M.; Müller, S.; Sandner, W.; Bucher, G. *J. Hazardous Mat.* **2013**, *246-247*, 154.
19. Passananti, M.; Cermola, F.; DellaGreca, M.; Iesce, M. R.; Previtiera, L.; Sferruzza, R.; Temussi, F. *Int. J. Photoen.* **2014**, vol 2014, 6 pg, DOI: 10.1155/2014/864361.

20. Mountacer, H.; Atifi, A.; W., W.-C. P.; Sarakha, M. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21*, 3443.
21. Yousef, Y. A.; El-Khatib, F. *Spectrosc. Lett.* **2007**, *40*, 573.
22. Lu, L.-A.; Y.-S., M.; KUMar, M.; Lin, J.-G. *Chem. Engineering J.* **2011**, *166*, 150.
23. Atifi, A.; Talipov, M.; Mountacer, H.; Ryan, M. D.; Sarakha, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, *235*, 1.
24. Brahmia, O.; Richard, C. *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, *156* (1-3), 9.
25. Hamed, M. M.; Moustafa, H.; Hilal, R.; El-Kourashy, A. G. *Ber. Bunsenge. phy. Chem.* **1991**, *95* (2), 192.
26. Sandner, M. R.; Trecker, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (22), 5725.
27. Sandner, M. R.; Hedaya, E.; Trecker, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (26), 7249.
28. Kalmus, C. E.; Hercules, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (2), 449.
29. Katagi, T. *J. Pestic. Sci.* **1991**, *16* (1), 57.
30. Miranda, M. A.; Galindo, F., The photo-Fries rearrangement. In *Molecular and supramolecular photochemistry: Photochemistry of organic molecules in isotropic and anisotropic media*, Ramamurthy, V.; Schanke, K. S., Eds. Marcel Dekker Inc.: New York, 2003; Vol. 9, pp 43.
31. Grimme, S. *Chem. Phys.* **1992**, *163* (3), 313.
32. Harris, S. J.; Murdock, D.; Grubb, M. P.; Greetham, G. M.; Clark, I. P.; Towrie, M.; Ashfold, M. N. R. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (2), 707.
33. Lochbrunner, S.; Zissler, M.; Piel, J.; Riedle, E.; Spiegel, A.; Bach, T. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (24), 11634.
34. Braslavsky, S. E. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293.
35. Liu, Y.-J.; Roca-Sanjuán, D.; Lindh, R. *Photochemistry* **2012**, *40*, 42.
36. Tavernell, I. i. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 792–800.
37. Hentschel, M.; Kienberger, R.; Spielmann, C.; Reider, G. A.; Milosevic, N.; Brabec, T.; Corkum, P.; Heinzmann, U.; Drescher, M.; Krausz, F. *Nature* **2001**, *414* (6863), 509.
38. Leake, M. C., *Biophysics: Tools and Techniques*. CRC Press: 2016.
39. Wardle, B., *Principles and Application of Photochemistry*. John Wiley & Sons Ltd.: 2009.
40. Max Born, R. O. *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457.

41. Turro, N. J. R., V.; Scaiano, J. C., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. First Indian Edition ed.; Vinod Vasishtha for Viva Books Private Limited: New Delhi, 2017.
42. Schinke, R., Photodissociation dynamics. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd.: 1998.
43. Olivucci, M., *Computational photochemistry*. Elsevier Science: 2005; Vol. 16.
44. Gozem, S.; Schapiro, I.; Ferré, N.; Olivucci, M. *Science* **2012**, 337 (6099), 1225.
45. Worth, G. A.; Cederbaum, L. S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 338 (4), 219.
46. Katagi, T. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2004**, 182, 1.
47. Remucal, C. K. *Environ. Sci.: Processes Impacts* **2014**, 16 (4), 628.
48. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 671.
49. Mill, T. *Chemosphere* **1999**, 38, 1379.
50. Jäger, M.; Freitag, L.; González, L. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, vol 304-305, 146.
51. Zhao, J.; Wu, W.; Sun, J.; Guo, S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5323.
52. Coppinger, G. M.; Bell, E. R. *J. Phys. Chem.* **1966**, 70 (11), 3479.
53. Plank, D. A. *Tetrahedron Lett.* **1968**, (52), 5423.
54. Slama, P.; Bellus, D.; Hrdlovic, P. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1968**, 33 (11), 3752.
55. Hageman, H. J. *Tetrahedron* **1969**, 25 (24), 6015.
56. Climent, M. J.; Miranda, M. A. *J. Chromatogr. A* **1996**, 738 (2), 225.
57. Caron, J. F.; Willson, C. G.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12925.
58. Coyle, J. D. *Chem. Rev.* **1978**, 78, 97.
59. Trecker, D. J.; Foote, R. S.; Osborn, C. L. *Chem. Comm.* **1968**, 1034.
60. Magnus, P.; Lescop, C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42 (41), 7193.
61. Bowers, W.; Ohta, T.; Cleere, J.; Marsella, P. *Science* **1976**, 193 (4253), 542.
62. Galindo, F.; Jiménez, M. C.; Miranda, M. A., Photo-Fries reaction and related processes. In *Arene chemistry: Reaction mechanism and methods for aromatic compounds*, Mortier, J., Ed. John Wiley & Sons: 2016.
63. Magauer, T.; Martin, H. J.; Mulzer, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (33), 6032.
64. Rivaton, A.; Mailhot, B.; Soulestin, J.; Varghese, H.; Gardette, J. L. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, 75 (1), 17.

65. Höfler, T.; Grießer, T.; Gstrein, X.; Trimmel, G.; Jakopic, G.; Kern, W. *Polymer* **2007**, *48* (7), 1930.
66. Höfler, T.; Grießer, T.; Gruber, M.; Jakopic, G.; Trimmel, G.; Kern, W. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209* (5), 488.
67. Ishida, Y.; Takeda, Y.; Kameyama, A. *React. Funct. Polym.* **2016**, *107*, 20.
68. Martignac, M.; Oliveros, E.; Maurette, M. T.; Claparols, C.; Benoit-Marquie, F. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12* (3), 527.
69. Weedon, A. C.; Wong, D. F. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1991**, *61* (1), 27.
70. Sanjuan, A.; Aguirre, G.; Alvaro, M.; Garcia, H.; Scaiano, J. C. *Appl. Catal., B: Environ.* **2000**, *25* (4), 257.
71. Passananti, M.; Lavorgna, M.; Iesce, M. R.; DellaGreca, M.; Criscuolo, E.; Parrella, A.; Isidori, M.; Temussi, F. *Environ. Sci.: Processes Impacts* **2014**, *16* (4), 823.
72. Wang, Z., Fries Rearrangement. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, John Wiley & Sons, Inc.: 2010.
73. Iguchi, D.; Erra-Balsells, R.; Bonesi, S. M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15* (1), 105.
74. Anderson, J. C.; Reese, C. B. *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 217.
75. Meyer, J. W.; Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (7), 2187.
76. Kalmus, C. E.; Hercules, D. M. *Tetrahedron Lett.* **1972**, (16), 1575.
77. Meyer, J. W.; Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94.
78. Yoon, H. J.; Ko, S. H.; Ko, M. K.; Chae, W. K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21* (9), 901.
79. Lochbrunner, S.; Zissler, M.; Piel, J.; Riedle, E.; Spiegel, A.; Bach, T. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (24), 11634.
80. Kobsa, H. *J. Org. Chem.* **1962**, *27* (7), 2293.
81. Arai, T.; Tobita, S.; Shizuka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (14), 3968.
82. Arai, T.; Tobita, S.; Shizuka, H. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 521.
83. Galindo, F. *J. Photochem. Photobiol., C* **2005**, *6* (2-3), 123.
84. Gritsan, N. P.; Tsentalovich, Y. P.; Yurkovskaya, A. V.; Sagdeev, R. Z. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (11), 4448.
85. Molokov, I. F.; Tsentalovich, Y. P.; Yurkovskaya, A. V.; Sagdeev, R. Z. *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *110* (2), 159.

86. Huang, X.; Irmak, S.; Lu, Y. F.; Pipinos, I.; Casale, G.; Subbiah, J. *Biomed. Opt. Express* **2015**, *6* (8), 2766.
87. Gardiner, D. J.; Graves, P. R., *Practical Raman Spectroscopy*. 2012.
88. Beck, S. M.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (7), 1805.
89. Goetz, M., Chapter 3 Photo-CIDNP Spectroscopy. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press: 2009; Vol. 66, pp 77.
90. Adam, W.; de Sanabria, J. A.; Fischer, H. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2971.
91. Wang, Z.; Holden, D. A.; McCourt, F. R. W. *Macromolecules* **1990**, *23* (16), 3773.
92. Consuelo Jimenez, M.; A. Miranda, M.; C. Scaiano, J.; Tormos, R. *Chem. Commun.* **1997**, (16), 1487.
93. Ghibaudi, E.; Colussi, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94* (1), 121.
94. Churio, M. S.; Ghibaudi, E.; Colussi, A. J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1988**, *44* (2), 133.
95. Formosinho, S. *J. Chem. Soc. Far. Trans. 2: Mol. Chem. Phys.* **1974**, *70* (0), 605.
96. Plank, D. A. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9* (52), 5423.
97. Meyer, J. W.; Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (7), 2219.
98. Suau, R.; Torres, G.; Valpuesta, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (8), 1311.
99. Belluč, D.; Hrdlovič, P. *Chem. Rev.* **1967**, *67* (6), 599.
100. Bellus, D. *Adv. Photochem.* **1971**, *8*, 109.
101. Bradshaw, J. S.; Loveridge, E. L.; White, L. *J. Org. Chem.* **1968**, *33* (11), 4127.
102. Caress, E. A.; Rosenberg, I. E. *J. Org. Chem.* **1972**, *37* (20), 3160.
103. Noack, R.; Schwetlick, K. *Tetrahedron* **1974**, *30* (20), 3799.
104. Kovacic, P.; Somanathan, R., Propoxur: A Novel Mechanism for Insecticidal Action and Toxicity. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 218*, Whitacre, M. D., Ed. Springer US: Boston, MA, 2012; pp 141.
105. Organization, H., 2-isopropoxyphenyl methylcarbamate. WHO specifications and evaluations for public health pesticides. organization, W. H., Ed. 2005.
106. Branches, M. T. a. W. H. a. S., Propoxur: Risk characterization document. Regulation, D. o. P., Ed. California Environmental Protection Agency: 1997.

107. Aly, O. M.; El-Dib, M. A., Photodecomposition of some carbamate insecticides in aquatic environment. In *Organic compounds in aquatic environment*, Faust, S. J., Ed. Marcel Dekker: Cairo, 1971; pp 469.
108. Silk, P. J.; Semeluk, G. P. *Phytoparasitica* **1976**, *1*, 51.
109. Schwack, W.; Kopf, G. *Z Lebensm Unters Forsch* **1992**, *195*, 250.
110. M. Mahalakshmi, S. V. P., Banumathi Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 336.
111. Benítez, F. J.; Beltrán-Heredia, J.; González, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 1264.
112. Ana Sanjuán, G. A., Mercedes Álvaro, Hermenegildo García, J. C. Scaiano *App. Catal., B* **2000**, *25*, 257.
113. Wolfe, N. L.; Zeppe, R. G.; Paris, D. F. *Water Res.* **1978**, *12*, 565.
114. Bertrand, N. d.; Barceló, D. *Anal. Chim. Acta* **1991**, *254*, 235.
115. Samanidou, V.; Fytianos, K.; Pfister, G.; Bahadir, M. *Sci. Total Environ.* **1988**, *76*, 85.
116. Naman, S. N.; Jaffer, B. R.; Drea, A. A. *Basrah J. Sci.* **2012**, *30*, 27.
117. Raha, P.; Das, A. K. *Chemosphere* **1990**, *21*, 99.
118. Mabury, S. A.; Crosby, D. G. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 1920.
119. Scheunert, I.; Mansour, M.; Doerfler, U.; Schroll, R. *Sci. Total Environ.* **1993**, *132*, 361.
120. Mansour, M.; Feicht, E. A.; Behecti, A.; Scheunert, I. *Chemosphere* **1997**, *35*, 39.
121. Benítez, F. J.; Beltraán-Heredia, J.; González, T.; Real, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 4099.
122. Bachman, J.; Patterson, H. H. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 874.
123. Kumar, Y. *Environ. Qual. Saf. Suppl.* **1975**, *3*, 302.
124. Durand, G.; Bertrand, N. d.; Barceló, D. *J. Chromatogr.* **1991**, *554*, 233.
125. Kiss, A.; Virág, D. *J. Environm. Quality* **2009**, *38*, 157.
126. Tomlin, C., The pesticide manual, 10th ed. Cambridge: UK, 1994.
127. Mallat, E.; Barcelo, D.; Tauler, R. *Chromatographia* **1997**, *46*, 342.
128. Mazellier, P.; Leroy, É.; Legube, B. *Photobiol, A: Chem.* **2002**, *153*, 221.
129. Yousef, Y. A.; Akasheh, T. S., Photolysis of Some Benzimidazole Based Pesticides. In *Pesticides in the modern world - Trend in pesticides analysis.*, Stoytcheva, D. M., Ed. InTech: ISBN: 978-953-307-437-5, 2011.
130. Cameron, J. F.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4303.

131. Herweh, J. E.; Hoyle, C. E. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2195.
132. Attila Szabo, N. S. O., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Mineola, New York, 1996.
133. Hartree, D. R. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24* (1), 89.
134. Hartree, D. R. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24* (1), 111.
135. Fock, V. *Z. Phys.* **1930**, *61* (1), 126.
136. Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1929**, *34* (10), 1293.
137. Hartree, D. R. FRS *Rep. Prog. Phys.* **1947**, *11* (1), 113.
138. Löwdin, P.-O. *Phys. Rev.* **1955**, *97* (6), 1509.
139. Jensen, J., *Molecular Modeling basis*. CRC Press, Taylor and Francis Group: Boca Raton, Florida, 2010.
140. Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*. Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2006.
141. Björn O. Roos, R. L., Per Åke Malmqvist, Valera Veryazov and Per-Olof Widmark, Multiconfigurational SCF theory. In *Multiconfigurational Quantum Chemistry*, Björn O. Roos, R. L., Per Åke Malmqvist, Valera Veryazov, Per-Olof Widmark, Ed. John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, 2016.
142. Pople, J. A.; Binkley, J. S.; Seeger, R. *Int. J. Quantum Chem* **1976**, *10* (S10), 1.
143. Hegarty, D.; Robb, M. A. *Mol. Phys.* **1979**, *38* (6), 1795.
144. Eade, R. H. A.; Robb, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83* (2), 362.
145. Borin, A. C.; de Araújo, A. V. S. *Quim. Nova* **2015**, *38* (5), 738.
146. Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155* (2), 189.
147. Olsen, J. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111* (13), 3267.
148. Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (14), 5483.
149. Andersson, K.; Malmqvist, P. Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96* (2), 1218.
150. Finley, J.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288* (2), 299.
151. Serrano-Andrés, L.; Merchán, M.; Lindh, R. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122* (10), 104107.
152. Roos, B. O.; Andersson, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245* (2), 215.
153. Zobel, J. P.; Nogueira, J. J.; Gonzalez, L. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (2), 1482.
154. Forsberg, N.; Malmqvist, P.-Å. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274* (1), 196.

155. Roos, B. O.; Andersson, K.; Fülischer, M. P.; Serrano-Andrés, L.; Pierloot, K.; Merchán, M.; Molina, V. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1996**, 388 (Supplement C), 257.
156. Ghigo, G.; Roos, B. O.; Malmqvist, P.-Å. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 396 (1), 142.
157. Andersson, K. *Theor. Chim. Acta* **1995**, 91, 31.
158. Ghigo, G.; Roos, B. O.; Malmqvist, P.-Å. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 396 (1–3), 142.
159. Celani, P.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119 (10), 5044.
160. Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Knizia, G.; Manby, F. R.; Schütz, M. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2 (2), 242.
161. Nakano, H.; Hirao, K.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108 (14), 5660.
162. Ebisuzaki, R.; Watanabe, Y.; Nakano, H. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 442 (1), 164.
163. Shiozaki, T.; Györffy, W.; Celani, P.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135 (8), 081106.
164. Park, J. W.; Shiozaki, T. *J. Chem. Theory Comp.* **2017**.
165. Vlaisavljevich, B.; Shiozaki, T. *J. Chem. Theory Comp.* **2016**, 12 (8), 3781.
166. Györffy, W.; Shiozaki, T.; Knizia, G.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2013**, 138 (10), 104104.
167. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Chichester, 1999; Vol. 1.
168. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, B864.
169. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
170. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140 (4A), A1133.
171. Capelle, K. *Braz. J. Phys.* **2006**, 36 (4A), 1318.
172. Duarte, H. A.; Rocha, W. R., Teoria do Funcional da Densidade In *Métodos de Química Teórica e modelagem molecular*, Morgon, N. H.; Coutinho, K., Eds. Editora Livraria da Física: São Paulo, 2007.
173. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
174. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 98, 785.
175. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
176. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51.
177. Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6615.
178. Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52 (12), 997.

179. Furche, F.; Rappoport, D., Density functional methods for excited states: equilibrium structure and electronic spectra. In *Computational Photochemistry*, Olivucci, M., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2005; Vol. 16, pp 93.
180. González, L.; Escudero, D.; Serrano-Andrés, L. *Chem. Phys. Chem.* **2012**, *13*, 28.
181. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256* (4), 454.
182. Burow, A. M., Calculation of optical properties. Liebig group at AK Prof. Ochsenfeld, Department Chemie, LMU München, 2017.
183. Andrade, X.; Botti, S.; Marques, M. A. L.; Rubio, A. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126* (18), 184106.
184. Cramer, C. J., *Essentials of computational chemistry: theories and models*. Wiley: England, 2004.
185. Gräfenstein, J.; Cremer, D. *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *123* (3), 171.
186. Grimme, S.; Waletzke, M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (13), 5645.
187. Worth, G. A.; Meyer, H. D.; Köppel, H.; Cederbaum, L. S.; Burghardt, I. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *27* (3), 569.
188. Barbatti, M. *Ultrafast Molecular Dynamics in Excited States Using Mixed Quantum-Classical Approaches*. University of Vienna, Vienna, 2008.
189. Klein, S.; Bearpark, M. J.; Smith, B. R.; Robb, M. A.; Olivucci, M.; Bernardi, F. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292* (3), 259.
190. Furche, F.; Ahlrichs, R. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117* (16), 7433.
191. Lischka, H.; Dallos, M.; Szalay, P. G.; Yarkony, D. R.; Shepard, R. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (16), 7322.
192. Mai, S.; Marquetand, P.; González, L. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (11), 1978.
193. Tao, H.; Levine, B. G.; Martínez, T. J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (49), 13656.
194. Köhn, A.; Hättig, C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (10), 5021.
195. Schirmer, J. *Phys. Rev. A* **1982**, *26* (5), 2395.
196. Trofimov, A. B.; Krivdina, I. L.; Weller, J.; Schirmer, J. *Chem. Phys.* **2006**, *329* (1), 1.
197. Barbatti, M.; Ruckebauer, M.; Plasser, F.; Pittner, J.; Granucci, G.; Persico, M.; Lischka, H. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4* (1), 26.
198. Hack, M. D.; Wensmann, A. M.; Truhlar, D. G.; Ben-Nun, M.; Martínez, T. J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115* (3), 1172.

199. Fang, J.-Y.; Hammes-Schiffer, S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (23), 11166.
200. Cui, G.; Zhang, F.; Fang, W. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 034306.
201. Barbatti, M.; Granucci, G.; Persico, M.; Ruckebauer, M.; Vazdar, M.; Eckert-Maksic, M.; Lischka, H. *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *190* (2-3), 228.
202. Arbelo-González, W.; Crespo-Otero, R.; Barbatti, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 5037.
203. Barbatti, M. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1* (4), 620.
204. Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence Spectroscopy*. Springer: New York, 2011; Vol. 3.
205. Caricato, M. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 044116.
206. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
207. Coutinho, K.; De Oliveira, M.; Canuto, S. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *66* (3), 249.
208. Coutinho, K.; Canuto, S. *University of São Paulo, Brazil*, **1997**.
209. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
210. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
211. Mennucci, B.; Cancès, E.; Tomasi, J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10506.
212. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
213. Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (45), 11225.
214. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (3), 361.

215. Aquilante, F.; Autschbach, J.; Carlson, R. K.; Chibotaru, L. F.; Delcey, M. G.; De Vico, L.; Fdez. Galván, I.; Ferré, N.; Frutos, L. M.; Gagliardi, L.; Garavelli, M.; Giussani, A.; Hoyer, C. E.; Li Manni, G.; Lischka, H.; Ma, D.; Malmqvist, P. Å.; Müller, T.; Nenov, A.; Olivucci, M.; Pedersen, T. B.; Peng, D.; Plasser, F.; Pritchard, B.; Reiher, M.; Rivalta, I.; Schapiro, I.; Segarra-Martí, J.; Stenrup, M.; Truhlar, D. G.; Ungur, L.; Valentini, A.; Vancoillie, S.; Veryazov, V.; Vysotskiy, V. P.; Weingart, O.; Zapata, F.; Lindh, R. **2016**, *37* (5), 506.
216. Widmark, P.-O.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77* (5), 291.
217. Chang, S.-W.; Witek, H. A. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8* (11), 4053.
218. Lan, Z.; Domcke, W.; Vallet, V.; Sobolewski, A. L.; Mahapatra, S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122* (22), 224315.
219. Improta, R.; Santoro, F.; Blancafort, L. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (6), 3540.
220. Serrano-Andrés, L.; Merchán, M. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, *729* (1), 99.
221. Zechmann, G.; Barbatti, M. *Int. J. Quantum Chem* **2008**, *108* (7), 1266.
222. Crespo-Otero, R.; Mardykov, A.; Sanchez-Garcia, E.; Sander, W.; Barbatti, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (35), 18877.
223. Avila Ferrer, F. J.; Cerezo, J.; Stendardo, E.; Improta, R.; Santoro, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (4), 2072.
224. Coutinho, K. Interface gráfica DICEWin. http://fig.if.usp.br/~kaline/dice_dicewin.htm (accessed September 15, 2017).
225. Kryachko, E. S.; Nguyen, M. T. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (16), 4267.
226. Fileti, E. E.; Canuto, S. *J. Comput. Methods Sci. Eng.* **2004**, *4* (4), 559.
227. Grupo de Fotoquímica Orgânica Aplicada. <http://www.gpfotoquimica.com> (accessed 18 de Setembro, 2017).
228. Laurent, A. D.; Jacquemin, D. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 2019.
229. Crespo-Otero, R.; Mardyukov, A.; Sanchez-Garcia, E.; Barbatti, M.; Sander, W. *Chem. Phys. Chem.* **2013**, *14* (4), 827.
230. Toldo, J. M.; Barbatti, M.; Goncalves, P. F. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (29), 19103.

APÊNDICE A

Coordenadas cartesianas das estruturas envolvidas no Rearranjo Foto-Fries do fenilacetato calculadas com SA3-CASSCF(14,12).

Fenilacetato- estado fundamental

C	-1.086270290	0.579917860	4.258752840
C	-1.957435720	0.238443190	3.222523790
C	-3.236167780	-0.265138430	3.500231750
C	-3.649523460	-0.429538990	4.820759390
C	-2.788088260	-0.091921870	5.874035310
C	-1.518784080	0.407970430	5.583754480
O	-1.702308810	0.340675650	1.874323490
C	-0.536169880	0.799870010	1.300965960
O	0.424569300	1.176687690	1.890339040
C	-0.673938350	0.747827970	-0.199196330
H	-0.107009600	0.965545330	4.057274840
H	-0.845356570	0.671930660	6.387299470
H	-3.104228910	-0.217680250	6.899751380
H	-4.637050210	-0.818429030	5.026377160
H	-3.885633180	-0.519633050	2.675646230
H	-0.871079830	-0.275526760	-0.512291040
H	-1.515513950	1.363711840	-0.509977000
H	0.241748570	1.108454740	-0.656255770

Fenilacetato – S₁-Planar (estado ππ*)

C	-1.047145720	0.595290680	4.267691690
C	-1.948732060	0.241813880	3.206117460
C	-3.258685710	-0.274022480	3.473499280
C	-3.690612100	-0.445728880	4.832519390
C	-2.804271570	-0.098281150	5.905066240
C	-1.494944130	0.417352120	5.620605660
O	-1.692045840	0.344630030	1.866551670
C	-0.526152560	0.803739880	1.284753420
O	0.436767900	1.181376820	1.869050500
C	-0.673912140	0.747908460	-0.214146480
H	-0.070244530	0.979988550	4.061731420
H	-0.831948990	0.677242780	6.430852040
H	-3.121078530	-0.224256490	6.929001450
H	-4.675250020	-0.833487710	5.040206350
H	-3.898933640	-0.524919760	2.643636980
H	-0.872870540	-0.276109610	-0.523908580
H	-1.517224690	1.363168810	-0.521436630
H	0.239040830	1.107462060	-0.677475860

Fenilacetato – S₁-Piramidal (estado nπ*)

C	-1.137498680	0.565211600	4.105263000
C	-2.033656220	0.095160870	3.145662050
C	-3.281045710	-0.415744320	3.520744360
C	-3.634920630	-0.451585140	4.869779380
C	-2.747259670	0.019190090	5.846947890
C	-1.505207620	0.524302850	5.457984200
O	-1.789799940	0.092341790	1.798291010
C	-0.579638260	0.578574150	1.315958530
O	0.445057690	-0.286317560	1.647286600
C	-0.625591390	0.907252060	-0.145030850
H	-0.174442190	0.952771210	3.818737650
H	-0.810993200	0.889752350	6.201802520
H	-3.020962560	-0.009749350	6.891882690
H	-4.599897390	-0.845564020	5.156779430
H	-3.952922980	-0.773405710	2.754238820
H	-0.892621470	0.020609870	-0.723323260
H	-1.368122330	1.683642380	-0.314147710
H	0.346968500	1.267517870	-0.476339310

Intersecção cônica

C	-1.317770890	0.554453380	4.110383990
C	-2.256173660	0.155620670	3.089968520
C	-3.550439540	-0.388381210	3.488736970
C	-3.882534310	-0.490187960	4.827400080
C	-2.929306500	-0.065718380	5.826794000
C	-1.658935450	0.452309770	5.444288900
O	-2.013192850	0.258426990	1.828039040
C	0.081843790	0.699581210	1.321872580
O	0.752320820	-0.178130250	1.828754220
C	-0.264359180	0.877208370	-0.152714240
H	-0.333189900	0.941453630	3.793344370
H	-0.948197610	0.761377720	6.234591130
H	-3.203219510	-0.150530580	6.885669260
H	-4.847000570	-0.883202170	5.117646140
H	-4.238595040	-0.694719800	2.710018470
H	-0.408541730	-0.114806540	-0.618393540
H	-1.162294900	1.504652850	-0.272611620
H	0.623526780	1.385361340	-0.573191820

Complexo radicalar

C	-1.445777160	-1.236214200	4.125131860
C	-2.401507770	-1.230972710	3.024998170
C	-3.565238770	-0.363284060	3.154270870
C	-3.757097760	0.389525970	4.295283860
C	-2.821025020	0.342546590	5.355683680
C	-1.667746000	-0.471040270	5.252437960
O	-2.229845890	-1.927436520	2.023990280
C	-0.766375330	1.566012750	1.996908780
O	-0.499407540	2.631746190	2.422951020
C	-0.419298050	0.968931870	0.655080950
H	-0.574672450	-1.867845070	4.026236060
H	-0.954345800	-0.487536690	6.064747430
H	-2.981717320	0.938304240	6.242112650
H	-4.627418510	1.025179170	4.382266660
H	-4.268581440	-0.346499150	2.334154570
H	0.164783290	1.671371470	0.061264950
H	0.138003750	0.048456020	0.814069570
H	-1.341204830	0.709122400	0.139162550

Intermediário Cicloexadienona

C	-1.399678950	-0.313783990	3.195412140
C	-2.768022840	-0.645021090	2.601091750
C	-3.973734230	-0.252551190	3.358611840
C	-3.879919210	0.158661090	4.643060770
C	-2.579092840	0.260172060	5.321837000
C	-1.430867380	0.020857380	4.661176030
O	-2.857329360	-1.199997090	1.530190540
C	-0.797410360	0.901954820	2.364930650
O	-0.887209540	2.027470540	2.766206270
C	-0.117596720	0.542454230	1.064677800
H	-0.753939710	-1.171079320	3.010443130
H	-0.478989100	0.121857320	5.164352770
H	-2.563099270	0.531304800	6.368000470
H	-4.773955520	0.408203680	5.198266130
H	-4.922723780	-0.365079140	2.853708160
H	0.134807570	1.448002130	0.520193500
H	0.792544250	-0.018173400	1.282685870
H	-0.762255580	-0.094884840	0.465907020

Estado de transição*i* 2552.20 cm⁻¹

C	0.215750670	-0.236531820	-0.437629240
C	-0.520977250	0.982963080	-0.224953480
C	-1.775323090	1.004073120	0.458847860
C	-2.436008490	-0.198448130	0.531514000
C	-1.856884480	-1.425364550	0.041800400
C	-0.569025110	-1.458075170	-0.420424020
O	-0.001636680	1.956520120	-0.849619060
C	1.631108330	-0.374403740	0.087031940
O	2.210992750	-1.417682130	-0.069680030
C	2.295999960	0.778133830	0.816546690
H	0.663041630	0.860938020	-1.361773920
H	-0.093010770	-2.389073150	-0.685333020
H	-2.440291600	-2.332811390	0.095976840
H	-3.439439790	-0.224264470	0.934731820
H	-2.234421980	1.940479880	0.740316680
H	3.267124670	0.437065090	1.161713990
H	2.421701700	1.640989690	0.167995780
H	1.689161540	1.086585730	1.667112740

orto-hidroxiacetofenona – depois do tunelamento

C	-1.59415205	0.13612238	3.21977210
C	-2.77375313	-0.37652641	2.65269656
C	-3.92915866	-0.53204173	3.43640289
C	-3.92939416	-0.18425779	4.78090383
C	-2.76126158	0.32938543	5.36774000
C	-1.62140645	0.48206717	4.59207829
O	-2.92966094	-0.75940475	1.36014482
C	-0.24356146	0.37327407	2.51249299
O	0.68525256	0.81458111	3.13802166
C	-0.05677397	0.06343845	1.03966308
H	-2.14689372	-0.65523239	0.85316268
H	-0.71765358	0.87482393	5.02798529
H	-2.74709195	0.60398922	6.41261926
H	-4.82811290	-0.31094245	5.36815071
H	-4.81293047	-0.92974723	2.95918121
H	0.96145256	0.31672028	0.76326619
H	-0.21592455	-0.99708605	0.84134990
H	-0.74016547	0.65214782	0.42698295

orto-hidroxiacetofenona- mínimo global

C	6.606689070	3.997704910	-0.001864520
C	6.918445110	4.604782380	1.232280770
C	7.628471150	5.824297680	1.214472190
C	8.018078270	6.425340920	0.023352500
C	7.698312300	5.805399180	-1.194523760
C	6.999593430	4.603700190	-1.204999980
H	7.876296800	6.304036510	2.146053640
H	8.560769930	7.359152500	0.038936810
H	7.994257850	6.260172670	-2.129647940
H	6.744521050	4.111725530	-2.132485690
O	5.927416700	2.823611460	-0.113736030
H	5.716675750	2.511791170	0.761245830

C	6.512006670	3.980330420	2.519339190
O	5.900635920	2.930528800	2.539051340
C	6.858360810	4.651381740	3.831937640
H	7.936988920	4.757868440	3.935885410
H	6.413822220	5.643938240	3.884839060
H	6.474331470	4.037813350	4.640533200

Coordenadas cartesianas para os mínimos no estado fundamental (S_0) e excitado (S_1 -PL e S_1 -PIR) para as moléculas fenilcarbamato, 2-metoxifenilcarbamato e Propoxur calculadas com SA3-CASSCF(14,12)/ANO-S-VDZP.

Fenilcarbamato – S_0

N	-3.28609882	0.47914419	-0.18654293
C	-2.04271140	0.08820778	0.25884076
O	-1.80701416	-0.42253346	1.30191765
O	-1.10165470	0.42706744	-0.68936922
C	0.22366098	0.19016528	-0.37498776
C	0.98290267	1.22870661	0.15821444
C	2.33864689	1.00939545	0.42781727
C	2.91605870	-0.23787658	0.16497822
C	2.13573764	-1.27010962	-0.36969700
C	0.78039246	-1.05849625	-0.64332644
H	0.16266527	-1.84367885	-1.05350447
H	2.57826338	-2.23486922	-0.57424948
H	3.96340423	-0.40416030	0.37402485
H	2.93791760	1.80906491	0.83993896
H	-3.37323067	0.56609051	-1.17952749
H	0.51858068	2.18389429	0.35500227
H	-4.04260075	0.00124384	0.26202735

Fenilcarbamato – S_1 - Planar (estado $\pi\pi^*$)

N	-3.31909515	0.44212806	-0.16849739
C	-2.09088428	-0.05259910	0.20942051
O	-1.89536749	-0.84775976	1.06580123
O	-1.11257325	0.56323812	-0.54522410
C	0.20199904	0.26078976	-0.28195191
C	1.04121031	1.33845292	0.14277449
C	2.43869911	1.08549259	0.35444782
C	2.96839877	-0.23330972	0.13838182
C	2.10932068	-1.30018730	-0.29738863
C	0.71181856	-1.05346774	-0.52279576
H	0.04852434	-1.84148685	-0.83620415
H	2.51205746	-2.28739014	-0.45960699
H	4.01750629	-0.42360620	0.30407258
H	3.08614254	1.88292251	0.68324911
H	-3.36026324	0.81467603	-1.09616960
H	0.61261334	2.31496274	0.29990355
H	-4.08518800	-0.15159994	0.08134341

Fenilcarbamato – S_1 -Piramidal (estado $n\pi^*$)

N	-3.33514901	0.42333044	-0.02292888
C	-2.07595344	-0.13498062	0.21648910
O	-1.99828549	-0.81908131	1.42237924
O	-1.06765122	0.80706888	0.13417216
C	0.23899485	0.40012694	0.10240515
C	1.18188009	1.43054960	0.18246961
C	2.54232752	1.12469220	0.13885510
C	2.96510665	-0.20591801	0.01817988
C	2.01257074	-1.22365739	-0.06159673
C	0.64227912	-0.92897222	-0.02163582
H	-0.08280591	-1.72326899	-0.08594870
H	2.32559483	-2.25392180	-0.15754958
H	4.01896048	-0.44248219	-0.01377279
H	3.26943023	1.92238004	0.19978302
H	-4.01674350	-0.28374487	-0.23348558
H	0.83738939	2.45027048	0.27346325
H	-3.65549141	0.98617189	0.75084259

2-metoxifenilcarbamato – S_0

N	-3.35120868	-0.34823824	-0.31363849
C	-2.09773298	-0.40276159	0.25466883
O	-1.84085408	-0.19523161	1.39241721
O	-1.17607502	-0.71473901	-0.72281047
C	0.15174435	-0.65847438	-0.36817344
C	0.77719246	0.59053855	-0.22262790
C	2.13565510	0.62600558	0.09480594
C	2.85363666	-0.56940164	0.25671177
C	2.22346159	-1.80258674	0.10268468
C	0.85729678	-1.84218662	-0.20966710
H	0.33561267	-2.78025669	-0.33021734
H	2.77718601	-2.72188752	0.22580087
H	3.90553334	-0.52289474	0.50067449
H	2.64148804	1.56877082	0.21374622
H	-3.44990620	-0.85780969	-1.16899641
H	-4.09450568	-0.48161292	0.34316323
O	-0.00342847	1.67072863	-0.42126389
C	0.47802213	2.94049076	-0.06958017
H	0.78761882	2.96627369	0.97523236
H	1.31162023	3.23886593	-0.70601178
H	-0.34944106	3.62643144	-0.21834762

2-metoxifenilcarbamato – S₁- Planar (estado $\pi\pi^*$)

N	-3.28974787	-0.20235202	-0.34208987
C	-2.02665561	-0.18097042	0.20228638
O	-1.73440376	0.26634157	1.26100108
O	-1.14097284	-0.73948971	-0.69400348
C	0.19296252	-0.67609826	-0.39073241
C	0.88258991	0.58105775	-0.42288215
C	2.29581584	0.61877261	-0.16922514
C	2.99002366	-0.59987356	0.14143733
C	2.28454168	-1.85133419	0.17631445
C	0.87720630	-1.89676599	-0.09698279
H	0.32585303	-2.82224740	-0.07457347
H	2.81492332	-2.76129358	0.40956233
H	4.05077737	-0.57645583	0.33591254
H	2.82838535	1.55125705	-0.24013968
H	-3.42969676	-0.87790651	-1.06662576
H	-4.02271386	-0.15182985	0.33734702
O	0.18766550	1.67632492	-0.78873030
C	0.20403242	2.77687246	0.09743723
H	-0.11414669	2.46888149	1.09079131
H	1.19445073	3.22658391	0.14873238
H	-0.49797427	3.50054953	-0.30626600

Propoxur – S₀-Planar

C	-3.98731057	-0.82611717	0.30556742
N	-2.81391434	-1.34456715	-0.36687922
C	-1.58656990	-1.13458241	0.20203279
O	-1.38095246	-0.79547335	1.32104076
O	-0.60956306	-1.42423130	-0.72593735
C	0.69290557	-1.16833044	-0.36728138
C	1.16271438	0.15341191	-0.35801810
C	2.50980001	0.37959998	-0.06278672
C	3.36078647	-0.69572621	0.22692037
C	2.88007399	-2.00563045	0.21388283
C	1.53309567	-2.23907679	-0.08746677
H	1.12563559	-3.23922599	-0.10772563
H	3.53750800	-2.83406172	0.43417784
H	4.39886286	-0.49991503	0.45579585
H	2.90250727	1.38211550	-0.05336522
O	0.26989176	1.11181169	-0.69322946
C	0.38602717	2.43397451	-0.18945421
C	-0.64142180	3.25327420	-0.95435054
H	-0.45349065	3.19074401	-2.02493702
H	-1.64352333	2.87761298	-0.75474643
H	-0.59173918	4.29738378	-0.64691357
C	0.16083904	2.47719711	1.31735904
H	0.88728456	1.86486889	1.84505404
H	0.25294190	3.50403723	1.67198614
H	-0.83180442	2.10519496	1.55829837
H	1.37761882	2.81988359	-0.42482594
H	-2.80690775	-1.29232484	-1.36453835
H	-4.86864431	-1.15132661	-0.24277914
H	-4.03614886	-1.22868636	1.31330314
H	-3.98727139	0.26394547	0.36740446

2-metoxifenilcarbamato – S₁-Piramidal (estado $n\pi^*$)

N	-0.09166765	-0.09912170	0.07590385
C	1.30429066	-0.04505292	0.01020734
O	1.91951263	-0.20740294	1.24830532
O	1.82435512	-0.95270763	-0.89684118
C	3.17272675	-0.86578351	-1.15009024
C	3.67659684	0.18501472	-1.93958299
C	5.04292068	0.21349449	-2.22608893
C	5.88911805	-0.79649476	-1.74217321
C	5.37960285	-1.83802014	-0.97009462
C	4.00968415	-1.86690620	-0.67421150
H	3.58053719	-2.65894907	-0.07862199
H	6.02981421	-2.61697908	-0.59941873
H	6.94331484	-0.75760554	-1.97744384
H	5.45569254	1.00574615	-2.82636460
H	-0.42086136	-0.90126707	0.59095787
H	-0.47337764	0.74079415	0.47214651
O	2.77950690	1.09877773	-2.36041206
C	3.19987994	2.14405524	-3.19453748
H	3.92958969	2.78152230	-2.69419668
H	3.62586106	1.76278448	-4.12308984
H	2.31044752	2.72384833	-3.41832901

Propoxur - S₁- Planar (estado $\pi\pi^*$)

C	-3.99845578	-0.81697551	0.32165849
N	-2.82618061	-1.33689944	-0.35153470
C	-1.59750813	-1.12570554	0.21260620
O	-1.38679792	-0.78267148	1.32937915
O	-0.62214430	-1.41721416	-0.71962911
C	0.67803740	-1.17208035	-0.36853822
C	1.17055352	0.17511881	-0.36243945
C	2.56141772	0.41703445	-0.09022810
C	3.41915758	-0.69327199	0.21504839
C	2.90783543	-2.03562505	0.21966430
C	1.52948322	-2.28502194	-0.08191524
H	1.11950108	-3.28132684	-0.08467283
H	3.56540001	-2.85944973	0.44964057
H	4.46081909	-0.51591209	0.43224736
H	2.95935593	1.41475379	-0.10734541
O	0.29371736	1.13132946	-0.72395068
C	0.37957226	2.44381642	-0.18425347
C	-0.62693879	3.27341233	-0.96516466
H	-0.40259474	3.23668354	-2.02992330
H	-1.63272955	2.88733005	-0.80822677
H	-0.59481808	4.31051625	-0.63272259
C	0.10500751	2.44874287	1.31446653
H	0.82094669	1.82895731	1.84820379
H	0.17845534	3.46758443	1.69572782
H	-0.89114568	2.06407564	1.51680161
H	1.37639792	2.83988495	-0.37469269
H	-2.82258178	-1.29389925	-1.34960083
H	-4.88091099	-1.14742145	-0.22168358
H	-4.04297042	-1.21344068	1.33200088
H	-4.00065027	0.27345517	0.37666456

Propoxur – S₁-Piramidal (estado nπ*)

C	-3.42323531	-0.29073342	-0.36525171
N	-2.94739131	-1.55838544	0.16706152
C	-1.58968984	-1.60643518	0.46206100
O	-1.29727781	-2.74062970	1.19606572
O	-0.72235153	-1.53729485	-0.63207684
C	0.58827423	-1.23002553	-0.35136629
C	0.96848694	0.11560196	-0.19312410
C	2.31688514	0.40338079	0.03777039
C	3.26336804	-0.62998347	0.09977742
C	2.87737042	-1.95834865	-0.06895817
C	1.52758557	-2.25347011	-0.29759705
H	1.19123996	-3.27045394	-0.43388212
H	3.60680790	-2.75387920	-0.02456592
H	4.30006620	-0.38243680	0.27942013
H	2.64435360	1.41872255	0.17335334
O	-0.02177634	1.02772577	-0.30337776
C	0.19549142	2.39976509	-0.02478040
C	-0.92590832	3.15401417	-0.72238640
H	-0.91075672	2.94718891	-1.79090035
H	-1.89070275	2.84827940	-0.32438641
H	-0.80793353	4.22618830	-0.56767108
C	0.21467488	2.65086306	1.47918173
H	0.99493027	2.07401589	1.96921476
H	0.39074564	3.70796935	1.67879598
H	-0.74274560	2.36764064	1.91364677
H	1.14125205	2.71052778	-0.46629134
H	-3.21458757	-2.33649915	-0.41443809
H	-4.49545506	-0.36822578	-0.53548258
H	-3.24773288	0.48994193	0.36944750
H	-2.92944274	-0.00715690	-1.29447944

APÊNDICE B

INPUTS NECESSÁRIOS PARA A EXECUÇÃO DO PROGRAMA DICE

- ÁGUA -

cordenadas.txt

```
*
2
21
1 7 -1.928849 -0.390651 1.374789 -0.831596 0.1700 3.2500
2 6 -2.263550 -0.372939 0.061734 0.971960 0.1050 3.7500
3 8 -3.377201 -0.174380 -0.381413 -0.693224 0.2100 2.9600
4 8 -1.234570 -0.595066 -0.833192 -0.503050 0.1700 3.0000
5 6 0.091213 -0.636720 -0.407277 0.273362 0.0700 3.5500
5 6 0.771263 0.576234 -0.156032 0.256220 0.0700 3.5500
5 6 2.128364 0.523090 0.190353 -0.204781 0.0700 3.5500
5 6 2.784953 -0.712058 0.276644 -0.110203 0.0700 3.5500
5 6 2.105900 -1.903912 0.021396 -0.153318 0.0700 3.5500
5 6 0.748377 -1.859752 -0.321890 -0.166269 0.0700 3.5500
6 1 0.183963 -2.769618 -0.534206 0.139959 0.0300 2.4200
6 1 2.621025 -2.863533 0.087426 0.120605 0.0300 2.4200
6 1 3.843133 -0.730608 0.545690 0.117387 0.0300 2.4200
6 1 2.680667 1.440448 0.390686 0.139834 0.0300 2.4200
7 1 -1.042499 -0.769273 1.687053 0.342285 0.0000 0.0000
7 1 -2.695336 -0.383133 2.036739 0.400405 0.0000 0.0000
4 8 0.028382 1.706269 -0.273975 -0.345989 0.1400 2.9000
8 6 0.660907 2.959433 -0.011856 0.118178 0.0660 3.5000
9 1 1.036083 3.010983 1.023945 0.035411 0.0300 2.5000
9 1 1.492412 3.143624 -0.712548 0.032323 0.0300 2.5000
9 1 -0.114956 3.720836 -0.158089 0.060501 0.0300 2.5000
3
1 8 0.0000 0.0000 0.0000 -0.8200 0.1550 3.1650
2 1 0.5774 0.8165 0.0000 0.4100 0.0000 0.0000
2 1 0.5774 -0.8165 0.0000 0.4100 0.0000 0.0000
$end
```

Para etapa de termalização, no ensemble NPT, foi utilizado o arquivo input.ter.

input.ter:

```
title = Simulacao de OMeCarbamate + 500 H2O NPT (thermalization)
ljname = OMeCarb-geo4.txt
outname = OMeCarb-geo4
init = yes
coolstep = 150
nmol = 1 500
dens = 1.0
temp = 298.15
press = 1.0
accum = no
vstep = 10000
nstep = 5
iprint = 1
isave = 100
irdf = 0
iratio = 10
seed = 65
$end
```

Após a termalização, o arquivo equilibrio.in foi necessário para rodar a simulação no equilíbrio, nas mesmas condições da termalização.

equilibrio.in:

```
title = Simulacao de OMeCarbamate + 500 H2O NPT
ljname = OMeCarb-geo4.txt
outname = OMeCarb-geo4
init = no
coolstep = 0
accum = no
vstep = 100000
nstep = 5
iprint = 1
isave = 100
irdf = 5
iratio=50
seed = 1234
$end
```

O arquivo order.in foi utilizado a separar as configurações com ligações de hidrogênio (módulo ORDER):

order.in

```
ljname = OMeCarb-geo4.txt
inname = OMeCarb-geo4.xyz.1
nmol = 1 500
dens = 0.00
cm = -1
freeze = 4 5 6
irdf = no
molprint = 0 0 !imprime só as moléculas que fazem ligação de H
printconfig = no
printformat = 3
printdummy = no
printinterval = 1 !imprime todas as configurações
angle = no
hbond = yes
hbondcriteria = 3.5 40.00 -0.01 !critério da ligação de H: RA-D,  $\theta$ A-DH e energia
soluteacceptor = 4 !quantidade de átomos do soluto que podem aceitar H
1 3 4 17 !número dos átomos aceptadores do soluto = 1 N e 3 O
solventdonor = 2 !número de átomos do solvente que podem doar H = H(D)
2 1 !número dos átomos H(D) que podem doar hidrogênio
3 1
solventacceptor = 1 !número de átomos do solvente que podem aceitar H= H(A)
1 !número do átomo acceptor no solvente (O)
solutedonor = 2 !número de átomos do soluto que podem doar H = H(D)
16 1 !número dos átomos H(D) que podem doar hidrogênio (N1-H16)
15 1 !número dos átomos H(D) que podem doar hidrogênio (N1-H15)
$end
```

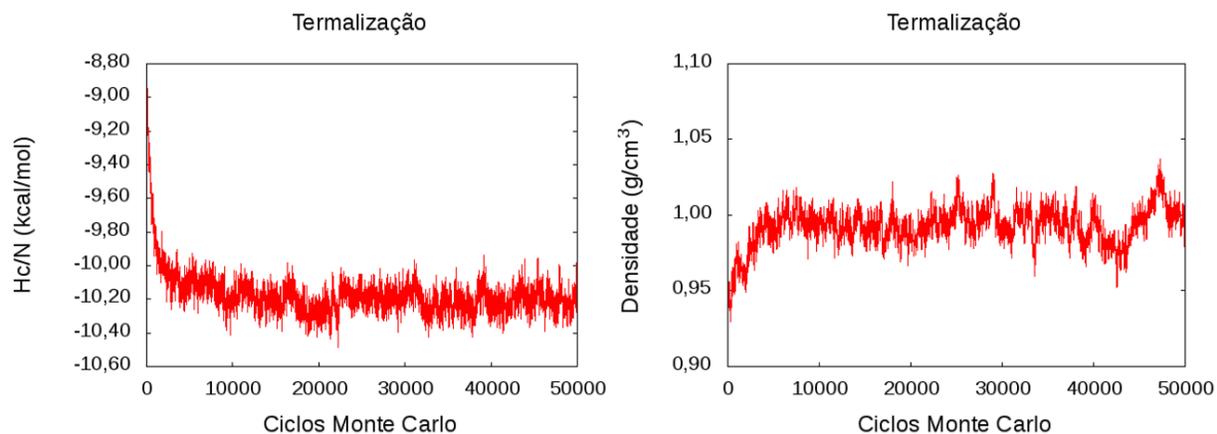


Figura 1. Entalpia conformacional (à esquerda) e densidade (à direita) em função do número de ciclos Monte Carlo, na etapa de termalização do sistema 2-metoxifenilcarbamato (GEO4) + 500 moléculas de água.

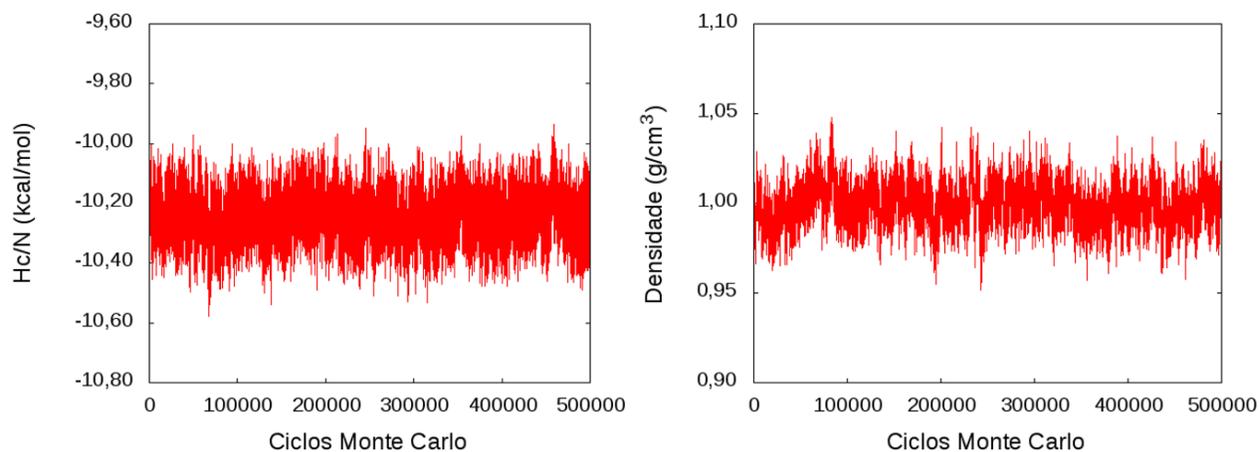


Figura 2. Entalpia conformacional (à esquerda) e densidade (à direita) em função do número de ciclos Monte Carlo, na simulação do sistema 2-metoxifenilcarbamato + 500 moléculas de água na geometria de mais baixa energia do estado fundamental.

APÊNDICE C

INPUTS NECESSÁRIOS PARA A EXECUÇÃO DO PROGRAMA DICE

- ACETONITRILA -

coordenadas.txt.

```
*
2
21
1 7 -3.372281000 -0.266019000 -0.317981000 -0.927249 0.1700 3.2500
2 6 -2.148584000 -0.384486000 0.254464000 0.970681 0.1050 3.7500
3 8 -1.881956000 -0.240381000 1.430282000 -0.691043 0.2100 2.9600
4 8 -1.216092000 -0.683124000 -0.720643000 -0.436275 0.1700 3.0000
5 6 0.124034000 -0.670856000 -0.343210000 0.163039 0.0700 3.5500
5 6 0.779780000 0.563465000 -0.148473000 0.267912 0.0700 3.5500
5 6 2.148881000 0.555945000 0.151194000 -0.247961 0.0700 3.5500
5 6 2.841790000 -0.658904000 0.247046000 -0.100866 0.0700 3.5500
5 6 2.185183000 -1.873242000 0.046768000 -0.174313 0.0700 3.5500
5 6 0.814765000 -1.871921000 -0.246392000 -0.133794 0.0700 3.5500
6 1 0.266912000 -2.801741000 -0.410161000 0.140601 0.0300 2.4200
6 1 2.726819000 -2.817809000 0.119835000 0.126251 0.0300 2.4200
6 1 3.908977000 -0.643037000 0.478455000 0.123301 0.0300 2.4200
6 1 2.682397000 1.492867000 0.307487000 0.153991 0.0300 2.4200
7 1 -3.508878000 -0.594589000 -1.266716000 0.417466 0.0000 0.0000
7 1 -4.173118000 -0.269512000 0.301822000 0.428140 0.0000 0.0000
8 8 0.006689000 1.673458000 -0.279768000 -0.310027 0.1400 2.9000
9 6 0.616079000 2.946819000 -0.073342000 0.046967 0.0660 3.5000
10 1 1.020095000 3.038639000 0.948981000 0.057497 0.0300 2.5000
10 1 1.423053000 3.130293000 -0.802733000 0.048166 0.0300 2.5000
10 1 -0.180986000 3.686478000 -0.218393000 0.077518 0.0300 2.5000
6 ! (acetonitrile madden model Mol. Phys. 1983, 49, 347)
1 6 -1.364478 -1.245037 -0.813752 0.488 0.0998 3.40
2 7 -0.445246 -0.926603 -0.163741 -0.514 0.0998 3.30
3 6 -2.511552 -1.642399 -1.624877 -0.577 0.0998 3.00
4 1 -2.403100 -1.250547 -2.632974 0.201 0.0200 2.20
4 1 -2.573568 -2.726742 -1.668730 0.201 0.0200 2.20
4 1 -3.425855 -1.250548 -1.186617 0.201 0.0200 2.20
$ end
```

termalização.ter:

```
title = Simulacao de OMeCarbamate + 250 ACN NPT (thermalization)
ljname = OMe-s0-ACN-PIRAM1.txt
outname = OMe-s0-ACN-PIRAM1
init = yes #gera 1 configuração inicial totalmente aleatória
coolstep = 150 #número de passos para esfriamento
nmol = 1 250 #número de moléculas de soluto e de solvente
dens = 0.777 #densidade em g/cm3
temp = 298.15 #temperatura em K
press = 1.0 #pressão em atm
accum = no #nenhum valor dessa simulação será acumulado com
anteriores
vstep = 8000 #número de tentativas em mudar o volume da caixa
nstep = 5 #número de tentativas em mover todas as moléculas
iprint = 1 #intervalo das tentativas para imprimir no *.out
isave = 100 #intervalo das tentativas para salvar todos os
dados
irdf = 0 #intervalo das tentativas para calcular G(r)
iratio = 10
seed = 65 #semente para o gerador de números aleatórios
$end
```

equilibrio.inp:

```
title = Simulacao de OMecarbamate + 250 ACN NPT
ljname = OMe-s0-ACN-PIRAM1.txt
outname = OMe-s0-ACN-PIRAM1
init = no #lê a configuração inicial do arquivo *.dat
coolstep = 0 #número de passos para o esfriamento
accum = no
vstep = 50000 #número de tentativas em mudar o volume da caixa
nstep = 5 #número de tentativas em mover todas as moléculas antes
de cada tentativa do volume
iprint = 1
isave = 100
irdf = 5 # G(R) é calculado a cada 5 ciclos MC.
iratio=50
seed = 1234
$end
```

order.in:

```
ljname = OMe-s0-ACN-OPT3.txt
iname = OMe-s0-ACN-OPT3.xyz.1      # arquivo com configurações moleculares
nmol = 1 250                       # número de moléculas do sistema
dens = 0.00                         # no NVT valor da densidade, no NPT valor zero
cm = -1                             # critério de distância: -1(mínima), 0(cm-cm)
freeze = 5 4 6                      #projeta o soluto: 1=eixo x; 3=origem; 2=2º quadrante-xy
molprint = 24 0                    # número de moléculas e cargas pontuais impressas
printconfig = no                   # intervalo para imprimir configuração
printformat = 3                    # formato do arquivo par rodar QM: 3 (GAUSSIAN)
printdummy = no                    # opção para imprimir os sitios que não são átomos
printinterval = 50                 # intervalo configurações impressas
topfile = top.txt                  # Gaussian keywords
angle = no                          # opção para cálculo de ângulos
hbond = no                          # opção para cálculo de ligações de hidrogênio
$end
```

top.txt:

```
%Nproc=8
%mem=24GB
%NoSave
#P wB97XD/sto-3G GFINPUT SCRF=(CPCM,Solvent=acetonitrile) pop=full

OMePhcarbamate + 1a. camada: estado fundamental

0 1
```

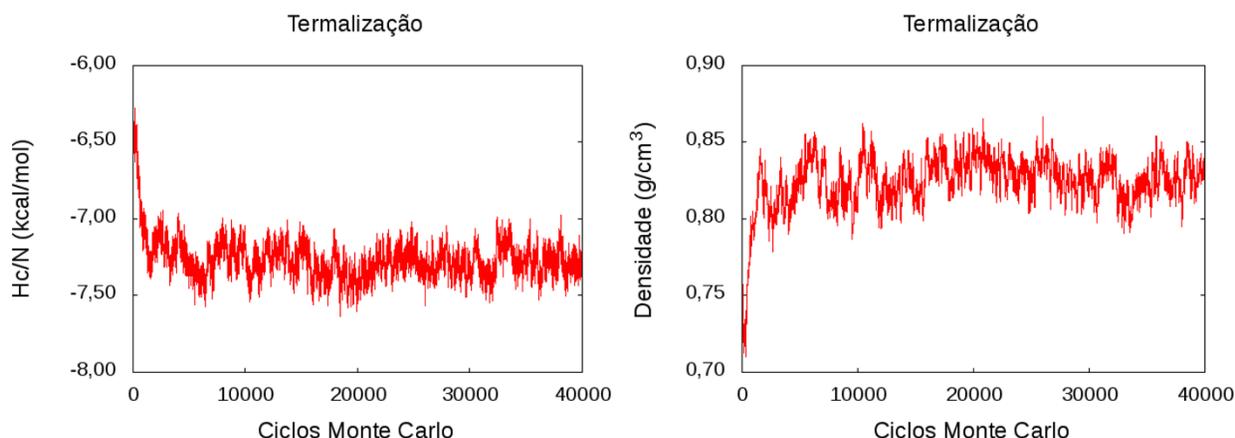


Figura 1. Entalpia conformacional (à esquerda) e densidade (à direita) em função do número de ciclos Monte Carlo, na **etapa de termalização** do sistema 2-metoxifenilcarbamato + 250 moléculas de acetonitrila, na **geometria planar (S1-PL)**.

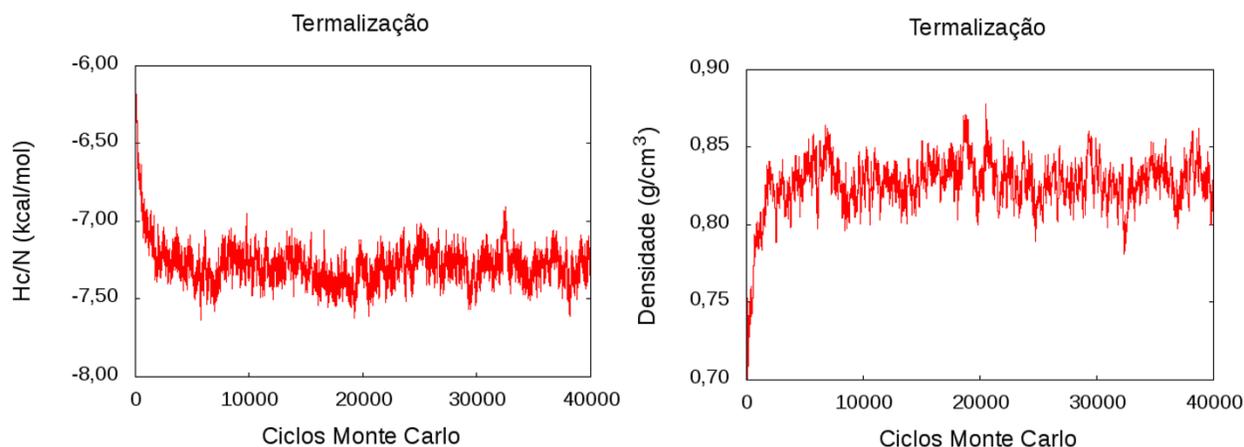


Figura 2. Entalpia conformacional (à esquerda) e densidade (à direita) em função do número de ciclos Monte Carlo, na **etapa de termalização** do sistema 2-metoxifenilcarbamato + 250 moléculas de acetonitrila, na **geometria piramidal (S1-PIR)**.

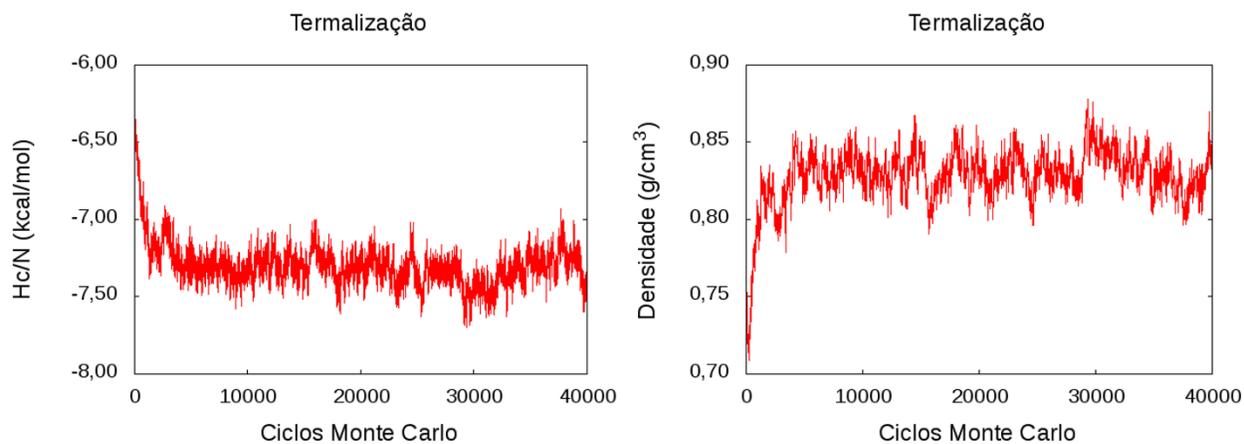


Figura 3. Entalpia conformacional (à esquerda) e densidade (à direita) em função do número de ciclos Monte Carlo, na **etapa de termalização** do sistema 2-metoxifenilcarbamato no **estado fundamental** + 250 moléculas de acetonitrila.

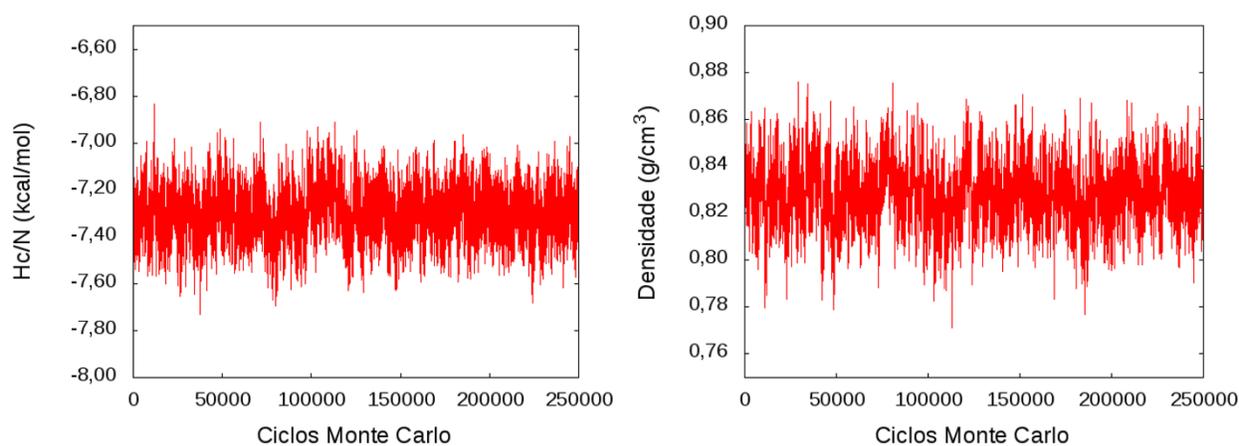


Figura 4. Entalpia conformacional (à esquerda) e densidade (à direita) em função do número de ciclos Monte Carlo, na **simulação MC** do sistema 2-metoxifenilcarbamato + 250 moléculas de acetonitrila, na **geometria planar (S₁-PL)**.

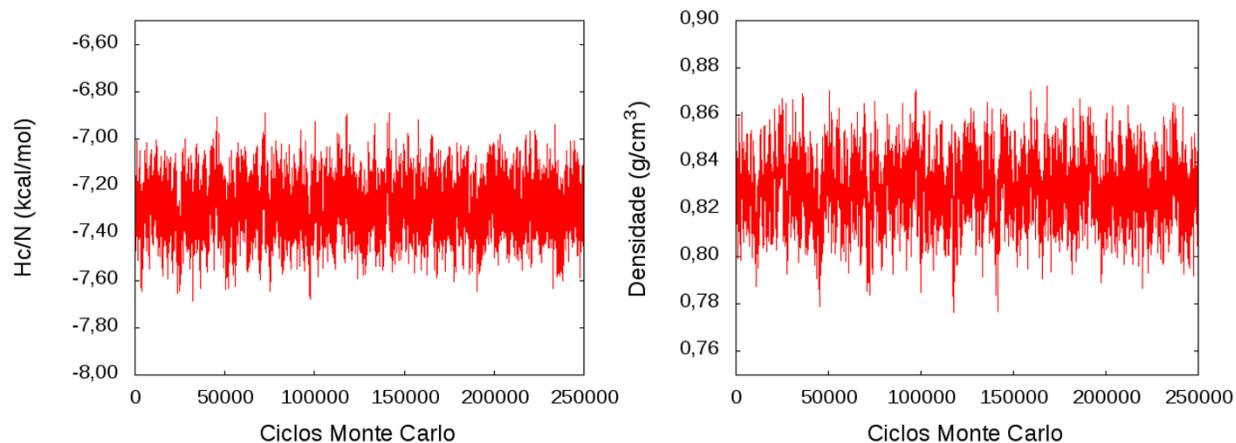


Figura 5. Entalpia conformacional (à esquerda) e densidade (à direita) em função do número de ciclos Monte Carlo, na **simulação MC** do sistema 2-metoxifenilcarbamato + 250 moléculas de acetonitrila, na **geometria piramidal (S₁-PIR)**.

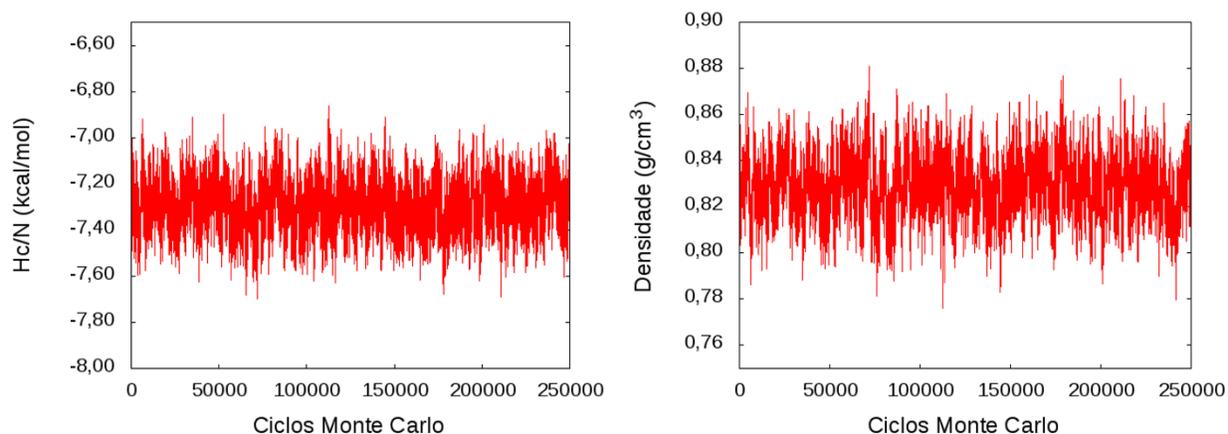


Figura 6. Entalpia conformacional (à esquerda) e densidade (à direita) em função do número de ciclos Monte Carlo, na **simulação MC** do sistema 2-metoxifenilcarbamato + 250 moléculas de acetonitrila na geometria de mais baixa energia do **estado fundamental**.

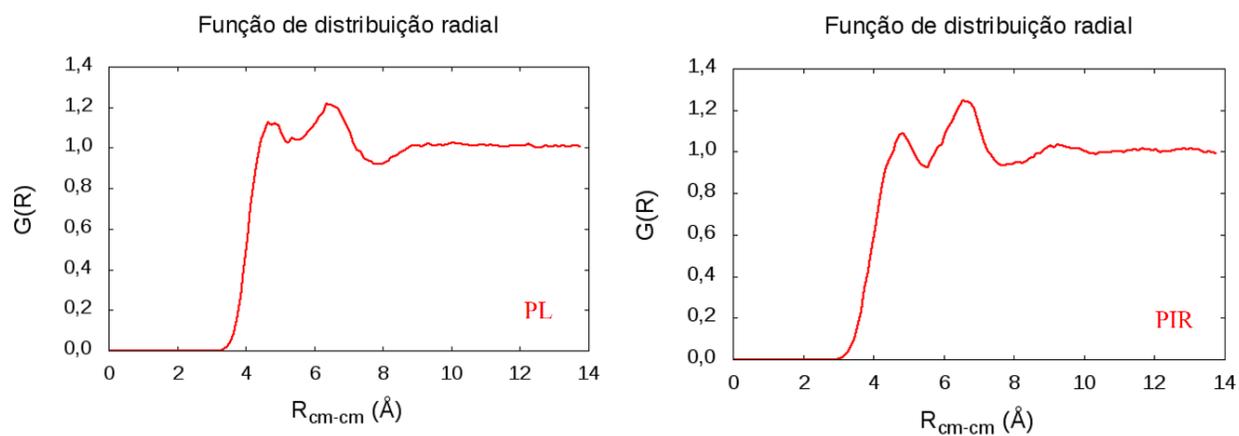


Figura 7. Função de distribuição radial entre os centros de massa (à esquerda) e entre a molécula do soluto e as moléculas de solvente mais próximas (à direita) obtida para a geometria de menor energia encontrada para o **estado fundamental** do 2-metoxifenilcarbamato.

APÊNDICE D

Comprimentos de onda de absorção vertical (nm) e forças dos osciladores obtidos para os 10 primeiros estados excitados, em função da variação no número de moléculas de água. Geometrias calculadas com B3LYP/cc-pVDZ, energias calculadas com ω B97XD/aug-cc-pVDZ. O efeito de solvente CPCM/água foi utilizado em todos os cálculos, exceto nos cálculos no vácuo.

Estado	Vácuo		0 H2O		3 H2O		3 H2O		4 H2O		4 H2O		4 H2O		5 H2O	
	λ_{abs}	f	λ_{abs}	f	Geo 1		Geo 2		Geo 1		Geo 2		Geo 3		λ_{abs}	f
1	243,23	0,0397	243,60	0,0571	242,25	0,0815	240,97	0,0504	241,14	0,0506	241,17	0,0480	241,33	0,0458	241,74	0,0496
2	214,77	0,0653	214,38	0,1026	215,19	0,1788	212,94	0,0842	212,98	0,0882	213,11	0,0868	213,58	0,0930	213,46	0,0915
3	204,72	0,0053	201,56	0,0061	195,95	0,8008	196,35	0,0128	195,58	0,0116	192,78	0,0318	191,95	0,0244	193,35	0,0207
4	193,54	0,0056	189,03	0,7602	193,92	0,9377	189,08	0,7943	188,87	0,7446	188,98	0,8001	188,87	0,6052	188,95	0,7097
5	191,68	0,0233	187,80	0,3137	192,71	0,0614	188,07	0,6665	187,71	0,6827	188,15	0,5141	188,31	0,6643	188,11	0,5835
6	188,51	0,0057	187,34	0,2899	180,84	0,0074	183,98	0,0076	182,97	0,0042	181,21	0,0052	179,95	0,0028	180,95	0,0040
7	187,12	0,4349	183,70	0,0364	179,17	0,0077	179,74	0,0117	178,56	0,0195	176,59	0,0152	176,21	0,0115	176,11	0,0188
8	186,46	0,6002	180,86	0,0030	176,82	0,0239	177,84	0,0148	176,07	0,0040	175,10	0,0137	175,46	0,0238	174,00	0,0064
9	183,65	0,0555	179,19	0,0028	174,41	0,0011	176,85	0,0008	175,48	0,0076	173,88	0,0007	173,21	0,0004	173,55	0,0025
10	178,74	0,0038	178,50	0,0216	172,24	0,0389	174,18	0,0113	173,82	0,0136	171,07	0,0064	172,27	0,0252	171,34	0,0014

