

## Estudo da Fotólise da Acetanilida por métodos multiconfiguracionais

Roiney Beal(PG), Josene M. Toldo(PQ), Paulo F. B. Gonçalves(PQ)

nei\_beal@hotmail.com

*Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Grupo de Química Teórica. Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre - RS*

### Introdução

A acetanilida é uma importante molécula que serve como protótipo para o estudo da fotólise de toda uma classe de moléculas a qual pertence o paracetamol. Um fator que tornou a pesquisa da molécula tão interessante é a possibilidade de ocorrer um rearranjo Photo-Fries. O rearranjo de Photo-Fries (PFR – Photo-Fries Rearrangement) - uma conversão fotoquímica de ésteres e amidas em orto e para-hidroxifenonas - é um passo-chave na síntese de um grande número de compostos.

Estudos teóricos já realizados, conforme o modelo proposto por Toldo,<sup>1</sup> mostram que a PFR ocorre em um modelo de três estados, um estado de absorção com caráter  $1\pi^*$ , um estado ré-dissociativo com caráter  $1n\pi^*$  e um estado dissociativo com caráter  $1\pi\sigma^*$ . No caso aqui estudado, a clivagem homolítica da ligação OC–N dá origem a um par de radicais carboxila e fenoxila. A recombinação subsequente conduz a amida de partida e a ciclo-hexadienona intermediária, que se tautomeriza para produzir os produtos rearranjados. O passo final é um deslocamento do hidrogênio, que pode prosseguir via tunelamento ou por rearranjo do solvente.

Através de métodos multiconfiguracionais, este estudo visa elucidar o mecanismo de dissociação da molécula.

### Metodologia

Os cálculos teóricos foram realizados utilizando o protocolo MS-CASPT2 // CASSCF, no qual as energias foram calculadas com *multi-state complete active space second-order perturbation theory* (MS-CASPT2) em estruturas otimizadas com *complete active space self-consistent field level* (CASSCF). Os pontos críticos (mínimos, estados de transição e interseção cônica) e as coordenadas de reação foram otimizados com um espaço ativo incluindo 14 elétrons em 12 orbitais e uma média de estados em três estados (SA3-CASSCF (14,12)). Os cálculos foram realizados utilizando o programa MOLCAS 8.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise das coordenadas de reação relaxadas nos estados excitados calculados com MS-CASPT2 // CASSCF mostra que após a fotoexcitação, a dissociação ocorre

# XIX SBOQT

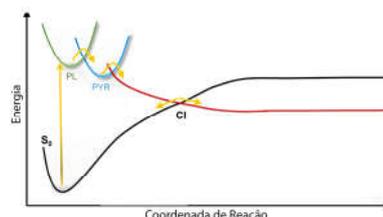
Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

através do estado S1 envolvendo três estados. Um perfil de energia potencial esquemático que resume este modelo de três estados é mostrado na Figura 1. Ao longo das linhas contínuas, a distância de ligação OC-N é a principal coordenada de reação.

Durante a otimização de S1, foram encontrados dois mínimos. O primeiro (S1-PL) possui uma conformação planar da porção acetil, esse estado foi definido com estado de absorção. O segundo mínimo (S1-PYR) tem uma piramidalização significativa do átomo de carbono na porção acetil, deslocando o oxigênio para fora do plano molecular. Possui um estado definido com pré-dissociativo. O mínimo S1-PYR é 0,27 eV abaixo do mínimo S1-PL.

Conforme mostrado na figura ao lado, após o acesso a um estado de absorção, a molécula passa para um estado pré-dissociativo. Seguindo a coordenada de reação (em conformidade com outro estudo nesta área<sup>1</sup>) o sistema posteriormente acessa um estado dissociativo.



Uma intersecção cônica (IC) entre as superfícies dissociativas e S0 é encontrada próximo de 2 Å. Este cruzamento é uma característica já conhecida para essa classe de moléculas. Após a IC, os caminhos de reação são de duas maneiras, com um ramo retornando ao S0 e o outro ramo que segue a superfície dissociativa.

Ambos os estados pré-dissociativo e dissociativo foram investigados como ponto de partida para a quebra de ligação OC-N. Os perfis de energia potencial S1-relaxados mostram que a dissociação só é possível após o acesso ao estado pré-dissociativo.

## CONCLUSÃO

É possível concluir que a clivagem da ligação ocorre devido a uma interação de três estados eletrônicos: um  $1\pi\pi^*$  aromático, que absorve a radiação, um estado pré-dissociativo que transfere a energia eletrônica do anel aromático para a região dissociativa, e por último, um dissociativo, responsável pela clivagem homolítica. A transferência de  $1\pi\pi^*$  para pré-dissociativo é impedida por uma grande barreira de energia. Depois de acessado o estado dissociativo e atingindo uma intersecção cônica, a molécula pode retornar a sua conformação original, dissociar ou formar intermediários que são precursores para PFR. Assim, estes três estados sempre controlarão a absorção, transferência de energia e os intermediários de dissociação no PFR.

**Keywords:** CASSCF, CASPT2, ACETANILIDA

**Suporte:** CAPES e CNPQ.

<sup>1</sup>Josene M. Toldo, Mario Barbatti, and Paulo F. B. Gonçalves, *A three-state model for the Photo-Fries rearrangement*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2017** Jul 26;19(29):19103-19108