

UNIVERSIDADE DE COIMBRA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Química

**ESTUDO ESTRUTURAL E
VIBRACIONAL DO TAUTOMERISMO
TIOL-TIONA E HIDROXI-OXO EM
DIFERENTES MOLÉCULAS**

BRUNO JOSÉ ALVES NUNES ALMEIDA

Coimbra, 4 de Fevereiro de 2011

UNIVERSIDADE DE COIMBRA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Química

ESTUDO ESTRUTURAL E
VIBRACIONAL DO TAUTOMERISMO
TIOL-TIONA E HIDROXI-OXO EM
DIFERENTES MOLÉCULAS

*Dissertação para obtenção do grau de
Mestre em Química, ramo de Química
Avançada*

BRUNO JOSÉ ALVES NUNES ALMEIDA

Coimbra, 4 de Fevereiro de 2011

AGRADECIMENTOS

Na apresentação deste trabalho não poderia deixar de agradecer a todas as pessoas que tornaram possível a sua concretização.

Ao Professor Doutor Rui Fausto por me ter acolhido no seu grupo de investigação, me ter dado a oportunidade de conhecer novas experiências e também pela sua sempre disponibilidade para me ajudar. Aos colegas do laboratório de Crioespectroscopia e Bioespectroscopia Moleculares, principalmente à Mestre Susy Lopes e aos Doutores Igor D. Reva e Leszek Lapinski, com quem trabalhei directamente. Sempre que me surgia uma dúvida, sabia que podia contar com eles para me esclarecerem.

À Universidade de Coimbra, Departamento de Química, pelas instalações necessárias à realização deste trabalho.

A todos os amigos que fiz ao longo destes anos e que apesar de por vezes não estarmos juntos estão sempre presentes. Aos grandes amigos que encontrei em Coimbra neste curso de Química, Andreia Sousa, Joana Fraga, Suse Bebiano, Diogo Pereira, João Carvalhais, João Lopes e Tomé Silva, pelos grandes momentos, e estarem sempre disponíveis para debater trabalho, política, ou outro tema qualquer.

Às minhas duas avós, que já não se encontram entre nós, mas que sempre demonstraram um enorme orgulho em mim.

Aos meus pais, pelo apoio que sempre me deram, independentemente das dificuldades, e por me darem a segurança de saber que, se precisasse, eles estariam presentes. À minha irmã, que todos os dias tinha uma novidade ou piada para contar e me fazia rir e descontraír.

Por fim, um muito especial agradecimento para a Nídia, que, além de ser a melhor namorada, é a melhor amiga que se pode ter, ajudando-me em tudo e mantendo-me focado na realidade.

“A imaginação é mais importante que o conhecimento.”

Albert Einstein

Conteúdos

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas.....	iv
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
1 Introdução	8
1.1 Fotoquímica	8
1.1.1 Leis da Fotoquímica	9
1.2 Espectroscopia.....	10
1.2.1 Espectroscopia de Infravermelho	13
1.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Isolamento em Matriz	15
1.3 Métodos Computacionais	16
1.3.1 Métodos <i>ab initio</i>	16
1.3.2 Método Variacional de Hartree-Fock.....	18
1.3.3 Teoria dos Funcionais de Densidade (DFT)	21
1.3.4 Bases de Funções	24
1.3.5 Coordenadas Normais.....	24
2 Resultados e Discussão.....	28
2.1 3-Tiopiridazina.....	28
2.2 N,N'-Dimetilditiooxamida.....	34
2.3 Hidrazida Maleica.....	51
2.4 Ditio-Hidrazida Maleica.....	71
3 Conclusões.....	81
4 Material e Métodos.....	84
Bibliografia.....	86
Anexos.....	90
3-Tiopiridazina.....	90
N,N'-Dimetilditiooxamida.....	94
Hidrazida Maleica.....	99
Ditio-Hidrazida Maleica	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de Jablonsky – $h\nu$ = radiação absorvida, IC = decaimento não radiativo, RS= reação fotoquímica a partir do estado singleto excitado, f = decaimento radiativo (fluorescência), ISC = conversão intersistemas, p = decaimento radiativo (fosforescência) e rt = reação fotoquímica a partir do estado tripleto excitado.	10
FIGURA 1.2. Representação do movimento vibracional de uma molécula; a), comportamento oscilatório harmónico; b), comportamento oscilatório anarmónico.	12
Figura 1.3. A Figura a) mostra o criostato e o espectrofotómetro FTIR utilizados para a realização deste trabalho; na Figura b) encontra-se representado um esquema do que acontece no isolamento em matriz; os círculos representam o gás inerte, isolando totalmente as moléculas (neste caso, H ₂ O)	15
Figura 2.1. Espectro de infravermelho calculado para o tautómero 3TPZ1 da 3-tiopiridazina.	30
Figura 2.2. Espectro de infravermelho calculado para o tautómero 3TPZ2 da 3-tiopiridazina.	30
Figura 2.3. Espectro de infravermelho calculado para o tautómero 3TPZ3a da 3-tiopiridazina.	31
Figura 2.4. Espectro de infravermelho calculado para o tautómero TPZ3b da 3-tiopiridazina.	31
Figura 2.5. Barreiras de energia para as possíveis transformações entre as diferentes formas da 3-tiopiridazina. Na parte superior do gráfico encontram-se as energias relativas dos estados de transição, na parte inferior as energias relativas dos tautómeros (todas as energias são relativas ao tautómero 3TPZ1).	32
Figura 2.6. Variação da energia relativa da N,N'-dimetilditiooxamida (forma ditona) em função da variação do ângulo diedro central da molécula.	34
Figura 2.7. Espectro de infravermelho calculado para a conformação de menor energia da N,N'-dimetilditiooxamida (forma ditona).	35
Figura 2.8. Espectro de infravermelho calculado para a forma T3 do tautómero monotiol.	40
Figura 2.9. Espectro de infravermelho calculado para a forma T5 do tautómero ditio.	40
Figura 2.10. Subtração do espectro de infravermelho com isolamento em matriz de Xe a 30 K ao espectro depois de irradiada a amostra de N,N'-dimetilditiooxamida a um comprimento de onda de 450 nm, com uma potência de 80 mJ/pulso e durante 45 minutos, em intervalos de 15 minutos.	42
Figura 2.11. Em cima, espectro de infravermelho calculado para a conformação mais estável (tautómero ditona). Em baixo, espectro de infravermelho, com isolamento em matriz de Xe a 30 K, da molécula de N,N'-dimetilditiooxamida.	42
Figura 2.12. Em cima, espectro de infravermelho, com isolamento em matriz de Xe a 30 K, da molécula de N,N'-dimetilditiooxamida. Em baixo, frequências obtidas no cálculo anarmónico para a mesma molécula.	43
Figura 2.13. a - Espectro calculado para a forma T5 (tautómero ditio), região 500-1750 cm ⁻¹ ; b - o mesmo espectro mas representado na região 2500-3000 cm ⁻¹ ; c - espectro subtração (fotoproduzido - depositado), em matriz de xénon a 30 K, região 500-1750; d - o mesmo espectro que c mas na região 2500-3000 cm ⁻¹	44
Figura 2.14. a - espectro de infravermelho calculada para o tautómero ditona, b - espectro subtração (irradiação - deposição) em argón e c - espectro calculado para a forma T5 do tautómero ditio.	45
Figura 2.15. Barreira de energia para a transformação do tautómero ditona na forma T5 o tautómero ditio.	49
Figura 2.16. Representação esquemática dos diferentes tautómeros da molécula de hidrazida maleica, 1: HM1, 2: HM2 e 3: HM3.	51
Figura 2.17. Barreiras de energia (em unidades atómicas) em função da variação dos ângulos diedros N-C-O-H para o tautómero HM3.	52
Figura 2.18. Mapa topográfico da variação de energia relativa (kJmol ⁻¹) em função da variação dos ângulos diedros N-C-O-H para as diferentes formas do tautómero HM3. A energia apresentada é relativa à da conformação mais estável (a - 0 kJmol ⁻¹ , b - 26,3 kJmol ⁻¹ e c -53,9 kJmol ⁻¹).	53
Figura 2.19. Tautomerismo proposto para a hidrazida maleica.	53
Figura 2.20. Representação do espectro de infravermelho calculado para a forma a do tautómero HM2 da molécula de hidrazida maleica.	55
Figura 2.21. Espectro de infravermelho calculado para o tautómero HM1.	56

Figura 2.22. Espectro de infravermelho calculado para a forma de mais baixa energia (a) do tautómero HM3.	56
Figura 2.23. Representação do espectro subtração (fotoproduzido - deposição), em Ar, para a molécula de hidrazida maleica.	59
Figura 2.24. Esquema simplificado da formação do fotoproduto (n-aminomaleimida).	59
Figura 2.25. Comparação entre os diferentes espectros obtidos no estudo da molécula de hidrazida maleica. De cima para baixo: espectro da forma a do tautómero HM2, espectro subtração (fotoproduzido - depositado); espectro da forma a do tautómero HM3; espectro da molécula de n-aminomaleimida. Os espectros encontram-se truncados entre a região de 3250 e 2000 cm^{-1} porque não contêm picos nessa região.	60
Figura 2.26 Varrimento de energia potencial obtido com a abertura do anel por aumento da ligação N-C. Para TS1 a ligação ($=\text{N-H}$), encontra-se com um ângulo de 90° relativamente ao plano da molécula.	63
Figura 2.27. Varrimento da energia para a rotação em torno do diedro CCCN de modo a fechar-se o anel. Para TS1 a ligação ($=\text{N-H}$), encontra-se com um ângulo de 90° relativamente ao plano da molécula.	64
Figura 2.28. Varrimento de energia da variação da coordenada correspondente ao fecho do anel de cinco membros.	65
Figura 2.29. a - estrutura obtida aquando do fecho do anel, b - n-aminomaleimida, c - espécie onde se tem a migração do hidrogénio ligado ao átomo de azoto para o átomo de oxigénio.	65
Figura 2.30. Varrimento de energia da inversão do grupo amina variando-se o ângulo diedro C-N-N-H ₂ .	66
Figura 2.31. Varrimento de energia da rotação da ligação N-N (rotação do grupo amina), sendo X o ponto médio entre os dois átomos de hidrogénio.	66
Figura 2.32. Mecanismo proposto para a formação da molécula n-aminomaleimida.	67
Figura 2.33. Barreira de energia para a transformação do tautómero HM2a nos tautómeros HM1 e HM3a.	68
Figura 2.34. Espectros obtidos ao longo da irradiação da amostra. a - banda mais intensa no espectro da n-aminomaleimida (elongação C=O); b - banda mais intensa no espectro de HM3a (elongação C-O). Preto - filtro de H ₂ O e filtro de vidro, após 5 minutos de irradiação; laranja - filtro de H ₂ O e filtro H2 (234 nm) após 5 minutos de irradiação; rosa - filtro de H ₂ O e filtro H2 (234 nm) após 25 minutos de irradiação; azul - sem filtro (200 W) após +10 minutos de irradiação; verde - sem filtro, após +20 minutos de irradiação (300 W); vermelho - sem filtro, após +40 minutos de irradiação (300 W);	69
Figura 2.35. Espectro de infravermelho calculado para o tautómero DTMH1.	73
Figura 2.36. Espectro de infravermelho do tautómero DTMH2a.	73
Figura 2.37. Espectro de infravermelho do tautómero DTMH3a.	74
Figura 2.38. Espectro obtidos no estudo na molécula de ditio-hidrazida maleica. De cima para baixo, espectro calculado para o tautómero DTHM1a, espectro da deposição da amostra de ditio-hidrazida maleica, espectro da irradiação da amostra, espectro calculado para o tautómero DTHM3a.	78
Figura 2.39. Barreira de energia para a transformação dos tautómeros da molécula de ditio-hidrazida maleica.	79
Figura 0.1. Espectro de infravermelho com isolamento em matriz de Xe da molécula N,N'-dimetilditiooxamida, azul - antes de irradiar e vermelho - depois de irradiar.	98
Figura 0.2. Espectro de infravermelho com isolamento em matriz de Ar da molécula N,N'-dimetilditiooxamida, preto - antes de irradiar e vermelho - depois de irradiar.	98
Figura 0.3. Espectro de infravermelho com isolamento em matriz de Ar da molécula hidrazida maleica, preto - antes de irradiar e vermelho - depois de irradiar.	104
Figura 0.4. Espectro de infravermelho com isolamento em matriz de ar da molécula ditio-hidrazida maleica, preto - antes de irradiar e vermelho - depois de irradiar.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Energias obtidas para as diferentes formas tautoméricas da 3-tiopiridazina, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311G ++ (2d,2p).....	29
Tabela 2. Coordenadas de simetria para o conformero mais estável da molécula de N,N'-dimetilditiooxamidam (forma ditiona).....	35
Tabela 3. Frequências, intensidades de absorção no infravermelho e distribuição de energia potencial calculadas para o conformero mais estável da N,N'-dimetilditiooxamida (forma ditiona), usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).	37
Tabela 4. Tautômeros monotiol e ditiol e diferentes formas conformacionais, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).	39
Tabela 5. Coordenadas de simetria para o conformero T5 do tautômero ditiol da N,N'-dimetilditiooxamida.	46
Tabela 6. Frequências, intensidades de infravermelho e distribuição de energia potencial calculadas para conformero T5 do tautômero ditiol da N,N'-dimetilditiooxamid, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).....	47
Tabela 7. Intensidade dos picos para as frequências de maior intensidade obtidas para a amostra de N,N'-dimetilditiooxamida, antes e depois de irradiar a amostra e respectiva percentagem de conversão.	48
Tabela 8. Energias (hartree e kJ mol ⁻¹) e energias relativas (ΔE em kJ mol ⁻¹) obtidas para as diferentes formas dos tautômeros da hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).	54
Tabela 9. Coordenadas de simetria para a conformação a do tautômero HM2 da molécula de hidrazida maleica.....	57
Tabela 10. Frequências, intensidades de infravermelho e distribuição de energia potencial calculadas para o conformero a do tautômero HM2 da hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).	58
Tabela 11. Coordenadas de simetria para a molécula de n-aminomaleimida.	61
Tabela 12. Frequências, intensidades de infravermelho e distribuição de energia potencial calculadas para a molécula de n-aminomaleimida, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).....	62
Tabela 13. Intensidade dos picos para algumas frequências (de maior intensidade) antes e depois de irradiar a amostra de hidrazida maleica.	69
Tabela 14. Energias (hartree e kJ mol ⁻¹) e energias relativas (ΔE em kJ mol ⁻¹) obtidas para os diferentes conformeros dos tautômeros da hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).	72
Tabela 15. Coordenadas de simetria para do tautômero DTMH2a da molécula de hidrazida maleica.	75
Tabela 16. Frequências, intensidades de infravermelho e distribuição de energia potencial calculadas para o tautômero DTMH1 da molécula de hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).	75
Tabela 17. Coordenadas de simetria para do tautômero DTMH3 da molécula de hidrazida maleica.	76
Tabela 18. Frequências, intensidades de infravermelho e distribuição de energia potencial calculadas para o tautômero DTMH3 da molécula de hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).	77
Tabela 19. Intensidade dos picos para algumas frequências (de maior intensidade) antes e depois de irradiar a amostra de ditio-hidrazida maleica.....	80
Tabela 20. Parâmetros geométricos de caracterização do tautômero 3TPZ1 da molécula de 3-tiopiridazina usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).....	90
Tabela 21. Parâmetros geométricos de caracterização do tautômero 3TPZ2 da molécula de 3-tiopiridazina usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).....	91
Tabela 22. Parâmetros geométricos de caracterização do tautômero 3TPZ3 conformero (a) da molécula de 3-tiopiridazina usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).....	92

Tabela 23. Parâmetros geométricos de caracterização do tautômero 3TPZ3 confórmero (b) da molécula de 3-tiopiridazina usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).....	93
Tabela 24. Parâmetros geométricos de caracterização da forma de menor energia da molécula de N,N'-dimetilditiooxamida (tautômero ditiona), usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).	94
Tabela 25. Parâmetros geométricos de caracterização da forma T3 do tautômero ditiol da molécula de N,N'-dimetilditiooxamida, usando o método DFT/B3LYP e funções de base 6-311g ++ (2d,2p).....	95
Tabela 26. Parâmetros geométricos de caracterização da forma T5 do tautômero monotiol da molécula de N,N'-dimetilditiooxamida, usando o método DFT/B3LYP e funções de base 6-311g ++ (2d,2p).	96
Tabela 27. Freqüências e intensidades calculadas usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p), para as espécies de menor energia da molécula de N,N'-dimetilditiooxamida em comparação com os valores experimentais.	97
Tabela 28. Parâmetros geométricos de caracterização do tautômero HM1 da hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).	99
Tabela 29. Parâmetros geométricos de caracterização da forma de menor energia do tautômero HM2 da hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).....	100
Tabela 30. Parâmetros geométricos de caracterização da forma de mais baixa energia do tautômero HM3 da hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).....	101
Tabela 31. Parâmetros geométricos de caracterização da molécula de n-aminomaleimida, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).	102
Tabela 32. Freqüências e intensidades no infravermelho para a conformação de mais baixa energia do tautômero HM2 da molécula de hidrazida maleica em comparação com os valores experimentais.	103
Tabela 33. Parâmetros geométricos de caracterização do tautômero DTMH1, usando o método DFT/B3LYP e funções de base 6-311g ++ (2d,2p).	105
Tabela 34. Parâmetros geométricos de caracterização da do confórmero (a) do tautômero DTMH2, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).....	106
Tabela 35. Parâmetros geométricos de caracterização do confórmero (a) tautômero DTMH3, usando o método DFT/B3LYP e funções de base 6-311g ++ (2d,2p).	107
Tabela 36. Freqüências e intensidades tautômero DTMH2a em comparação com os valores experimentais.	108

RESUMO

Neste trabalho pretenderam-se estudar os processos de tautomerização em quatro moléculas com grupos tiona-tiol ou hidroxí-oxo, bem como determinar quais as geometrias mais estáveis e espectros vibracionais dos seus tautómeros. Estudaram-se as moléculas 3-tiopiridazina, N,N'-dimetilditiooxamida, hidrazida maleica e ditio-hidrazida maleica.

Devido a não existirem comercialmente as amostras de 3-tiopiridazina e ditio-hidrazida maleica, estes compostos foram sintetizados. Posteriormente fizeram-se experiências com isolamento em matriz a baixas temperaturas, utilizando árgon como gás da matriz. Para a molécula N,N'-dimetilditiooxamida também se utilizou xénon.

Partindo do conhecimento prévio dos espectros de emissão UV-visível das moléculas em solução, definiram-se as gamas de comprimento de onda onde haveria uma maior probabilidade de ocorrer o máximo de absorção dos compostos isolados em matrizes criogénicas e, portanto, a possível transferência de hidrogénio. Foram depois estudados os processos de tautomerização, conjugando métodos teóricos com espectroscopia de infravermelho em matriz de árgon (e xénon).

Para os cálculos teóricos, utilizou-se o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311G ++ (2d,2p), para as moléculas com átomos de enxofre, e 6-311G ++ (d,p) para a hidrazida maleica.

Através da complementaridade entre os resultados obtidos experimentalmente e os resultados obtidos através dos cálculos computacionais, foi possível encontrarem-se os diferentes tautómeros das moléculas estudadas e distinguir quais os observados nas condições em estudo (matriz a baixas temperaturas/ irradiação). Atendendo aos resultados obtidos, foi possível provar a existência do tautomerismo tiol – tiona para as moléculas de N,N'-dimetilditiooxamida e ditio-hidrazida maleica. Em ambas as moléculas, observou-se a formação do tautómero ditiol. Para a molécula de hidrazida maleica observou-se o tautomerismo hidroxí – oxo, observando-se um tautómero dihidroxí e um isómero (n-aminomaleimida), o qual, durante o processo proposto para a sua formação, sofre um tautomerismo do tipo hidroxí – oxo, sendo favorecida a forma dioxo.

ABSTRACT

This work intended to study the processes of tautomerization in molecules with thiol-thione or hydroxy-oxo groups and determine the most stable geometries and vibrational spectra of the existent tautomers. Were studied the molecules of 3-thiopyridazine, N,N'-dimethyldithiooxamide, maleic hydrazide and dithio-maleic hydrazide.

Since there aren't available any commercially samples, 3-thiopyridazine and dithio-maleic hydrazide were synthesized. Subsequently were conducted experiments with matrix isolation at low temperatures using argon. For the molecule of N,N'-dimethyldithiooxamide xenon was also used.

Based on the knowledge of the UV-visible emission spectra of molecules in solution, were defined the ranges of wavelengths where there would be a greater probability of maximum absorption of the compounds isolated in cryogenic matrices and, therefore, the higher probability of hydrogen transference. The processes of tautomerization were studied combining theoretical methods with infrared spectroscopy in argon (or xenon) matrix.

The computational method used was the method DFT/B3LYP with the basis function 6-311G++(2d,2p), for molecules with sulfur atoms, and 6-311G++(d,p), to maleic hydrazide.

Through the complementarity between the experimental results and the results obtained from theoretical calculations, it was possible to find the different tautomers of the molecules and distinguish which were observed in the conditions in study (low temperature matrix / irradiation).

Given the results, it was possible to prove the existence of thiol – thione tautomerism in the molecules of N,N'-dimethyldithiooxamide and dithio-maleic hydrazide. In both molecules was observed the formation of the dithiol tautómero. For the molecule of maleic hydrazide, tautomerism hydroxy - oxo was observed, as well as a dihydroxy tautomer and an isomer (n-aminomaleimide), which, in the proposed process for its formation, is suggested to exhibit a hydroxy – oxo tautomerism, favoring the dioxo form.

1 INTRODUÇÃO

1.1 FOTOQUÍMICA

É fácil de se ver que a fotoquímica é a base fundamental de toda a vida que nos rodeia, e nesta o Sol ocupa papel principal. Também podemos dizer que a origem da vida foi, em si, um processo fotoquímico, isto é, no início do nosso planeta a única fonte de energia era o Sol e, deste modo, moléculas de gases simples, como o metano, amoníaco e dióxido de carbono, podem ter reagido fotoquimicamente para formarem moléculas mais complexas, como proteínas e ácidos nucleicos. Com o passar dos anos, o meio tornou-se mais complexo e aperfeiçoado, de modo a usar a radiação solar de maneira mais eficaz, permitindo o desenvolvimento e a sustentação da vida como a conhecemos hoje.

Quando os corpos são aquecidos emitem radiação e, por vezes, atingem temperaturas elevadas – a radiação emitida nesses casos designa-se por *incandescência*. Uma outra forma de emissão de radiação é a *luminescência* – que corresponde a uma transformação de energia química em energia electromagnética. Existem vários tipos de luminescência, sendo a maioria classificada de acordo com a fonte de energia. Assim, a *radioluminescência*, observada nos ponteiros de relógios, por exemplo, tem origem em partículas de alta energia, de material radioactivo; a *electroluminescência*, observada em algumas lâmpadas, deriva da passagem de corrente eléctrica através de um gás ionizado; a *quimioluminescência*, é gerada por energia proveniente de reacções químicas; a *bioluminescência* acontece quando as reacções que dão origem a luminescência ocorrem no interior de organismos vivos como, por exemplo, a luz emitida pelos pirilampos; a *fotoluminescência* ocorre quando há emissão de luz causada pela absorção de radiação na região do infra-vermelho, visível ou ultravioleta. O estudo dos vários tipos de luminescência pode fornecer informação acerca da composição química de um sistema emissor, bem como dos processos que ocorrem após a absorção de radiação, mas a fotoluminescência tem um espectro de informação mais amplo, uma vez que, através da escolha do comprimento de onda de excitação, a energia pode ser direccionada para componentes específicos de um sistema. Os processos que levam à emissão de luminescência estão intimamente associados aos resultados das reacções fotoquímicas e, desta maneira, o estudo da *fotoluminescência* é parte integrante do estudo da fotoquímica.

Uma das aplicações de sistemas moleculares electronicamente excitados mais revolucionárias é a tecnologia *laser*. Os *lasers* são fontes de radiação monocromática e coerente.

Desde o seu desenvolvimento, no início de 1960, têm encontrado diferentes aplicações. Os lasers são também poderosas ferramentas para o estudo de diversos fenómenos fotoquímicos.

1.1.1 LEIS DA FOTOQUÍMICA

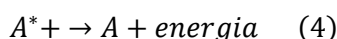
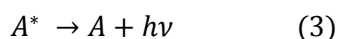
O estudo quantitativo de reacções fotoquímicas iniciou-se através da formulação de Grothuis (1817), que pode ser considerada como a primeira lei da fotoquímica, e diz-nos que:

“Somente a luz que é absorvida por um sistema pode causar uma mudança química”

A segunda lei da fotoquímica foi inicialmente enunciada por Stark (1908) e, posteriormente, por Einstein (1912). Esta lei diz que

“Um quantum de luz que é absorvido pelas moléculas e reage com a substância desaparece”

Esta lei foi originalmente deduzida para reacções extremamente simples. Assim, uma substância no estado fundamental (S_0) ao absorver um fóton de energia, nas regiões do visível ou ultravioleta, pode ser excitada para o primeiro estado singlete (S_1), (reacção 1). No estado excitado singlete, a molécula pode retornar ao estado fundamental, dissipando energia de forma química (reacção 2) ou física (reacções 3 e 4).



Os processos fotoquímicos e fotofísicos podem ser melhor representados num diagrama de Jablonsky (Figura 1.1). Uma substância no estado fundamental (S_0), quando excitada ao primeiro estado singlete (S_1), segue, geralmente, quatro caminhos de desactivação:

- (1) Decaimento não radiativo;
- (2) Reacção química, originando uma outra espécie no estado fundamental;
- (3) Emissão de fluorescência;
- (4) Cruzamento intersistemas para o estado tripleto mais próximo. Depois de se encontrar no estado tripleto, a substância pode retornar ao estado fundamental por processos semelhantes aos anteriores.

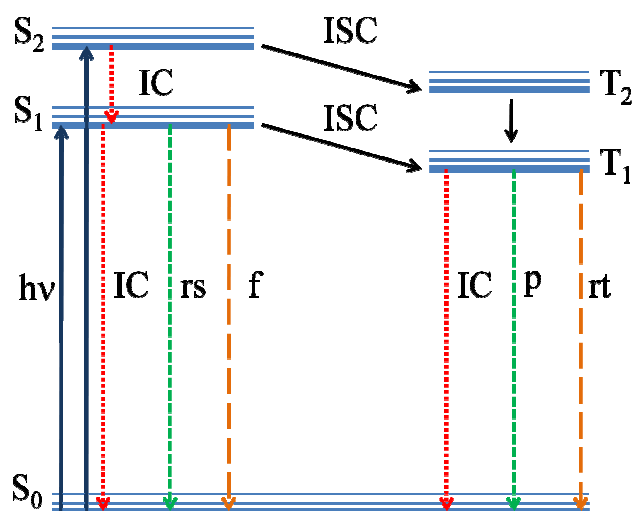


Figura 1.1. Diagrama de Jablonsky – $h\nu$ = radiação absorvida, IC = decaimento não radiativo, RS= reação fotoquímica a partir do estado singlete excitado, f = decaimento radiativo (fluorescência), ISC = conversão intersistemas, p = decaimento radiativo (fosforescência) e rt = reação fotoquímica a partir do estado tripleto excitado.

O rendimento quântico (ϕ) (Equação II.1) determina a eficiência de um processo primário fotoquímico, ou fotofísico, e depende do comprimento de onda de excitação [3].

$$\phi = \frac{\text{Número de moléculas envolvidas no processo (mol)}}{\text{Número de fótons absorvidos}}$$

(II.1)

1.2 ESPECTROSCOPIA

O termo “espectroscopia” tem sido utilizado para designar métodos analíticos em que se estuda a interação de radiações electromagnéticas com moléculas ou partículas.

Os espectros de absorção, emissão e reflexão no infravermelho de espécies moleculares podem ser explicados supondo que são o resultado de diferentes mudanças energéticas produzidas por transições de uns estados de energia vibracional para outros [11]. Se um feixe de fótons, com intensidade I_0 , incidir sobre uma amostra com moléculas que apresentam energia vibracional incompatível com a energia dos fótons, nenhuma energia será absorvida e todos os fótons passarão pela amostra, isto é, o feixe I , que emerge da amostra, terá a mesma intensidade que o feixe

incidente ($I_0 = I$). Por outro lado, se a energia dos fótons for compatível com a energia vibracional, as moléculas poderão absorver um fóton, transitando de nível vibracional. Como consequência, a intensidade dos fótons que deixa a amostra será menor que a intensidade do feixe incidente ($I_0 > I$), uma vez que parte dos fótons foi absorvida. Depreende-se, então, que quanto maior for o número de moléculas presente na amostra, menor será a intensidade do feixe emergente, pois maior será a probabilidade dos fótons serem absorvidos [11].

Um modelo simples adequado à explicação do comportamento vibracional das moléculas é o da “esfera-mola”. De acordo com este modelo, os átomos são representados por esferas de massa variável, enquanto as ligações são descritas como molas com diferentes elasticidades. A qualquer temperatura (incluindo 0 K) existe movimento vibracional molecular, representado no modelo clássico aqui considerado por diferentes níveis de alongação da “mola” entre os limites de alongação máximo e mínimo. As vibrações e os seus respectivos estados de alongação dependem, fundamentalmente, dos tipos de átomos envolvidos (“massa das esferas”) e da força da ligação (“força da mola”). Dependendo dos factores citados, cada vibração apresenta uma energia característica – denominada energia vibracional. As vibrações moleculares podem ser estudadas usando um modelo harmónico, baseado no modelo clássico para uma molécula diatómica, onde a Lei de estado de Hook estabelece uma energia (E) para o sistema:

$$E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

(1.1)

onde h é a constante de Planck, k é a constante de força e μ é a massa reduzida do sistema, com m_1 a massa do átomo 1 e m_2 a massa do átomo 2, para o caso do oscilador harmónico simples.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

(1.2)

Uma vibração molecular pode assim ser descrita supondo que é equivalente a um oscilador harmónico, em que a energia potencial V é uma função dos deslocamentos dos átomos x e é dada por:

$$V = \frac{1}{2} kx^2$$

(1.3)

Este modelo pode ser generalizado, admitindo a existência de anarmonicidade eléctrica. Em termos mecânico-quânticos, tal conduz à existência de níveis discretos de energia E_v , definidos pela equação:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (1.4)$$

onde v é o número quântico vibracional, E_v é a energia associada ao nível quântico vibracional e ν é a frequência vibracional fundamental, correspondente à transição $v = 0 \rightarrow v = 1$. No modelo clássico harmónico esta frequência é definida por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.5)$$

Existem diversos tipos de vibrações, cada um com energia própria e, portanto, aptas a absorver fótons com energias diferentes. Os movimentos vibracionais numa molécula, são, em verdade geometricamente anarmónicos, correspondendo à curva b) representada graficamente na Figura 1.2.

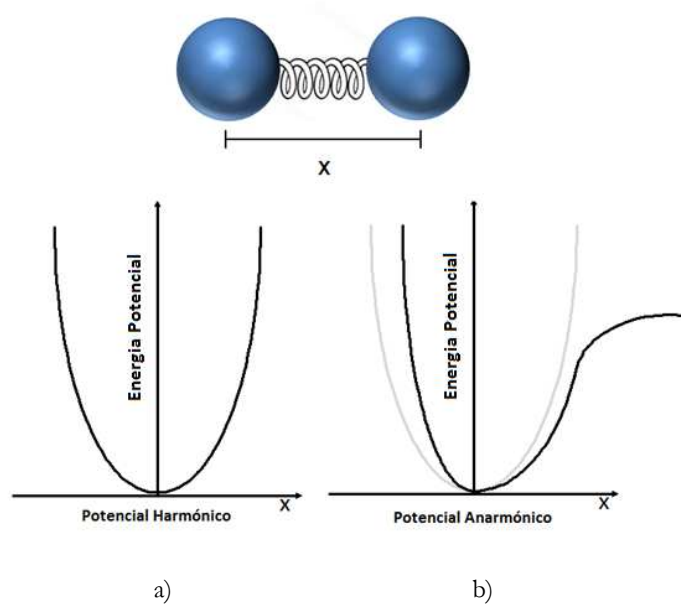


FIGURA 1.2. Representação do movimento vibracional de uma molécula; a), comportamento oscilatório harmónico; b), comportamento oscilatório anarmónico.

Com base na análise da simetria de uma molécula, é possível deduzir o número e classe das vibrações e se estas vibrações provocam absorção no infravermelho. Em moléculas complexas, e uma vez que estas podem conter tipos de átomos distintos, bem como diferentes tipos de ligações, o número de vibrações possíveis pode ser tão grande que faz com que os espectros de infravermelho sejam, por vezes difíceis de analisar.

Existem vários factores que tendem a aumentar ou reduzir o número de picos de absorção experimentais relativamente aos previstos teoricamente a partir do número de vibrações fundamentais, de que se destacam os seguintes:

- (a) A simetria das moléculas é tal que uma vibração particular não produz mudanças no dipolo;
- (b) As energias de duas ou mais vibrações são idênticas, ou quase idênticas;
- (c) A intensidade de absorção é tão baixa que não é detectável pelos meios ordinários;
- (d) A energia vibracional encontra-se numa região de comprimentos de onda que cai fora da gama de trabalho do instrumento;
- (e) Existem acoplamentos moleculares entre as coordenadas vibracionais (osciladores moleculares).

Por outro lado, a existência de sobretons, isto é, picos que se encontram em frequências aproximadamente iguais a duas ou três vezes superiores à frequência do pico fundamental, também provoca o aumento do número de picos observados experimentalmente. Além disso, por vezes podem encontrar-se bandas de combinação, quando um fóton excita simultaneamente dois modos de vibração, isto é, quando duas coordenadas vibracionais, ao invés de uma, absorvem o quantum de energia. A frequência da banda de combinação é igual à soma ou diferença das frequências fundamentais.

1.2.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Sir Isaac Newton demonstrou que, através de um prisma, a luz solar pode ser decomposta nas suas diferentes componentes. Posteriormente, Herschel [4] idealizou uma experiência usando um prisma, papel, e um termómetro, para “medir as temperaturas” das diferentes cores, e observou um aumento da temperatura à medida que movia o termómetro do violeta para o vermelho no espectro criado pela luz do sol que atravessava o prisma. Descobriu que a maior temperatura ocorria, de facto, além da luz vermelha e que a radiação que causava esse aquecimento não era

visível – chamou a esta radiação invisível “raios caloríficos”, conhecidos actualmente como radiação infravermelha.

Em 1892, Julius [5] [6], foi o primeiro a demonstrar que a presença do grupo metilo numa molécula origina absorção na região do infravermelho (IR), e que essa absorção é diferente da de uma molécula semelhante sem esse grupo. Observou, também, a mesma dependência para diferentes grupos funcionais.

Os primeiros equipamentos comerciais para espectroscopia de infravermelho apareceram apenas em meados do século XX, impulsionados pelo desenvolvimento científico durante a Segunda Guerra Mundial, quando a espectroscopia de infravermelho foi utilizada para o controle da concentração e grau de pureza do butadieno utilizado na síntese de borrachas sintéticas. Outros trabalhos foram considerados de grande relevância como, por exemplo, o de Ellis [8], que utilizou as técnicas espectroscópicas para quantificar a concentração de água na gelatina, e de Barchewitz [9], que determinou a concentração de óleos (combustíveis). Ambos os trabalhos se basearam na Lei de Beer (1.6).

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

(1.6)

onde A é a absorvância, ε é o coeficiente de extinção molar, característico de cada vibração, l é o comprimento da célula (percurso óptico), e c a concentração da substância.

No início da década de 90 do século passado, surgiram no mercado espectrómetros com transformada de Fourier, o que provocou a expansão desta técnica e o surgimento de um dos mais potentes métodos de análise química de substâncias.

A espectroscopia de infravermelho é apontada como uma técnica que permite identificar a impressão digital das substâncias – a absorção numa frequência particular é característica de um dado grupo funcional presente num composto químico – e oferece oportunidades analíticas quase ilimitadas para muitas áreas de produção e de controlo de qualidade. Dessa forma, tem ganho muita importância nos laboratórios analíticos e de controlo de qualidade dos processos industriais, o que se deve, essencialmente, à sua elevada sensibilidade, ao relativo baixo custo da instrumentação, à sua velocidade, à facilidade de utilização e ao facto de não haver necessidade de tratamento da amostra, bem como à baixa quantidade de amostra necessária e ao facto de, em geral, não ser uma técnica destrutiva [10].

1.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM ISOLAMENTO EM MATRIZ

A espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta extremamente poderosa para desvendar a estrutura molecular. No entanto, os resultados obtidos em amostras sólidas e líquidas têm muitas contribuições para os espectros, o que torna difícil a obtenção de informações inequívocas. Por outro lado a resolução espectral é baixa.

A utilização de espectroscopia de infravermelho com isolamento em matriz fornece um meio para diminuir as variáveis de modo a que se obtenham espectros simplificados e permite aumentar extraordinariamente a resolução espectral. Nesta técnica, as moléculas a estudar são inseridas numa matriz sólida de um gás inerte (Ar, Kr, ...) (Figura 1.3), a uma temperatura de alguns Kelvins. A concentração da amostra tem de ser mantida suficientemente baixa (gás inerte: amostra = 1000:1) para garantir que as moléculas que se pretendem estudar se encontram totalmente cercadas por átomos de gás inerte obtendo-se, desse modo, moléculas totalmente isoladas. A uma temperatura suficientemente baixa, e confinadas à matriz sólida, as moléculas isoladas são desprovidas de translações (o que evita colisões) e de rotações, sendo possível estudar as vibrações como se se encontrassem no vazio, o que resulta em espectros com picos muito estreitos, quando comparados com outros métodos utilizados em espectroscopia de infravermelho. É esta resolução espectral que permite estudar em pormenor as conformações moleculares. A elevada resolução espectral também permite observar e estudar pequenas perturbações nos espectros, que geralmente resultam de interações intermoleculares fracas, abrindo assim a possibilidade de estudar ligações de hidrogénio, bem como interações de Van der Waals.

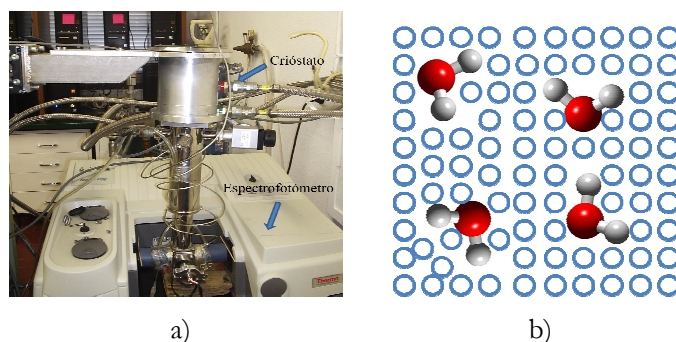


FIGURA 1.3. A Figura a) mostra o criostato e o espectrofotómetro FTIR utilizados para a realização deste trabalho; na Figura b) encontra-se representado um esquema do que acontece no isolamento em matriz; os círculos representam o gás inerte, isolando totalmente as moléculas (neste caso, H₂O)

1.3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Simulações precisas das propriedades moleculares, a um nível em que as previsões possam ser feitas com um grau de confiança razoável, requerem uma boa representação do comportamento dos componentes de tais sistemas. As aproximações clássicas, usando modelos simples parametrizados, tais como o potencial interatómico [12] ou os modelos de “carga–ligação” [13], foram usadas no passado, com algum sucesso, para estudar problemas envolvendo conjuntos de átomos. Actualmente, recorrendo a métodos clássicos, podem ser simulados sistemas constituídos por milhares de átomos [14].

Nas últimas décadas, os métodos da mecânica quântica tornaram-se populares para o estudo de sistemas contendo dezenas ou mesmo algumas centenas de átomos. Simulações não relativísticas das propriedades electrónicas e estruturais de sistemas contendo até cerca de mil átomos [15] tornaram-se rotina nos últimos anos em vários laboratórios. Tais sistemas requerem uma solução precisa da equação de Schrödinger. A equação de Schrödinger, em si, é facilmente construída para um sistema multi-corpos. No entanto, é impossível resolvê-la analiticamente para sistemas com mais de um electrão sem que se façam algumas aproximações.

1.3.1 MÉTODOS *AB INITIO*

Nestes métodos, para se calcular a energia correspondente a um estado estacionário tem de se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo [16]

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E(R)\Psi(r, R) \quad (1.7)$$

sendo \hat{H} o operador Hamiltoniano, $\Psi(r, R)$ a função de onda dependente das coordenadas dos electrões e dos núcleos, e E a energia molecular. O operador Hamiltoniano \hat{H} , para o caso geral onde se tem uma molécula com N núcleos e n electrões, expresso em unidades atómicas, é dado por [17]

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^n \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

(1.8)

i e j referentes aos electrões, A e B aos núcleos, r distância electrão-electrão, R a distância núcleo-núcleo, M_A a razão das massas do núcleo A pela massa de um electrão, ∇_i^2 representa o operador Laplaciano associado ao electrões e ∇_A^2 o operador Laplaciano associado aos núcleos. Na equação anterior estão contemplados os operadores energia cinética, T , e energia potencial, V . Os dois primeiros termos correspondem aos operadores de energia cinética electrónica e nuclear, respectivamente, sendo dependentes apenas da massa e coordenadas das partículas. Os três operadores seguintes correspondem à energia potencial – o primeiro corresponde à atracção entre o electrão e o núcleo, o segundo à repulsão entre electrões e o terceiro à repulsão entre núcleos.

$$\hat{H} = \underbrace{- \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^n \frac{\nabla_A^2}{2M_A}}_{\hat{T}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}}$$

(1.9)

Assim, o operador Hamiltoniano aparece muitas vezes simplificado na forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

(1.10)

A principal aproximação para a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo é designada por aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação recebeu o seu nome de Max Born e Julius Robert Oppenheimer, que redigiram o artigo [Annalen der Physik, vol. 84, pp. 457–484 (1927)] intitulado: *Zur Quantentheorie der Moleküle* (A Teoria Quântica das Moléculas). Neste artigo descrevem a separação do movimento electrónico das vibrações nucleares e da rotação molecular. Esta aproximação tem como objectivo separar o movimento dos núcleos do movimento dos electrões – considera que os electrões, devido à sua massa ser muito menor que a dos núcleos, e por sua vez a sua velocidade ser muito maior, movem-se num campo de potencial produzido pelos núcleos fixos, pelo que o movimento electrónico depende apenas da posição dos núcleos e não das suas velocidades.

Na prática, a equação de Schrödinger pode ser dividida em duas equações – uma que descreve o movimento dos electrões num campo de potencial no qual temos os núcleos fixos, e outra equação onde se descreve o movimento dos núcleos no potencial electrónico. Deste modo, temos a equação de Schrödinger electrónica e a equação de Schrödinger nuclear, respectivamente. Assim, podemos representar o Hamiltoniano electrónico e o Hamiltoniano nuclear

$$\hat{H}^{elec} = \hat{T}^{elec}(r) + \hat{V}^{elec-nuc}(r, R) + \hat{V}^{elec-elec}(R) \quad (1.11)$$

No Hamiltoniano electrónico, o primeiro termo representa o operador energia cinética electrónica, o segundo e o terceiro operadores representam a energia potencial de atracção entre os electrões e os núcleos e a repulsão electrónica, respectivamente.

$$\hat{H}^{nuc} = \hat{T}^{nuc}(R) + E^{eff}(R) \quad (1.12)$$

No Hamiltoniano nuclear, \hat{T}^{nuc} é a energia cinética nuclear e E^{eff} é o potencial nuclear efectivo, que depende apenas das coordenadas nucleares e descreve a superfície de energia potencial do sistema. Na aproximação de Born-Oppenheimer considera-se que os núcleos se movimentam na superfície de energia potencial que se obtém da resolução do problema electrónico.

A tentativa de simular/prever o espectro vibracional de uma molécula pode ser efectuada através da resolução da equação de Schrödinger nuclear, contudo, na maioria das vezes, utiliza-se um procedimento clássico que tem em conta a dupla aproximação harmónica.

1.3.2 MÉTODO VARIACIONAL DE HARTREE-FOCK

A equação de Schrödinger electrónica não apresenta, na maioria dos sistemas, um resultado exacto, pois a repulsão electrónica depende das distâncias entre os electrões. Os valores da repulsão interelectrónica são significativos e, por isso, têm de ser incluídos nos cálculos. Para isso, têm de se fazer novas aproximações. Sabe-se, pelo princípio variacional, que se pode escolher uma função de onda arbitrária que seja ainda uma função própria do operador Hamiltoniano, minimizando a energia da função de onda de modo a que esta se aproxime do valor verdadeiro. Para se chegar a este valor considera-se que a função de onda assume a forma de um produto de funções de onda monoeléctricas (orbitais nucleares). Esta aproximação denomina-se produto de Hartree [18]

$$\Psi = \prod_i \phi_i = \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) \dots \phi_n(x_n)$$

(1.13)

Contudo este produto, proposto por Hartree, apresenta algumas falhas. Segundo o princípio de exclusão de Pauli a função de onda tem de ser antissimétrica, ou seja, considerando um sistema com n electrões, não é possível existirem electrões a ocupar a mesma orbital-spin, isto é, não se podem ter dois electrões com o mesmo conjunto de números, quânticos (n, l, m_l, m_s). Para que se consiga a antissimetria do produto das funções de onda, os electrões permutam de orbitais e a função de onda é escrita como uma combinação linear dos produtos de Hartree. Assim a função de onda antissimétrica pode ser escrita como um determinante de Slater [18]. Cada elemento do determinante é formado pelo produto de funções de onda monoeléctricas espaciais, ϕ_i , pela função de spin (α ou β). Considerando o caso geral, o determinante de Slater constrói uma função de onda electrónica para n electrões que ocupam n orbitais-spin,

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_n(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_n(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_n) & \phi_2(x_n) & \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix}$$

(1.14)

sendo $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ o factor de normalização.

De seguida, tem de se determinar o conjunto de funções de onda monoeléctricas, ϕ_i , que minimizam a energia, através do princípio variacional. Para isto utiliza-se o método do campo auto coerente ou método de Hartree-Fock [19]. Assim, ao aplicar-se o método de Hartree-Fock ao determinante de Slater de orbitais-spin, incluem-se os efeitos de troca na repulsão coulômbica, e as orbitais obtidas por este método são chamadas orbitais de Hartree-Fock. Neste método considera-se um conjunto de orbitais-spin para se criar o operador de Fock, de seguida resolvem-se as equações de Hartree-Fock de modo a obter-se um novo conjunto de orbitais-spin, que por sua vez serão utilizadas para se obter um novo operador de Fock. Continua-se este processo iterativamente até se obter uma convergência do método, determinando-se o potencial médio e as orbitais-spin auto coerentes. O método de Hartree-Fock pode ser considerado como uma forma do método variacional que não tem em conta as repulsões intereléctricas instantâneas nem os efeitos

mecânico-quânticos da distribuição electrónica. Ao erro da energia da função de onda de Hartree-Fock dá-se o nome de energia de correlação.

As equações de Hartree-Fock são dadas por:

$$\Delta E = E_{exac} - E_{HF} \quad (1.15)$$

ou

$$\hat{f}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (1.16)$$

sendo \hat{f} o operador de Fock, ε_i a energia da orbital i e ϕ_i a representação da orbital-spin

As equações apresentadas por Hartree e Fock apresentam um problema relativamente ao tamanho do sistema, uma vez que são de impossível resolução para sistemas maiores que átomos ou moléculas com um número pequeno de electrões. Cada orbital molecular de Hartree-Fock está representada como sendo uma combinação linear de funções, designadas funções de base.

$$\phi_i = \sum_{v=1}^M c_{vi} \chi_v \quad (1.17)$$

sendo c_{vi} os coeficientes de expansão das orbitais moleculares ϕ_i nas funções de base χ_v . Estas bases de funções são normalmente chamadas de orbitais atómicas. Os coeficientes de combinação c_{vi} são obtidos por resolução da equação de Hartree-Fock-Roothan [20]

$$\sum_v^M F_{\mu\nu} c_{vi} = \varepsilon_i \sum_v^M S_{\mu\nu} c_{vi} \quad (1.18)$$

Para $i=1,2,3,\dots,M$

$F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ são elementos da matriz F (de Fock) e S (de sobreposição), respectivamente. Escolhendo-se as bases de funções correctamente, obtêm-se orbitais moleculares mais exactas. As equações de Hartree-Fock-Roothan podem ser escritas de uma forma mais simples,

$$FC = SC_\varepsilon$$

(1.19)

a matriz C é formada pelos coeficientes $c_{\nu i}$ que se pretendem determinar, e ε representa a matriz diagonal das energias das orbitais moleculares.

Como o método de Hartree-Fock tem em conta o princípio variacional, $E_{HF} > E_{exac}$, assim a energia de correlação terá sinal negativo. Visto que o método de Hartree-Fock não inclui os efeitos da correlação electrónica, foram criados novos métodos de modo a tentar introduzir este efeito no modelo. Entre eles encontra-se a teoria dos funcionais de densidade ou método DFT.

1.3.3 TEORIA DOS FUNCIONAIS DE DENSIDADE (DFT)

Na Teoria dos Funcionais de Densidade [21], o sistema electrónico é caracterizado em termos da densidade electrónica, $\rho(\vec{r})$, determinando-se, posteriormente, a energia do estado fundamental. No caso geral, para um sistema com n electrões, $\rho(\vec{r})$ representa a densidade electrónica de um ponto específico no espaço r . A energia electrónica, E , é um funcional da densidade electrónica, designada por $E[\rho]$, pois cada função $\rho(\vec{r})$ tem a sua energia correspondente.

O método DFT provem do teorema de Hohenberg-Kohn [22], proposto em 1964. Este teorema diz-nos que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade electrónica. Logo, podemos determinar o operador Hamiltoniano e, conseqüentemente, todas as propriedades electrónicas do sistema. Contudo este teorema apenas nos diz que existe um funcional da energia, e não como determiná-lo. Mais tarde, em 1965, Kohn e Sham (KS) [23] desenvolveram um novo método onde se consegue ultrapassar o problema associado à forma genérica do funcional de energia mas não permite conhecer a forma exacta do funcional. Segundo este método, temos que a energia total de uma molécula, proveniente da equação de Schrödinger, pode ser decomposta em três energias - E^T , energia cinética electrónica, E^V , energia de atracção electrão-núcleo e E^N , energia de repulsão internuclear. Por sua vez, E^N pode ser decomposta em E^J , repulsão Coulômbica clássica, e E^{XC} , energia de troca e correlação. Assim,

$$E(\rho) = E^T(\rho) + E^V(\rho) + \underbrace{E^N(\rho)}_{E^J(\rho) + E^{XC}(\rho)}$$

ou

$$E(\rho) = E^T(\rho) + E^V(\rho) + E^J(\rho) + E^{XC}(\rho) \quad (1.20)$$

Pode aplicar-se o princípio variacional de modo a determinar as orbitais de KS que minimizam a energia, obtém-se, por resolução das equações monoelectrónicas de KS,

$$\widehat{h}h_i^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.21)$$

sendo $\widehat{h}h_i^{KS}$ o operador de Kohn-Sham, que pode ser decomposto em

$$\widehat{h}h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z\alpha}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^n J_j(1) + V^{XC}(1) \quad (1.22)$$

J_j é o operador de repulsão das forças de Coulomb e V^{XC} o potencial de troca-correlação.

Os erros mais prováveis que provêm do método DFT advêm do facto de E^{XC} ser de natureza aproximada. Por norma, as aproximações mais utilizadas são:

- Aproximação de densidade local (LDA);
- Aproximação de densidade de spin local (LSDA);
- Método de Hartree-Fock-Slater (χ_α).

O funcional de troca-correlação apresentado no método LDA aparece como:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.21)$$

sendo $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ a energia de troca-correlação por partícula de um gás electrónico e uniforme com densidade electrónica $\rho(\vec{r})$. A energia de troca-correlação, ε_{XC} , pode ser dividida na energia de troca, ε_X , e na energia de correlação, ε_C .

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (1.22)$$

Devido ao facto de, em alguns sistemas moleculares, a densidade de carga não ser uniforme, as aproximações LDA e LSDA não podem ser utilizadas nesses sistemas. De modo a tentar transpôr essa limitação, foram criados novos funcionais que dependessem da densidade electrónica, $\rho(\vec{r})$, e também do seu gradiente, $\nabla(\rho(\vec{r}))$, considerando assim a não uniformidade da densidade electrónica – esta aproximação chamou-se aproximação generalizada do gradiente (GGA). Assim, a energia de troca-correlação da GGA aparece como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.23)$$

sendo f uma função qualquer das densidades de spin e dos gradientes. A energia de troca-correlação, E_{XC}^{GGA} , pode, por sua vez, ser dividida na energia de troca e energia de correlação.

Ao executar-se um cálculo DFT, começa-se por se resolverem as equações de Hartree-Fock, de modo a obter-se a densidade electrónica correspondente a cada um dos estados de spin e a respectiva energia total.

$$\rho_{HF} = \rho_\alpha + \rho_\beta \quad (1.24)$$

$$E^{HF}(\rho) = E^T(\rho) + E^V(\rho) + E^J(\rho) + E^K(\rho) \quad (1.25)$$

E^K é o termo de energia de troca associado à repulsão interelectrónica.

Neste trabalho, utilizaram-se funcionais híbridos B3LYP [26], [27]. Estes combinam os funcionais de troca propostos por Becke [28] e os funcionais de correlação propostos por Lee, Yang e Parr [29] e mais tarde por Michlich et al. [30]. Nestes funcionais são incluídos parâmetros empíricos determinados por um ajuste a um conjunto vasto de dados obtidos experimentalmente. A equação da energia total dada quando utilizados estes funcionais é

$$E^{B3LYP}(\rho) = E^{HF}(\rho) - E^K(\rho) + E_{B3LYP}^{XC}(\rho) \quad (1.26)$$

onde $E_{B3LYP}^{XC}(\rho)$ é o funcional de correlação mencionado anteriormente.

1.3.4 BASES DE FUNÇÕES

Uma base de funções é uma descrição matemática das orbitais num determinado sistema, que se constrói de modo a aproximar a função de onda electrónica total. As orbitais do tipo Slater são muitas vezes utilizadas como base de funções no cálculo atómico. Contudo, para moléculas, este tipo de orbitais requer muito tempo computacional, pelo que, quando se efectuam cálculos para moléculas, na maioria das vezes recorre-se ao uso de funções de base do tipo Gaussianas, sendo que estas são muito menos exigentes em termos de requisitos computacionais. Por outro lado, as funções de base do tipo Gaussianas não representam a distribuição electrónica de um modo tão exacto como as de Slater, tendo de se utilizar um número de funções do tipo Gaussianas maior para que se consiga uma melhor representação das orbitais.

1.3.5 COORDENADAS NORMAIS

O cálculo das vibrações moleculares pode ser efectuado tendo em conta um modelo clássico ou um modelo quântico. Contudo, a análise das coordenadas normais é geralmente feita com base no modelo clássico, sendo o método proposto por Willson e Decius [31] (método FG) o mais popular. Através deste método é possível calcularem-se as frequências, as coordenadas normais e a distribuição de energia potencial, tendo como base a geometria molecular, as massas atómicas e as constantes de força.

O modelo clássico mais simples para descrever uma molécula é o modelo do oscilador harmónico que, em termos das coordenadas internas, D , pode ser descrito como

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dT}{d\dot{D}} \right) + \frac{dV}{dD} = 0$$

(1.27)

sendo T a energia cinética e V a energia potencial. As coordenadas internas descrevem a posição relativa dos núcleos não tendo em conta a posição da molécula no espaço, nem o sistema de eixos utilizado. Assim

$$D = B_{3N-6 \times 3N} X \quad (1.28)$$

sendo B uma matriz onde os elementos que a constituem são os coeficientes de expansão das $3N - 6$ coordenadas internas nas $3N$ coordenadas cartesianas dos átomos.

Podemos definir a energia cinética em termos de coordenadas internas como

$$2T = \dot{D}^T G_{3N-6 \times 3N-6}^{-1} \dot{D} \quad (1.29)$$

sendo G uma matriz simétrica de tamanho $3N - 6 \times 3N - 6$ que é determinada a partir de B e do inverso da matriz diagonal M . Os elementos da matriz M são as massas dos átomos que constituem as moléculas (aparecendo estas repetidas três vezes ao longo da diagonal principal)

$$G = B M_{3N \times 3N}^{-1} B^T \quad (1.30)$$

A energia potencial pode ser definida em termos das coordenadas internas como

$$2V = D^T F_{3N-6 \times 3N-6} D \quad (1.31)$$

A matriz F das coordenadas de força harmónicas é simétrica, sendo constituída pelas segundas derivadas da energia potencial em função das coordenadas internas obtidas para a configuração em equilíbrio,

$$F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_i \partial D_j} \right)_0 = F_{ji} \quad (1.32)$$

Substituindo na equação clássica do movimento a energia cinética e a energia potencial obtemos

$$D_i = A_i(D) \cos\left(\lambda_i^{\frac{1}{2}} t + \varepsilon\right)$$

(1.33)

sendo $\lambda_i = 4\pi^2 v_i^2$, v_i a frequência da vibração i , ε o ângulo de fase e A_i a amplitude de vibração. Se resolvermos a equação do movimento em ordem à amplitude obtemos

$$\sum_i \sum_j (F_{ij} - \lambda_i G_{ij}^T) A_j = 0$$

(1.34)

referindo-se i e j às coordenadas internas.

A equação apresentada anteriormente pode ser reescrita em termos de F e G mas, para isso, temos de resolver as equações

$$|F - \lambda_i G^{-1}| = 0 \quad \text{ou} \quad |FG - \lambda_i| = 0$$

(1.35)

sendo $\lambda_i(3N - 6)$ os valores próprios da matriz FG . A cada valor próprio λ_i corresponde um conjunto infinito de vectores próprios, L_i , diferindo entre si de uma constante multiplicativa. Com estes vectores, podemos definir a composição da vibração molecular em termos das coordenadas internas. Deste modo, as coordenadas normais de vibração, Q_i , são definidas como

$$Q = LD$$

(1.36)

sendo L a matriz dos vectores próprios L_i da matriz FG justapostos.

Podemos também escrever a equação dos valores próprios em termos de coordenadas de simetria, S , definidas como combinações lineares das coordenadas internas

$$S = UD$$

(1.37)

onde U é matriz que transforma as $3N - 6$ coordenadas internas em $3N - 6$ coordenadas de simetria não redundantes.

Tendo em atenção as duas equações anteriores podemos escrever:

$$Q = LS \quad (1.38)$$

Uma vez que os valores próprios da matriz FG são as constantes de força harmónicas no sistema de coordenadas normais, podemos escrever a energia potencial da seguinte forma

$$V = \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \quad (1.39)$$

Quando se tem a amplitude da vibração no seu máximo, a energia associada a cada coordenada normal é igual à energia potencial. Esta, por sua vez, define-se a menos de uma constante pelo valor de L_i . Tendo em conta as equações anteriores podemos escrever:

$$\lambda_i Q L_i^T F L_i = \lambda_i \quad \text{ou} \quad \sum_{\alpha, \beta} L_i^\alpha L_i^\beta F_{\alpha, \beta} = \lambda_i \quad (1.40)$$

referindo-se α e β às coordenadas internas.

Para se calcular a percentagem de energia associada a cada constante de força em termos das coordenadas internas (DEP), para cada vibração molecular utiliza-se

$$DEP_i^{F_{\alpha, \beta}} = \frac{100 L_i^\alpha L_i^\beta F_{\alpha, \beta}}{\lambda_i} \% \quad (1.41)$$

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 3-TIOPIRIDAZINA

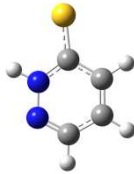
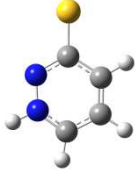
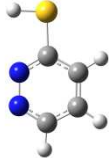
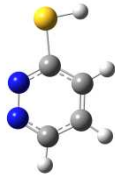
A síntese da 3-tiopiridazina foi realizada segundo o método referido na referência [32] e apresentado no capítulo 4. Contudo, não foi possível obter os resultados pretendidos, uma vez que a pureza da 3-cloro-piridazina (um dos reagentes) não possibilitou a obtenção de uma quantidade de produto suficiente para que fosse possível a purificação e posterior utilização. Não foi realizada uma segunda síntese porque o fornecedor não foi capaz de nos garantir que a 3-cloro-piridazina teria a pureza necessária. Por este motivo, este produto, e apesar do seu interesse para este trabalho, acabou por não ser alvo de estudo experimental.

Dada a necessidade de conhecer os diferentes tautómeros da molécula de 3-tiopiridazina, bem como as suas diferentes conformações, começou-se por calcular as geometrias e energias que se poderiam obter para os diferentes tautómeros. Assim, através dos cálculos efectuados utilizando-se o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311G ++ (2d,2p) obtiveram-se quatro formas para os três tautómeros encontrados. Com base nestes cálculos construiu-se a Tabela 1. Nesta tabela são apresentadas as energias (em hartree e kJ mol^{-1}) e as energias relativas das diferentes formas da 3-tiopiridazina (ΔE , em kJ mol^{-1}). O valor da energia relativa é calculado subtraindo à energia obtida para cada conformação o valor da energia obtida para a forma de menor energia. A tabela 1 apresenta também a representação gráfica das diferentes formas da 3-tiopiridazina. O tautómero 3TPZ3 apresentada dois confórmeros com energia relativa baixa ($6,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). A representação das moléculas é feita seguindo sempre a mesma escala de cores, isto é, as esferas apresentadas a amarelo correspondem a átomos de enxofre, as apresentadas a azul a átomos de azoto, as representadas a cinzento a átomos de carbono e as representadas a branco a átomos de hidrogénio.

Uma vez optimizadas as geometrias dos diferentes tautómeros foi possível calcular os seus espectros de infravermelho. Estes espectros geralmente são uma boa ferramenta no auxílio da interpretação dos espectros obtidos experimentalmente, podendo-se, na maioria dos casos, afirmar ou negar as vibrações correspondentes a uma determinada espécie que se encontra representada no espectro experimental. Contudo, e como foi referido na *Introdução*, o uso de métodos computacionais para simular as vibrações moleculares requer aproximações, o que por vezes se

reflecte em espectros calculados em que, as frequências ou as intensidades podem não ser directamente comparáveis às experimentais.

Tabela 1. Energias obtidas para as diferentes formas tautoméricas da 3-tiopiridazina, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311G ++ (2d,2p).

Tautómeros	Energia	Conformações	
3TPZ1	hartree	-662,603	
	kJmol^{-1}	-1739665	
	ΔE	0	
3TPZ2	hartree	-662,573	
	kJmol^{-1}	-1739378	
	ΔE	77,5	
3TPZ3a	hartree	-662,589	
	kJmol^{-1}	-1739431	
	ΔE	25,3	
3TPZ3b	hartree	-662,586	
	kJmol^{-1}	-1739424	
	ΔE	31,9	

Nas Figuras 2.1., 2.2., 2.3. e 2.4., encontram-se representados os espectros de infravermelho calculados para as diferentes formas dos diferentes tautómeros. Os respectivos parâmetros geométricos encontram-se na secção *Anexos*.

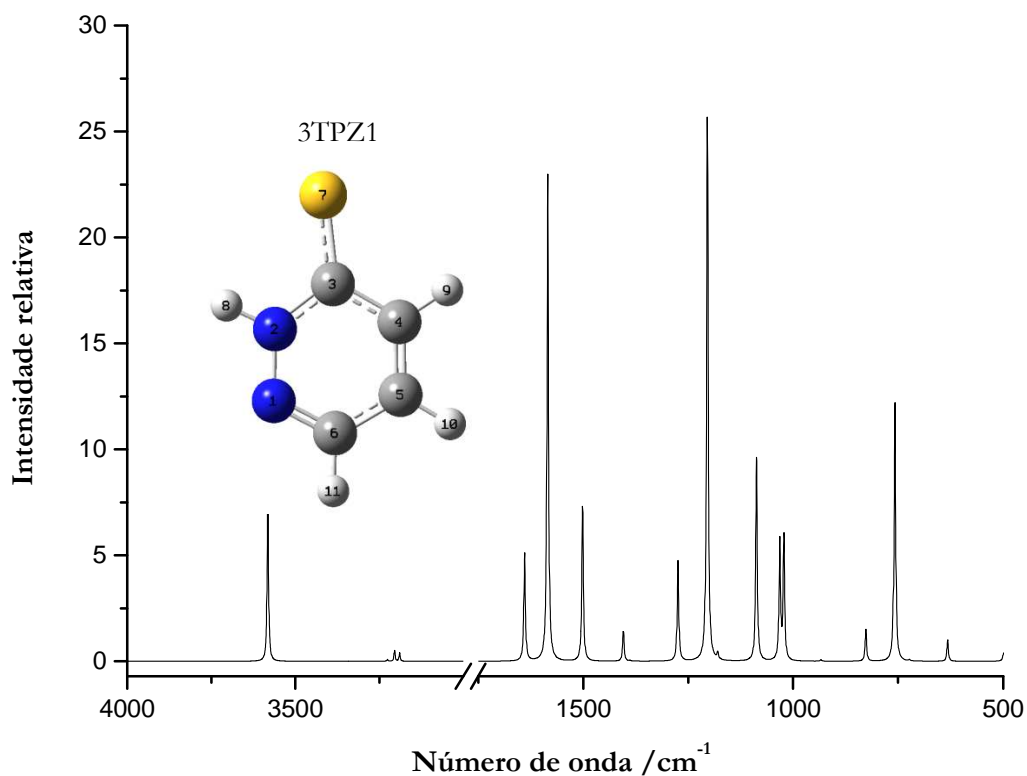


FIGURA 2.1. Espectro de infravermelho calculado para o tautômero 3TPZ1 da 3-tiopiridazina.

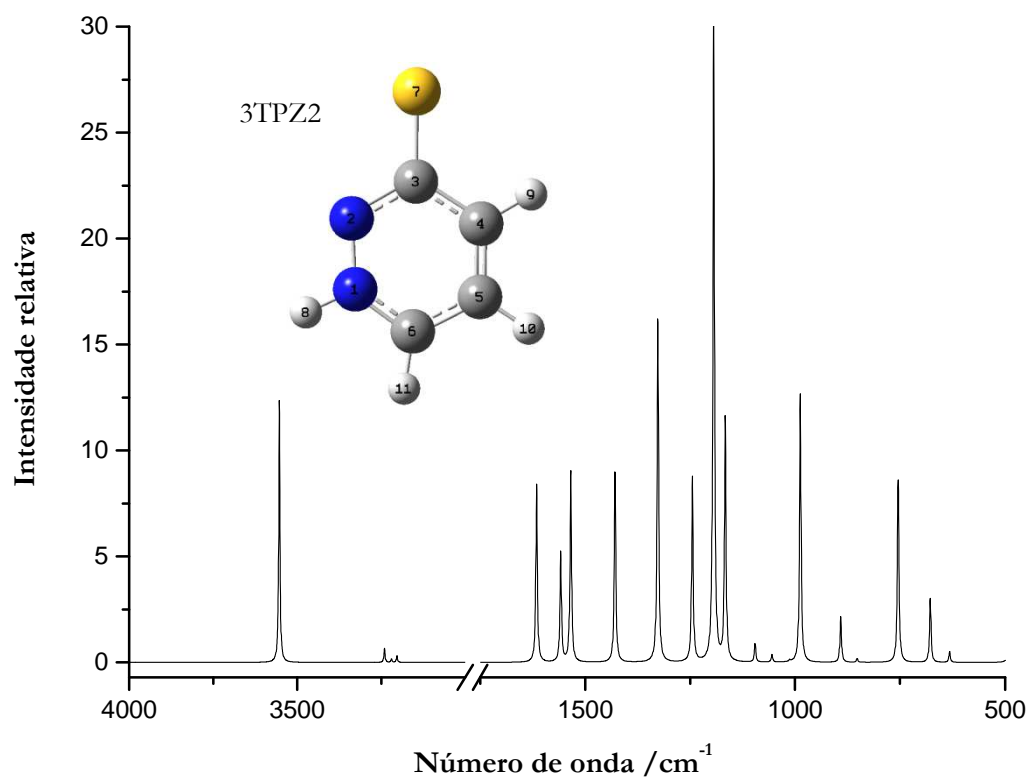


FIGURA 2.2. Espectro de infravermelho calculado para o tautômero 3TPZ2 da 3-tiopiridazina.

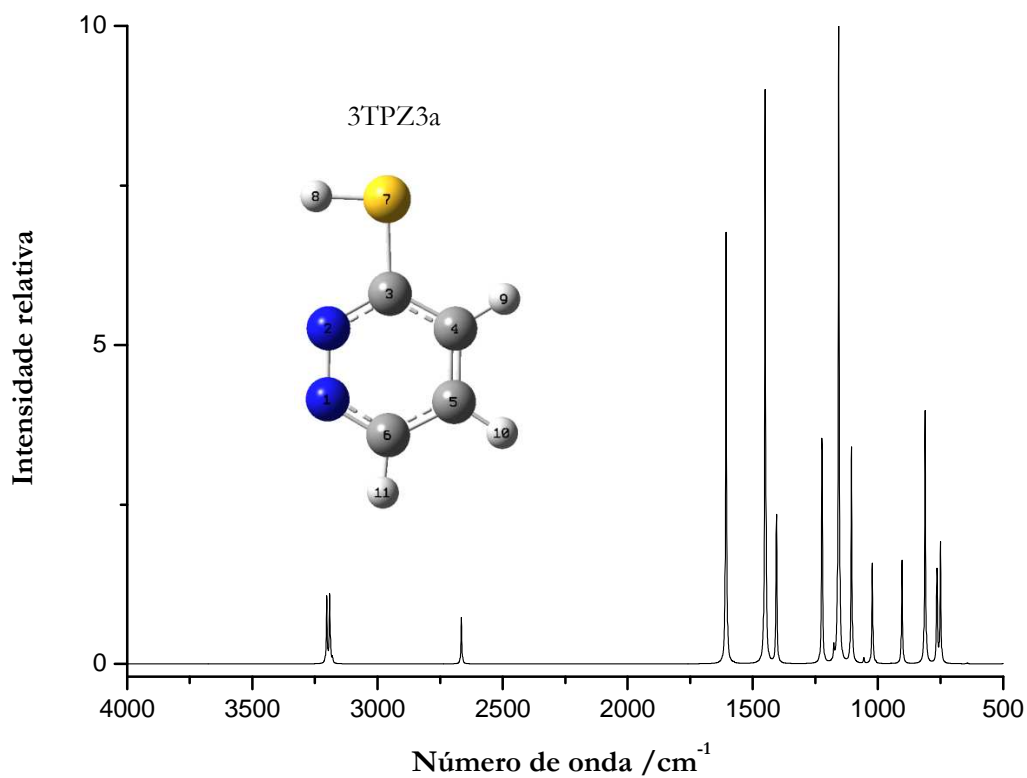


Figura 2.3. Espectro de infravermelho calculado para o tautômero 3TPZ3a da 3-tiopyridazina

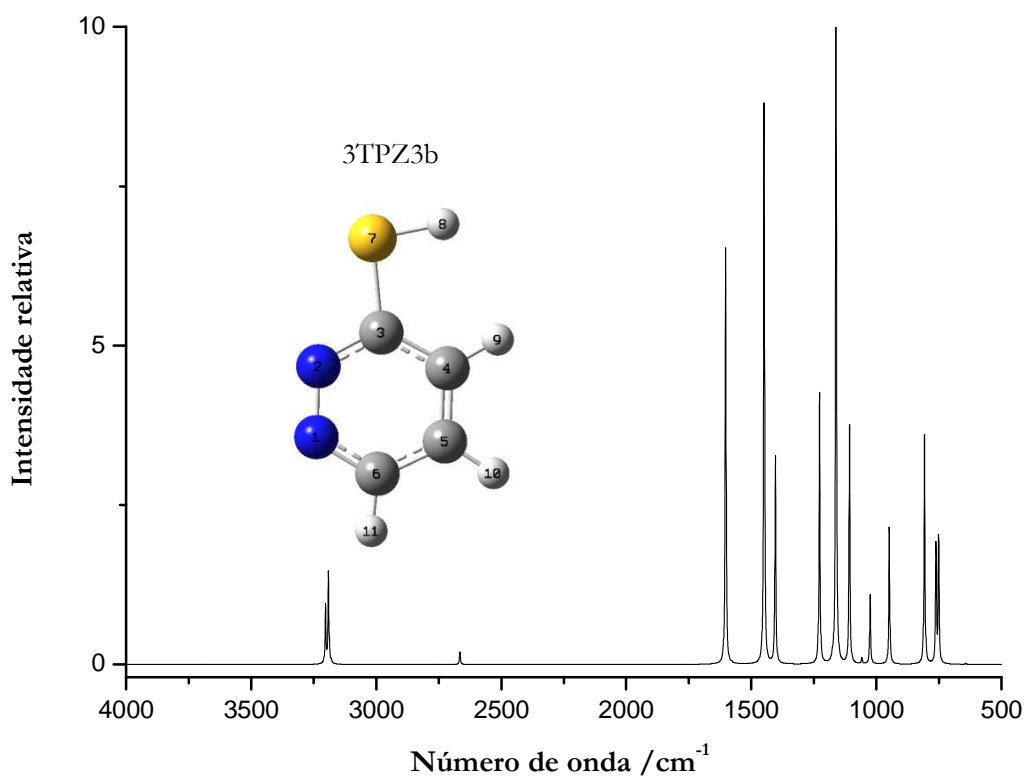


Figura 2.4. Espectro de infravermelho calculado para o tautômero TPZ3b da 3-tiopyridazina

Ao observarem-se os espectros de infravermelho calculados para as diferentes formas da 3-tiopiridazina, facilmente se verifica que cada tautómero apresenta um espectro distinto, ou seja, seria possível distinguir-se qual dos tautómeros se observaria em matriz. Contudo, a distinção entre as duas formas do tautómero 3TPZ3 não seria tão trivial, uma vez que estas formas diferem apenas na posição em que se encontra o hidrogénio ligado ao átomo de enxofre (para o lado do átomo de azoto em 3TPZ3a ou para o lado do átomo de carbono em 3TPZ3b) e os seus espectros são praticamente indistinguíveis.

Calcularam-se também as barreiras de energia para as transformações entre os diferentes tautómeros (calculando-se o estado de transição entre cada forma), Figura 2.5., de modo a obter-se uma possível aproximação dos resultados a esperar caso se fizesse o trabalho experimental no que concerne à composição da matriz depositada e possíveis reacções foto-induzidas

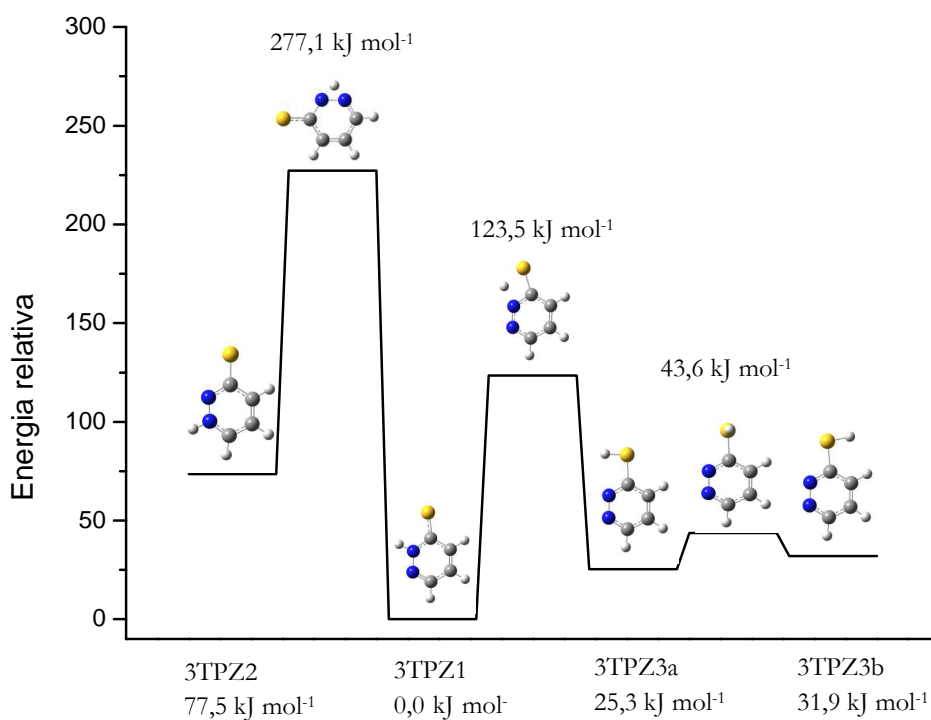


Figura 2.5. Barreiras de energia para as possíveis transformações entre as diferentes formas da 3-tiopiridazina. Na parte superior do gráfico encontram-se as energias relativas dos estados de transição, na parte inferior encontram-se as energias relativas dos tautómeros (todas as energias são relativas ao tautómero 3TPZ1).

Tendo em consideração os valores obtidos para as energias dos diferentes tautômeros da molécula de 3-tiopiridazina, podemos supor que em matriz, depois da deposição, se deveria poder observar o tautómero 3TPZ1, que apresenta uma menor energia. A espécie que apresenta a segunda menor energia é a 3TPZ3a diferindo da forma mais estável por 25,3 kJ mol⁻¹.

Caso se observasse o tautómero 3TPZ3, por exemplo após conversão fotoquimicamente induzida da forma 3TPZ1 neste tautómero, a energia necessária para a sua produção deveria ser suficiente para existirem os seus dois conformémeros, uma vez que a barreira associada à conversão conformacional 3TPZ3a → 3TPZ3b é relativamente baixa (18,3 kJ mol⁻¹).

Por outro lado, ao calcularem-se as populações de Boltzmann para estes conformémeros (3TPZ3a e 3TPZ3b), obteve-se, à temperatura ambiente (25°C), uma população de 99,996% para 3TPZ3a e 0,004% para 3TPZ3b. Atendendo a estes valores pode concluir-se que não seria provável encontrar o conformémero 3TPZ3b numa matriz depositada a partir da fase gasosa à temperatura ambiente onde o tautómero 3TPZ3 estivesse presente.

Deve notar-se, no entanto, que a conformação esperada para a fase gasosa não é fácil de prever, uma vez que depende dos processos que ocorrem simultaneamente com a sublimação da amostra a partir da forma condensada e que determinam a população relativa dos diferentes tautômeros em fase gasosa, visto que, em fase gasosa as barreiras de conversão ente os tautômeros serão muito elevadas, não permitindo, à temperatura ambiente, o equilíbrio termodinâmico.

2.2 N,N'-DIMETILDÍTIOOXAMIDA

Devido à sua estrutura peculiar e à presença de pares de electrões desemparelhados, os derivados da dítiooxamida são, muitas vezes, utilizados de modo a formar complexos metálicos [32]. A facilidade de complexação permite a sua utilização para a extracção/separação de metais [33].

Neste trabalho foi efectuado o estudo estrutural e vibracional da molécula de N,N'-dimetildítiooxamida, analisando-se diferentes confórmeros e a possibilidade de ocorrência de tautomerismo entre a forma tiona (=S) e a forma tiol (-S-H).

A conversão entre as duas formas tautoméricas foi induzida, por irradiação da amostra com radiação UV de diferentes comprimentos de onda, até se encontrar o comprimento de onda para o qual se observou maior percentagem de conversão. Para o efeito, utilizaram-se como fontes de radiação uma lâmpada de Xe, uma lâmpada de Xe/Hg e um laser.

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando xénon ou árgon como constituintes da matriz.

O estudo da molécula foi iniciado analisando a sua superfície de energia potencial para a identificação do confórmero mais estável da sua forma ditiona. Para isso, efectuaram-se diferentes cálculos para diferentes conformações, partindo da forma totalmente planar e variando o ângulo diedro central (S=C-C=S) da molécula. Como se pode ver na Figura 2.6., a energia aumenta à medida que se varia o ângulo diedro central de -180° para 0° . Na Figura 2.7. encontram-se também representadas as conformações de menor e maior energia.

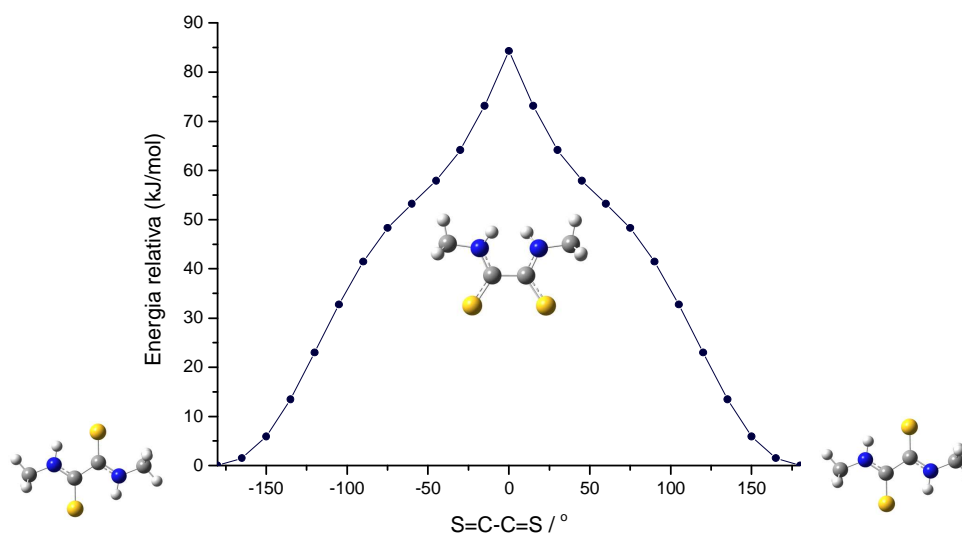


Figura 2.6. Variação da energia relativa da N,N'-dimetildítiooxamida (forma ditiona) em função da variação do ângulo diedro central da molécula.

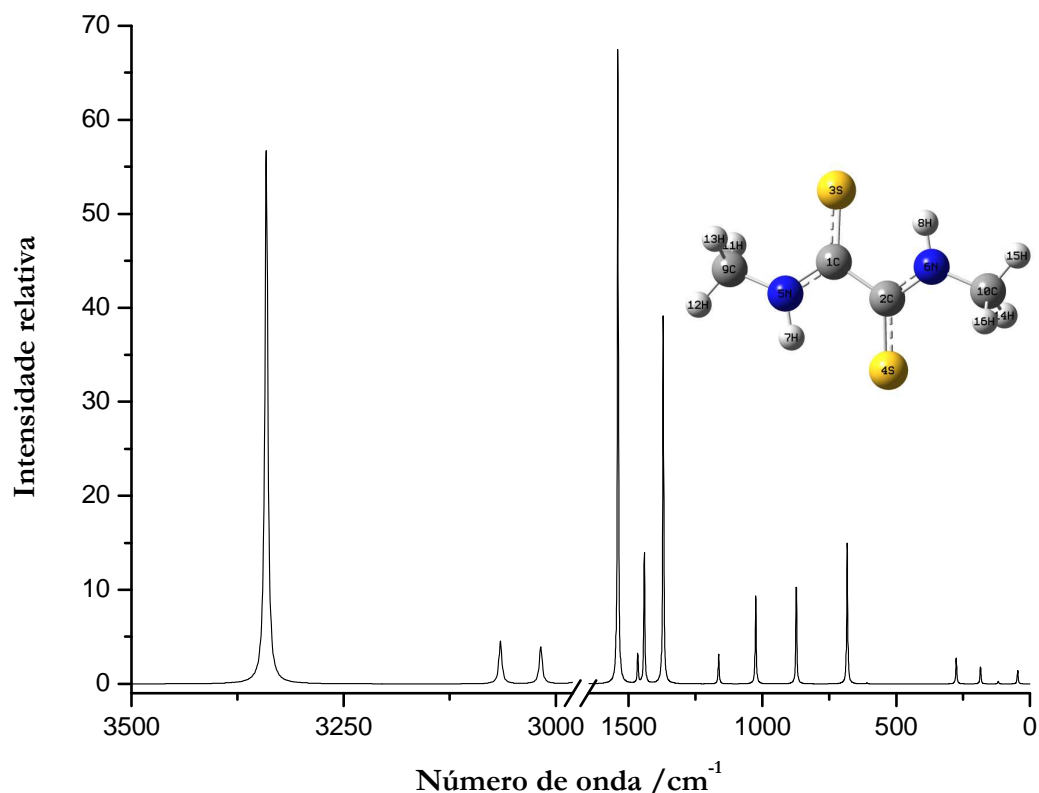


Figura 2.7. Espectro de infravermelho calculado para a conformação de menor energia da N,N'-dimetilditiooxamida (forma ditiona).

Encontrada a conformação de menor energia, calculou-se o seu espectro de infravermelho e realizou-se um cálculo de coordenadas normais para esta espécie, obtendo-se a distribuição de energia potencial (DEP) das diferentes coordenadas de molécula. Na tabela 2 são apresentadas as definições usadas para expressar cada coordenada de vibração, fornecendo-se ao mesmo tempo uma simplificação (simbólica) da coordenada, bem como o número de cada coordenada. Na tabela 3 apresenta-se as DEP para cada vibração. Nesta tabela, a primeira coluna fornece o número de coordenada que mais contribui para cada vibração.

Tabela 2. Coordenadas de simetria para o conformero mais estável da molécula de N,N'-dimetilditiooxamidam (forma ditiona).

Definição	Vib. N°	Símbolo
$S_1=(r_{1,2})$	19	vC-C
$S_2=(2^{-1/2})(r_{1,3} + r_{2,4})$	14	vC-N ^s
$S_3=(2^{-1/2})(r_{1,3} - r_{2,4})$	17	vC-N ^a

$S_4=(2^{-1/2})(\mathbf{r}_{1,5} + \mathbf{r}_{2,6})$	34	$\nu\text{C}=\text{S}^s$
$S_5=(2^{-1/2})(\mathbf{r}_{1,5} - \mathbf{r}_{2,6})$	33	$\nu\text{C}=\text{S}^a$
$S_6=(2^{-1/2})(\mathbf{r}_{5,7} + \mathbf{r}_{6,8})$	41	$\nu\text{N}-\text{H}^s$
$S_7=(2^{-1/2})(\mathbf{r}_{5,7} - \mathbf{r}_{6,8})$	42	$\nu\text{N}-\text{H}^a$
$S_8=(2^{-1/2})(\mathbf{r}_{5,9} + \mathbf{r}_{6,10})$	20	$\nu\text{C}-\text{N}^s$
$S_9=(2^{-1/2})(\mathbf{r}_{5,9} - \mathbf{r}_{6,10})$	18	$\nu\text{C}-\text{N}^a$
$S_{10}=(6^{-1/2})(\mathbf{r}_{9,12} + \mathbf{r}_{9,13} + \mathbf{r}_{9,11} + \mathbf{r}_{10,15} + \mathbf{r}_{10,16} + \mathbf{r}_{10,14})$	36	$\nu\text{C}-\text{H}^s$
$S_{11}=(6^{-1/2})(\mathbf{r}_{9,12} + \mathbf{r}_{9,13} + \mathbf{r}_{9,11} - \mathbf{r}_{10,15} - \mathbf{r}_{10,16} - \mathbf{r}_{10,14})$	35	$\nu\text{C}-\text{H}^a$
$S_{12}=(12^{-1/2})(2\mathbf{r}_{9,12} - \mathbf{r}_{9,13} - \mathbf{r}_{9,11} + 2\mathbf{r}_{10,15} - \mathbf{r}_{10,16} - \mathbf{r}_{10,14})$	40	$\nu\text{C}-\text{H}^s$
$S_{13}=(12^{-1/2})(2\mathbf{r}_{9,12} - \mathbf{r}_{9,13} - \mathbf{r}_{9,11} - 2\mathbf{r}_{10,15} + \mathbf{r}_{10,16} + \mathbf{r}_{10,14})$	39	$\nu\text{C}-\text{H}^a$
$S_{14}=(1/2)(\mathbf{r}_{9,13} - \mathbf{r}_{9,11} + \mathbf{r}_{10,16} - \mathbf{r}_{10,14})$	38	$\nu\text{C}-\text{H}^s$
$S_{15}=(1/2)(\mathbf{r}_{9,13} - \mathbf{r}_{9,11} - \mathbf{r}_{10,16} + \mathbf{r}_{10,14})$	37	$\nu\text{C}-\text{H}^a$
$S_{16}=(1/2)(\beta_{4,1,2} - \beta_{4,6,2} + \beta_{3,2,1} - \beta_{3,5,1})$	9	$\delta\text{C}=\text{S}^s$
$S_{17}=(1/2)(\beta_{4,1,2} - \beta_{4,6,2} - \beta_{3,2,1} + \beta_{3,5,1})$	8	$\delta\text{C}=\text{S}^a$
$S_{18}=(1/2)(\beta_{7,1,5} - \beta_{7,9,5} + \beta_{8,2,6} - \beta_{8,10,6})$	26	$\delta\text{N}-\text{H}^s$
$S_{19}=(1/2)(\beta_{7,1,5} - \beta_{7,9,5} - \beta_{8,2,6} + \beta_{8,10,6})$	25	$\delta\text{N}-\text{H}^a$
$S_{20}=(12^{-1/2})(2\beta_{1,9,5} - \beta_{7,9,5} - \beta_{7,1,5} + 2\beta_{2,10,6} - \beta_{8,2,6} - \beta_{8,10,6})$	7	$\delta\text{C}-\text{N}-\text{C}^s$
$S_{21}=(12^{-1/2})(2\beta_{1,9,5} - \beta_{7,9,5} - \beta_{7,1,5} - 2\beta_{2,10,6} + \beta_{8,2,6} + \beta_{8,10,6})$	12	$\delta\text{C}-\text{N}-\text{C}^a$
$S_{22}=(2^{-1/2})(\gamma_{1,7,5,9} + \gamma_{2,8,6,10})$	15	$\gamma\text{H}-(\text{C}-\text{N}-\text{C})^s$
$S_{23}=(2^{-1/2})(\gamma_{1,7,5,9} - \gamma_{2,8,6,10})$	16	$\gamma\text{H}-(\text{C}-\text{N}-\text{C})^a$
$S_{24}=(12^{-1/2})(2\beta_{5,2,1} - \beta_{3,5,1} - \beta_{3,2,1} + 2\beta_{6,1,2} - \beta_{4,6,2} - \beta_{4,1,2})$	10	$\delta\text{C}-\text{N}-\text{H}^s$
$S_{25}=(12^{-1/2})(2\beta_{5,2,1} - \beta_{3,5,1} - \beta_{3,2,1} - 2\beta_{6,1,2} + \beta_{4,6,2} + \beta_{4,1,2})$	5	$\delta\text{C}-\text{N}-\text{H}^a$
$S_{26}=(12^{-1/2})(\beta_{12,13,9} + \beta_{12,11,9} + \beta_{13,11,9} - \beta_{13,5,9} - \beta_{11,5,9} - \beta_{12,5,9} + \beta_{15,16,10} + \beta_{15,14,10} + \beta_{16,14,10} - \beta_{16,6,10} - \beta_{14,6,10} - \beta_{15,6,10})$	27	$\delta\text{H}-\text{C}-\text{H}^s$
$S_{27}=(12^{-1/2})(\beta_{12,13,9} + \beta_{12,11,9} + \beta_{13,11,9} - \beta_{13,5,9} - \beta_{11,5,9} - \beta_{12,5,9} - \beta_{15,16,10} - \beta_{15,14,10} - \beta_{16,14,10} + \beta_{16,6,10} + \beta_{14,6,10} + \beta_{15,6,10})$	30	$\delta\text{H}-\text{C}-\text{H}^a$
$S_{28}=(12^{-1/2})(2\beta_{13,11,9} - \beta_{12,3,9} - \beta_{12,11,9} + 2\beta_{16,14,10} - \beta_{15,16,10} - \beta_{15,14,10})$	32	$\delta\text{H}-\text{C}-\text{H}^s$
$S_{29}=(12^{-1/2})(2\beta_{13,11,9} - \beta_{12,3,9} - \beta_{12,11,9} - 2\beta_{16,14,10} + \beta_{15,16,10} + \beta_{15,14,10})$	31	$\delta\text{H}-\text{C}-\text{H}^a$
$S_{30}=(1/2)(\beta_{12,13,9} - \beta_{12,11,9} + \beta_{15,16,10} - \beta_{15,14,10})$	28	$\delta\text{H}-\text{C}-\text{H}^s$
$S_{31}=(1/2)(\beta_{12,13,9} - \beta_{12,11,9} - \beta_{15,16,10} + \beta_{15,14,10})$	29	$\delta\text{H}-\text{C}-\text{H}^a$
$S_{32}=(12^{-1/2})(2\beta_{12,5,9} - \beta_{13,5,9} - \beta_{15,5,9} + 2\beta_{15,6,10} - \beta_{16,6,10} - \beta_{14,6,10})$	24	$\delta\text{H}-\text{C}-\text{H}^s$
$S_{33}=(12^{-1/2})(2\beta_{12,5,9} - \beta_{13,5,9} - \beta_{15,5,9} - 2\beta_{15,6,10} + \beta_{16,6,10} + \beta_{14,6,10})$	23	$\delta\text{H}-\text{C}-\text{H}^a$
$S_{34}=(1/2)(\beta_{13,5,9} - \beta_{11,5,9} + \beta_{16,6,10} - \beta_{14,6,10})$	22	$\delta\text{H}-\text{C}-\text{N}^s$
$S_{35}=(1/2)(\beta_{13,5,9} - \beta_{11,5,9} - \beta_{16,6,10} + \beta_{14,6,10})$	21	$\delta\text{H}-\text{C}-\text{N}^a$
$S_{36}=(12^{-1/2})(\gamma_{12,9,5,1} + \gamma_{11,9,5,1} + \gamma_{13,9,5,1} + \gamma_{12,9,5,7} + \gamma_{11,9,5,7} + \gamma_{19,9,5,7} + \gamma_{15,10,6,2} + \gamma_{14,10,6,2} + \gamma_{16,10,6,2} + \gamma_{15,10,6,8} + \gamma_{14,10,6,8} + \gamma_{16,10,6,8})$	4	$\tau\text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{C}^s$
$S_{37}=(12^{-1/2})(\gamma_{12,9,5,1} + \gamma_{11,9,5,1} + \gamma_{13,9,5,1} + \gamma_{12,9,5,7} + \gamma_{11,9,5,7} + \gamma_{19,9,5,7} - \gamma_{15,10,6,2} - \gamma_{14,10,6,2} - \gamma_{16,10,6,2} - \gamma_{15,10,6,8} - \gamma_{14,10,6,8} - \gamma_{16,10,6,8})$	3	$\tau\text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{C}^a$
$S_{38}=(8^{-1/2})(\gamma_{9,5,1,3} + \gamma_{9,5,1,2} + \gamma_{7,5,1,3} + \gamma_{7,5,1,2} + \gamma_{10,6,2,4} + \gamma_{10,6,2,1} + \gamma_{8,6,2,4} + \gamma_{8,6,2,1})$	2	$\tau\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{S}^s$
$S_{39}=(8^{-1/2})(\gamma_{9,5,1,3} + \gamma_{9,5,1,2} + \gamma_{7,5,1,3} + \gamma_{7,5,1,2} - \gamma_{10,6,2,4} - \gamma_{10,6,2,1} - \gamma_{8,6,2,4} - \gamma_{8,6,2,1})$	6	$\tau\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{S}^a$
$S_{40}=(1/2)(\gamma_{5,1,2,6} + \gamma_{5,1,2,4} + \gamma_{6,1,2,3} + \gamma_{3,5,1,4})$	1	$\tau\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$
$S_{41}=(2^{-1/2})(\gamma_{2,5,1,3} + \gamma_{1,6,2,4})$	11	$\gamma\text{N}-(\text{C}-\text{C}-\text{S})^s$
$S_{42}=(2^{-1/2})(\gamma_{2,5,1,3} - \gamma_{1,6,2,4})$	13	$\gamma\text{N}-(\text{C}-\text{C}-\text{S})^a$

ν –Elongação, δ – bending no plano, γ – bending para fora do plano e τ –torção

As DEP são muito úteis quando se está a analisar os espectros experimentais, pois permitem ter o conhecimento aproximado da composição e frequência de cada vibração. Para o cálculo das DEP é importante conhecer o grupo pontual de simetria da molécula, pois ao efectuar-se os cálculos tendo em conta as espécies de simetria das diferentes vibrações moleculares pode simplificar o cálculo e, em particular reduzir-se a dimensionalidade do problema, pois os conjuntos de vibrações de diferentes simetrias são ortogonais entre si.

Tabela 3. Frequências, intensidades de absorção no infravermelho e distribuição de energia potencial calculadas para o confórmero mais estável da N,N'-dimetilditiooxamida (forma ditiona), usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).

Vib. N°	Simetria	Frequência cm ⁻¹	Intensidade km mol ⁻¹	DEP
42	BU	3416,4	329,5	S ₇ (99,4)
41	AG	3406,4	0,2	S ₆ (99,4)
40	AG	3134,2	0,2	S ₁₂ (96,2)
39	BU	3134,1	19,7	S ₁₃ (96,2)
38	AU	3085,5	20,8	S ₁₄ (100,2)
37	BG	3085,4	0,3	S ₁₅ (100,2)
36	AG	3031,7	0,0	S ₁₀ (96,2)
35	BU	3031,5	49,8	S ₁₁ (96,2)
34	AG	1590,2	11,4	S ₄ (43,2), S ₁₈ (34,3)
33	BU	1574,6	433,4	S ₅ (42,9), S ₁₉ (38,0)
32	AG	1499,1	0,2	S ₂₈ (82,3), S ₃₂ (10,5)
31	BU	1498,6	2,9	S ₂₉ (83,7), S ₃₃ (10,5)
30	BU	1473,9	22,6	S ₁₉ (22,8), S ₂₇ (70,2)
29	BG	1473,6	1,6	S ₃₁ (88,3), S ₃₅ (9,9)
28	AU	1473,2	60,1	S ₃₀ (88,3), S ₃₄ (9,8)
27	AG	1470,6	1,8	S ₁₈ (22,0), S ₂₆ (69,3)
26	AG	1403,2	5,9	S ₄ (23,5), S ₁₈ (23,6), S ₂₄ (14,0), S ₂₆ (26,0)
25	BU	1401,4	254,4	S ₅ (36,0), S ₁₉ (26,5), S ₂₇ (26,4)
24	AG	1209,1	0,0	S ₈ (12,3), S ₂₀ (11,9), S ₃₂ (41,4)
23	BU	1189,5	30,5	S ₉ (13,9), S ₂₁ (11,7), S ₂₉ (11,2), S ₃₃ (57,8)
22	BG	1139,2	0,0	S ₃₀ (10,4), S ₃₄ (90,0)
21	AU	1139,1	0,2	S ₃₁ (10,5), S ₃₅ (90,0)
20	AG	1097,4	0,0	S ₁ (10,7), S ₈ (66,1), S ₃₂ (1,4)
19	AG	1082,7	0,1	S ₁ (35,4), S ₂ (23,2), S ₃₂ (23,8)
18	BU	1047,9	39,6	S ₃ (15,9), S ₉ (49,8), S ₃₃ (19,2)
17	BU	892,9	37,0	S ₃ (54,2), S ₅ (9,8), S ₉ (22,1)
16	BG	741,9	1,4	S ₂₃ (59,7), S ₃₉ (9,6), S ₄₂ (29,5)
15	AU	698,4	0,5	S ₂₂ (111,1)
14	AG	676,5	0,7	S ₂ (38,3), S ₄ (11,6), S ₁₆ (20,3), S ₂₀ (15,8)
13	BG	654,3	114,8	S ₂₃ (48,2), S ₄₂ (70,3)
12	BU	623,3	13,7	S ₃ (21,0), S ₁₇ (18,7), S ₂₁ (34,1)
11	AU	466,8	0,2	S ₃₈ (11,9), S ₄₁ (91,0)
10	AG	407,5	0,1	S ₁ (18,1), S ₄ (12,9), S ₈ (13,2), S ₂₀ (21,3), S ₂₄ (31,1)
9	AG	354,1	0,3	S ₁ (21,3), S ₂ (21,6), S ₁₆ (30,6), S ₂₄ (17,9)
8	BU	281,7	13,2	S ₁₇ (71), S ₂₁ (18,9)
7	AG	232,5	0,0	S ₁₆ (42,5), S ₂₀ (38,4), S ₂₄ (20,0)

6	BG	208,7	3,9	S ₃₉ (102,5)
5	BU	189,2	8,5	S ₂₁ (30,7), S ₂₅ (68,7)
4	AU	137,8	0,2	S ₃₆ (62,8), S ₃₈ (26,2), S ₄₁₁ (10,7)
3	BG	128,2	0,3	S ₃₇ (93,8)
2	AU	121,2	1,9	S ₃₆ (33,4), S ₃₈ (68,5)
1	AU	47,1	9,1	S ₄₀ (100,8)

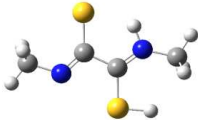
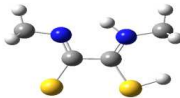
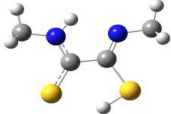
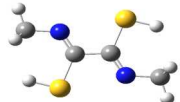
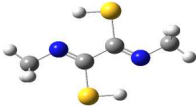
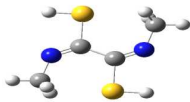
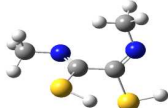
Partido da conformação de menor energia da forma ditio, calcularam-se separadamente as energias relativas para as diferentes formas dos restantes possíveis tautómeros da molécula. Consideraram-se assim dois tautómeros: um correspondente à migração de um átomo de hidrogénio ligado a um átomo de azoto para o átomo de enxofre (tautómero monotiol), e um segundo correspondente à migração dos dois átomos de hidrogénio ligados aos átomos de azoto para os átomos de enxofre (tautómero ditiol). Determinaram-se então quais as conformações mais estáveis destes dois tautómeros, de modo a tentar encontrar quais se poderiam eventualmente observar experimentalmente quando se induzisse a transformação tautomérica por irradiação das matrizes do composto. Na tabela 4., encontram-se representados os conformémeros correspondentes aos diferentes tautómeros e a suas energias relativas. Nesta tabela utiliza-se o mesmo código de cores dos átomos que se usou para a molécula estudada anteriormente (3-tiopiridazina).

Tendo em conta as energias obtidas para as diferentes espécies, pôde concluir-se de possível relevância experimental da forma T3 do tautómero monotiol (tautómero com apenas uma ligação S-H), visto ser este o de menor energia, com uma diferença de energia relativamente à conformação mais estável da N,N'-dimetilditiooxamida de 53,4 kJmol⁻¹. A segunda forma de menor energia corresponde à forma T5 do tautómero ditiol (tautómero com duas ligações S-H), com uma energia relativa à forma T3 de 53,7 kJmol⁻¹.

Foram de seguida calculados os espectros de infravermelho dos vários tautómeros (Figuras 2.8. e 2.9), bem como os seu parâmetros geométricos (apresentados na secção *Anexos*).

No espectro representado na Figura 2.8. (forma T3), podemos ver os picos de maior intensidade a 2390 cm⁻¹ e a 1530 cm⁻¹, correspondentes à elongação S-H e à deformação angular H-N-C. A elevada intensidade destas bandas é devida a interacções tipo ligação de hidrogénio, no primeiro caso, com o átomo de enxofre que se encontra no lado oposto e, no segundo caso, com o átomo de azoto. Estas interacções provocam um aumento significativo da intensidade das vibrações, como é facilmente observável no espectro. Este facto é comprovado para moléculas semelhantes à estudada, como é o caso da molécula de ditiooxamida [36]. A ditiooxamida apresenta um estrutura em tudo semelhante à N,N'-dimetilditiooxamida, como o próprio nome indica. A diferença é que, no caso da molécula aqui estudada, temos dois grupos metílicos ligados aos átomos de azoto, enquanto a ditiooxamida possui átomos de hidrogénio nessas posições.

Tabela 4. Tautômeros monotiol e ditiol e diferentes formas conformacionais, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).

Tautômero	Molécula	Energia kJmol ⁻¹	Energia relativa ^a kJmol ⁻¹	Conformação dos tautômeros
Monotiol	T1	-2791479,4	82,1	
	T2	-2791467,7	94,9	
	T3	-2791563,8	0 (51,4) ^a	
Ditiol	T4	-2791484,4	68,1	
	T5	-2791510,1	42,5	
	T6	-2791408,0	144,0	
	T7	-2791464,7	86,5	

^a Energia relativa ao tautômero mais estável (Figura 2.7.)

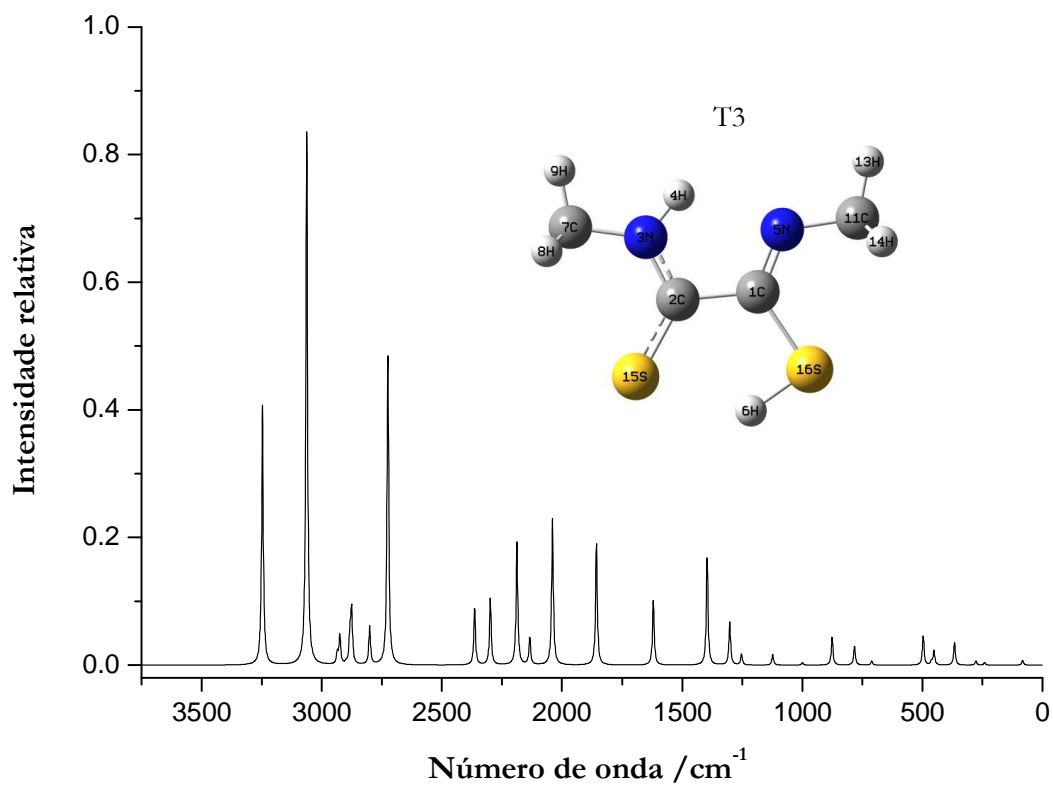


Figura 2.8. Espectro de infravermelho calculado para a forma T3 do tautômero monotiol.

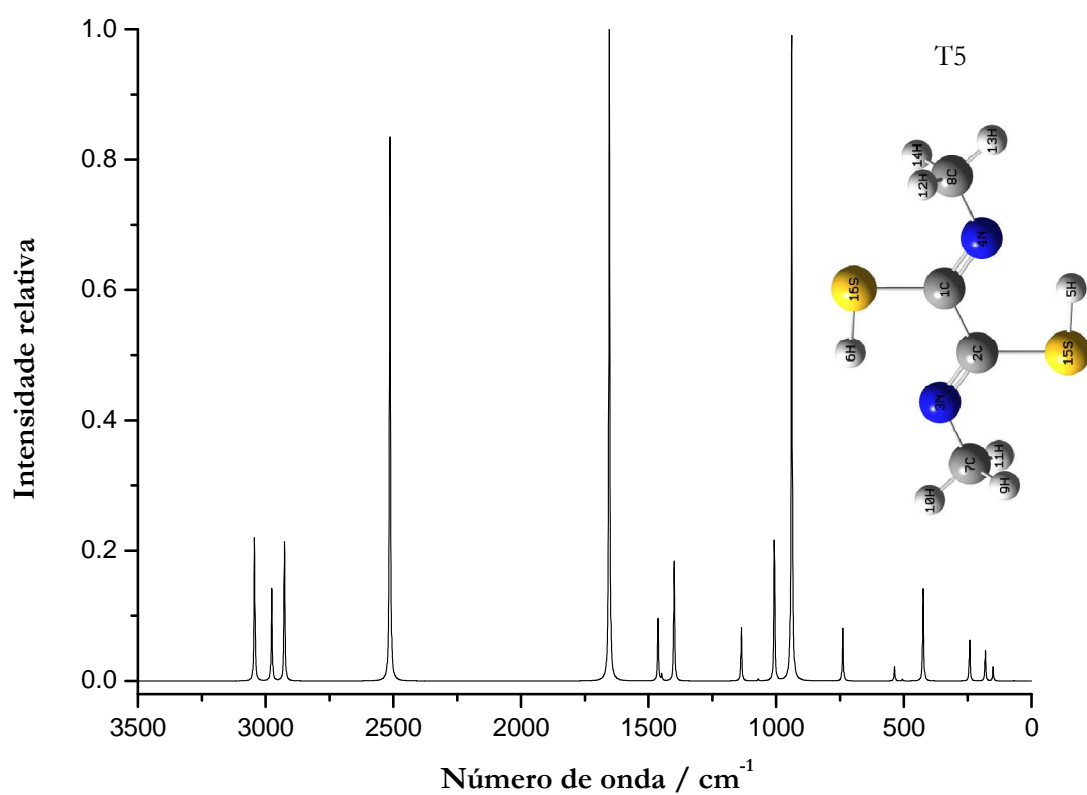


Figura 2.9. Espectro de infravermelho calculado para a forma T5 do tautômero ditiol.

Relativamente ao espectro apresentado na Figura 2.9., verifica-se que os três picos de maior intensidade se encontram a 2515 cm^{-1} , correspondente à elongação S-H, a 1660 cm^{-1} , correspondente à elongação C=N, e a 940 cm^{-1} , correspondente à deformação angular H-S-C. Tanto na elongação S-H, como na deformação angular H-S-C, o átomo de hidrogénio interage com o átomo de azoto, o que, juntamente com a existência de duas elongações iguais (duas elongações S-H e dois movimentos angulares H-S-C, uma vez que a molécula apresenta simetria do tipo C_{2h}) faz com que a intensidade dos picos seja bastante elevada, relativamente às restantes vibrações.

Uma vez estudadas as conformações preferidas dos possíveis tautómeros, iniciou-se a realização do trabalho experimental. Inicialmente, conduziu-se a experiência a uma temperatura de 30 K utilizando xénon como gás constituinte da matriz. Irradiou-se então a amostra com diferentes lâmpadas com emissão no ultravioleta. Ao utilizarem-se as lâmpadas de Xe e Xe/Hg não se observou qualquer reacção. Assim, passou-se a irradiar a amostra com o laser. Antes de se encontrar o comprimento de onda onde a amostra reagiu, percorreram-se vários comprimentos de onda, até se chegar ao comprimento de onda de 450 nm, com uma potência de 80 mJ/pulso, quando começaram a ocorrer alterações no espectro do composto depositado. Deste modo, irradiou-se a amostra durante 45 minutos, em intervalos de 15 minutos.

Na Figura 2.10. encontra-se representado o espectro diferença que resume a experiência realizada em xénon. As absorvâncias positivas correspondem ao espectro do composto depositado e as negativas ao espectro do fotoproduto.

Comparando-se o espectro de infravermelho com isolamento em matriz de Xe e o espectro calculado para o tautómero ditona, Figura 2.11., é fácil notar que o pico correspondente à elongação N-H, que costuma surgir entre 3500 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} , não aparece no número de onda esperado. Tal facto poderá resultar de uma interacção semelhante a pontes de hidrogénio entre o grupo N-H e um dos átomos de enxofre. De modo a testar esta possibilidade executou-se um cálculo vibracional anarmónico. Ao utilizar-se este tipo de cálculo têm-se em conta interacções do tipo anarmónico. O espectro teórico obtido apresentou uma boa correspondência com o espectro experimental. Contudo, na utilização de cálculos anarmónicos não se obtêm as intensidades dos picos, pelo que se utilizaram as intensidades obtidas nos cálculos harmónicos para a representação da Figura 2.12.

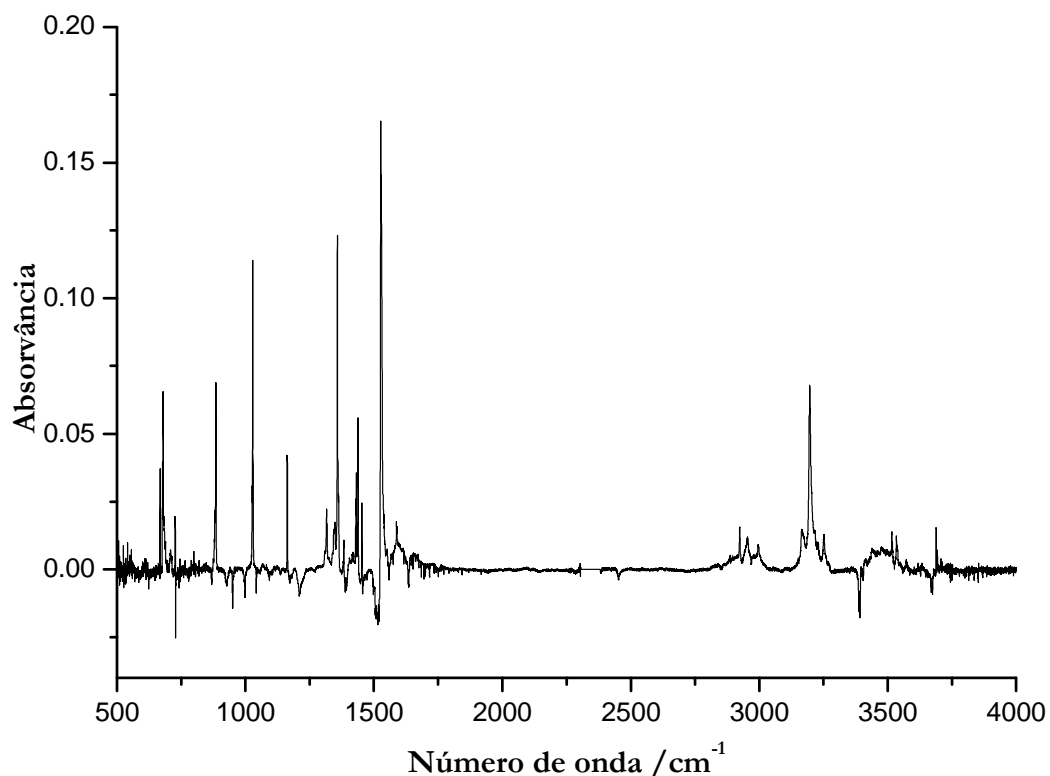


Figura 2.10. Subtração do espectro de infravermelho com isolamento em matriz de Xe a 30 K ao espectro depois de irradiada a amostra de N,N'-dimetilditiooxamida a um comprimento de onda de 450 nm, com uma potência de 80 mJ/pulso e durante 45 minutos, em intervalos de 15 minutos.

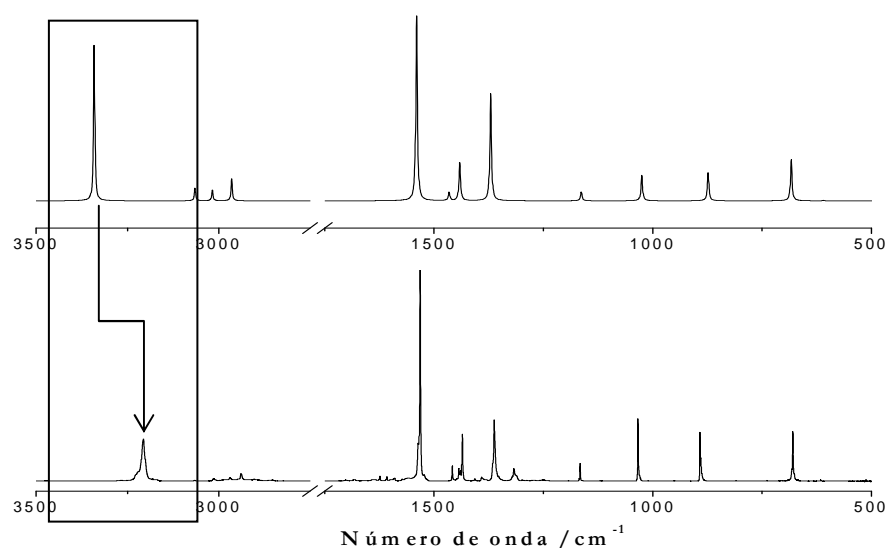


Figura 2.11. Em cima, espectro de infravermelho calculado para a conformação mais estável (tautômero ditiona). Em baixo, espectro de infravermelho, com isolamento em matriz de Xe a 30 K, da molécula de N,N'-dimetilditiooxamida.

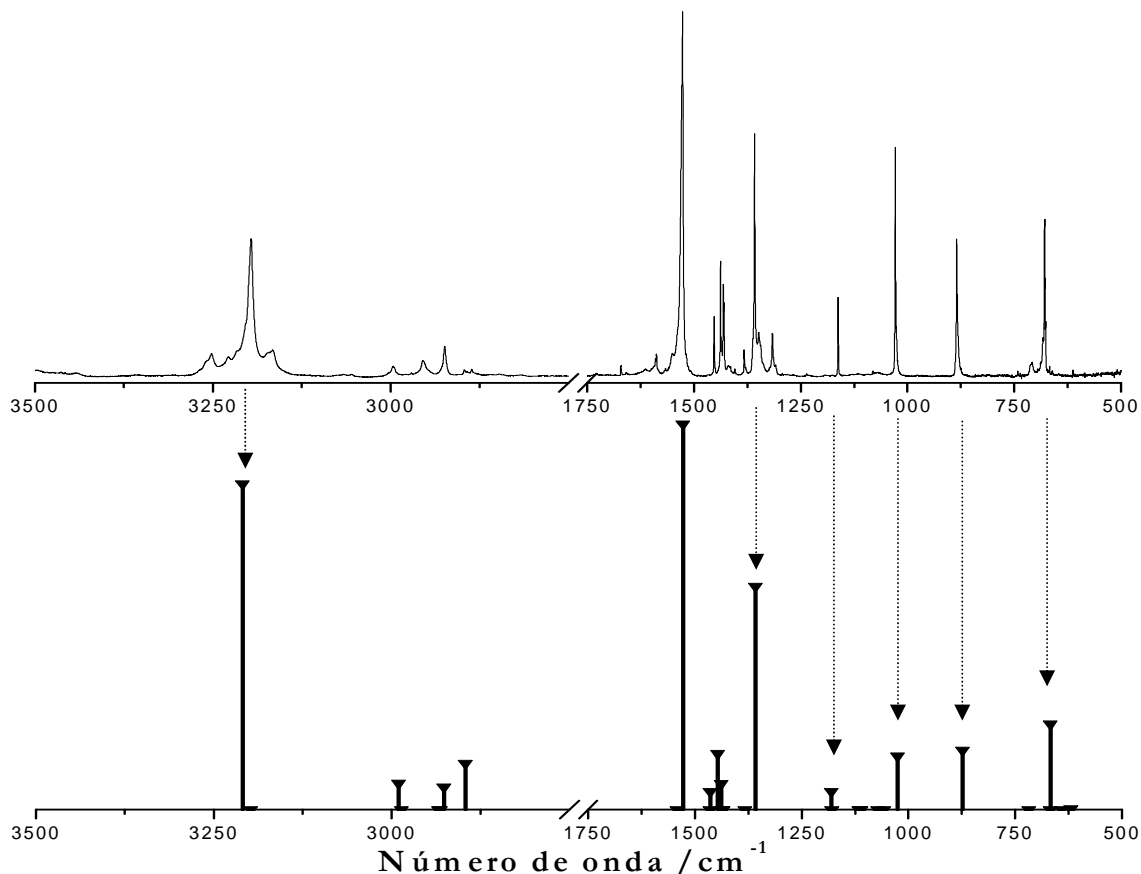


Figura 2.12. Em cima, espectro de infravermelho, com isolamento em matriz de Xe a 30 K, da molécula de N,N'-dimetilditiooxamida. Em baixo, frequências obtidas no cálculo anarmônico para a mesma molécula.

Uma vez que, ao utilizarem-se cálculos anarmônicos, se obtém uma boa correspondência entre os picos e tendo como base a referência [34], é seguro dizer que, na molécula em estudo existe uma interação do tipo N---H---S, ou seja, uma interação semelhante a ligações de hidrogénio, o que faz com que a molécula apresente um comportamento mais anarmónico.

Uma vez que a transformação envolvida na formação do tautómero T3, que corresponde ao tautómero monotiol, é bastante impedida pela matriz, pois a molécula teria de rodar em torno do diedro S-C-C-S, não é esta forma (tautómero) que se encontra depois da fotoquímica, e sim a forma T5 do tautómero ditiol. Para a formação do tautómero ditiol bastaria apenas ocorrer a migração dos átomos de hidrogénio, sem necessidade da molécula efectuar qualquer rotação de átomos pesados.

Na Figura 2.13 encontra-se representado o espectro calculado para a forma T5 do tautómero ditiol, bem como o espectro subtração de modo a ilustrar-se e compararem-se os picos que surgem na fotoquímica de formação da forma T5. Esta figura encontra-se separada em duas regiões espectrais de modo a poderem ilustrar-se mais pormenorizadamente os resultados

observados, ou seja, de modo a poder-se estabelecer uma correspondência ente o espectro obtido para o fotoproduto e o espectro correspondente à forma T5 do tautómero ditiol.

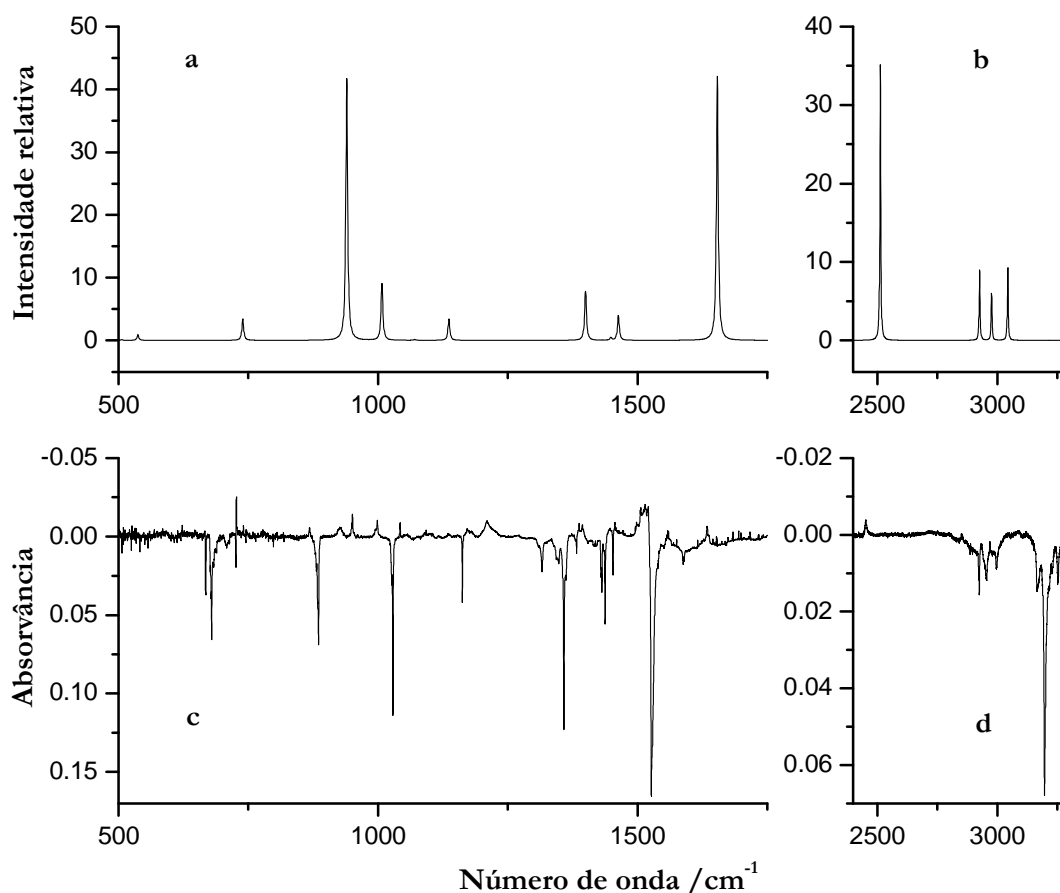


Figura 2.13. **a** - Espectro calculado para a forma T5(tautómero ditiol), região 500-1750 cm^{-1} ; **b** - o mesmo espectro mas representado na região 2500-3000 cm^{-1} ; **c** - espectro subtração (fotoproduzido - depositado), em matriz de xénon a 30 K, região 500-1750; **d** - o mesmo espectro que **c** mas na região 2500-3000 cm^{-1} .

No estudo de moléculas semelhantes é possível ocorrer a reacção de transformação do fotoproduto no produto inicial por efeito de túnel [34], isto é, na ausência de radiação (não fornecendo energia ao fotoproduto) ocorre a reacção de conversão da espécie fotoproduzida na espécie depositada. Assim, após a irradiação manteve-se a amostra no escuro durante uma hora.

Tendo como base os resultados obtidos usando-se xénon como gás de matriz, executaram-se novas experiências utilizando-se árgon (Ar), e repetindo os passos anteriores. A experiência realizada em árgon encontra-se resumida na Figura 2.14.

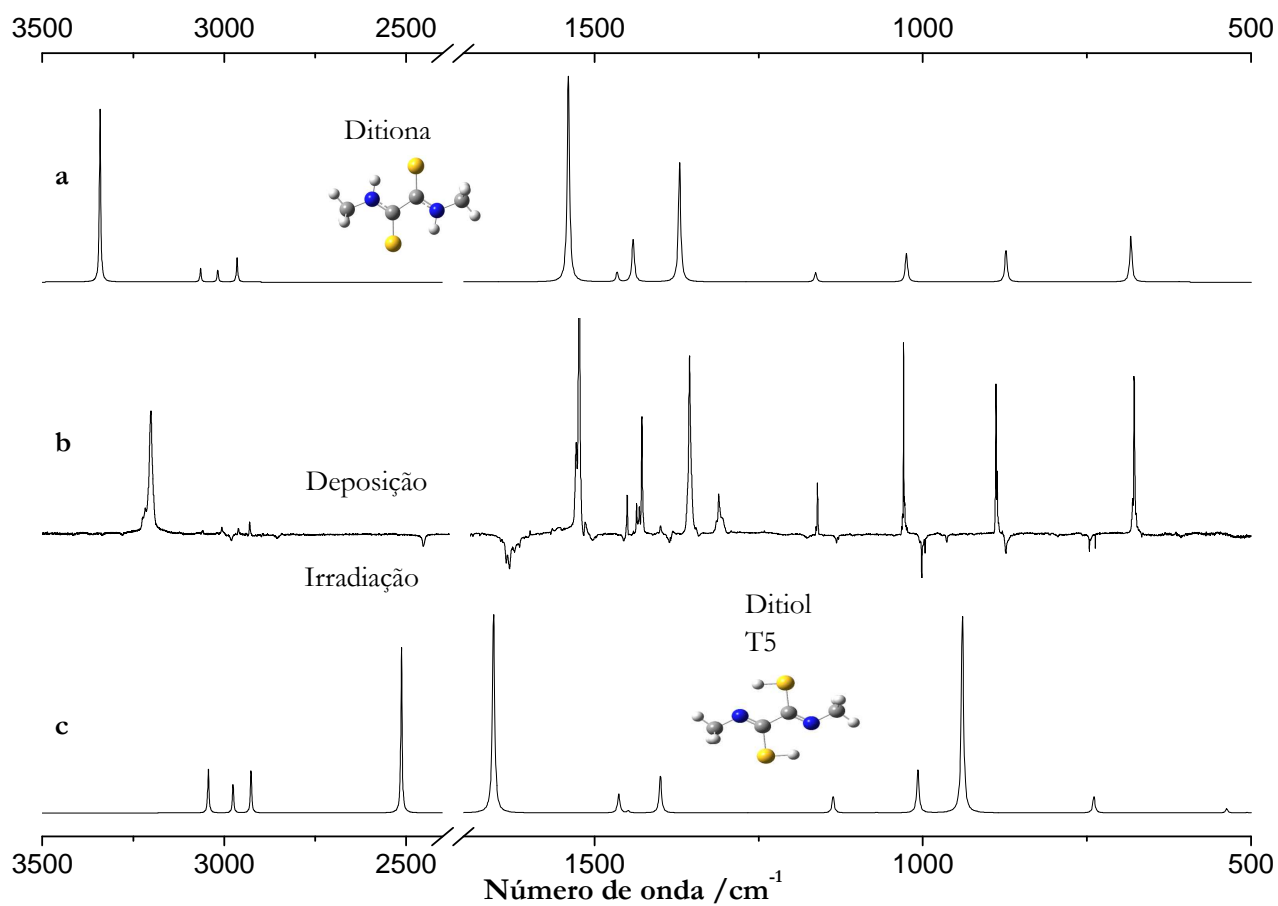


Figura 2.14. **a** - espectro de infravermelho calculada para o tautómero ditiona, **b** - espectro subtração (irradiação - deposição) em árgon e **c** - espectro calculado para a forma T5 do tautómero ditiol.

Na experiência realizada com árgon depositou-se a matriz a 10 K. Como fonte de radiação para a obtenção do fotoproduto usou-se o laser a um comprimento de onda de 320 nm, a 25 mW, irradiando-se a amostra durante 30 minutos com intervalos de 5 +10 + 15 minutos.

Depois da irradiação, de modo a observar se na matriz de Ar o fotoproduto apresentava efeito de túnel (na ausência de radiação convergia para a forma inicial), manteve-se a amostra totalmente às escuras, e recolheram-se os espectros em intervalos de 30 + 60 + 60 + 120 minutos. Não se observou qualquer alteração no espectro. Podemos, assim, afirmar que, nas condições em estudo, o fotoproduto (forma T5 do tautómero ditiol) é estável.

Na Figura 2.14 o pico de maior intensidade do espectro da deposição encontra-se cortado. Este facto foi propositado, de modo a permitir-se expandir a escala do espectro subtração e facilitar a observação dos seus picos. Observando a figura, facilmente se verifica que os espectros teóricos obtidos para o tautómero ditiona e para o tautómero ditiol apresentam uma boa correspondência de picos com o espectro da amostra depositada e irradiada, respectivamente. Contudo, como já foi mencionado anteriormente, existe um desvio no espectro experimental dos

picos correspondente à elongação N-H (a 3400 cm^{-1}), representado no espectro **a**, e à elongação S-H (a 2500 cm^{-1}), espectro **c**. Estes desvios são indicativos da interação de hidrogénio já mencionada.

Uma vez encontrado e comprovado o fotoproduto que é observado (Figuras 2.13. e 2.14.), efectuou-se a análise de coordenadas normais nesta espécie, obtendo-se as DEP das suas vibrações. A tabela 5 segue o mesmo modelo usado na tabela 2, apresentando a definição das coordenadas internas utilizadas nos cálculos e a correspondência com as frequências, e respectivas DEP, apresentadas na tabela 6.

Tabela 5. Coordenadas de simetria para o confórmero T5 do tautómero ditiol da N,N'-dimetilditiooxamida.

Definição	Vib. N°	Símbolo
$S_1=(r_{1,2})$	36	$\nu\text{C-C}$
$S_2=(2^{-1/2})(r_{1,16} + r_{2,15})$	37	$\nu\text{C-S}^s$
$S_3=(2^{-1/2})(r_{1,16} - r_{2,15})$	40	$\nu\text{C-S}^a$
$S_4=(2^{-1/2})(r_{1,4} + r_{2,3})$	38	$\nu\text{C=N}^s$
$S_5=(2^{-1/2})(r_{1,4} - r_{2,3})$	25	$\nu\text{C=N}^a$
$S_6=(2^{-1/2})(r_{16,6} + r_{15,5})$	16	$\nu\text{S-H}^s$
$S_7=(2^{-1/2})(r_{16,6} - r_{15,5})$	17	$\nu\text{S-H}^a$
$S_8=(2^{-1/2})(r_{4,8} + r_{3,7})$	39	$\nu\text{N-C}^s$
$S_9=(2^{-1/2})(r_{4,8} - r_{3,7})$	2	$\nu\text{N-C}^a$
$S_{10}=(6^{-1/2})(r_{10,7} + r_{9,7} + r_{11,7} + r_{13,8} + r_{12,8} + r_{14,8})$	24	$\nu\text{C-H}^s$
$S_{11}=(6^{-1/2})(r_{10,7} + r_{9,7} + r_{11,7} - r_{13,8} - r_{12,8} - r_{14,8})$	22	$\nu\text{C-H}^a$
$S_{12}=(12^{-1/2})(2r_{10,7} - r_{9,7} - r_{11,7} + 2r_{13,8} - r_{12,8} - r_{14,8})$	23	$\nu\text{C-H}^s$
$S_{13}=(12^{-1/2})(2r_{10,7} - r_{9,7} - r_{11,7} - 2r_{13,8} + r_{12,8} + r_{14,8})$	41	$\nu\text{C-H}^a$
$S_{14}=(1/2)(r_{9,7} - r_{11,7} + r_{12,8} - r_{14,8})$	21	$\nu\text{C-H}^s$
$S_{15}=(1/2)(r_{9,7} - r_{11,7} - r_{12,8} + r_{14,8})$	20	$\nu\text{C-H}^a$
$S_{16}=(1/2)(\beta_{16,2,1} - \beta_{16,4,1} + \beta_{15,1,2} - \beta_{15,3,2})$	42	$\delta\text{C-S}^s$
$S_{17}=(1/2)(\beta_{16,2,1} - \beta_{16,4,1} - \beta_{15,1,2} + \beta_{15,3,2})$	3	$\delta\text{C-S}^a$
$S_{18}=(2^{-1/2})(\beta_{6,1,16} + \beta_{5,2,15})$	18	$\delta\text{N-H}^s$
$S_{19}=(2^{-1/2})(\beta_{6,1,16} - \beta_{5,2,15})$	19	$\delta\text{N-H}^a$
$S_{20}=(2^{-1/2})(\beta_{8,1,4} + \beta_{7,2,3})$	9	$\delta\text{C-N-C}^s$
$S_{21}=(2^{-1/2})(\beta_{8,1,4} - \beta_{7,2,3})$	8	$\delta\text{C-N-C}^a$
$S_{22}=(2^{-1/2})(\gamma_{6,16,1,4} + \gamma_{5,15,2,3})$	34	$\tau\text{H-S-C-N}^s$
$S_{23}=(2^{-1/2})(\gamma_{6,16,1,4} + \gamma_{5,15,2,3})$	35	$\tau\text{H-S-C-N}^a$
$S_{24}=(12^{-1/2})(2\beta_{4,2,1} - \beta_{16,4,1} - \beta_{16,2,1} + 2\beta_{3,1,2} - \beta_{15,3,2} - \beta_{15,1,2})$	32	$\delta\text{C-N-S}^s$
$S_{25}=(12^{-1/2})(2\beta_{4,2,1} - \beta_{16,4,1} - \beta_{16,2,1} - 2\beta_{3,1,2} + \beta_{15,3,2} + \beta_{15,1,2})$	33	$\delta\text{C-N-S}^a$
$S_{26}=(12^{-1/2})(\beta_{13,14,8} + \beta_{13,12,8} + \beta_{14,12,8} - \beta_{14,4,8} - \beta_{12,4,8} - \beta_{13,4,8} + \beta_{10,11,7} + \beta_{10,9,7} + \beta_{11,9,7} - \beta_{11,3,7} - \beta_{9,3,7} - \beta_{10,3,7})$	1	$\delta\text{H-C-H}^s$
$S_{27}=(12^{-1/2})(\beta_{13,14,8} + \beta_{13,12,8} + \beta_{14,12,8} - \beta_{14,4,8} - \beta_{12,4,8} - \beta_{13,4,8} - \beta_{10,11,7} - \beta_{10,9,7} - \beta_{11,9,7} + \beta_{11,3,7} + \beta_{9,3,7} + \beta_{10,3,7})$	27	$\delta\text{H-C-H}^a$
$S_{28}=(12^{-1/2})(2\beta_{14,12,8} - \beta_{13,14,8} - \beta_{12,11,9} + 2\beta_{11,9,7} - \beta_{10,17,7} - \beta_{10,9,7})$	26	$\delta\text{H-C-H}^s$
$S_{29}=(12^{-1/2})(2\beta_{14,12,8} - \beta_{13,14,8} - \beta_{12,11,9} - 2\beta_{11,9,7} + \beta_{10,17,7} + \beta_{10,9,7})$	29	$\delta\text{H-C-H}^a$

$S_{30}=(1/2)(\beta_{13,14,8} - \beta_{13,12,8} + \beta_{10,11,7} - \beta_{10,9,7})$	28	δ H-C-H ^s
$S_{31}=(1/2)(\beta_{13,14,8} - \beta_{13,12,8} - \beta_{10,11,7} + \beta_{10,9,7})$	30	δ H-C-H ^a
$S_{32}=(12^{-1/2})(2\beta_{13,4,8} - \beta_{13,5,9} - \beta_{15,5,9} + 2\beta_{10,3,7} - \beta_{11,3,7} - \beta_{9,3,7})$	31	δ H-C-H ^s
$S_{33}=(12^{-1/2})(2\beta_{12,5,9} - \beta_{14,4,8} - \beta_{12,4,8} - 2\beta_{10,3,7} + \beta_{16,6,10} + \beta_{14,6,10})$	4	δ H-C-H ^a
$S_{34}=(1/2)(\beta_{13,5,9} - \beta_{11,5,9} + \beta_{16,6,10} - \beta_{14,6,10})$	5	δ H-C-N ^s
$S_{35}=(1/2)(\beta_{13,5,9} - \beta_{11,5,9} - \beta_{16,6,10} + \beta_{14,6,10})$	6	δ H-C-N ^a
$S_{36}=(6^{-1/2})(\gamma_{1,4,8,13} + \gamma_{1,4,8,14} + \gamma_{1,4,8,12} + \gamma_{2,3,7,10} + \gamma_{2,3,7,11} + \gamma_{2,3,7,9})$	7	τ H-C-N-C ^s
$S_{37}=(6^{-1/2})(\gamma_{1,4,8,13} + \gamma_{1,4,8,14} + \gamma_{1,4,8,12} - \gamma_{2,3,7,10} - \gamma_{2,3,7,11} - \gamma_{2,3,7,9})$	10	τ H-C-N-C ^a
$S_{38}=(2^{-1/2})(\gamma_{2,1,4,8} + \gamma_{1,2,3,4})$	11	τ C-C-N-C ^s
$S_{39}=(2^{1/2})(\gamma_{2,1,4,8} - \gamma_{1,2,3,4})$	15	τ C-C-N-N ^a
$S_{40}=(\gamma_{4,1,2,3})$	14	τ N-C-C-N
$S_{41}=(2^{-1/2})(\gamma_{2,4,1,16} + \gamma_{1,6,2,15})$	13	γ C-(N-C-S) ^s
$S_{42}=(2^{-1/2})(\gamma_{2,4,1,16} - \gamma_{1,6,2,15})$	12	γ C-(N-C-S) ^a

v–Elongação, δ – bending no plano, γ – bending, para fora do plano e τ –torção

Tabela 6. Frequências, intensidades de absorção no infravermelho e distribuição de energia potencial calculadas para conformero T5 do tautómero ditiol da N,N'-dimetilditiooxamida, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).

Vib. N°	Simetria	Frequência cm ⁻¹	Intensidade km mol ⁻¹	DEP
42	AG	3111,9	0,0	S ₁₀ (11,3), S ₁₂ (88,8)
41	BU	3111,8	0,0	S ₁₁ (11,2), S ₁₃ (88,9)
40	AU	3042,8	0,1	S ₁₄ (100,2)
39	BG	3042,7	5,6	S ₁₅ (100,2)
38	BU	2992,0	12,4	S ₁₁ (89,0), S ₁₃ (11,2)
37	AG	2991,8	0,0	S ₁₀ (88,9), S ₁₂ (11,3)
36	BU	2569,4	16,7	S ₇ (99,7)
35	AG	2562,4	0,0	S ₆ (99,5)
34	BU	1691,2	0,0	S ₅ (89,3)
33	AG	1667,1	0,0	S ₄ (84,0)
32	BG	1496,2	38,0	S ₃₁ (92,1)
31	AU	1496,1	0,0	S ₃₀ (92,2)
30	AG	1483,1	0,7	S ₂₆ (12,8), S ₂₈ (77,5)
29	BU	1481,2	5,7	S ₂₇ (12,2), S ₂₉ (78,4)
28	AG	1431,6	0,0	S ₂₆ (86,4), S ₂₈ (11,9)
27	BU	1431,3	0,0	S ₂₇ (87,4), S ₂₉ (11,3)
26	AG	1208,0	21,8	S ₁ (28,1), S ₂₀ (12,5), S ₂₄ (9,8), S ₃₂ (31,4)
25	BU	1162,2	0,0	S ₂₉ (9,8), S ₃₃ (79,2)
24	AG	1123,4	263,2	S ₁ (12,2), S ₂₄ (19,5), S ₃₂ (47,0)
23	BG	1096,3	57,0	S ₃₅ (87,0)
22	AU	1094,6	0,0	S ₃₄ (86,8)
21	AG	1077,3	0,8	S ₈ (76,5)
20	BU	1030,1	0,0	S ₉ (83,9)
19	BU	960,8	0,0	S ₁₉ (67,3)
18	AG	838,5	21,6	S ₁ (10,8), S ₁₈ (80,9)
17	BU	755,9	0,0	S ₃ (50,2), S ₁₉ (19,1), S ₂₅ (10,8)
16	BG	668,5	49,1	S ₂₃ (11,6), S ₄₂ (91,1)
15	AG	613,8	0,0	S ₂ (33,4), S ₁₆ (23,4), S ₂₀ (13,2)
14	BU	549,2	2,7	S ₃ (41,2), S ₂₁ (29,8), S ₂₅ (16,6)
13	AU	517,4	0,0	S ₂₂ (20,1), S ₃₈ (12,3), S ₄₁ (63,1)
12	BG	441,5	25,5	S ₂₃ (84,3), S ₄₂ (11,3)

11	AU	434,8	0,0	S ₂₂ (80,5), S ₄₁ (9,6)
10	AG	416,2	0,0	S ₁ (26,5), S ₈ (11,3), S ₂₀ (23,0), S ₂₄ (28,7)
9	AG	322,3	264,5	S ₂ (46,8), S ₁₆ (17,7), S ₂₀ (14,6), S ₂₄ (12,0)
8	BG	281,7	0,0	S ₃₉ (93,5)
7	BU	247,4	221,5	S ₁₇ (79,7), S ₂₁ (17,2)
6	AG	208,5	0,0	S ₁₆ (51,2), S ₂₀ (36,0), S ₂₄ (12,9)
5	BU	185,0	56,7	S ₂₁ (34,9), S ₂₅ (58,8)
4	AU	153,8	0,0	S ₃₈ (73,4), S ₄₁ (27,7)
3	AU	69,9	37,8	S ₃₆ (35,2), S ₄₀ (54,5)
2	BG	60,6	58,8	S ₃₇ (93,1)
1	AU	44,3	0,0	S ₃₆ (58,7), S ₄₀ (38,0)

Ao compararem-se os espectros obtidos antes e depois de se irradiarem as amostras (ver *Anexos*) podemos calcular a percentagem de amostra que reage quando irradiada (tabela 7). Este resultado é obtido considerando-se apenas a área dos picos que apresentam maior intensidade.

Tabela 7. Intensidade dos picos para as frequências de maior intensidade obtidas para a amostra de N,N'-dimetilditiooxamida, antes e depois de irradiar a amostra e respectiva percentagem de conversão.

Matriz de Xe				Matriz de Ar			
Frequência	Área do pico			Frequência	Área do pico		
	Antes de irradiar	Depois de irradiar	% De conversão		Antes de irradiar	Depois de irradiar	% De conversão
679,18	1,008	0,672	66,7	679,49	0,300	0,154	51,3
885,26	1,072	0,752	70,1	891,87	0,196	0,089	45,4
1028,63	0,987	0,739	74,9	1033,86	0,408	0,206	50,5
1162,45	0,206	0,147	71,4	1165,95	0,077	0,036	46,2
1358,06	1,211	0,806	66,4	1362,68	1,191	0,511	42,9
1526,71	4,520	3,590	79,4	1532,13	1,720	0,776	45,1
2923,99	0,298	0,274	92,0	2939,33	0,103	0,076	73,3
2955,06	0,248	0,173	69,8	2969,59	0,031	0,017	54,3
2996,97	0,156	0,107	68,4	3014,19	0,039	0,012	30,4
3196,06	2,092	1,578	75,4	3206,01	1,917	0,775	40,4
		Média	73,5			Média	48,0

Tendo em conta os valores médios de percentagem de conversão dos picos apresentados na tabela 7, podemos afirmar que em Xe houve maior percentagem de moléculas na forma do tautómero ditioxa a transformarem-se na forma T5 do tautómero ditiol do que em Ar.

Na Figura 2.15. encontra-se representada a barreira de energia para a transformação do tautómero ditioxa na forma T5 do tautómero ditiol. Tem de se salientar que não se calculou o perfil da barreira, apenas foi calculado o estado de transição entre as duas formas (ditioxa - ditiol).

O estado de transição apresenta uma energia relativamente elevada, no entanto, há que notar que os cálculos foram efectuados para a molécula no seu estado fundamental. Quando se

irradiam as amostras as moléculas passam para um estado electronicamente excitado, e nesse estado a barreira deverá ser menor, de modo a permitir a reacção de tautomerização na correspondente superfície de energia potencial.

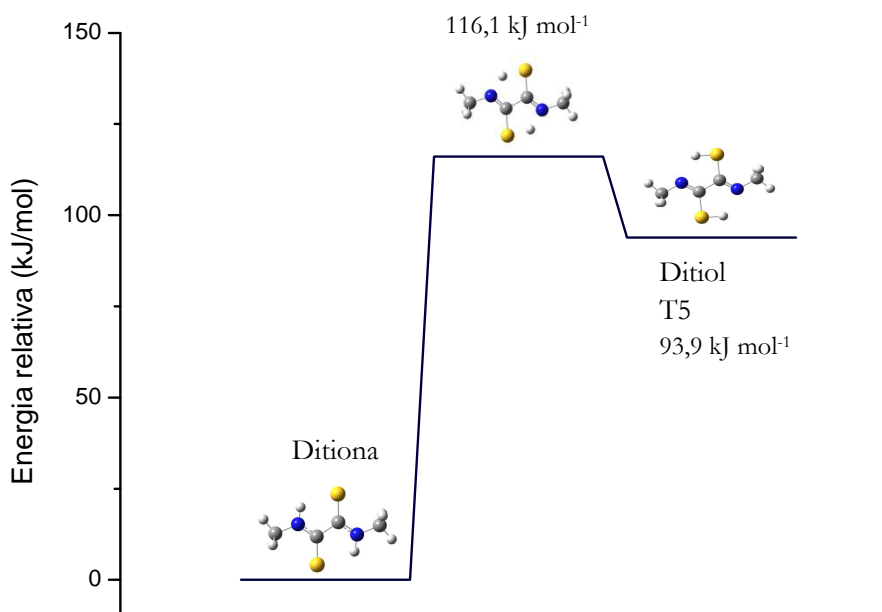


Figura 2.15. Barreira de energia para a transformação do tautómero ditiona na forma T5 o tautómero ditiol.

Tendo em conta os resultados apresentados para a molécula de N,N'-dimetilditiooxamida, podemos afirmar que, nas condições em estudo, ao depositar-se a amostra na matriz, observa-se o tautómero ditiona. Quando irradiado este tautómero transforma-se no tautómero ditiol (forma T5) com a geometria apresentada na Figura 2.9. Este resultado é corroborado pela análise dos espectros obtidos, tanto em Xe como em Ar, e comparando os mesmos com os resultados obtidos nos cálculos teóricos. Teoricamente, e como será de esperar, consegue-se uma melhor correspondência dos valores previstos para as frequências vibracionais com os resultados experimentais quando se efectuam cálculos do tipo anarmónico. De facto, a anarmonicidade da molécula de N,N'-dimetilditiooxamida já era esperada uma vez que, devido à sua geometria, apresenta interações semelhantes às interações encontradas nas ligações de hidrogénio entre o grupo N-H---S, para o caso do tautómero ditiona, e o grupo S-H---N, para o tautómero ditiol. Este tipo de interacção faz com que as vibrações apresentem um comportamento mais anarmónico.

Apesar do tautómero monotioliol (na forma T3) apresentar uma energia relativa inferior (53,4 kJ mol⁻¹ relativamente à forma de mais baixa energia do tautómero ditiona, Figura 2.7.), em comparação com a energia relativa do tautómero ditiol (na forma T5, 93,9 kJ mol⁻¹, Figura 2.7.), não

se verifica a sua formação na matriz. Este resultado pode ser explicado considerando as transformações que teriam de ocorrer para converter as respectivas formas, e tendo em conta o próprio meio. Na matriz, são dificultados os movimentos moleculares e a obtenção do tautómero T3 implicaria uma variação de 180° do ângulo diedro central da molécula (N-C-C-N), muito impedida pela matriz. A transformação no tautómero T5 requer apenas a migração dos hidrogénios ligados aos átomos de azoto para os átomos de enxofre.

Apesar de em moléculas semelhantes à N,N'-dimetilditiooxamida ocorrer a reacção de conversão do fotoproducto no reagente inicial, por efeito de túnel, na molécula em estudo tal reacção não ocorre. Uma vez formado, o tautómero T5 é estável, não se convertendo no tautómero ditiooxamida.

2.3 HIDRAZIDA MALEICA

A hidrazida maleica, ou 1,2-dihidropiridazina-3,6-diona, foi sintetizada pela primeira vez em 1947 [35], e desde então tornou-se um importante herbicida, utilizado em inúmeras áreas. A sua acção inibe a germinação de hortaliças e tubérculos quando armazenados, preserva a produção de tabaco e controla o crescimento de relva e folhagens [36].

A hidrazida maleica era considerada como sendo selectivamente tóxica para as plantas, mas não para bactérias, fungos ou animais [37]. Mais tarde, com a execução de testes em ratos [38], veio a descobrir-se que isso não era verdade e que a hidrazida maleica é um agente carcinogénico.

Neste projecto, estudou-se qual seria a conformação mais estável para a molécula de hidrazida maleica, bem como a possível existência de foto-tautomerismo hidroxi-oxo na sua fotoquímica.

Na literatura, são referidos diferentes isómeros da molécula de hidrazida maleica (Figura 2.16). Para realização do presente estudo, procurou-se o isómero que correspondia à menor energia, para que se pudesse começar o estudo do possível tautomerismo partindo da espécie mais estável.

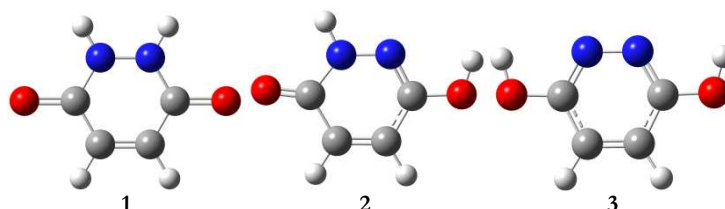


Figura 2.16. Representação esquemática dos diferentes tautómeros da molécula de hidrazida maleica, 1: HM1, 2: HM2 e 3: HM3.

Na representação da molécula de hidrazida maleica usou-se sempre o mesmo esquema de cores para a representação dos átomos. Assim, a azul representam-se os átomos de azoto, a vermelho os átomos de oxigénio, a cinzento os átomos de carbono e a branco os átomos de hidrogénio.

Para iniciar o estudo da molécula, partiu-se de cada uma das geometrias apresentadas na Figura 2.16. e procuraram-se as conformações de energia mínima. Partindo de HM1 as possibilidades seriam: ter os dois átomos de hidrogénio que se encontram ligados aos átomos de azoto no plano do anel da molécula, ter esses dois hidrogénios para fora do plano do mesmo lado, ou para fora do plano em lados opostos. Partindo destas 3 variações da molécula de HM1, obteve-se convergência para uma única conformação em que os átomos de hidrogénio se encontram fora do plano do anel em lados opostos, e onde o próprio anel não se encontra totalmente planar.

Partindo de HM2, verificou-se que os diferentes conformémeros advêm da variação do ângulo diedro H-O-C-N. Efectuando-se cálculos com diferentes valores do ângulo diedro obtiveram-se duas conformações estáveis, ambas totalmente planares, mas diferindo no valor do diedro H-O-C-N (180 e 0 graus). Os conformémeros apresentam uma diferença de energia de 22,9 kJ mol⁻¹, correspondendo o conformémero de menor energia a um ângulo diedro H-O-C-N de 0 graus. Também se verifica que o conformémero obtido a partir de HM1 tem uma diferença de energia relativamente à forma mais estável obtida a partir de HM2 de 23,0 kJ mol⁻¹, sendo a conformação obtida a partir de HM2 a mais estável.

No que concerne ao tautómero HM3, foram consideradas mais possibilidades, pois foi necessário considerar os hidrogénios que se encontram ligados aos átomos de oxigénio no plano da molécula na direcção dos átomos de azoto, um na direcção do átomo de azoto e o outro na direcção oposta, e os dois opostos aos átomos de azoto. Foi ainda necessário considerar um átomo de hidrogénio no plano e outro fora deste, ambos fora do plano para o mesmo lado, e para lados opostos.

No estudo dos diferentes conformémeros de HM3 calculou-se a barreira de energia da rotação dos diedros N-C-O-H em simultâneo, Figura 2.17. Atendendo a todas estas possibilidades, e executando cálculos para todas elas, encontraram-se três diferentes conformações, (Figura 2.18.). É de notar que os cálculos onde os hidrogénios se encontravam fora do plano do anel convergiram todos de modo a colocá-los no plano, obtendo-se, assim, conformações de energia mínima totalmente planares.

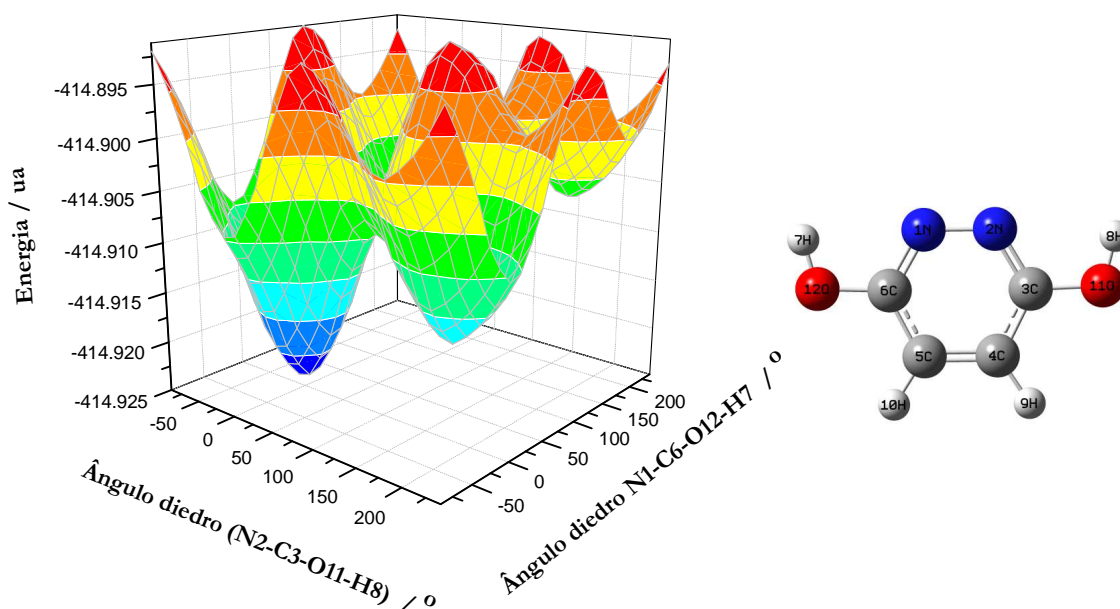


Figura 2.17. Barreiras de energia (em unidades atómicas) em função da variação dos ângulos diedros N-C-O-H para o tautómero HM3.

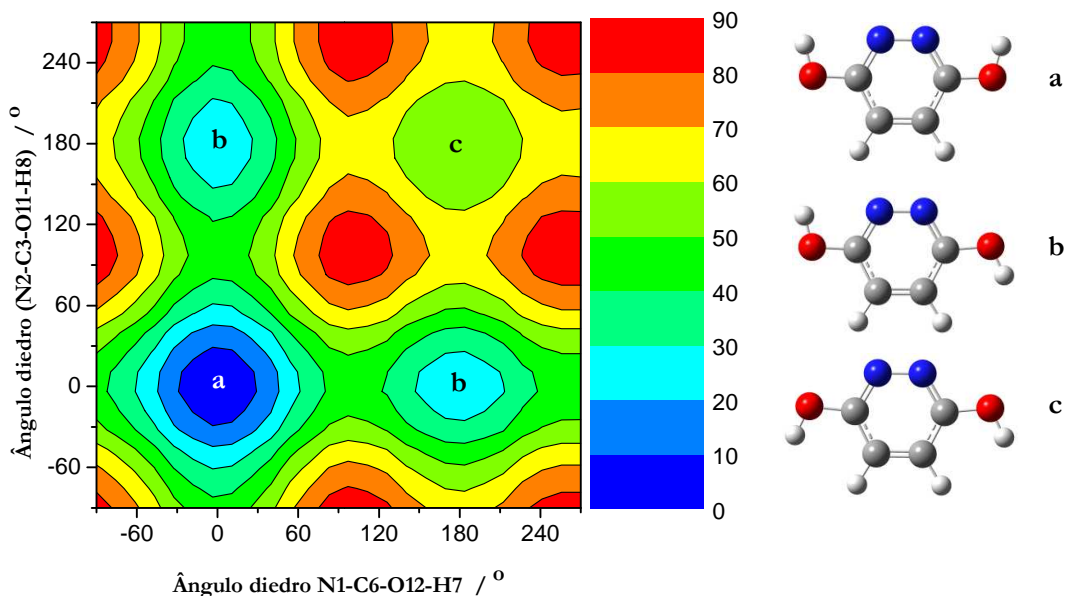


Figura 2.18. Mapa topográfico da variação de energia relativa (kJmol^{-1}) em função da variação dos ângulos diedros N-C-O-H para as diferentes formas do tautômero HM3. A energia apresentada é relativa à da conformação mais estável (**a** - 0 kJmol^{-1} , **b** - $26,3 \text{ kJmol}^{-1}$ e **c** - $53,9 \text{ kJmol}^{-1}$).

Para os conformémeros do tautômero HM3, a ordem de energia é a apresentada na Figura 2.18. Assim, a energia do conformémero **a** é menor que a do conformémero **b**, que por sua vez é menor que a do conformémero **c**, tendo estes conformémeros diferenças de energia relativamente ao conformémero mais estável do tautômero HM2 de $24,3 \text{ kJmol}^{-1}$, $50,7 \text{ kJmol}^{-1}$ e $78,3 \text{ kJmol}^{-1}$, respectivamente.

Na tabela 8 são apresentadas as energias de cada conformação dos diferentes tautômeros, bem como as suas energias relativas à espécie de menor energia (conformémero **a** do tautômero HM2).

Atendendo às diferenças de energia entre as diferentes formas dos tautômeros, elaborou-se o esquema apresentado na Figura 2.19, de modo a ilustrar o possível tautomerismo.

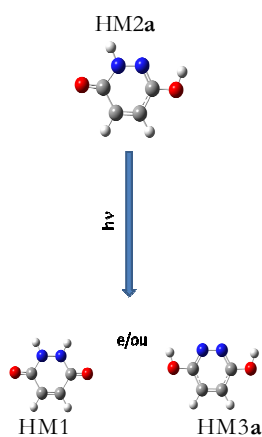
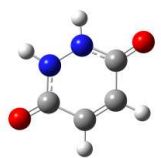
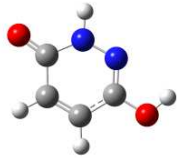
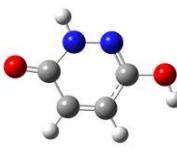
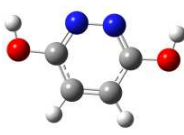
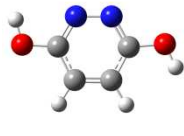
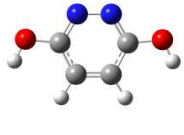


Figura 2.19. Tautomerismo proposto para a hidrazida maleica

Tabela 8. Energias (hartree e kJ mol^{-1}) e energias relativas (ΔE em kJ mol^{-1}) obtidas para as diferentes formas dos tautômeros da hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).

Tautômero		Energia	Conformação
HM1	hartree	-414,8778529	
	kJmol^{-1}	-1089261,7	
	ΔE	22,1	
HM2	hartree	-414,8866063	 a
	kJmol^{-1}	-1089284,7	
	ΔE	0	
	hartree	-414,8778529	 b
	kJmol^{-1}	-1089261,7	
	ΔE	21,3	
HM3	hartree	-414,8766211	 a
	kJmol^{-1}	-1089230,4	
	ΔE	24,4	
	hartree	-414,8659565	 b
	kJmol^{-1}	-1089258,5	
	ΔE	50,7	
hartree	-414,8547414	 c	
kJmol^{-1}	-1089201,0		
ΔE	78,3		

Uma vez definidas as conformações de menor energia dos possíveis tautômeros, calcularam-se os seus espectros de infravermelho (Figuras 2.20., 2.21. e 2.22, respectivamente) e parâmetros geométricos (ver *Anexos*).

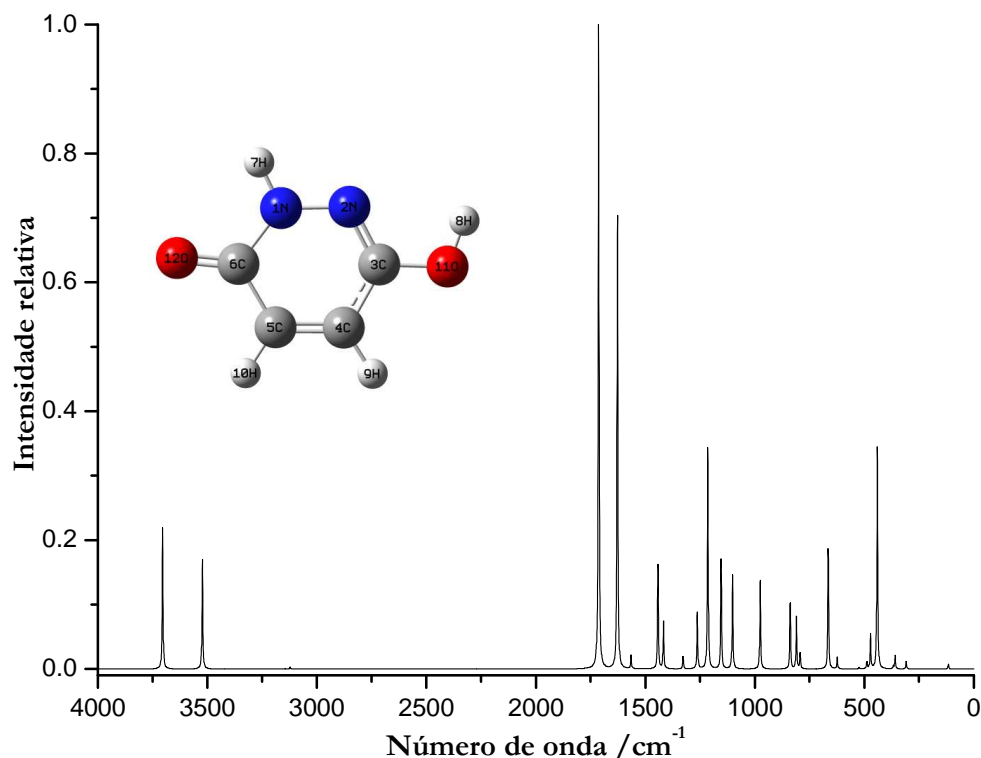


Figura 2.20. Representação do espectro de infravermelho calculado para a forma **a** do tautômero HM2 da molécula de hidrazida maleica.

Para o confórmero **a** do tautômero HM2 calcularam-se as DEP de modo a facilitar a atribuição dos picos entre o espectro calculado e o experimental. Assim, encontram-se na tabela 9 as definições das coordenadas internas usadas no cálculo de coordenadas normais efectuado. Na tabela 10, são apresentadas as referidas DEP. É de ter em conta que não foram consideradas as coordenadas de vibração com componente inferior a 10%.

Feito o estudo teórico, passou-se à realização do trabalho experimental, isto é, à obtenção dos espectros de infravermelho com isolamento em matriz. Devido a ter-se obtido melhores resultados utilizando a matriz de Ar no estudo efectuado para a molécula de N,N'-dimetilditiooxamida, também para este estudo se utilizou Ar como gás da matriz. Deste modo, no estudo da molécula de hidrazida maleica, a amostra foi depositada a 15 K.

Na tentativa de induzir o tautomerismo, irradiou-se a amostra com uma lâmpada de Xe/Hg, com uma potência de 200 W, tendo-se utilizado diferentes filtros.

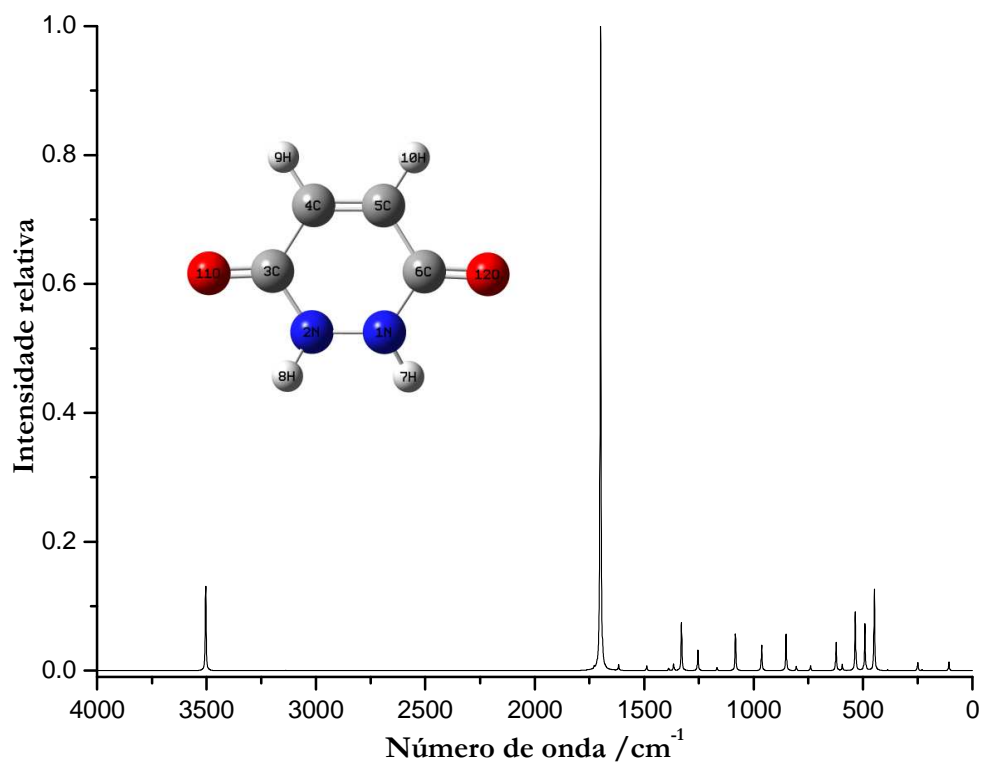


Figura 2.21. Espectro de infravermelho calculado para o tautômero HM1.

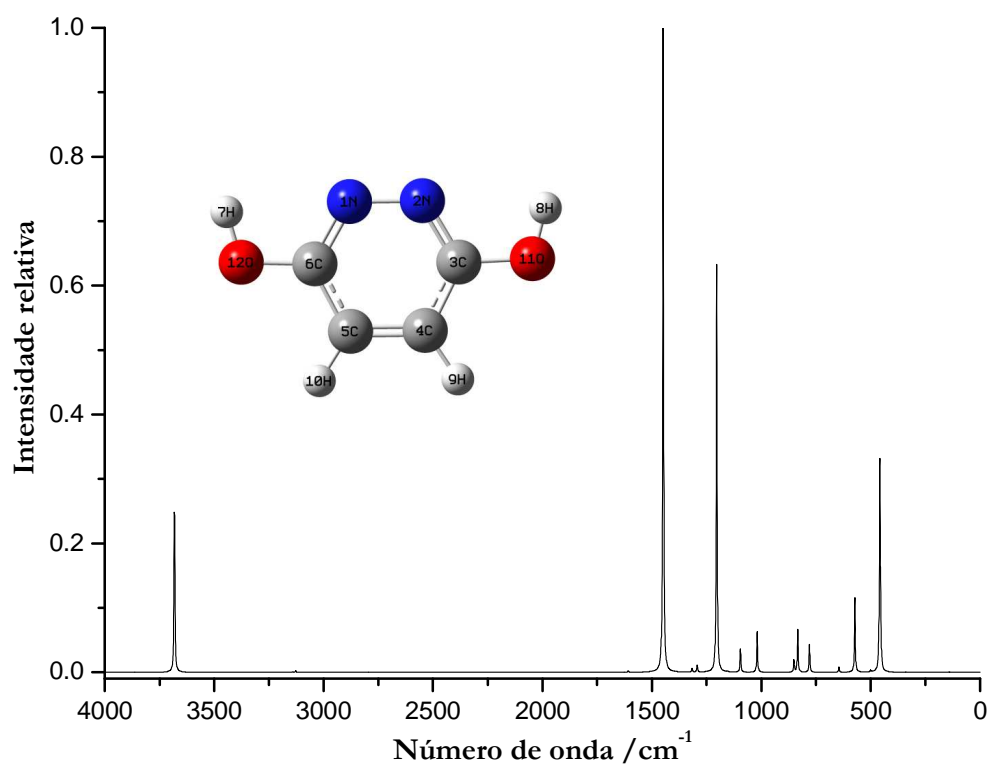


Figura 2.22. Espectro de infravermelho calculado para a forma de mais baixa energia (a) do tautômero HM3.

Tabela 9. Coordenadas de simetria para a conformação **a** do tautômero HM2 da molécula de hidrazida maleica.

Definição	Vib. N°	Símbolo
$S_1=(2^{-1/2})(r_{1,2}+ r_{6,1})$	25	$\nu\text{N-N/C-C}^s$
$S_2=(2^{-1/2})(r_{2,3}+ r_{4,5})$	23	$\nu\text{N=C/C=C}^s$
$S_3=(2^{-1/2})(r_{2,3}- r_{4,5})$	15	$\nu\text{N=C/C=C}^a$
$S_4=(r_{3,4})$	24	$\nu\text{C-C}$
$S_5=(r_{5,6})$	22	$\nu\text{C-C}$
$S_6=(2^{-1/2})(r_{1,2}- r_{6,1})$	15	$\nu\text{N-N/C-C}^a$
$S_7=(r_{7,1})$	21	$\nu\text{H-N}$
$S_8=(r_{8,11})$	30	$\nu\text{H-O}$
$S_9=(2^{-1/2})(r_{9,4}+ r_{10,5})$	20	$\nu\text{H-C}^a$
$S_{10}=(2^{-1/2})(r_{9,4}- r_{10,5})$	26	$\nu\text{H-C}^s$
$S_{11}=(r_{11,3})$	29	$\nu\text{O-C}$
$S_{12}=(r_{12,6})$	19	$\nu\text{O=C}$
$S_{13}=(\beta_{8,3,1})$	5	$\nu\text{C-H}^a$
$S_{14}=(1/2)(\beta_{12,1,6}-\beta_{12,5,6}+\beta_{11,2,1}-\beta_{11,4,1})$	28	$\delta\text{O=C-C/O-C-C}^a$
$S_{15}=(1/2)(\beta_{12,1,6}-\beta_{12,5,6}-\beta_{11,2,1}+\beta_{11,4,1})$	4	$\delta\text{O=C-C/O-C-C}^s$
$S_{16}=(2^{-1/2})(\beta_{7,2,1}-\beta_{7,6,1})$	27	$\delta\text{H-N-H}$
$S_{17}=(1/2)(\beta_{9,3,4}-\beta_{9,5,4}+\beta_{10,4,5}-\beta_{10,6,5})$	18	$\delta\text{H-C-C}^a$
$S_{18}=(1/2)(\beta_{9,3,4}-\beta_{9,5,4}-\beta_{10,4,5}+\beta_{10,6,5})$	13	$\delta\text{H-C-C}^s$
$S_{19}=(6^{-1/2})(\beta_{6,2,1}-\beta_{1,2,3}+\beta_{3,4,3}-\beta_{3,5,4}-\beta_{4,6,5}+\beta_{5,1,6})$	6	δ anel
$S_{20}=(12^{-1/2})(2\beta_{1,3,2}-\beta_{2,6,1}-\beta_{2,4,1}+2\beta_{4,6,5}-\beta_{5,3,4}-\beta_{5,1,6})$	1	δ anel
$S_{21}=(1/2)(\beta_{1,3,2}-\beta_{2,4,3}+\beta_{4,6,5}-\beta_{5,1,6})$	17	δ anel
$S_{22}=(\gamma_{8,11,3,2})$	16	τ H-O-C-N
$S_{23}=(6^{-1/2})(\gamma_{6,1,2,3}-\gamma_{1,2,3,4}+\gamma_{2,3,4,5}-\gamma_{3,4,5,6}+\gamma_{4,5,6,1}-\gamma_{5,6,1,2})$	11	τ anel
$S_{24}=(12^{-1/2})(2\gamma_{1,2,3,4}-\gamma_{2,3,4,5}-\gamma_{3,4,5,6}+2\gamma_{4,5,6,1}-\gamma_{5,6,1,2}-\gamma_{6,1,2,3})$	2	τ anel
$S_{25}=(1/2)(\gamma_{1,2,3,4}-\gamma_{2,3,4,5}+\gamma_{3,4,5,6}-\gamma_{4,5,6,1})$	3	τ anel
$S_{26}=(\gamma_{7,6,1,2})$	12	$\gamma\text{H-(C-N-N)}$
$S_{27}=(\gamma_{9,3,4,5})$	10	$\gamma\text{H-(C-N-N)}$
$S_{28}=(\gamma_{10,6,5,4})$	9	$\gamma\text{H-(C-N-N)}$
$S_{29}=(2^{-1/2})(\gamma_{12,1,6,5}+\gamma_{11,2,3,4})$	7	$\gamma\text{O-(N-C-C)}$
$S_{30}=(2^{-1/2})(\gamma_{12,1,6,5}-\gamma_{11,2,3,4})$	8	$\gamma\text{O-(N-C-C)}$

ν —Elongação, δ — bending no plano, γ — bending para fora do plano e τ —torção

Apesar das várias tentativas realizadas com os diferentes filtros, só se conseguiram observar alterações no espectro quando se irradiou a amostra sem qualquer filtro e aumentando a potência da lâmpada para 300 W. A amostra foi irradiada durante uma hora com dois intervalos, um de 20 minutos e outro de 40 minutos.

Na Figura 2.23 encontra-se a representação do espectro diferença (amostra irradiada menos amostra depositada) de modo a ilustrar-se o aparecimento dos novos picos quando irradiada a

amostra. Posteriormente, este espectro foi comparado com os espectros teóricos dos possíveis tautômeros, de modo a tentar identificar qual ou quais os tautômeros produzidos.

Tabela 10. Frequências, intensidades absorção no infravermelho e distribuição de energia potencial calculadas para o conformero **a** do tautômero HM2 da hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).

Vib. N°	Simetria	Frequência cm ⁻¹	Intensidade km mol ⁻¹	DEP
30	A''	3787,2	89,4	S ₈ (100,0)
29	A''	3601,6	69,6	S ₇ (99,8)
28	A'	3214,0	0,2	S ₉ (83,0), S ₁₀ (16,3)
27	A''	3191,6	1,3	S ₉ (16,2), S ₁₀ (83,5)
26	A''	1751,2	412,4	S ₁₂ (61,8)
25	A'	1663,7	286,5	S ₃ (61,9), S ₁₂ (12,5)
24	A'	1600,1	8,5	S ₂ (50,0), S ₄ (18,6)
23	A''	1474,5	65,7	S ₂ (17,3), S ₄ (14,5), S ₁₁ (19,8), S ₁₇ (26,0)
22	A'	1448,6	30,2	S ₁₆ (70,7)
21	A''	1357,2	7,7	S ₁₃ (29,7), S ₁₇ (30,7)
20	A''	1290,9	35,8	S ₁ (19,4), S ₁₁ (17,9), S ₁₇ (22,1)
19	A'	1241,9	139,8	S ₅ (13,0), S ₆ (49,5), S ₁₁ (11,6)
18	A'	1179,7	70,2	S ₄ (9,5), S ₆ (16,0), S ₁₃ (37,3), S ₁₈ (24,0)
17	A''	1126,2	59,2	S ₁ (11,5), S ₃ (16,7), S ₁₈ (50,5)
16	A'	1007,5	0,0	S ₂₇ (60,0), S ₂₈ (58,4)
15	A''	997,1	56,2	S ₄ (18,5), S ₆ (19,5), S ₁₉ (35,3)
14	A'	856,9	41,9	S ₂₇ (37,2), S ₂₈ (39,0), S ₃₀ (26,8)
13	A'	828,0	33,3	S ₁ (18,3), S ₄ (23,7), S ₅ (28,1), S ₂₁ (11,6)
12	A'	810,3	9,6	S ₁ (14,1), S ₅ (9,5), S ₁₁ (21,1), S ₁₉ (35,5)
11	A'	736,8	0,0	S ₂₃ (40,1), S ₂₉ (65,6)
10	A'	679,0	76,3	S ₂₄ (19,8), S ₂₆ (78,9), S ₃₀ (22,3)
9	A'	637,4	7,4	S ₁₅ (21,4), S ₂₀ (62,7)
8	A'	535,3	0,8	S ₂₂ (18,3), S ₂₅ (29,0), S ₂₆ (23,4), S ₃₀ (39,8)
7	A'	498,9	4,1	S ₁ (10,8), S ₂₁ (94,2)
6	A'	482,1	21,7	S ₁₅ (69,9), S ₂₀ (41,7)
5	A'	450,6	140,3	S ₂₂ (77,1)
4	A'	375,7	1,8	S ₂₃ (16,8), S ₂₄ (82,4)
3	A'	367,2	8,5	S ₁₄ (87,7)
2	A'	315,5	4,8	S ₂₃ (48,2), S ₂₄ (27,7), S ₂₉ (35,2)
1	A'	118,8	3,0	S ₂₅ (101,6)

Ao analisarem-se os espectros obtidos comprovou-se que a forma que se encontra isolada na matriz corresponde à forma **a** do tautômero HM2, pois existe uma boa correspondência entre a posição dos picos nos espectros da matriz depositada e teórico. Depois da irradiação, verificou-se que existia correspondência entre os picos do fotoproduto e os previstos teoricamente para a forma **a** do tautômero HM3. Contudo pode também concluir-se que existia outra espécie presente na matriz, que não correspondia a nenhum dos tautômeros estudados.

Tendo em conta este resultado, foi necessário identificar qual seria a outra espécie observada na matriz depois de se irradiar a amostra. Assim, executaram-se novos cálculos, tendo em conta a possibilidade de quebra de ligações, analisando-se possíveis reacções de fragmentação do reagente, bem como possíveis rearranjos. Deste modo, chegou-se à conclusão que a espécie adicional que se observava aquando da irradiação da amostra correspondia ao produto obtido por quebra da ligação N-C e o rearranjo, modo a formar-se um anel de cinco membros, (Figura 2.24): N-aminomaleimida.

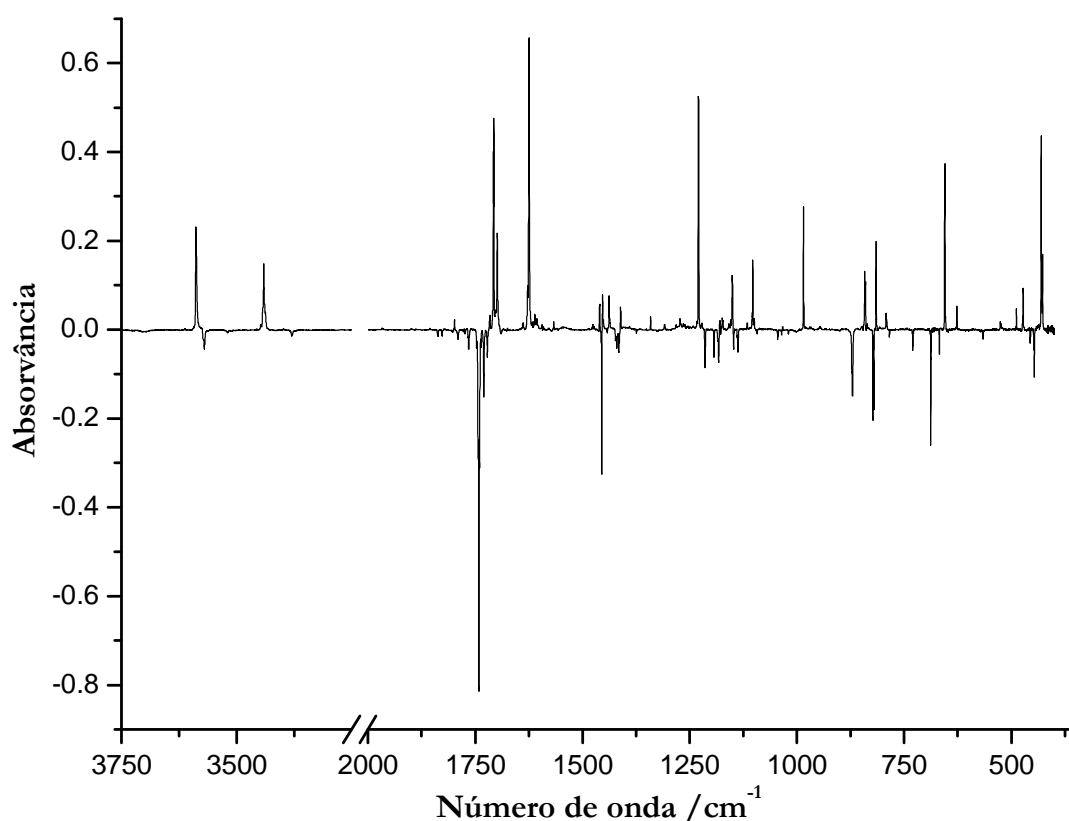


Figura 2.23. Representação do espectro subtração (fotoproduzido - deposição), em Ar, para a molécula de hidrazida maleica.

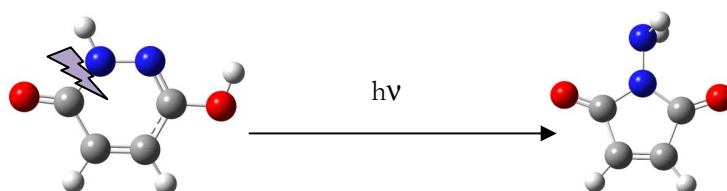


Figura 2.24. Esquema simplificado da formação do fotoproduto (N-aminomaleimida).

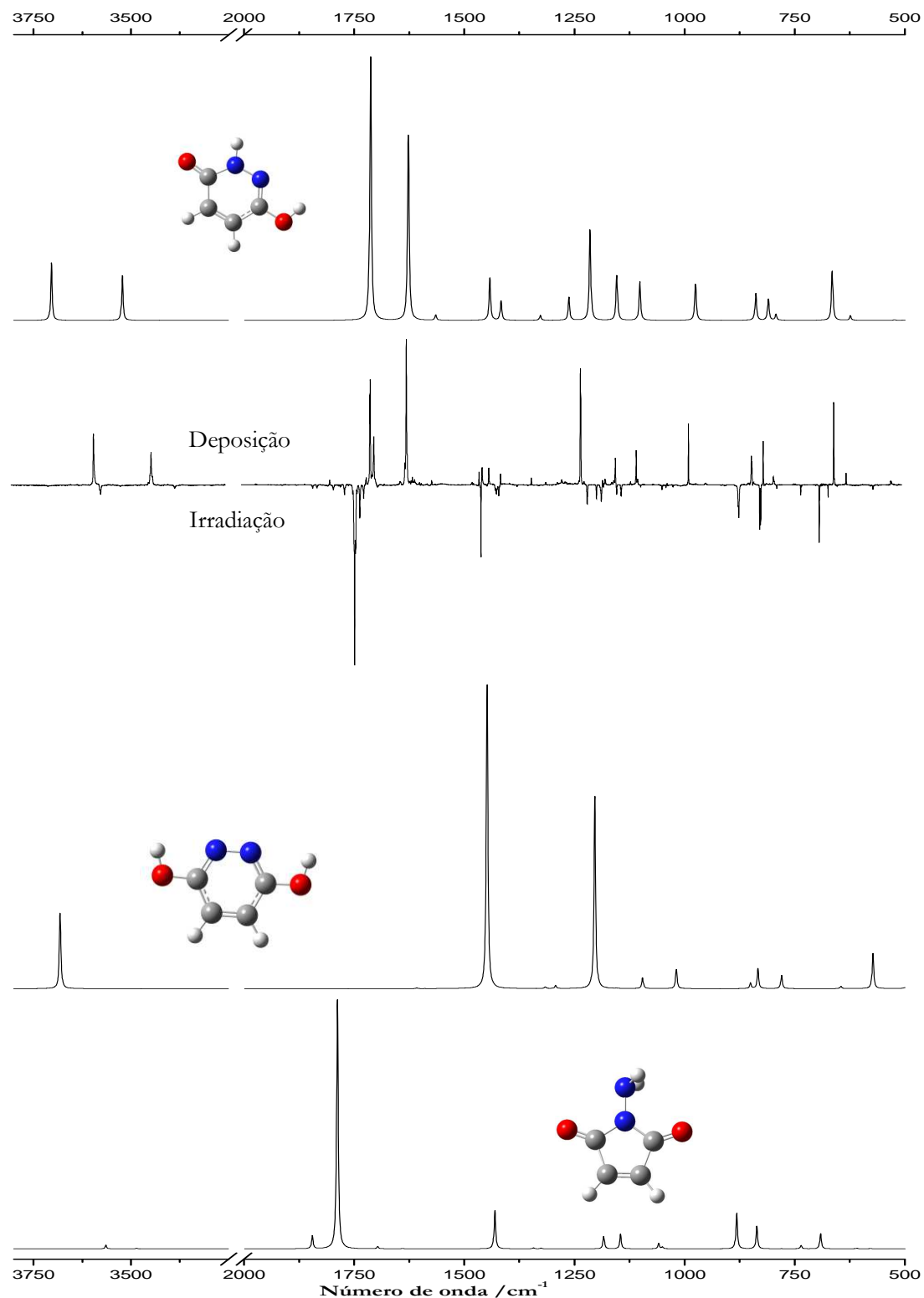


Figura 2.25. Comparação entre os diferentes espectros obtidos no estudo da molécula de hidrazida maleica. De cima para baixo: espectro da forma **a** do tautômero HM2, espectro subtração (fotoproduzido - depositado); espectro da forma **a** do tautômero HM3; espectro da molécula de N-aminomaleimida. Os espectros encontram-se truncados entre a região de 3250 e 2000 cm^{-1} porque não contém picos nessa região.

Na Figura 2.25, encontra-se a comparação entre os espectros obtidos experimentalmente e os respectivos espectros calculados para as espécies observadas na matriz. Esta figura resume todo o trabalho experimental que foi realizado para a molécula de hidrazida maleica. No entanto, com o surgimento da nova espécie (N-aminomaleimida), continuou-se o trabalho teórico de modo a explicar a formação da mesma.

Para a molécula de N-aminomaleimida calcularam-se as DEP de modo a facilitar-se a atribuição dos espectros e obteve-se a caracterização das vibrações nesta molécula. Os valores obtidos encontram-se nas tabelas 11 e 12.

Tabela 11. Coordenadas de simetria para a molécula de n-aminomaleimida.

Definição	Vib. N°	Símbolo
$S_1=(r_{1,2})$	22	ν N-N
$S_2=(r_{2,3})$	19	ν N-C
$S_3=(r_{3,4})$	16	ν C-C
$S_4=(r_{4,5})$	23	ν C=C
$S_5=(r_{5,6})$	11	ν C-C
$S_6=(r_{6,2})$	18	ν C-N
$S_7=(r_{7,3})$	26	ν O-C
$S_8=(r_{8,6})$	25	ν O-C
$S_9=(2^{-1/2})(r_{9,1} + r_{10,1})$	29	ν H-N ^s
$S_{10}=(2^{-1/2})(r_{9,1} - r_{10,1})$	30	ν H-N ^a
$S_{11}=(2^{-1/2})(r_{11,4} + r_{12,5})$	28	ν H-C ^s
$S_{12}=(2^{-1/2})(r_{11,4} - r_{12,5})$	27	ν H-C ^a
$S_{13}=(2^{-1/2})(\beta_{1,3,2} + \beta_{1,6,2})$	4	δ N-N-C
$S_{14}=(1/2)(\beta_{7,2,1} - \beta_{7,4,3} + \beta_{8,2,6} - \beta_{8,5,6})$	6	δ O=C-C ^s
$S_{15}=(1/2)(\beta_{7,2,1} - \beta_{7,4,3} - \beta_{8,2,6} + \beta_{8,5,6})$	7	δ O=C-C ^a
$S_{16}=(2^{-1/2})(\beta_{9,2,1} + \beta_{10,2,1})$	14	δ H-N-N ^s
$S_{17}=(2^{-1/2})(\beta_{9,2,1} - \beta_{10,2,1})$	21	δ H-N-N ^a
$S_{18}=(2^{-1/2})(\beta_{11,3,4} - \beta_{11,5,4})$	17	δ H-C-C
$S_{19}=(2^{-1/2})(\beta_{12,4,5} - \beta_{12,6,2})$	20	δ H-C-C
$S_{20}=(\beta_{9,10,1})$	24	δ H-N-H
$S_{21}=(1-2a^2+2b^2)^{-1/2}[\beta_{3,6,2} + a(\beta_{5,2,6} + \beta_{4,2,3}) + b(\beta_{5,3,4} + \beta_{6,4,5})]$	8	δ anel
$S_{22}=[2(a-b)2 + 2(1-a)2]^{-1/2} [(a-b)(\beta_{5,2,6} + \beta_{4,2,3}) - (1-a)(\beta_{5,3,4} + \beta_{6,4,5})]$	10	δ anel
$S_{23}=(1-2a^2+2b^2)^{-1/2}[\gamma_{3,4,5,6} + a(\gamma_{2,3,4,5} + \gamma_{4,5,6,2}) + b(\gamma_{6,2,3,4} + \gamma_{5,6,2,3})]$	5	τ anel
$S_{24}=[2(a-b)2 + 2(1-a)2]^{-1/2} [(a-b)(\gamma_{4,5,6,2} + \gamma_{2,3,4,5}) - (1-a)(\gamma_{6,2,3,4} + \gamma_{5,6,2,3})]$	1	τ anel
$S_{25}=(2^{-1/2})(\gamma_{10,1,2,3} + \gamma_{9,1,2,3})$	3	τ H-N-N-C
$S_{26}=(\gamma_{1,3,2,6})$	2	γ N-(C-N-C)
$S_{27}=(\gamma_{7,2,3,1})$	12	γ O-(N-C-C)
$S_{28}=(\gamma_{8,2,6,5})$	9	γ O-(N-C-C)
$S_{29}=(2^{-1/2})(\gamma_{11,3,4,5} + \gamma_{12,4,5,6})$	13	γ H-(C=C-C) ^s
$S_{30}=(2^{-1/2})(\gamma_{11,3,4,5} - \gamma_{12,4,5,6})$	15	γ H-(C=C-C) ^a

ν -elongação, δ - bending no plano, γ - bending para fora do plano e τ -torção, $a=\cos(144^\circ)=-0,809$ e $b=\cos(72^\circ)=0,309$.

Tabela 12. Frequências, intensidades de infravermelho e distribuição de energia potencial calculadas para a molécula de n-aminomaleimida, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).

Vib. Nº	Simetria	Frequência cm ⁻¹	Intensidade km mol ⁻¹	DEP
30	A''	3564,3	11,83	S ₁₀ (99,9)
29	A'	3485,8	2,0	S ₉ (100,0)
28	A'	3244,6	0,0	S ₁₁ (98,4)
27	A'	3223,8	0,1	S ₁₂ (99,4)
26	A'	1845,0	40,6	S ₇ (81,0)
25	A'	1788,1	762,7	S ₈ (82,8)
24	A'	1696,6	7,4	S ₁₆ (35,2), S ₂₀ (61,9)
23	A'	1640,3	1,0	S ₄ (84,4)
22	A'	1431,3	117,4	S ₁ (33,7), S ₂ (14,7), S ₆ (18,3), S ₁₄ (11,9), S ₂₁ (12,0)
21	A''	1343,9	3,2	S ₁₇ (99,6)
20	A'	1326,0	2,2	S ₁₈ (37,3), S ₁₉ (36,9), S ₂₂ (15,1)
19	A'	1183,7	37,5	S ₂ (31,6), S ₆ (9,9)
18	A'	1145,7	45,4	S ₁ (13,9), S ₂ (14,5), S ₆ (23,4), S ₁₉ (15,3)
17	A'	1058,9	16,4	S ₅ (12,3), S ₁₈ (42,6), S ₁₉ (12,7)
16	A'	1050,1	6,2	S ₃ (20,8), S ₁₃ (9,7), S ₁₅ (17,2), S ₁₉ (23,7), S ₂₂ (12,7)
15	A''	973,7	0,0	S ₃₀ (114,0)
14	A'	883,2	109,0	S ₁₆ (55,1), S ₂₀ (24,1)
13	A''	835,8	69,9	S ₂₇ (20,1), S ₂₈ (17,3), S ₂₉ (60,5)
12	A''	779,8	0,4	S ₂₃ (28,5), S ₂₇ (37,7), S ₂₈ (37,0)
11	A'	735,6	10,5	S ₁ (25,1), S ₂ (14,6), S ₃ (18,9), S ₅ (19,2), S ₆ (12,6)
10	A'	691,0	46,6	S ₃ (14,1), S ₅ (13,2), S ₂₂ (60,3)
9	A''	612,2	0,6	S ₁₄ (16,1), S ₂₇ (22,3), S ₂₈ (23,7), S ₂₉ (39,9)
8	A'	608,3	1,7	S ₂₁ (69,3)
7	A'	578,7	1,4	S ₃ (20,2), S ₅ (22,0), S ₁₅ (50,6)
6	A'	375,3	14,7	S ₆ (10,6), S ₁₄ (64,4)
5	A''	295,0	0,4	S ₂₃ (85,7), S ₂₇ (10,4), S ₂₈ (10,6)
4	A'	289,2	11,3	S ₁₃ (68,7), S ₁₅ (20,6)
3	A''	197,3	43,5	S ₂₅ (62,1), S ₂₆ (42,1)
2	A''	158,7	0,2	S ₂₅ (23,8), S ₂₆ (83,0)
1	A''	125,5	14,9	S ₂₄ (98,4), S ₂₅ (9,8), S ₂₇ (10,9)

Para se compreender a formação da molécula de N-aminomaleimida, partindo da molécula de hidrazida maleica, executaram-se cálculos teóricos (sob a forma de varrimentos de energia) de modo a compreender-se o mecanismo de quebra da ligação C-N e formação da nova espécie.

O resultado do primeiro cálculo efectuado apresenta-se sob a forma de um gráfico na Figura 2.26, que representa a variação de energia em função comprimento da ligação C-N, até esta quebrar. De notar que a energia cresce monotonicamente, não apresentando nenhum mínimo ao longo do caminho de reacção estudado. Na figura está representada a molécula de hidrazida maleica (na forma **a** do tautómero HM2) e uma estrutura correspondente ao estado TS1 cujo significado é enunciado na Figura 2.27. Nesta figura, está ilustrado o gráfico correspondente ao varrimento de

energia obtido quando se varia o diedro C-C-N-N de modo a observar-se a abertura do anel. TS1 corresponde ao estado de transição deste processo.

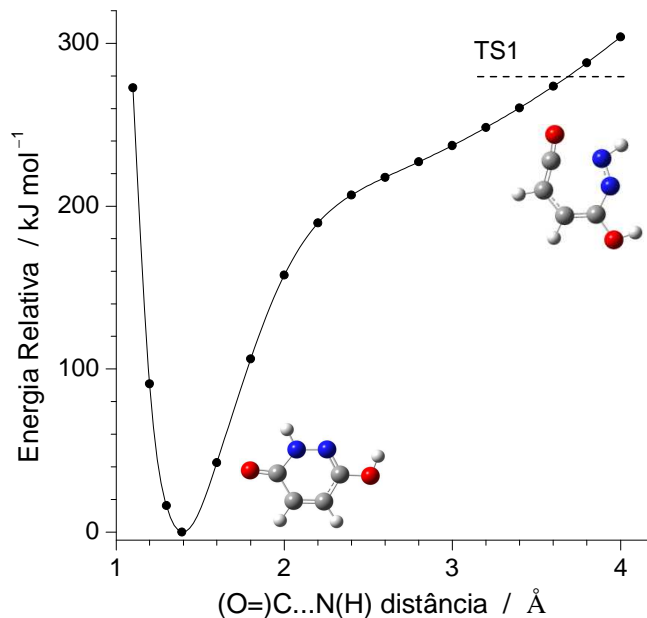


Figura 2.26 Varrimento de energia potencial obtido com a abertura do anel por aumento da ligação N-C. Para TS1 a ligação (=N-H), encontra-se com um ângulo de 90° relativamente ao plano da molécula.

O varrimento de superfície de energia potencial foi calculado no sentido estrutura aberta → anel de seis membros. Devido a este facto, quando se passa o estado de transição, e uma vez que se estão a usar incrementos de 15° na variação do diedro, acontece que a energia decresce muito rapidamente no sentido do anel de seis membros, pelo que a curva de energia potencial aparece disforme.

Comparando as Figuras 2.26. e 2.27, e uma vez que foi mantida a mesma escala em ambas as figuras, compreender-se-á agora o porquê de se apresentar o estado de transição TS1 na Figura 2.26, ou seja, a energia correspondente ao estado de transição TS1 é inferior à energia que se obtém para a abertura do anel por destruição da ligação C-N quando a distância C-N é de 3,8 Å. Assim, pode supor-se que, se a coordenada correspondente à ligação C-N aumentar no processo de abertura do anel, quando esta chegar perto de 3,8 Å a molécula irá assumir uma configuração semelhante a TS1 e (atendendo à Figura 2.27.) de seguida irá convergir para o mínimo correspondente à forma aberta do anel, representado na Figura 2.27.

A espécie resultante da abertura do anel de seis membros da hidrazida maleica funciona como intermediário na formação da N-aminomaleimida, observada experimentalmente.

Numa tentativa de encontrar a explicação para a formação desta espécie a partir do intermediário, efectuou-se um novo varrimento de energia variando, desta vez, a coordenada que correspondia à formação do novo anel ((O=C---N(-NH))).

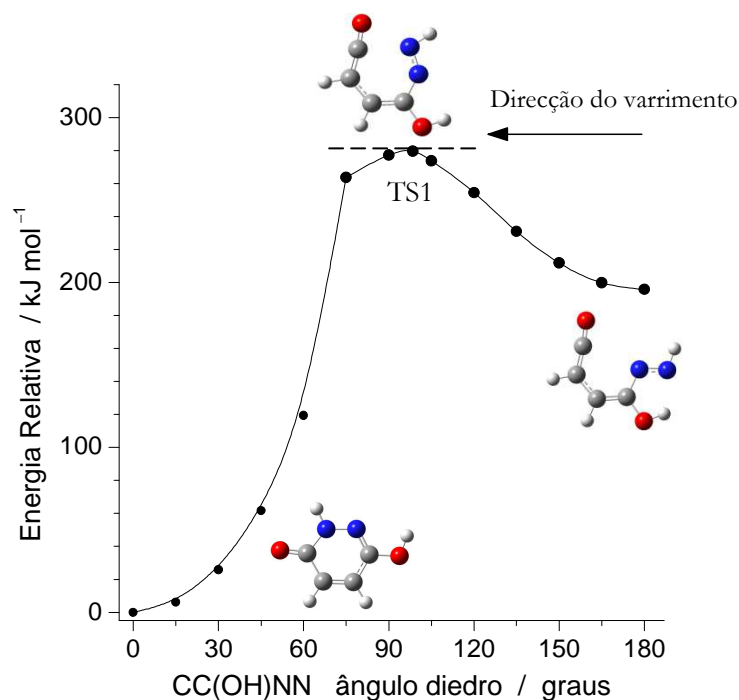


Figura 2.27. Varrimento da energia para a rotação em torno do diedro CCCN de modo a fechar-se o anel. Para TS1 a ligação (=N-H), encontra-se com um ângulo de 90° relativamente ao plano da molécula.

A superfície de energia potencial correspondente a este varrimento encontra-se representada na Figura 2.28., onde se mantém a mesma escala que foi utilizada nos varrimentos anteriores de modo a facilitar a comparação.

Para este varrimento parte-se da geometria obtida para o intermediário (mínimo) e vai-se convergindo para a espécie com o anel de cinco membros. Ambas as estruturas estão representadas na figura. Contudo, não se obtém directamente a estrutura correspondente à molécula de N-aminomaleimida. Na figura também se encontram representadas as estruturas da molécula de N-aminomaleimida e o seu posicionamento na escala de energia (32,4 kJ mol⁻¹), quadrado azul a cheio, bem como o estado de transição obtido na abertura do anel (tracejado). O quadrado azul vazio representa a energia do estado de transição entre a estrutura obtida compreendendo o anel de cinco membros fechado e a estrutura obtida para a molécula de N-aminomaleimida. A outra estrutura representada (triângulo vermelho a cheio) representa a outra estrutura que se poderia obter depois de fechar o anel, correspondente à migração do átomo de hidrogénio. Por sua vez, o

triângulo vermelho vazio representa o estado de transição para esta última transformação. A sua energia é bastante elevada comparativamente à N-aminomaleimida, encontrando-se mesmo acima do estado de transição que leva à formação da molécula.

Na Figura 2.29. encontram-se ampliadas as novas estruturas introduzidas na Figura 2.28.

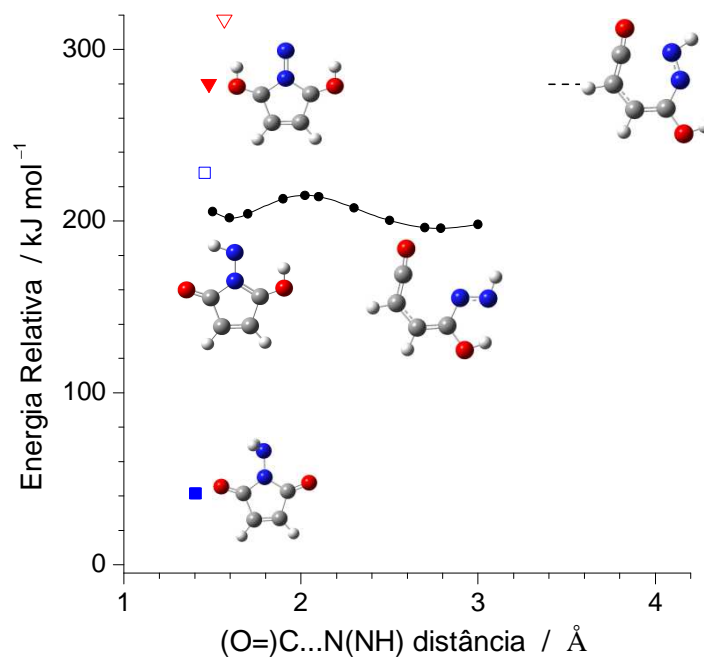


Figura 2.28. Varrimento de energia da variação da coordenada correspondente ao fecho do anel de cinco membros.

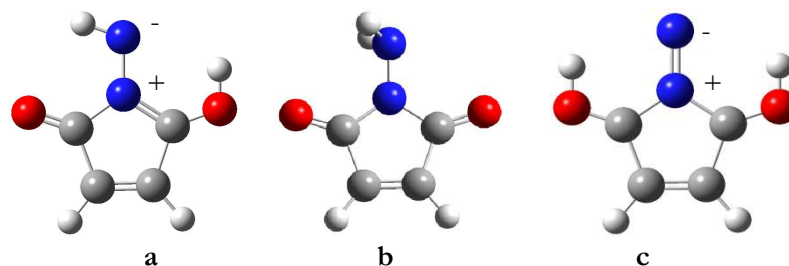


Figura 2.29. **a** - estrutura obtida aquando do fecho do anel, **b** - N-aminomaleimida, **c** - espécie onde se tem a migração do hidrogénio ligado ao átomo de azoto para o átomo de oxigénio.

Uma vez que a molécula de N-aminomaleimida apresenta uma energia muito inferior à outra espécie (**b**, na figura 2.29) que poderia ser produzida no tautomerismo hidroxi-oxo, podemos afirmar que é esta a espécie mais estável (o que já é corroborado pelo espectro experimental).

Contudo, pode existir mais de um conformero da molécula de N-aminomaleimida. Na Figura 2.30 encontra-se representado, sob a forma de gráfico, a superfície de energia potencial correspondente à inversão do grupo NH_2 .

Uma outra possibilidade para a obtenção dos dois conformeros da molécula de N-aminomaleimida será a rotação do grupo NH_2 . O perfil de energia potencial correspondente a esta rotação encontra-se ilustrado na Figura 2.31.

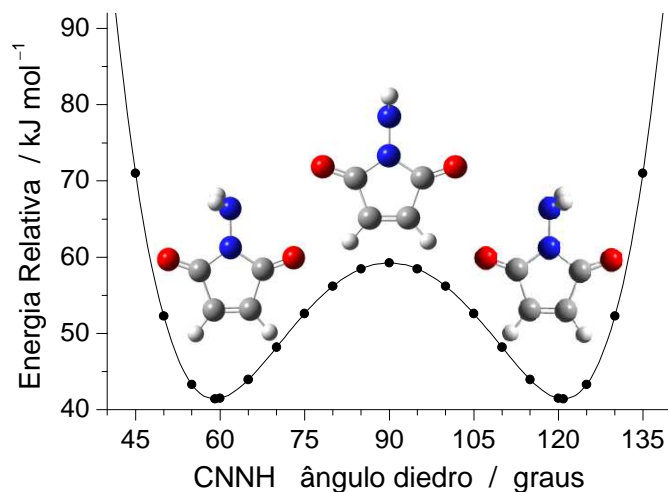


Figura 2.30. Varrimento de energia da inversão do grupo amina variando-se o ângulo diedro C-N-N-H₂.

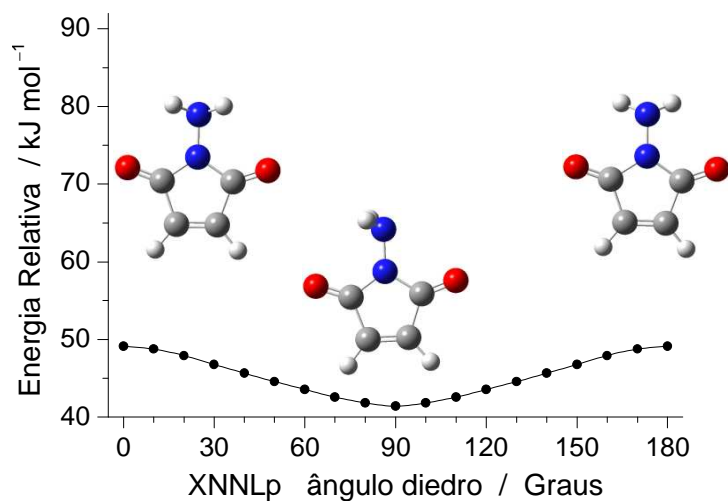


FIGURA 2.31. Varrimento de energia da rotação da ligação N-N (rotação do grupo amina), sendo X o ponto médio entre os dois átomos de hidrogénio.

Tendo em conta os cálculos efectuados, na Figura 2.32 sugere-se o mecanismo global de formação da molécula de N-aminomaleimida.

O mecanismo sugerido segue os passos já apresentados. Ou seja, na matriz depositada encontrava-se o conformero HM2. Ao irradiar-se a matriz com a lâmpada de Xe/Hg, sem o uso de filtro e aumentando a potência da lâmpada para 300 W, forneceu-se energia suficiente para se quebrar o anel. Depois da quebra do anel, todos os passos que se seguem, até a formação da molécula de N-aminomaleimida, necessitam de menos energia para ocorrerem, ou seja, podem ocorrer facilmente uma vez que a energia que se está a fornecer ao sistema é largamente suficiente para vencer as barreiras de energia associadas às várias etapas do processo.

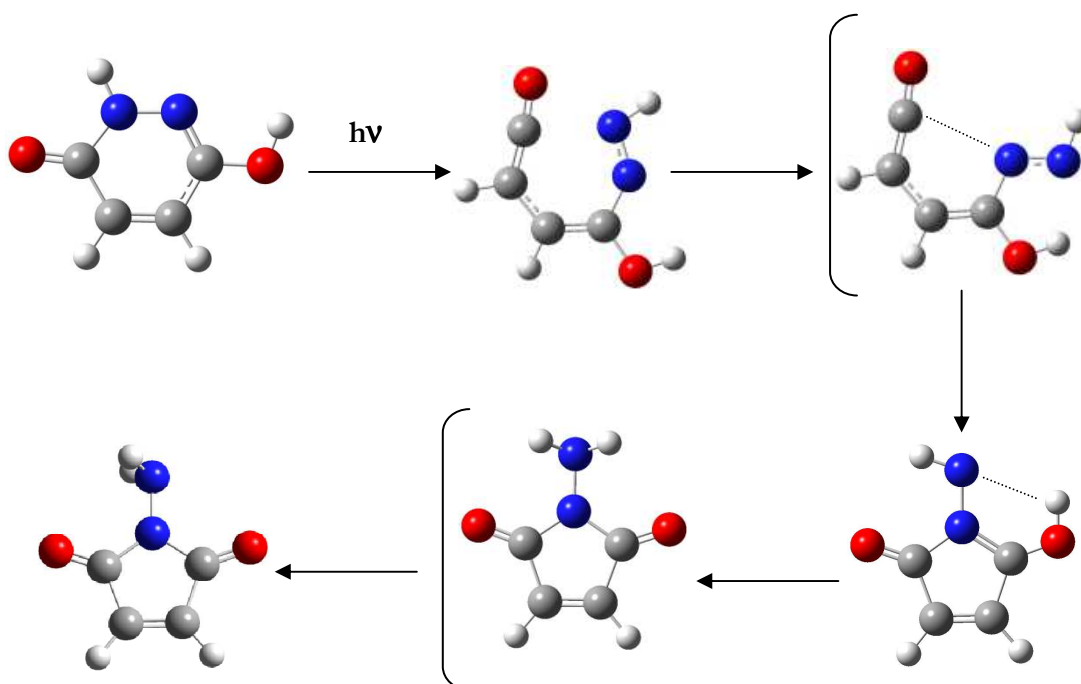


FIGURA 2.32. Mecanismo proposto para a formação da molécula N-aminomaleimida.

Para o tautomerismo hidróxi-oxo, que inicialmente se pensava poder ocorrer, calcularam-se as barreiras de energia para as transformações entre cada tautómero (Figura 2.33). Estas barreiras de energia foram obtidas calculando-se o estado de transição para o correspondente tautomerismo envolvido.

Assim, para a transformação tautomérica entre a forma **a** do tautómero HM2 e o tautómero HM1, obteve-se um estado de transição com uma energia relativa (em relação a HM2a) de 175,2 kJ mol⁻¹. Para a transformação entre o tautómero HM2a e o tautómero HM3a o estado de transição apresenta uma energia de 165,5 kJ mol⁻¹. Estas barreiras, apesar de elevadas, são inferiores à barreira global proposta para a formação da N-aminomaleimida (energia do estado de transição 275,3 kJ mol⁻¹). Este facto colocou uma nova questão, que se refere à razão de ser da formação da N-aminomaleimida (e também da espécie HM3a) e não à formação da espécie HM1, que apresenta uma barreira inferior à da N-aminomaleimida.

Uma possível justificação para este facto pode ser encontrada na própria estrutura do tautómero HM1, que é destabilizada pela repulsão entre os átomos de hidrogénio ligados aos átomos de azoto.

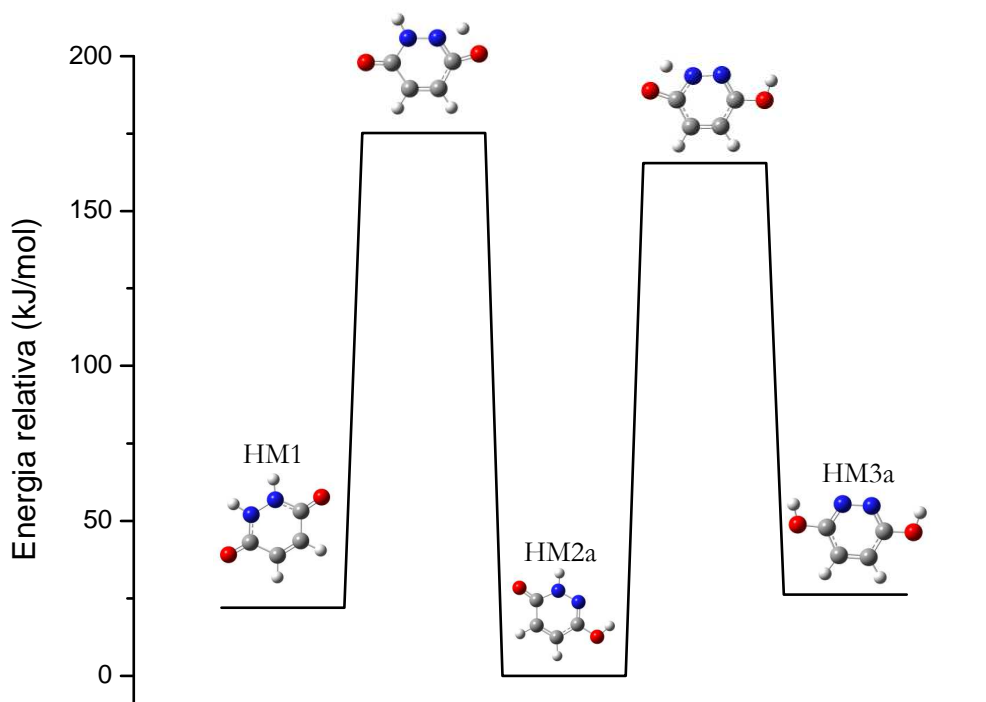


Figura 2.33. Barreira de energia para a transformação do tautómero HM2a nos tautómeros HM1 e HM3a.

Um outro facto que se pode constatar pela análise pormenorizada dos espectros obtidos durante a irradiação, e tendo em conta as diferentes cinéticas de formação dos fotoprodutos (factor também utilizado para a correspondência dos picos aos dois fotoprodutos) é que, como se pode facilmente observar na Figura 2.34, o pico correspondente a HM3a já está presente quando se irradia a amostra com o filtro de vidro ($\lambda > 325$ nm), enquanto o pico da molécula de N-aminomaleimida só aparece quando se irradia a amostra com o filtro de H₂O e H₂ ($\lambda > 234$ nm). Dado este facto, podemos explicar o surgimento da N-aminomaleimida. Possivelmente, no caso de se continuar a irradiar a amostra com filtro de H₂O e filtro de vidro, só se estaria a fornecer energia para a transformação de HM2a em HM3a. Como se aumenta consideravelmente a energia da irradiação ao substituir-se o filtro de vidro pelo filtro H₂ permitimos a formação da N-aminomaleimida e obtemos uma mistura das espécies HM3a e N-aminomaleimida.

Comparando-se em detalhe os espectros antes e depois da irradiação (ver *Anexos*), construiu-se a tabela 13. Assim, com base nas variações observadas para as áreas dos picos, podemos afirmar que, para a molécula de hidrazida maleica, obtemos uma percentagem de reacção de 23%.

Depois de recolhidos os espectros após a irradiação, deixou-se a amostra durante 20 minutos no escuro, de modo a comprovar se algum dos fotoprodutos produzidos iria reagir por efeito de túnel. Após este tempo recolheu-se novamente o espectro, não se tendo observado quaisquer alterações. Assim, podemos afirmar que ambos os fotoprodutos produzidos são estáveis nas condições em estudo.

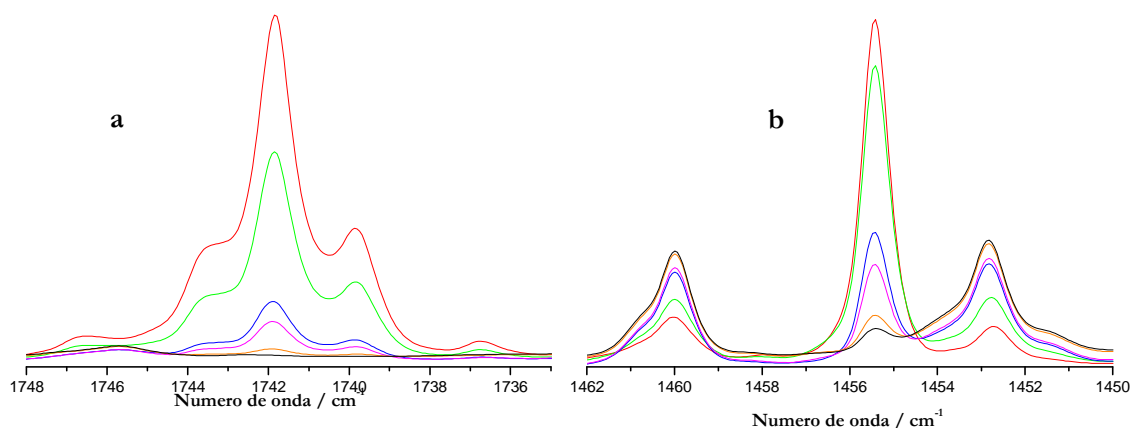


Figura 2.34. Espectros obtidos ao longo da irradiação da amostra. **a** – banda mais intensa no espectro da N-aminomaleimida (elongação C=O); **b** – banda mais intensa no espectro de HM3a (elongação C-O). Preto – filtro de H₂O e filtro de vidro, após 5 minutos de irradiação; laranja - filtro de H₂O e filtro H2 (234 nm) após 5 minutos de irradiação; rosa – filtro de H₂O e filtro H2 (234 nm) após 25 minutos de irradiação; azul – sem filtro (200 W) após +10 minutos de irradiação; verde – sem filtro, após +20 minutos de irradiação (300 W); vermelho – sem filtro, após +40 minutos de irradiação (300 W);

Tabela 13. Intensidade dos picos para algumas frequências (de maior intensidade) antes e depois de irradiar a amostra de hidrazida maleica.

Matriz de Ar			
Frequências	Área do pico		% De diminuição
	Antes de irradiar	Depois de irradiar	
430,28	0,71	0,187	26,3
655,12	0,64	0,16	25,0
984,49	0,361	0,089	24,6
1103,05	0,216	0,051	23,6
1150,53	0,145	0,036	24,8
1229,45	1,116	0,305	27,3
1624,71	1,521	0,468	30,8
3441,09	0,809	0,194	24,0
3588,38	0,994	0,294	29,6
		Média	26,3

Assim tendo como base todos os resultados apresentados anteriormente, podemos afirmar que, ao depositar-se a molécula de hidrazida maleica em matriz, consegue-se isolar e observar a espécie HM2a. Esta espécie corresponde ao confórmero de mais baixa energia do tautómero HM2 (tautómero de mais baixa energia). Quando se irradia a amostra observa-se a formação de dois fotoprodutos: o tautómero HM3a, e uma nova espécie composta por um anel de 5 membros (N-aminomaleimida). Como prova para a formação destas espécies, tem-se a comparação entre os seus espectros de infravermelho obtidos teoricamente e os espectros experimentais em matriz de Ar após irradiação.

Para a formação da espécie N-aminomaleimida, propôs-se um mecanismo tendo como base cálculos de energia potencial, em função da variação de coordenadas reaccionais, e os espectros obtidos, calculados e experimentais. Uma explicação para o facto de se ter observado esta espécie é ter-se aumentado a potência da lâmpada e a energia de irradiação. Com isto, forneceu-se energia superior para activar o caminho reaccional de formação da N-aminomaleimida.

Os fotoprodutos da hidrazida maleica não reagiram por efeito de túnel, o que comprovou a sua estabilidade nas condições em estudo.

2.4 DÍTIO-HIDRAZIDA MALEICA

A ditio-hidrazida maleica foi sintetizada segundo o procedimento apresentado na secção *Materiais e Métodos*.

Devido à sua estrutura ser semelhante à estrutura da molécula de hidrazida maleica, diferindo nos átomos de oxigénio, que na ditio-hidrazida maleica são substituídos por átomos de enxofre, para o seu estudo partiu-se de conformações semelhantes às conformações obtidas para a molécula de hidrazida maleica, obtendo-se as energias apresentadas na tabela 14.

Encontrados os possíveis tautómeros, calcularam-se os seus respectivos espectros de infravermelho (Figuras 2.35., 2.36. e 2.37.) e parâmetros geométricos (ver *Anexos*).

As conformações de energia mínima obtidas para cada tautómero da ditio-hidrazida maleica são semelhantes às obtidas para a molécula de hidrazida maleica, mantendo-se como espécie mais estável aquela onde se tem um átomo de hidrogénio ligado a um átomo de azoto e o outro átomo de hidrogénio ligado a um átomo de enxofre.

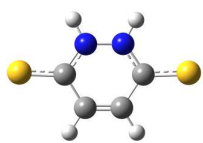
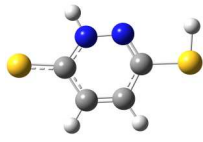
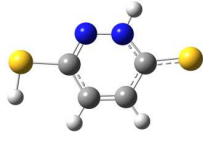
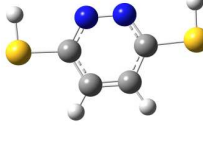
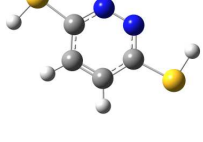
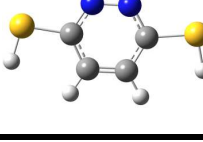
O tautómero que tem os dois átomos de hidrogénio ligados aos átomos de azoto (DTHM1) apresenta uma diferença de energia relativamente ao tautómero de menor energia (DTHM2a) de 26,1 kJ mol⁻¹. Para o tautómero em que se têm os átomos de hidrogénio ligados aos átomos de enxofre (DTHM3), a conformação mais estável (DTHM3a) apresenta uma energia relativa de 35.2 kJ mol⁻¹.

Apesar das energias absolutas de cada espécie serem consideravelmente superiores às energias obtidas para as diferentes conformações dos tautómeros da molécula de hidrazida maleica, considerando-se as energias relativas (em relação ao conformómero de menor energia do tautómero de menor energia) observa-se que, para a molécula de ditio-hidrazida maleica, as energias relativas dos conformómeros DTHM2b, DTHM3b e DTHM3c, comparativamente às conformações HM2b, HM3b e HM3c (conformómeros semelhantes), apresentam em geral diferenças de energia menores.

Uma vez que só se verifica este decréscimo para os conformómeros dos tautómeros onde existe uma ligação S-H (o tautómero DTHM1 apresenta um aumento de energia relativa comparativamente à energia relativa do tautómero HM1), e tendo em conta que o átomo de oxigénio apresenta maior electronegatividade e é mais pequeno que o átomo de enxofre o que, por sua vez, se traduz no aumento do comprimento das ligações S-H, relativamente às ligações O-H (ver tabelas dos parâmetros geométricos na secção *Anexos*), podemos dizer que um dos factores que destabilizava os conformómeros HM2b, HM3b e HM3c seria a repulsão entre os átomos de hidrogénio. De facto, para os conformómeros DTHM2b, DTHM3b e DTHM3c, o maior comprimento da ligação S-H permite que os átomos de hidrogénio se distanciem uns dos outros, e

isso resulte numa diminuição das repulsões entre eles, estabilizando assim os conforméromos onde estas interações ocorrem..

Tabela 14. Energias (hartree e kJ mol^{-1}) e energias relativas (ΔE em kJ mol^{-1}) obtidas para os diferentes conforméromos dos tautómeros da hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).

Tautómero	Energia	Conformações
DTHM1	hartree -1060,7974297	
	kJmol^{-1} -2785124,6	
	ΔE 26,1	
DTHM2	hartree -1060,8073619	 a
	kJmol^{-1} -2785150,1	
	ΔE 0	
	hartree -1060,8049235	 b
	kJmol^{-1} -2785143,5	
	ΔE 6,4	
DTHM3	hartree -1060,7939372	 a
	kJmol^{-1} -2785114,8	
	ΔE 35,2	
	hartree -1060,7906563	 b
	kJmol^{-1} -2785106,6	
	ΔE 43,9	
	hartree -1060,7871908	 c
	kJmol^{-1} -2785097,4	
	ΔE 53,0	

Nas Figuras 2.35., 2.36. e 2.37. apresentam-se os espectros de infravermelho calculados para o tautómero DTHM1, para o tautómero DTHM2a e para o tautómero DTHM3a, respectivamente.

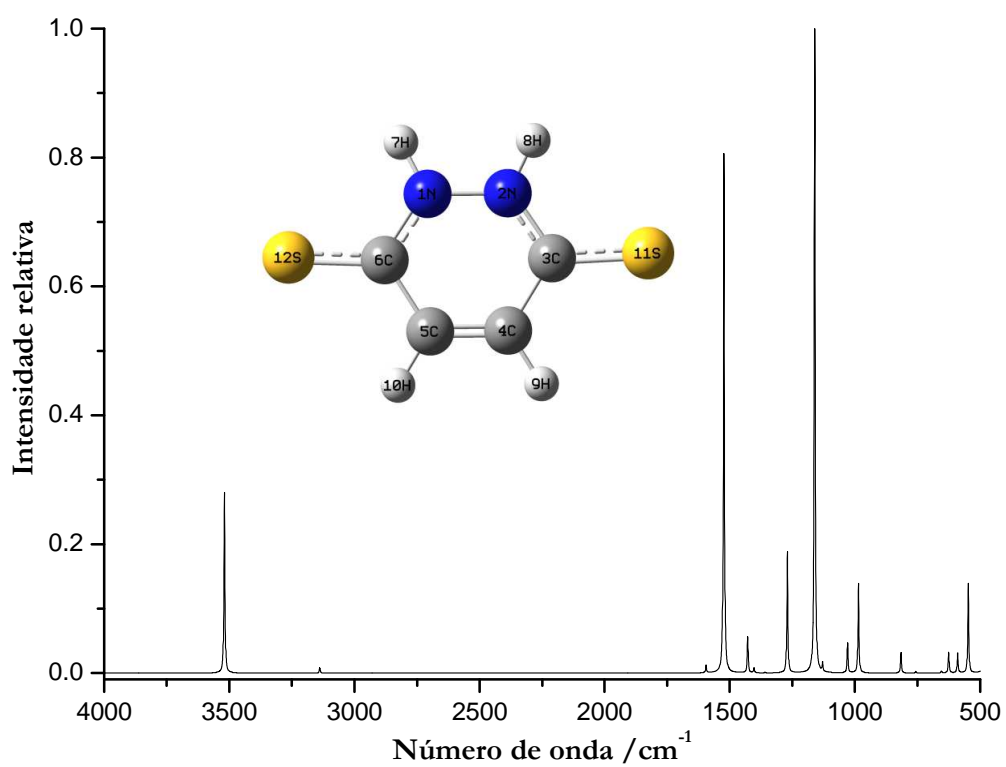


Figura 2.35. Espectro de infravermelho calculado para o tautômero DTMH1.

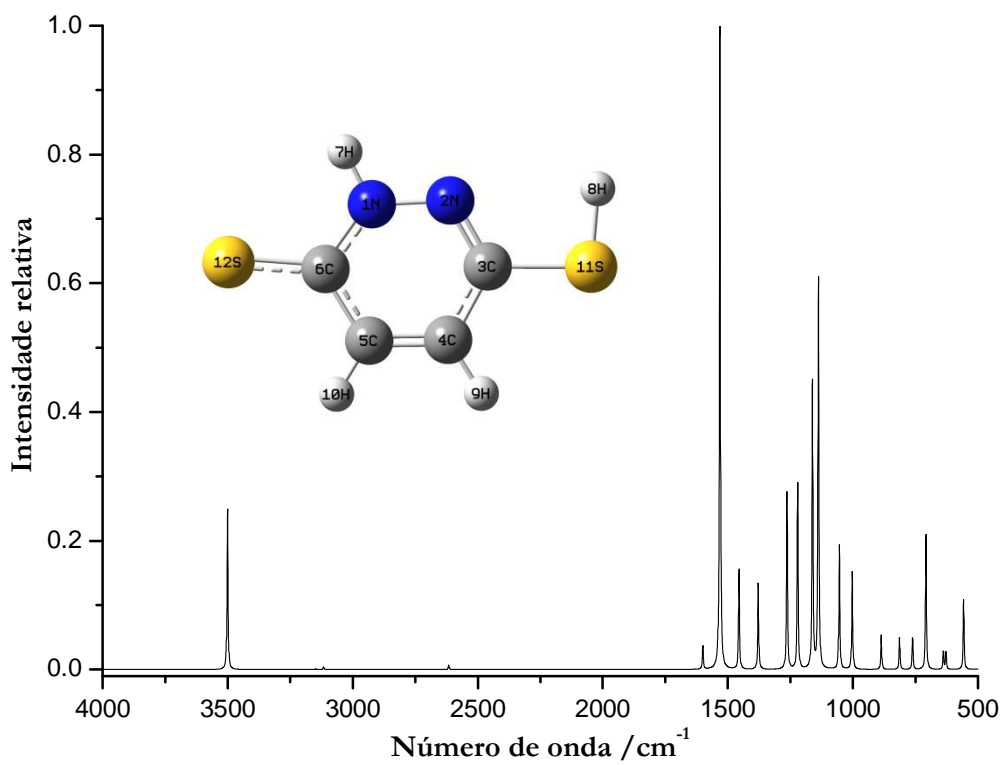


Figura 2.36. Espectro de infravermelho do tautômero DTMH2a.

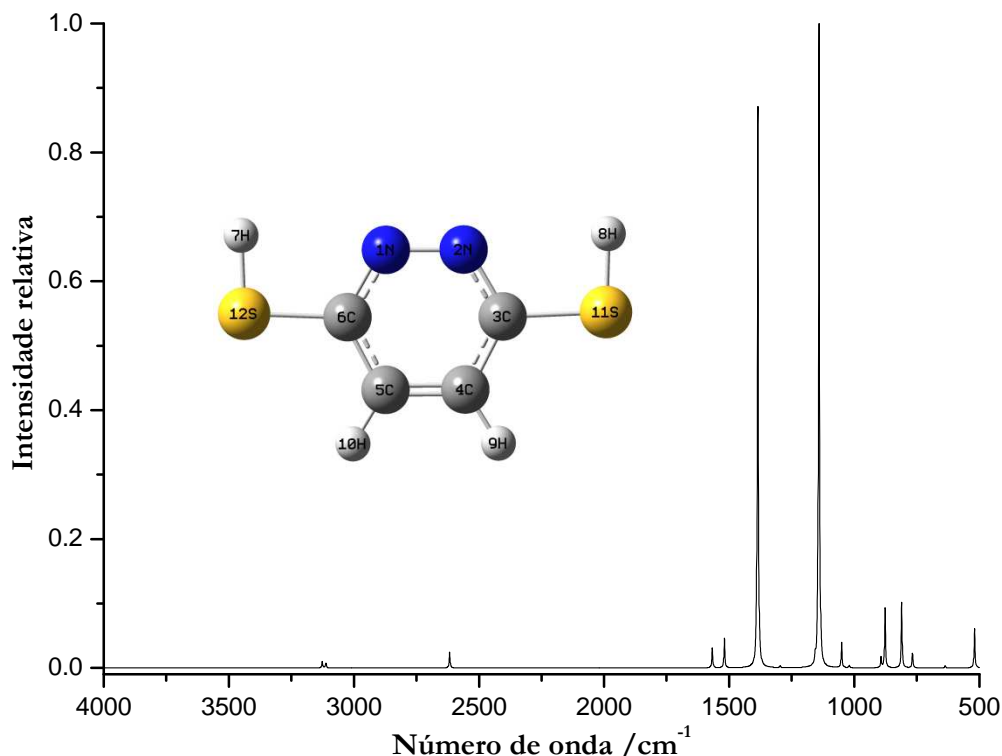


Figura 2.37. Espectro de infravermelho do tautômero DTMH3a.

Para os tautômeros DTHM2a e DTHM3a calcularam-se as DEP de modo a facilitar-se a atribuição dos seus espectros. Na tabela 15, encontra-se a especificação das coordenadas internas escolhidas para realizar os cálculos de coordenadas normais. Para o tautômero DTHM3 a atribuição das coordenadas às respectivas frequências está apresentada na tabela 16. Para o tautômero DTHM2a os resultados estão apresentados nas tabelas 17 e 18.

Encontrada a conformação de mais baixa energia e investigados os possíveis tautômeros da ditio-hidrazida maleica, efectuou-se o seu estudo experimental. Os espectros experimentais foram obtidos em matriz de árgon (Ar) a uma temperatura de 15 K.

Na experiência fotoquímica utilizou-se o laser como fonte de radiação. Assim, foram usados diferentes comprimentos de onda na tentativa de observar-se a reacção de foto-tautomerização. Ao comprimento de onda de 385 nm (a 26 mW), observou-se a maior transformação, tendo-se irradiado a amostra com este comprimento de onda durante 1 hora e 46 minutos, em intervalos de 5 + 10 + 15 + 30 + 46 minutos. É de notar que estes intervalos são crescentes, isto é, inicialmente irradiou-se durante 5 minutos e foi-se aumentando o tempo de exposição da amostra ao feixe do laser. Este procedimento é utilizado de modo a permitir a observação de alterações espectrais induzidas ao longo do processo.

Tabela 15. Coordenadas de simetria para do tautômero DTMH2a da molécula de hidrazida maleica.

Definição	Vib. N°	Símbolo
$S_1=(2^{-1/2})(r_{1,2}+ r_{6,1})$	18	$\nu\text{N-N/C-C}^s$
$S_2=(2^{-1/2})(r_{2,3}+ r_{4,5})$	23	$\nu\text{N=C/C=C}^s$
$S_3=(2^{-1/2})(r_{2,3}- r_{4,5})$	26	$\nu\text{N=C/C=C}^a$
$S_4=(r_{3,4})$	19	$\nu\text{C-C}$
$S_5=(r_{5,6})$	22	$\nu\text{C-C}$
$S_6=(2^{-1/2})(r_{1,2}- r_{6,1})$	21	$\nu\text{N-N/C-C}^a$
$S_7=(r_{7,1})$	30	$\nu\text{H-N}$
$S_8=(r_{8,11})$	27	$\nu\text{H-O}$
$S_9=(2^{-1/2})(r_{9,4}+ r_{10,5})$	29	$\nu\text{H-C}^a$
$S_{10}=(2^{-1/2})(r_{9,4}- r_{10,5})$	28	$\nu\text{H-C}^s$
$S_{11}=(r_{11,3})$	6	$\nu\text{S-C}$
$S_{12}=(r_{12,6})$	9	$\nu\text{S=C}$
$S_{13}=(\beta_{8,3,1})$	15	$\nu\text{C-H}^a$
$S_{14}=(1/2)(\beta_{12,1,6}-\beta_{12,5,6}+\beta_{11,2,1}-\beta_{11,4,1})$	2	$\delta\text{S=C-C/O-C-C}^a$
$S_{15}=(1/2)(\beta_{12,1,6}-\beta_{12,5,6}-\beta_{11,2,1}+\beta_{11,4,1})$	5	$\delta\text{S=C-C/O-C-C}^s$
$S_{16}=(2^{-1/2})(\beta_{7,2,1}-\beta_{7,6,1})$	25	$\delta\text{H-N-H}$
$S_{17}=(1/2)(\beta_{9,3,4}-\beta_{9,5,4}+\beta_{10,4,5}-\beta_{10,6,5})$	24	$\delta\text{H-C-C}^a$
$S_{18}=(1/2)(\beta_{9,3,4}-\beta_{9,5,4}-\beta_{10,4,5}+\beta_{10,6,5})$	20	$\delta\text{H-C-C}^s$
$S_{19}=(6^{-1/2})(\beta_{6,2,1}-\beta_{1,2,3}+\beta_{3,4,3}-\beta_{3,5,4}-\beta_{4,6,5}+\beta_{5,1,6})$	17	δ anel
$S_{20}=(12^{-1/2})(2\beta_{1,3,2}-\beta_{2,6,1}-\beta_{2,4,1}+2\beta_{4,6,5}-\beta_{5,3,4}-\beta_{5,1,6})$	10	δ anel
$S_{21}=(1/2)(\beta_{1,3,2}-\beta_{2,4,3}+\beta_{4,6,5}-\beta_{5,1,6})$	13	δ anel
$S_{22}=(\gamma_{8,11,3,2})$	3	τ H-S-C-N
$S_{23}=(6^{-1/2})(\gamma_{6,1,2,3}-\gamma_{1,2,3,4}+\gamma_{2,3,4,5}-\gamma_{3,4,5,6}+\gamma_{4,5,6,1}-\gamma_{5,6,1,2})$	11	τ anel
$S_{24}=(12^{-1/2})(2\gamma_{1,2,3,4}-\gamma_{2,3,4,5}-\gamma_{3,4,5,6}+2\gamma_{4,5,6,1}-\gamma_{5,6,1,2}-\gamma_{6,1,2,3})$	7	τ anel
$S_{25}=(1/2)(\gamma_{1,2,3,4}-\gamma_{2,3,4,5}+\gamma_{3,4,5,6}-\gamma_{4,5,6,1})$	1	τ anel
$S_{26}=(\gamma_{7,6,1,2})$	12	$\gamma\text{H-(C-N-N)}$
$S_{27}=(\gamma_{9,3,4,5})$	14	$\gamma\text{H-(C-N-N)}$
$S_{28}=(\gamma_{10,6,5,4})$	16	$\gamma\text{H-(C-N-N)}$
$S_{29}=(2^{-1/2})(\gamma_{12,1,6,5}+\gamma_{11,2,3,4})$	4	$\gamma\text{S-(N-C-C)}$
$S_{30}=(2^{-1/2})(\gamma_{12,1,6,5}-\gamma_{11,2,3,4})$	8	$\gamma\text{S-(N-C-C)}$

ν —Elongação, δ — bending no plano, γ — bending para fora do plano e τ —torção

Tabela 16. Frequências, intensidades de absorção no infravermelho e distribuição de energia potencial calculadas para o tautômero DTMH1 da molécula de hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).

Vib. N°	Simetria	Frequência cm ⁻¹	Intensidade km mol ⁻¹	DEP
30	A'	3588,7	60,8	S ₇ (99,7)
29	A''	3227,0	0,3	S ₉ (70,8), S ₁₀ (28,6)
28	A'	3192,9	1,0	S ₉ (28,5), S ₁₀ (71,2)
27	A'	2665,7	3,5	S ₈ (100,0)

26	A'	1635,2	9,0	S ₂ (9,6), S ₃ (55,3), S ₁₈ (15,8)
25	A'	1561,6	247,1	S ₂ (25,2), S ₃ (13,9), S ₁₆ (44,7)
24	A'	1491,4	33,3	S ₄ (18,4), S ₅ (15,2), S ₁₆ (16,1), S ₁₇ (32,5)
23	A'	1410,6	30,0	S ₂ (31,6), S ₁₆ (27,5), S ₁₇ (33,8)
22	A'	1295,0	63,6	S ₁ (18,3), S ₅ (20,4), S ₆ (23,7), S ₁₇ (10,1), S ₁₈ (11,5)
21	A'	1244,7	73,1	S ₄ (13,3), S ₆ (35,5), S ₁₉ (11,5)
20	A'	1188,7	105,8	S ₃ (10,6), S ₁₂ (16,5), S ₁₈ (34,2), S ₁₉ (18,0)
19	A'	1165,3	142,8	S ₄ (13,9), S ₁₁ (11,5), S ₁₈ (18,4), S ₁₉ (20,7)
18	A'	1074,5	52,5	S ₁ (35,5), S ₁₂ (21,1)
17	A''	1026,5	38,8	S ₄ (12,7), S ₅ (12,3), S ₆ (24,1), S ₁₉ (29,3)
16	A'	1022,6	0,0	S ₂₇ (50,0), S ₂₈ (67,1)
15	A'	907,4	11,1	S ₁₃ (87,0)
14	A''	847,0	12,6	S ₂₇ (52,9), S ₂₈ (36,5), S ₃₀ (11,3)
13	A'	779,4	12,0	S ₄ (15,3), S ₅ (18,1), S ₁₂ (11,5), S ₂₁ (46,3)
12	A''	745,1	36,4	S ₂₃ (45,6), S ₂₆ (52,0)
11	A''	710,8	12,5	S ₂₃ (21,8), S ₂₆ (7,5), S ₂₉ (36,6)
10	A'	643,0	6,5	S ₂₀ (100,0)
9	A'	567,8	28,2	S ₁₁ (36,7), S ₁₂ (28,0), S ₁₉ (22,0)
8	A'	504,9	13,6	S ₂₅ (23,5), S ₃₀ (57,0)
7	A''	374,3	1,6	S ₂₄ (77,2), S ₂₅ (22,6)
6	A'	357,9	7,7	S ₁₁ (15,6), S ₁₅ (42,4), S ₂₁ (30,6)
5	A'	342,3	2,6	S ₁₁ (15,6), S ₁₅ (52,9), S ₂₁ (22,5)
4	A''	268,8	0,5	S ₂₂ (10,0), S ₂₃ (31,6), S ₂₄ (12,5), S ₂₉ (54,4)
3	A''	232,7	18,2	S ₂₂ (90,2)
2	A'	208,9	1,5	S ₁₄ (98,5)
1	A''	78,3	2,1	S ₂₅ (85,4), S ₃₀ (14,2)

Tabela 17. Coordenadas de simetria para do tautômero DTMH3 da molécula de hidrazida maleica.

Definição	Vib. N°	Símbolo
$S_1=(r_{1,2})$	19	$\nu\text{N-N}$
$S_2=(2^{-1/2})(r_{2,3} + r_{1,6})$	20	$\nu\text{N=C}^s$
$S_3=(2^{-1/2})(r_{2,3} - r_{1,6})$	23	$\nu\text{N=C}^a$
$S_4=(3^{-1/2})(r_{4,5} + r_{3,4} + r_{5,6})$	26	$\nu\text{C=C/C-C}^s$
$S_5=(3^{-1/2})(r_{4,5} - r_{3,4} - r_{5,6})$	25	$\nu\text{C=C/C-C}^a$
$S_6=(2^{-1/2})(r_{2,3} - r_{6,1})$	24	$\nu\text{N=C}^a$
$S_7=(2^{-1/2})(r_{7,12} + r_{8,11})$	28	$\nu\text{H-S}^s$
$S_8=(2^{-1/2})(r_{7,12} - r_{8,11})$	27	$\nu\text{H-S}^a$
$S_9=(2^{-1/2})(r_{9,4} + r_{10,5})$	30	$\nu\text{H-C}^s$
$S_{10}=(2^{-1/2})(r_{9,4} - r_{10,5})$	29	$\nu\text{H-C}^a$
$S_{11}=(2^{-1/2})(r_{11,3} + r_{12,6})$	7	$\nu\text{S-C}^s$
$S_{12}=(2^{-1/2})(r_{11,3} - r_{12,6})$	10	$\nu\text{S-C}^a$
$S_{13}=(2^{-1/2})(\beta_{8,3,11} + \beta_{7,6,12})$	15	$\delta\text{H-S-C}^s$
$S_{14}=(1/2)(\beta_{12,1,6} - \beta_{12,5,6} + \beta_{11,2,3} - \beta_{11,4,3})$	2	$\delta\text{S-C-C}^s$
$S_{15}=(1/2)(\beta_{12,1,6} - \beta_{12,5,6} - \beta_{11,2,3} + \beta_{11,4,3})$	6	$\delta\text{S-C-C}^a$
$S_{16}=(2^{-1/2})(\beta_{8,3,11} - \beta_{7,6,12})$	16	$\delta\text{H-S-C}^a$
$S_{17}=(1/2)(\beta_{9,3,4} - \beta_{9,5,4} + \beta_{10,4,5} - \beta_{10,6,5})$	21	$\delta\text{H-C-C}^a$
$S_{18}=(1/2)(\beta_{9,3,4} - \beta_{9,5,4} - \beta_{10,4,5} + \beta_{10,6,5})$	22	$\delta\text{H-C-C}^s$
$S_{19}=(6^{-1/2})(\beta_{6,2,1} - \beta_{1,2,3} + \beta_{3,4,3} - \beta_{3,5,4} - \beta_{4,6,5} + \beta_{5,1,6})$	18	δ anel

$S_{20}=(12^{-1/2})(2\beta_{1,3,2}-\beta_{2,6,1}-\beta_{2,4,1}+2\beta_{4,6,5}-\beta_{5,3,4}-\beta_{5,1,6})$	11	δ anel
$S_{21}=(1/2)(\beta_{1,3,2}-\beta_{2,4,3}+\beta_{4,6,5}-\beta_{5,1,6})$	13	δ anel
$S_{22}=(\gamma_{8,11,3,2})$	4	τ H-S-C-N
$S_{23}=(6^{-1/2})(\gamma_{6,1,2,3}-\gamma_{1,2,3,4}+\gamma_{2,3,4,5}-\gamma_{3,4,5,6}+\gamma_{4,5,6,1}-\gamma_{5,6,1,2})$	12	τ anel
$S_{24}=(12^{-1/2})(2\gamma_{1,2,3,4}-\gamma_{2,3,4,5}-\gamma_{3,4,5,6}+2\gamma_{4,5,6,1}-\gamma_{5,6,1,2}-\gamma_{6,1,2,3})$	8	τ anel
$S_{25}=(1/2)(\gamma_{1,2,3,4}-\gamma_{2,3,4,5}+\gamma_{3,4,5,6}-\gamma_{4,5,6,1})$	1	τ anel
$S_{26}=(\gamma_{7,12,6,1})$	3	τ H-S-C-N
$S_{27}=(2^{-1/2})(\gamma_{9,3,4,5}+\gamma_{10,6,5,4})$	17	γ H-(C-N-N)
$S_{28}=(2^{-1/2})(\gamma_{9,3,4,5}+\gamma_{10,6,5,4})$	14	γ H-(C-N-N)
$S_{29}=(2^{-1/2})(\gamma_{12,1,6,5}+\gamma_{11,2,3,4})$	5	γ S-(N-C-C)
$S_{30}=(2^{-1/2})(\gamma_{12,1,6,5}-\gamma_{11,2,3,4})$	9	γ S-(N-C-C)

v–Elongação, δ – bending no plano, γ – bending para fora do plano e τ –torção

Tabela 18. Frequências, intensidades de absorção no infravermelho e distribuição de energia potencial calculadas para o tautômero DTMH3 da molécula de hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).

Vib. N°	Simetria	Frequência cm ⁻¹	Intensidade km mol ⁻¹	DEP
30	A1	3202,6	1,9	S ₉ (99,3)
29	B2	3187,7	1,5	S ₁₀ (99,8)
28	A1	2666,6	8,0	S ₇ (100,0)
27	B2	2666,2	0,0	S ₈ (100,0)
26	A1	1603,6	6,4	S ₄ (54,5), S ₁₈ (19,6), S ₂₁ (10,6)
25	B2	1553,5	12,3	S ₅ (52,1), S ₆ (16,3), S ₁₇ (21,8)
24	B2	1422,2	162,4	S ₆ (46,6), S ₁₇ (47,8)
23	A1	1321,8	0,7	S ₁ (23,1), S ₂ (9,8), S ₃ (30,1), S ₄ (10,8), S ₁₄ (9,7)
22	A1	1184,6	2,3	S ₃ (24,0), S ₁₈ (62,4)
21	B2	1169,4	205,6	S ₅ (14,8), S ₁₂ (16,6), S ₁₇ (20,5), S ₁₉ (40,1)
20	A1	1163,9	7,0	S ₁ (14,3), S ₂ (66,9), S ₄ (11,5)
19	A1	1070,4	7,0	S ₁ (47,0), S ₃ (12,2), S ₁₁ (18,1)
18	B2	1046,2	1,5	S ₅ (19,4), S ₆ (24,1), S ₁₉ (43,4)
17	A2	993,8	0,0	S ₂₇ (115,7)
16	B2	914,6	2,1	S ₁₆ (90,3)
15	A1	897,7	16,3	S ₁₃ (88,7)
14	B1	842,2	20,2	S ₂₈ (90,3), S ₃₀ (12,3)
13	A1	783,6	5,2	S ₃ (15,0), S ₄ (11,0), S ₁₁ (21,6), S ₂₁ (59,9)
12	A2	772,3	0,0	S ₂₃ (87,6), S ₂₉ (20,5)
11	B2	652,8	0,4	S ₂₀ (110,7)
10	B2	528,5	12,4	S ₁₂ (79,6), S ₁₉ (15,9)
9	B1	510,6	0,0	S ₂₅ (19,1), S ₃₀ (67,5)
8	A2	403,0	0,0	S ₂₄ (90,1), S ₂₉ (11,8)
7	A1	340,6	0,0	S ₁₁ (53,3), S ₂₁ (49,1)
6	B2	332,3	15,0	S ₁₅ (100,4), S ₉ (11,6)
5	A2	290,1	0,0	S ₂₃ (19,1), S ₂₄ (18,7), S ₂₉ (66,3)
4	A2	265,8	0,0	S ₂₂ (100,3)
3	B1	256,8	35,2	S ₂₆ (96,6)
2	A1	198,0	0,3	S ₁₄ (104,6)
1	B1	88,8	0,2	S ₂₅ (83,4), S ₃₀ (17,2)

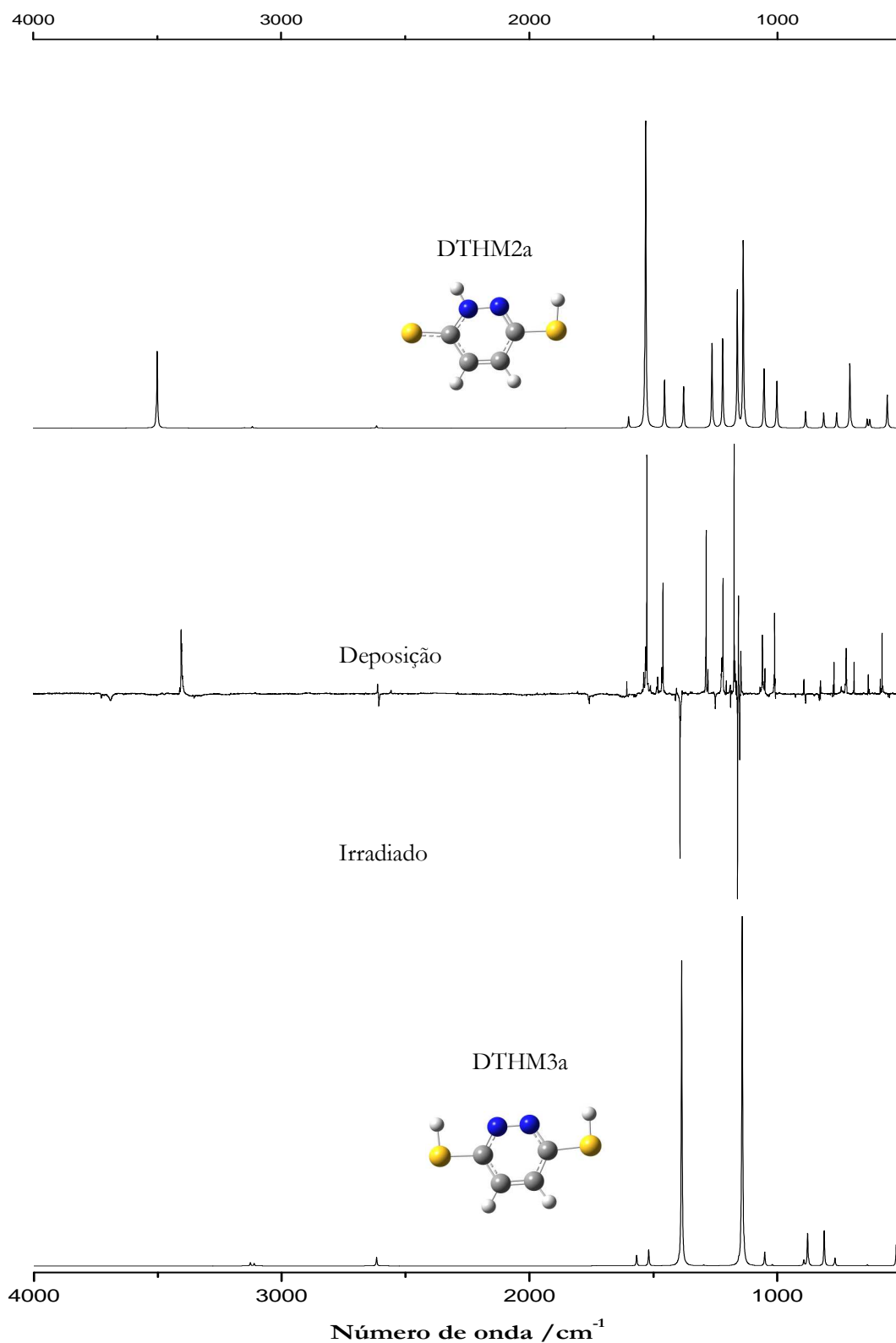


Figura 2.38. Espectro obtidos no estudo na molécula de ditio-hidrazida maleica. De cima para baixo: espectro calculado para o tautômero DTHM1a, espectro da deposição da amostra de ditio-hidrazida maleica, espectro da irradiação da amostra, espectro calculado para o tautômero DTHM3a.

A figura 2.38 resume os representados experimentais obtidos e compara os espectros da matriz depositada e irradiada com os espectros obtidos teoricamente para as espécies DTHM2a (reagente), DTHM3a (fotoproduto)

Comparando os espectros de infravermelho com isolamento em matriz de Ar a baixas temperaturas (15 K), obtidos antes e depois de irradiada a amostra, com os espectros calculados para a conformação **a** do tautômero DTHM2 e com a conformação **a** do tautômero DTHM3, verifica-se uma boa correspondência entre os picos.

Na Figura 2.39 encontram-se representadas as barreiras de energia para as transformações do tautômero DTHM2a na forma DTHM1 e DTHM3a.

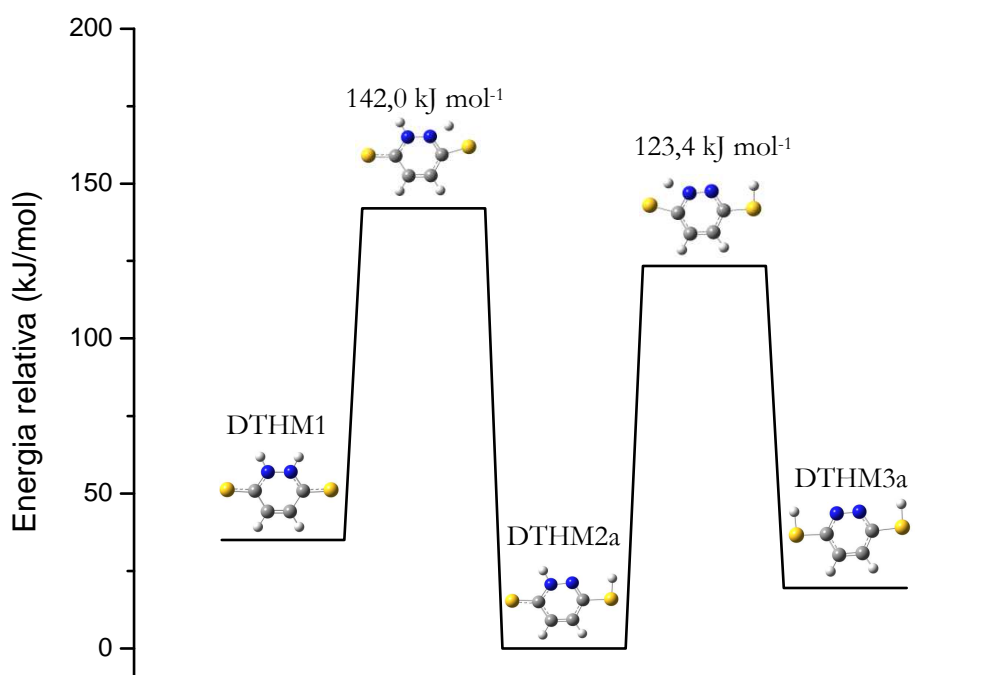


Figura 2.39. Barreira de energia para a transformação dos tautômeros da molécula de ditio-hidrazida maleica.

Os valores obtidos para as barreiras de energia nas transformações tautoméricas da molécula de ditio-hidrazida maleica são inferiores aos valores obtidos para as transformações possíveis na molécula de hidrazida maleica. (tabela 19).

Apesar disso não se conseguiu obter uma percentagem de conversão fotoquímica elevada.

Tabela 19. Intensidade dos picos para algumas frequências (de maior intensidade) antes e depois de irradiar a amostra de ditio-hidrazida maleica.

Matriz de Ar			
Frequências	Área do pico		Diminuição da área do pico (%)
	Antes de irradiar	Depois de irradiar	
719,08	0,122	0,010	8,2
1153,42	0,345	0,015	4,3
1170,54	0,917	0,071	7,7
1216,26	0,651	0,048	7,4
1283,43	0,916	0,061	6,7
1522,91	1,003	0,118	11,8
3404,50	0,941	0,093	9,9
		Média	8,0

Como no caso das moléculas estudadas anteriormente, também o produto das conversões fotoquímicas da molécula de ditio-hidrazida maleica não aparentou reagir por efeito de túnel, uma vez que, após a irradiação da amostra (em matriz) mantendo-se a amostra no escuro durante 2 horas, não foram observadas alterações no espectro do fotoproduto.

Atendendo aos resultados apresentados anteriormente para a molécula de ditio-hidrazida maleica, podemos afirmar que, nas condições em estudo, o tautómero isolado na matriz durante a deposição corresponde ao tautómero DTHM2a. Esta conclusão é corroborada pela comparação do espectro de infravermelho obtido em matriz de Ar com o espectro de infravermelho calculado para esta espécie. Quando irradiada a amostra observa-se a formação do tautómero DTHM3a.

Tendo em conta as barreiras de energia necessárias para a formação dos tautómeros, o tautómero DTHM3a é o que apresenta uma menor barreira.

O tautómero DTHM3a apresenta-se como sendo uma espécie estável nas condições em estudo, ou seja, não reage por efeito de túnel.

3 CONCLUSÕES

Uma vez que este trabalho tinha como objectivo principal o estudo do tautomerismo tiolona e hidroxio-oxo em diferentes moléculas, nesta secção tenta-se fornecer uma visão destes processos, em especial para as causas de ocorrência, ou não ocorrência, deste tautomerismo nas condições experimentais usadas.

Apesar de não se ter conseguido realizar trabalho experimental com a molécula de 3-tiopiridazina, uma vez que a sua síntese (apresentada na secção Material e Métodos) não foi possível, fez-se apenas o seu estudo teórico, através de cálculos computacionais, podendo-se daí retirar algumas conclusões.

Através dos cálculos foram obtidos 3 tautómeros possíveis para a molécula, dos quais um apresenta dois conformémeros. Assim, calculando-se as energias dos respectivos tautómeros e conformémeros, construiu-se uma tabela (tabela 1) com base nos valores obtidos para as energias, tendo-se estabelecido que o tautómero 3TPZ1 seria a forma mais estável,

Ao calcularem-se os espectros das diferentes espécies, observou-se que os tautómeros apresentavam espectros bastante distintos, o que iria facilitar a interpretação dos espectros experimentais, se estes pudessem ter sido obtidos. Por outro lado, a distinção entre os espectros dos dois conformémeros do tautómero 3TPZ3 (**a** e **b**), seria difícil, dada a sua semelhança. Além disso, uma vez que a diferença de energia entre os dois conformémeros é de 6,6 kJ mol⁻¹ (relativamente baixa), torna-se impossível afirmar quais as espécies que se poderiam observar.

Embora inconclusivo relativamente a aspectos importantes os estudos efectuados nesta molécula fornecem informação fundamental para o seu posterior estudo experimental, que se espera poder vir a realizar no futuro.

Com base no trabalho efectuado para a molécula de N,N'-dimetilditooxamida, e atendendo ao espectro de infravermelho com isolamento em matriz de Ar a 10 K e aos espectros teóricos das suas diferentes espécies tautoméricas, podemos concluir que a molécula se encontra isolada na matriz na conformação de menor energia do tautómero ditona. Contudo, os picos previstos harmonicamente para a elongação N-H e para a deformação angular H-N-C não têm correspondência precisa com os picos observados experimentalmente, encontrando-se estes a números de onda inferiores, no caso do modo de elongação, e superiores, para a deformação angular. Isto acontece devido à existência de uma interacção entre os átomos de hidrogénio ligados aos átomos de azoto e os átomos de enxofre, e que não é tida em conta quando se efectua o cálculo harmónico. Esta interacção é semelhante às interacções do tipo ponte de hidrogénio. Nestas interacções a frequência da ligação X-H diminui, pois na interacção X-H...Y, Y retira densidade electrónica da ligação X-H, tornando-a mais fraca, baixando assim o valor da constante de força

harmónica. Por outro lado, quando se trata da deformação angular, a presença de interacção do tipo X-H...Y, actua de modo a dificultar a deformação angular, o que na maioria das vezes se traduz num aumento da frequência. Ao realizarem-se cálculos anarmónicos as frequências obtidas apresentaram uma melhor correspondência, sem terem sequer necessidade de serem escaladas.

Mostrou-se também experimentalmente que, por irradiação da amostra, o tautómero produzido não corresponde ao tautómero tiol – tiona, e sim ao tautómero ditiol (forma T5), apesar deste ter uma diferença de energia de 53,7 kJmol⁻¹ relativamente à forma mais estável do tautómero tiol - tiona (T3). Tal observação dever-se-á ao facto de que as moléculas isoladas em matriz são impedidas de realizar movimentos amplos (em especial dos seus átomos pesados), e para se obter T3 a molécula teria de rodar 180° em torno do seu diedro central. Já para se obter T5, a molécula tem de executar apenas a transferência dos átomos de hidrogénio ligados aos átomos de azoto para os átomos de enxofre, o que não deverá ser muito impedido pela matriz.

Nesta molécula foi assim observado o fototautomerismo tiol - tiona, sendo o tautómero observado depois de irradiada a amostra o tautómero ditiol.

Para a molécula de hidrazida maleica, mostrou-se que a forma do tautómero mais estável, HM2, é a forma observada experimentalmente para o composto isolado em matriz de Ar, uma vez que há boa correspondência entre os espectros experimental e calculado para esta espécie. Ao analisar-se o espectro obtido depois de irradiar a amostra, observa-se a formação do tautómero HM3a. Contudo, observa-se também a formação de um outro fotoproducto, com um anel de cinco membros (N-aminomaleimida). Apresentou-se um possível mecanismo de formação desta espécie

Na molécula de hidrazida maleica observa-se, assim, o tautomerismo hidróxi–oxo duas vezes: primeiro na formação de HM3a, (sendo favorecida a forma dihidróxi sobre a forma hidróxi–oxo) e, depois, na formação da N-aminomaleimida (favorecendo-se neste caso a forma dioxo).

No estudo desta molécula, seria interessante tentar obter apenas um fotoproducto, controlando-se melhor o processo de irradiação. Outra experiência interessante seria tentar observar-se a conversão fotoinduzida da N-aminomaleimida na hidrazida maleica.

No estudo da molécula de ditio-hidrazida maleica, e uma vez que a molécula apresenta uma estrutura semelhante à da molécula de hidrazida maleica, efectuaram-se estudos semelhantes aos realizados para a hidrazida maleica.

Verificou-se que as geometrias dos tautómeros do composto de enxofre são muito semelhantes às geometrias dos tautómeros da molécula de hidrazida maleica. Contudo, e apesar dos tautómeros da molécula de ditio-hidrazida maleica apresentarem uma energia absoluta superior aos tautómeros da molécula de hidrazida maleica, as conformações de maior energia apresentam em geral energias relativas inferiores. Este facto pode ser explicado tendo em conta o diferente tamanho dos átomos de enxofre e oxigénio bem como os comprimentos de ligação por eles

formados. Assim, como o átomo de oxigénio é mais electronegativo e pequeno que o átomo de enxofre, o comprimento da ligação O-H é menor que o comprimento de ligação S-H, o que faz com que nas moléculas de hidrazida maleica exista uma maior destabilização por repulsão dos átomos de hidrogénio. Já para a molécula de ditio-hidrazida maleica, uma vez que o comprimento da ligação S-H é maior, os átomos de hidrogénio podem encontrar-se mais afastados dos outros átomos da molécula, aumentando assim a estabilidade das espécies onde estas interações são relevantes.

Para esta molécula observou-se o tautomerismo tiona – tiol. Seria interessante tentar, aumentando a energia a radiação utilizada durante a irradiação, obter o composto análogo à N-aminomaleimida.

Para todas as moléculas estudadas experimentalmente observou-se, ainda, que os produtos formados fotoquimicamente são estáveis nas condições experimentais utilizadas, em particular, não reagem via efeito de túnel para formar outras espécies

4 MATERIAL E MÉTODOS

Todos os cálculos computacionais realizados neste projecto foram executados utilizando o método DFT/B3LYP com os conjuntos de funções de base 6-311G ++ (2d,2p) para as moléculas com átomos de enxofre e 6-311G ++ (d,p) para as moléculas com átomos de enxofre. O programa utilizado foi o programa Gaussian 03W [39].

Todos os valores das energias apresentados neste trabalho incluem a correcção da energia vibracional do ponto zero.

Os espectros teóricos foram obtidos a partir dos ficheiros de output dos cálculos DFT utilizando as ferramentas Scan e Synspec, e os seguintes parâmetros: formato das linhas: Lorentzianas, largura de linha 4, intervalo de frequências de 0 a 4000 cm^{-1} , incremento de 0,5, factor de escala 0.978. A representação do espectro anarmónico não foi escalada. A manipulação dos espectros foi realizada utilizando os programas GaussView 3.0, WinFIRST e OriginPro 8. As distribuições de energia potencial (DEP) foram calculadas utilizando o programa BALGA.

Os espectros de infravermelho com isolamento em matriz foram obtidos utilizando um espectrofotómetro Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR, e um sistema de arrefecimento baseado num criostato de ciclo fechado de hélio (APD Cryogenics), com um expansor DE-202A, e com resolução de 0,5 cm^{-1} . A manipulação dos espectros foi realizada através dos programas OMNIC 7.3, WinFIRST e OriginPro 8.

Para a irradiação das amostras utilizou-se uma lâmpada UV de Xe/Hg, com potência regulável, ou um laser Quanta-Ray MOPO-SL com oscilador óptico paramétrico (fwhm $\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$, velocidade de recepção de 10 Hz, pulso de energia $\sim 3 \text{ mJ}$) bombeado com um pulso Nd:YAG.

Na tentativa de síntese da 3-tiopiridazina, o reagente 3-cloro-piridazina foi obtido comercialmente através do fornecedor Focus Synthesis e os restantes reagentes (tioureia, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, bicarbonato de sódio e acetona) foram obtidos através do fornecedor Sigma-Aldrich. Seguiu-se o seguinte procedimento:

A uma solução de tioureia (0.04 mol) em acetona (50 ml) adicionou-se 3-cloro-piridazina (0.02 mol), e a mistura reaccional foi aquecida sob refluxo em banho de água durante duas horas. Depois de arrefecida a mistura foi separada, através de uma filtração, o sólido obtido foi dissolvido numa solução aquosa de hidróxido de sódio (1 g para 20 ml de água); essa solução foi acidificada com ácido clorídrico de modo a ter-se pH 1, o precipitado obtido foi separado e seco. De modo a purificar-se o sólido, este foi dissolvido numa solução de bicarbonato de sódio 5%, filtrado e acidificado novamente para pH 1.

A N,N'-dimetilditooxamida e a hidrazida maleica foram obtidas comercialmente, através do fornecedor Sigma-Aldrich, e a ditio-hidrazida maleica foi sintetizada no laboratório, pelo Doutor Leszek Lapinski, utilizando o procedimento descrito na referência [32].

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. N. Demas, Photophysical pathways in metal complexes., *J. Chem. Edu.*, v. 60, p. 803-808, 1983.
- [2] K. Kalyanasundaram, Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes. *Academic Press Inc.* San Diego, 626 p., 1992.
- [3] J.F. Rabek, Experimental methods in photochemistry and photophysics, *New York, A Wiley-Intenciance Publication*, 1982
- [4] W. Herschel, 1800, *Phil Trans. Roy. Soc. London.* Part II, 255. Apud. CIENFUEGOS, 2003.
- [5] W.F. Julius, Bolometric Research on Absorption Spectra, *Verhandl. Akad. Wetenschappen Amsterdam.*, 1. 1-49, 1892.
- [6] C. Pasquini, "Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals Practical Aspects and Analytical Applications", *J. Braz. Chem. Soc.*, 14, 2, 198 – 219., 2003.
- [7] W.W. Coblentz, Investigation of Infrared Spectra, *Carnegie Institute, Washington, Publication* 35. (Apud PASQUINI, 2003), 1905.
- [8] J. Ellis, J. Bath, *J. Chem. Phys.* .6, 723, 1938.(Apud,pASQUINI, 2003).
- [9] P. Barchewitz, *J. Chem. Phys.* 45, 40., 1943 (Apud,pASQUINI, 2003).
- [10] Borin, A. Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade de Lubrificantes, Dissertação Mestrado, 2003-Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química – LAQQA., 2003.
- [11] D.A Skoog., J.F Holler, Nieman, T.A. Principios de Análisis Instrumental, *Quinta Edición* 2001.
- [12] P.N. Keating, Effect of invariance requirements on elastic strain energy of crystals with application to diamond structure. *Phys. Rev.*, 145, 637, 1966.

- [13] Phillips, Covalent bond in crystals .I. Elements of a structural theory. *Phys. Rev.*, 166, 832, 193, 1968.
- [14] A. Omeltchenko, J. Yu, R.K. Kalia, P. Vashishta, Crack front propagation and fracture in a graphite sheet: A molecular-dynamics study on parallel computers. *Phys. Rev. Lett.*, 78, 2148-2151, 1997.
- [15] D.R. Bowler, M.J. Gillan, Length-scale ill conditioning in linear-scaling DFT. *Computer Phys. Comm.*, 112, 103-111, 1998.
- [16] E. Schrödinger, *Ann. Physik.*, 79, 361, 1926.
- [17] A. Szabó, N. S. Ostlund, Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory, *Dover Publications Inc. New York*, 1996.
- [19] D.R. Hartree, *Proc. Chambridge Philos. Soc.*, 24, 89 1928.
- [20] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 35, 509, 1929.
- [21] V.A. Fock, *Z. Phys. Rev.*, 15, 136, 1930.
- [22] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69, 1951.
- [23] E.K. Gross e R.M. Dreizler (Ed.), Density Functional Theory, *Plenum Press, NATO ASI Series*, 337, 1995.
- [24] W. Kohn e P. Hohenberg, *Phys. Rev. B*, 136, 864, 1964.
- [25] W. Kohn e L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, 1133, 1965.
- [26] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 97, 9173, 1992.
- [27] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648, 1993.
- [28] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38, 3098, 1988.

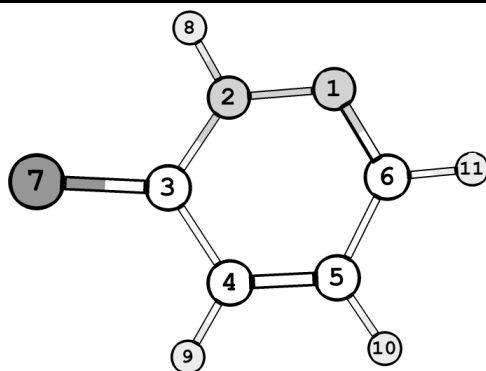
- [29] C. Lee, W. Yang e R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785. 1988.
- [30] B. Meihlich, A. Savin, H. Stoll e H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, 157, 200, 1989.
- [31] L.A. Woodward, Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy, *Oxford, At the Clarendon Press*, 1972.
- [32] Pollack a. et al., *Can J. Chem.* 44, 829. 1966.
- [33] P. Nagels, R. Mertens, H.O. Desseyn, Electrical properties of Cu(II)-N,N'-dimethylthiooxamide polymers. *Synthetic Metals*, 128 1-6. 2002.
- [34] L. Lapinski, H. Rostkowska, A. Khvorostov, M. Yaman, R. Fausto, and M. J. Nowak. Double-Proton-Transfer Processes in Dithiooxamide: UV-Induced Dithione - Dithiol Reaction and Ground-State Dithiol- Dithione Tunneling. *J. Phys. Chem. A*, 108, 5551-5558, 2004.
- [35] O.D. Bozhkov, L.V. Borisova. Extraction and determination of trace amounts of rhenium in plants. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 83, 2, 135–141. 2002.
- [36] D. L. Schoene, O. L. Hoffman, *Science*, 109, 588, 1949.
- [37] J.W. Zukel, A Literature Summary on Maleic Hydrazide, *US Rubber Company, Naugatuck, Conn.*, 1949–57 e 1957–63.
- [38] A.S. Crafts, The Chemistry and Mode of Action of Herbicides, *Wiley, Interscience, New York*, 186, 1961.
- [39] F. Dickens, H.E.H. Jones, *Brit. J. Cancer*, Vol. 19, p.392. 1965.

[40] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

ANEXOS

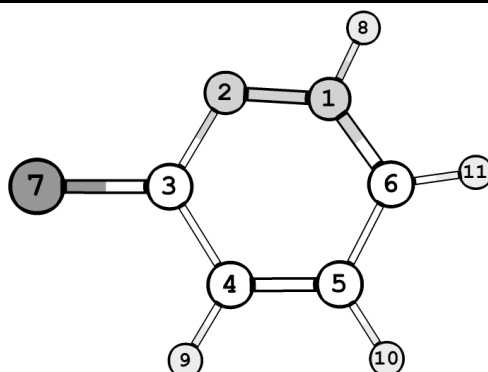
3-TIOPIRIDAZINA

Tabela 20. Parâmetros geométricos de caracterização do tautômero 3TPZ1 da molécula de 3-tiopiridazina usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).



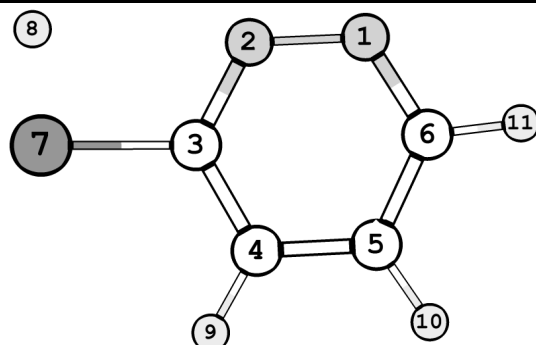
Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(N1-N2)	1,338	(N2-N1-C6)	116,5	(C6-N1-N2-C3)	0,0
(N1-C6)	1,302	(N1-N2-C3)	128,4	(C6-N1-N2-H8)	180,0
(N2-C3)	1,377	(N1-N2-H8)	114,7	(N2-N1-C6-C5)	0,0
(N2-H8)	1,010	(C3-N2-H8)	116,9	(N2-N1-C6-H11)	180,0
(C3-C4)	1,436	(N2-C3-C4)	113,1	(N1-N2-C3-C4)	0,0
(C3-S7)	1,668	(N2-C3-S7)	121,2	(N1-N2-C3-S7)	180,0
(C4-C5)	1,357	(C4-C3-S7)	125,7	(H8-2-C3-C4)	180,0
(C4-H9)	1,079	(C3-C4-C5)	120,3	(H8-2-C3-S7)	0,0
(C5-C6)	1,425	(C3-C4-H9)	117,3	(C2-C3-C4-C5)	0,0
(C5-H10)	1,081	(C5-C4-H9)	122,4	(C2-C3-C4-H9)	180,0
(C6-H11)	1,080	(C4-C5-C6)	119,2	(S7-C3-C4-C5)	180,0
		(C4-C5-H10)	121,2	(S7-C3-C4-H9)	0,0
		(C6-C5-H10)	119,6	(C3-C4-C5-C6)	0,0
		(N1-C6-C5)	122,4	(C3-C4-C5-H10)	180,0
		(N1-C6-H11)	115,7	(H9-C4-C5-C6)	180,0
		(C5-C6-H11)	121,8	(H9-C4-C5-H10)	0,0
				(C4-C5-C6-N1)	0,0
				(C4-C5-C6-H11)	180,0
				(H10-C5-C6-N1)	180,0
				(H10-C5-C6-H11)	0,0

Tabela 21. Parâmetros geométricos de caracterização do tautômero 3TPZ2 da molécula de 3-tiopiridazina usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).



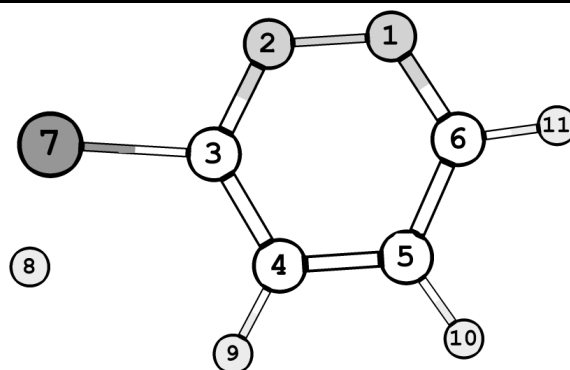
Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(N1-N2)	1,319	(N2-N1-6)	128,9	(C6-N1-N2-C3)	0,0
(N1-6)	1,327	(C2-N1-H8)	112,2	(H8-N1-N2-C3)	180,0
(N1-8)	1,013	(6-N1-H8)	118,8	(N2-N1-C6-C5)	0,0
(N2-C3)	1,380	(N1-N2-3)	117,0	(N2-N1-C6-H11)	180,0
(C3-C4)	1,446	(N2-C3-C4)	117,3	(H8-N1-C6-C5)	180,0
(C3-S7)	1,674	(N2-C3-S7)	120,3	(H8-N1-C6-H11)	0,0
(C4-C5)	1,362	(C4-C3-S7)	122,4	(N1-N2-C3-C4)	0,0
(C4-9)	1,079	(C3-C4-H9)	121,9	(N1-N2-C3-S7)	180,0
(C5-C6)	1,406	(C3-C4-H9)	116,9	(N2-C3-C4-C5)	0,0
(C5-10)	1,080	(C5-C4-H9)	121,2	(N2-C3-C4-H9)	180,0
(C6-11)	1,077	(C4-C5-C6)	118,0	(S7-C3-C4-C5)	180,0
		(C4-C5-H10)	122,1	(S7-C3-C4-H9)	0,0
		(C6-C5-H10)	119,9	(C3-C4-C5-C6)	0,0
		(N1-C6-C5)	116,9	(C3-C4-C5-H10)	180,0
		(N1-C6-H11)	117,4	(H9-C4-C5-C6)	180,0
		(C5-C6-H11)	125,7	(H9-C4-C5-H10)	0,0
				(C4-C5-C6-N1)	0,0
				(C4-C5-C6-H11)	180,0
				(H10-C5-C6-N1)	180,0
				(H10-C5-C6-H11)	0,0

Tabela 22. Parâmetros geométricos de caracterização do tautômero 3TPZ3 confórmero (a) da molécula de 3-tiopiridazina usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).



Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(N1-N2)	1,331	(N2-N1-C6)	119,8	(C6-N1-N2-C3)	0,0
(N1-C6)	1,327	(N1-N2-C3)	119,8	(N2-N1-C6-C5)	0,0
(N2-C3)	1,332	(N2-C3-C4)	123,0	(N2-N1-C6-H11)	180,0
(C3-C4)	1,401	(N2-C3-S7)	117,3	(N1-N2-C3-C4)	0,0
(C3-S7)	1,774	(C4-C3-S7)	119,6	(N1-N2-C3-S7)	180,0
(C4-C5)	1,372	(C3-C4-C5)	116,8	(N2-C3-C4-C5)	0,0
(C4-H9)	1,081	(C3-C4-H9)	121,1	(N2-C3-C4-9)	180,0
(C5-C6)	1,396	(C5-C4-H9)	122,0	(S7-C3-C4-C5)	180,0
(C5-H10)	1,081	(C4-C5-C6)	117,6	(S7-C3-C4-H9)	0,0
(C6-H11)	1,082	(C4-C5-H10)	121,6	(C2-C3-S7-H8)	0,0
(S7-H8)	1,343	(C6-C5-H10)	120,9	(C4-C3-S7-H8)	180,0
		(N1-C6-C5)	123,0	(C3-C4-C5-C6)	0,0
		(N1-C6-H11)	115,3	(C3-C4-C5-H10)	180,0
		(C5-C6-H11)	121,7	(H9-C4-C5-C6)	180,0
		(C3-S7-H8)	94,1	(H9-C4-C5-H10)	0,0
				(C4-C5-C6-N1)	0,0
				(C4-C5-C6-11)	180,0
				(H10-C5-C6-N1)	180,0
				(H10-C5-C6-H11)	0,0

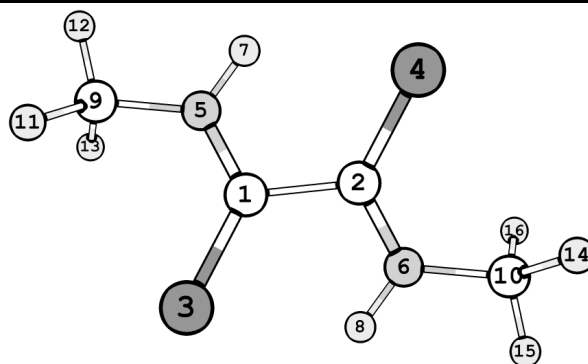
Tabela 23. Parâmetros geométricos de caracterização do tautômero 3TPZ3 confórmero (**b**) da molécula de 3-tiopiridazina usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).



Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(N1-N2)	1,331	(N2-N1-C6)	120,0	(C6-N1-N2-C3)	0,0
(N1-C6)	1,328	(N1-N2-C3)	120,0	(N2-N1-C6-C5)	0,0
(N2-C3)	1,331	(N2-C3-C4)	123,0	(N2-N1-C6-H11)	180,0
(C3-C4)	1,401	(N2-C3-S7)	113,1	(N1-N2-C3-C4)	0,0
(C3-S7)	1,778	(C4-C3-S7)	123,9	(N1-N2-C3-S7)	180,0
(C4-C5)	1,374	(C3-C4-C5)	116,7	(N2-C3-C4-C5)	0,0
(C4-H9)	1,080	(C3-C4-H9)	121,5	(N2-C3-C4-H9)	180,0
(C5-C6)	1,396	(C5-C4-H9)	121,8	(S7-C3-C4-C5)	180,0
(C5-H10)	1,081	(C4-C5-C6)	117,6	(S7-C3-C4-H9)	0,0
(C6-H11)	1,082	(C4-C5-H10)	121,5	(N2-C3-S7-H8)	180,0
(S7-H8)	1,342	(C6-C5-H10)	120,8	(C4-C3-S7-H8)	0,0
		(N1-C6-C5)	123,1	(C3-C4-C5-C6)	0,0
		(N1-C6-H11)	115,3	(C3-C4-C5-H10)	180,0
		(C5-C6-H11)	121,6	(H9-C4-C5-C6)	180,0
		(C3-S7-H8)	96,2	(H9-C4-C5-H10)	0,0
				(C4-C5-C6-N1)	0,0
				(C4-C5-C6-H11)	180,0
				(H10-C5-C6-N1)	180,0
				(H10-C5-C6-11)	0,0

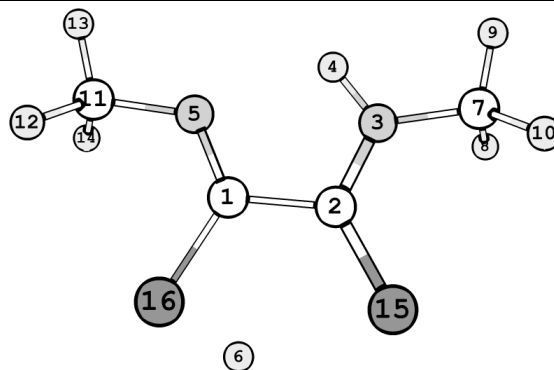
N,N'-DIMETILDITIOOXAMIDA

Tabela 24. Parâmetros geométricos de caracterização da forma de menor energia da molécula de N,N'-dimetilditiooxamida (tautômero ditiona), usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p).



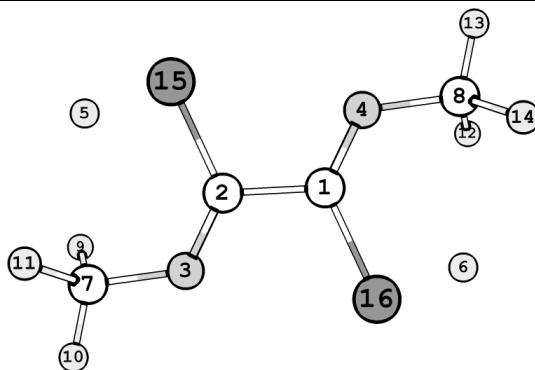
Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(C1-C2)	1,536	(C2-C1-S3)	122,3	(S3-C1-C2-S4)	180,0
(C1-S3)	1,675	(C2-C1-N5)	113,4	(S3-C1-C2-N6)	0,0
(C1-N5)	1,327	(S3-C1-N5)	124,3	(N5-C1-C2-S4)	0,0
(C2-S4)	1,675	(C1-C2-S4)	122,3	(N5-C1-C2-N6)	180,0
(C2-N6)	1,327	(C1-C2-N6)	113,4	(C2-C1-N5-H7)	0,0
(N5-H7)	1,021	(S4-C2-N6)	124,3	(C2-C1-N5-C9)	180,0
(N5-C9)	1,450	(C1-N5-H7)	114,8	(S3-C1-N5-H7)	180,0
(N6-H8)	1,021	(C1-N5-C9)	124,7	(S3-C1-N5-C9)	0,0
(N6-C10)	1,450	(H7-N5-C9)	120,5	(C1-C2-N6-H8)	0,0
(C9-H11)	1,093	(C2-N6-H8)	114,8	(C1-C2-N6-C10)	180,0
(C9-H12)	1,089	(C2-N6-C10)	124,7	(S4-C2-N6-H8)	180,0
(C9-H13)	1,093	(H8-N6-C10)	120,5	(S4-C2-N6-C10)	0,0
(C10-H14)	1,093	(N5-C9-H11)	110,5	(C1-N5-C9-H11)	59,6
(C10-H15)	1,089	(N5-C9-H12)	108,5	(C1-N5-C9-H12)	180,0
(C10-H16)	1,093	(N5-C9-H13)	110,5	(C1-N5-C9-H13)	-59,65
		(H11-C9-H12)	109,7	(H7-N5-C9-H11)	-120,3
		(H11-C9-H13)	107,8	(H7-N5-C9-H12)	0,0
		(H12-C9-H13)	109,7	(H7-N5-C9-H13)	120,3
		(N6-C10-H14)	110,5	(C2-N6-C10-H14)	59,6
		(N6-C10-H15)	108,5	(C2-N6-C10-H15)	180,0
		(N6-C10-H16)	110,5	(C2-N6-C10-H16)	-59,6
		(H14-C10-H15)	109,7	(H8-N6-C10-H14)	-120,3
		(H14-C10-H16)	107,8	(H8-N6-C10-H15)	0,0
		(H15-C10-H16)	109,7	(H8-N6-C10-H16)	120,3

Tabela 25. Parâmetros geométricos de caracterização da forma T3 do tautômero ditiol da molécula de N,N'-dimetilditiooxamida, usando o método DFT/B3LYP e funções de base 6-311g ++ (2d,2p).



Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(C1-C2)	1,534	(C2-C1-N5)	116,9	(N5-C1-C2-N3)	-180,0
(C1-N5)	1,272	(C2-C1-S16)	118,4	(N5-C1-C2-15)	-180,0
(C1-S16)	1,774	(N5-C1-S16)	124,7	(S16-C1-C2-N3)	0,0
(C2-N3)	1,330	(C1-C2-N3)	111,8	(S16-C1-C2-15)	-180,0
(C2-S15)	1,670	(C1-C2-S15)	124,1	(C2-C1-N5-C11)	0,0
(N3-H4)	1,017	(N3-C2-S15)	124,1	(16-C1-N5-C11)	0,0
(N3-C7)	1,450	(C2-N3-H4)	114,2	(C1-C2-N3-H4)	180,0
(N5-C11)	1,450	(C2-N3-C7)	124,9	(C1-C2-N3-C7)	-180,0
(H6-S15)	2,292	(H4-N3-C7)	120,8	(S15-C2-N3-H4)	0,0
(H6-S16)	1,368	(C1-N5-C11)	120,2	(S15-C2-N3-C7)	0,0
(C7-H8)	1,093	(N3-C7-H8)	110,7	(C1-C2-S15-H6)	180,0
(C7-H9)	1,090	(N3-C7-H9)	108,5	(N3-C2-S15-H6)	59,7
(C7-H10)	1,093	(N3-C7-H10)	110,6	(C2-N3-C7-H8)	-180,0
(C11-H12)	1,098	(H8-C7-H9)	109,6	(C2-N3-C7-H9)	-59,7
(C11-H13)	1,090	(H8-C7-H10)	107,8	(C2-N3-C7-H10)	-120,3
(C11-H14)	1,098	(H9-C7-H10)	109,6	(4-N3-C7-H8)	0,0
		(N5-C11-H12)	111,1	(4-N3-C7-H9)	120,3
		(N5-C11-H13)	109,6	(4-N3-C7-H10)	59,8
		(N5-C11-H14)	111,1	(C1-N5-C11-H12)	180,0
		(H12-C11-H13)	108,7	(C1-N5-C11-H13)	-59,8
		(H12-C11-H14)	107,6	(C1-N5-C11-H14)	-180,0
		(H13-C11-H14)	108,7		
		(C2-S15-H6)	77,8		

Tabela 26. Parâmetros geométricos de caracterização da forma T5 do tautômero monotioli da molécula de N,N'-dimetilditiooxamida, usando o método DFT/B3LYP e funções de base 6-311g ++ (2d,2p).



Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(C1-C2)	1,519	(C2-C1-N4)	119,3	(N4-C1-C2-N3)	180,0
(C1-N4)	1,269	(C2-C1-S16)	116,4	(N4-C1-C2-S15)	0,0
(C1-S16)	1,784	(N4-C1-S16)	124,3	(S16-C1-C2-N3)	0,0
(C2-N3)	1,269	(C1-C2-3)	119,3	(S16-C1-C2-S15)	180,0
(C2-S15)	1,784	(C1-C2-S15)	116,4	(C2-C1-N4-C8)	180,0
(N3-H6)	2,073	(N3-C2-15)	124,3	(S16-C1-N4-C8)	0,0
(N3-C7)	1,450	(C2-N3-C7)	120,5	(C2-C1-S16-H6)	0,0
(N4-H5)	2,073	(C1-N4-H8)	120,5	(N4-C1-S16-H6)	180,0
(N4-C8)	1,450	(N3-C7-H9)	111,1	(C1-C2-N3-C7)	180,0
(H5-S15)	1,357	(N3-C7-H10)	109,5	(S15-C2-N3-C7)	0,0
(N6-S16)	1,357	(N3-C7-H11)	111,1	(C1-C2-S15-H5)	0,0
(C7-H9)	1,097	(H9-C7-H10)	108,7	(N3-C2-S15-H5)	180,0
(C7-H10)	1,090	(H9-C7-H11)	107,7	(C2-N3-C7-H9)	59,9
(C7-H11)	1,097	(H10-C7-H11)	108,7	(C2-N3-C7-H10)	180,0
(C8-H12)	1,097	(N4-C8-H12)	111,1	(C2-N3-C7-H11)	-59,9
(C8-H13)	1,090	(N4-C8-H13)	109,5	(C1-N4-C8-H12)	59,9
(C8-H14)	1,097	(N4-C8-H14)	111,1	(C1-N4-C8-H13)	180,0
		(H12-C8-H13)	108,7	(C1-N4-C8-H14)	-59,9
		(H12-C8-H14)	107,7		
		(H13-C8-H14)	108,7		
		(C2-S15-H5)	91,8		
		(C2-C1-N4)	91,8		

Tabela 27. Frequências e intensidades de absorção no infravermelho calculadas usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (2d,2p), para as espécies de menor energia da molécula de N,N'-dimetiltiooxamida em comparação com os valores experimentais.

Valores Teóricos		Valores Experimentais em Xe		Valores Experimentais em Ar	
Frequência	Intensidade	Frequência cm ⁻¹	Intensidade km mol ⁻¹	Frequência cm ⁻¹	Intensidade km mol ⁻¹
47,146	8,8954				
121,25	1,6728				
126,36	0,0000				
137,93	0,0268				
189,21	11,2968				
208,45	0,0000			ne	
232,63	0,0000				
281,73	17,2537				
354,20	0,0000				
407,50	0,0000				
466,86	0,0036				
623,29	0,7479	667,52	f	667,14	f
654,67	0,0000	679,23	m	679,55	m
676,57	0,0000	no	-	no	-
698,39	94,2646	no	-	no	-
741,82	0,0000	no	-	682,71	f
892,90	65,4837	885,22	m	895,62	m
1048,0	58,8359	1028,7	m	1034,2	m
1082,6	0,0000	1081,2	f	1066,0	m
1097,3	0,0000	no	na	no	-
1139,2	0,0218	1308,8	f	1288,3	f
1139,2	0,0000	1316,3	f	1298,8	f
1189,5	19,8821	1322,6	f	1319,1	f
1209,3	0,0000	1340,2	f	1340,2	f
1401,3	245,7798	1389,1	F	1363,1	F
1403,1	0,0000	1382,3	f	1391,7	f
1470,6	0,0000	1398,1	f	1407,7	f
1473,2	28,7207	1431,3	f	1458,3	f
1473,5	0,0000	1443,8	f	1443,8	f
1473,9	61,5511	1452,3	m	1434,4	m
1498,6	19,7083	1464,6	f	1469,1	f
1499,0	0,0000	1517,8	f	1523,5	f
1574,6	424,1825	1526,8	F	1532,3	F
1590,1	0,0000	1528,1	m	1537,1	f
3031,5	51,0531	2924,0	f	2939,3	f
3031,6	0,0000	no	-	2948,4	f
3085,4	0,0000	no	-	2959,9	f
3085,5	24,6873	2955,1	f	2970,1	f
3134,1	28,8158	2996,9	f	3014,5	f
3134,2	0,0000	3023,7	f	3028,6	f
3406,3	0,0000	3054,4	f	3066,0	f
3416,3	358,2154	3196,6	F	3206,9	F

no- não observado, ne- não estudado, m- médio, f- fraco, F- forte

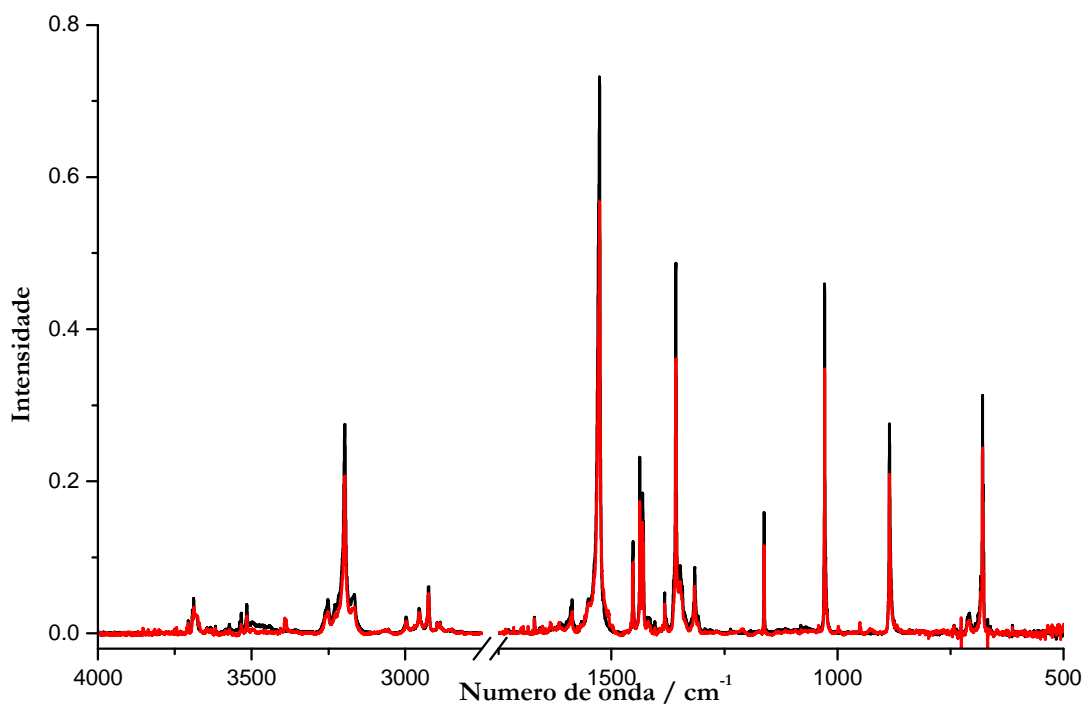


Figura 0.1. Espectro de infravermelho com isolamento em matriz de Xe da molécula N,N'-dimetilditiooxamida, preto - antes de irradiar e vermelho - depois de irradiar.

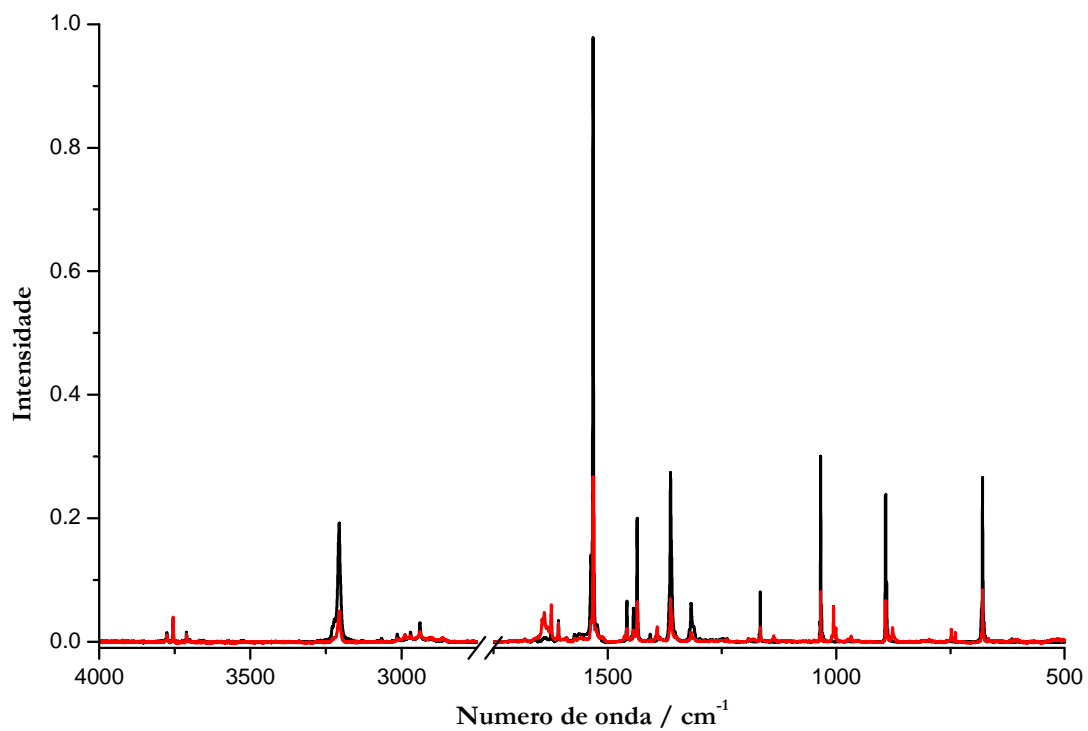
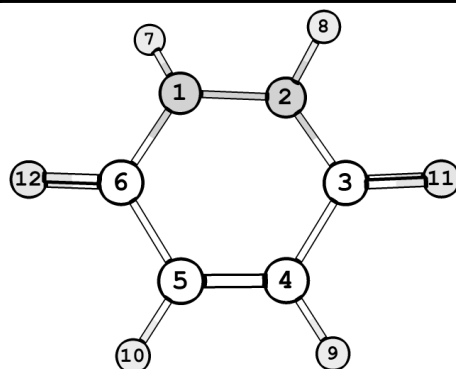


Figura 0.2. Espectro de infravermelho com isolamento em matriz de Ar da molécula N,N'-dimetilditiooxamida, preto - antes de irradiar e vermelho - depois de irradiar.

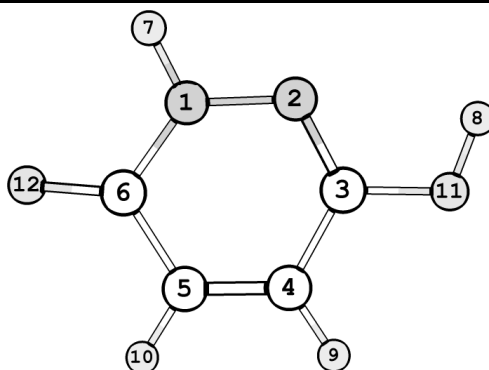
HIDRAZIDA MALEICA

Tabela 28. Parâmetros geométricos de caracterização do tautômero HM1 da hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).



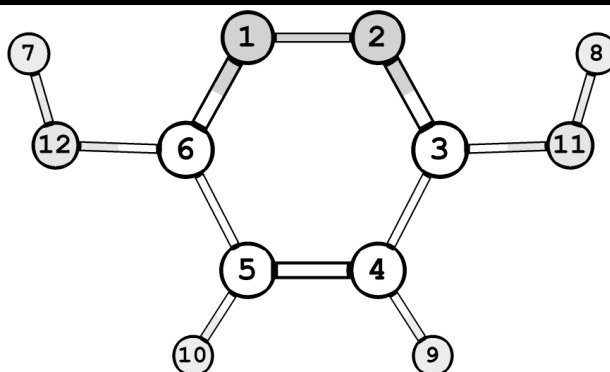
Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(N1-N2)	1,405	(N2-N1-C6)	122,3	(C6-N1-C2-C3)	-18,4
(N1-C6)	1,382	(N2-N1-H7)	114,0	(C6-N1-C2-C8)	-164,4
(N1-H7)	1,012	(C6-N1-H7)	115,1	(C7-N1-C2-C3)	-164,4
(N2-C3)	1,382	(N1-N2-C3)	122,3	(C7-N1-C2-H8)	49,5
(N2-H8)	1,012	(N1-N2-H8)	114,0	(N2-N1-C6-C5)	13,8
(C3-C4)	1,475	(C3-N2-H8)	115,1	(N2-N1-C6-H12)	-166,2
(C3-O11)	1,220	(N2-C3-C4)	114,6	(H7-N1-C6-C5)	159,5
(C4-C5)	1,340	(N2-C3-O11)	121,6	(H7-N1-C6-O12)	-20,5
(C4-H9)	1,083	(C4-C3-O11)	124,3	(N1-N2-C3-C4)	13,8
(C5-C6)	1,475	(C3-C4-C5)	122,0	(N1-N2-C3-H11)	-166,2
(C5-H10)	1,083	(C3-C4-H9)	115,4	(H8-C2-C3-C4)	159,5
(C6-O12)	1,220	(C5-C4-H9)	122,5	(H8-N2-C3-O11)	-20,5
		(C4-C5-C6)	122,0	(N2-C3-C4-C5)	-7,2
		(C4-C5-H10)	122,5	(N2-C3-C4-H9)	175,4
		(C6-C5-H10)	115,4	(O11-C3-C4-C5)	172,8
		(N1-C6-C5)	114,6	(O11-C3-C4-C9)	-4,5
		(N1-C6-O12)	121,2	(3C-C4-C5-C6)	4,3
				(3C-C4-C5-H10)	-178,5
				(H9-C4-C5-C6)	-178,5
				(H9-C4-C5-H10)	-1,4
				(C4-C5-C6-N1)	-7,2
				(C4-C5-C6-O12)	172,8

Tabela 29. Parâmetros geométricos de caracterização da forma de menor energia do tautômero HM2 da hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).



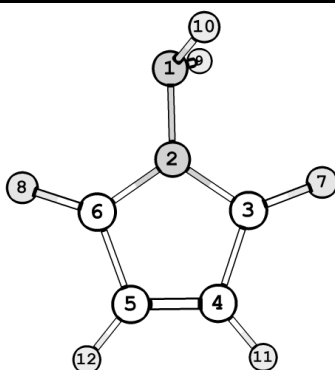
Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(N1-N2)	1,355	(N2-N1-C6)	128,1	(C6-N1-N2-C3)	0,0
(N1-C6)	1,391	(N2-N1-H7)	114,8	(C7-N1-N2-C3)	180,0
(N1-H7)	1,011	(N6-N1-H7)	117,1	(N2-N1-C6-C5)	0,0
(N2-C3)	1,293	(N1-N2-C3)	116,4	(N2-N1-C6-O12)	180,0
(C3-C4)	1,435	(N2-C3-C4)	123,6	(H7-N1-C6-C5)	180,0
(C3-O11)	1,355	(N2-C3-O11)	119,2	(H7-N1-C6-O12)	0,0
(C4-C5)	1,351	(C4-C3-O11)	117,2	(N1-N2-C3-C4)	0,0
(C4-H9)	1,083	(C3-C4-C5)	118,6	(N1-N2-C3-O11)	180,0
(C5-C6)	1,462	(C3-C4-H9)	118,8	(N2-C3-C4-C5)	0,0
(C5-H10)	1,082	(C5-C4-H9)	122,5	(N2-C3-C4-H9)	180,0
(C6-O12)	1,223	(C4-C5-C6)	120,8	(O11-C3-C4-C5)	180,0
(H8-O11)	0,967	(C4-C5-H10)	122,5	(O11-C3-C4-H9)	0,0
		(C6-C5-H10)	116,7	(N2-C3-O11-H8)	0,0
		(N1-C6-C5)	112,4	(C4-C3-O11-H8)	180,0
		(N1-C6-O12)	121,5	(C3-C4-C5-C6)	0,0
		(C5-C6-O12)	126,1	(C3-C4-C5-H10)	180,0
		(C3-O11-H8)	108,1	(H9-C4-C5-C6)	180,0
				(H9-C4-C5-H10)	0,0
				(C4-C5-C6-N1)	0,0
				(C4-C5-C6-O12)	180,0
				(H10-C5-C6-N1)	180,0
				(H10-C5-C6-O12)	0,0

Tabela 30. Parâmetros geométricos de caracterização da forma de mais baixa energia do tautômero HM3 da hidrazida maleica, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).



Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(N1-N2)	1,339	(N2-N1-C6)	119,7	(C6-N1-N2-C3)	0,0
(N1-C6)	1,317	(N1-N2-C3)	119,7	(N2-N1-C6-C5)	0,0
(N2-C3)	1,317	(N2-C3-C4)	123,5	(N2-N1-C6-12)	180,0
(C3-C4)	1,409	(N2-C3-O11)	117,7	(N1-N2-C3-C4)	0,0
(C3-O11)	1,352	(C4-C3-11)	118,8	(N1-N2-C3-O11)	180,0
(C4-C5)	1,370	(C3-C4-C5)	116,8	(N2-C3-C4-C5)	0,0
(C4-H9)	1,082	(C3-C4-H9)	120,4	(N2-C3-C4-H9)	180,0
(C5-C6)	1,409	(C5-C4-H9)	122,8	(O11-C3-C4-C5)	180,0
(C5-H10)	1,082	(C4-C5-C6)	116,8	(H11-C3-C4-H9)	0,0
(C6-O12)	1,352	(C4-C5-H10)	122,8	(N2-C3-O11-H8)	0,0
(C7-O12)	0,968	(C6-C5-H10)	120,4	(C4-C3-O11-8)	180,0
(C8-O11)	0,968	(N1-C6-C5)	123,5	(C3-C4-C5-C6)	0,0
		(N1-C6-O12)	117,7	(C3-C4-C5-H10)	180,0
		(C5-C6-O12)	118,8	(H9-C4-C5-C6)	180,0
		(C3-O11-H8)	107,0	(H9-C4-C5-H10)	0,0
		(C6-O12-H7)	107,0	(C4-C5-H6-N1)	0,0
				(C4-C5-C6-O12)	180,0
				(H10-C5-C6-N1)	180,0
				(H10-C5-C6-O12)	0,0
				(N1-C6-O12-H7)	0,0
				(C5-C6-O12-H7)	180,0

Tabela 31. Parâmetros geométricos de caracterização da molécula de N-aminomaleimida, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g ++ (d,p).



Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(N1-N2)	1,393	(N2-N1-H9)	109,16	(H9-N1-N2-3)	59,16
(N1-H9)	1,016	(N2-N1-H10)	109,16	(H9-N1-N2-6)	-120,84
(N1-H10)	1,016	(H9-N1-H10)	108,40	(H10-N1-N2-3)	-59,16
(N2-C3)	1,402	(N1-N2-C3)	125,45	(H10-N1-N2-6)	120,84
(N2-C6)	1,408	(N1-N2-C6)	123,40	(N1-N2-C3-C4)	-179,99
(C3-C4)	1,499	(C3-N2-C6)	111,15	(N1-N2-C3-O7)	0,00
(C3-O7)	1,208	(N2-C3-C4)	105,66	(C6-N2-C3-C4)	0,00
(C4-C5)	1,334	(N2-C3-O7)	125,27	(C6-N2-C3-O7)	179,99
(C4-H11)	1,080	(C4-C3-O7)	129,07	(N1-N2-C6-C5)	179,99
(C5-C6)	1,504	(C3-C4-C5)	108,84	(N1-N2-C-O8)	0,00
(C5-H12)	1,080	(C3-C4-H11)	121,85	(C3-N2-C6-C5)	0,00
(C6-O8)	1,202	(C5-C4-H11)	129,31	(C3-N2-C6-O8)	-179,99
		(C4-C5-C6)	109,44	(N2-C3-C4-C5)	0,00
		(C4-C5-H12)	129,19	(N2-C3-C4-H11)	-179,99
		(C6-C5-H12)	121,37	(O7-C3-C4-C5)	-179,99
		(N2-C6-C5)	104,91	(O7-C3-C4-H11)	0,00
		(N2-C6-O8)	127,01	(C3-C4-C5-C6)	0,00
		(N5-C6-O8)	128,07	(C3-C4-C5-H12)	-180,00
				(H11-C4-C5-C6)	180,00
				(H11-4-5-H12)	0,00
				(4-5-6-2)	0,00
				(4-5-6-8)	179,99
				(H12-5-6-2)	179,99
				(H12-5-6-8)	0,00

Tabela 32. Frequências e intensidades de absorção no infravermelho para a conformação de mais baixa energia do tautômero HM2 da molécula de hidrazida maleica.

Valores Teóricos		Valores Experimentais	
Frequência	Intensidade	Frequência	Intensidade
116,1	3,0		
308,6	4,8		ne*
359,1	8,5		
367,4	1,8		
440,5	140,3	430,3	F
471,4	21,7	473,4	mf
488,0	4,1	488,6	mf
523,6	0,8	526,8	f
623,4	7,4	627,4	mf
664,6	76,3	655,3	m
720,5	0,0	742,9	f
792,5	9,6	792,1	mf
809,8	33,3	816,1	m
838,2	41,9	842,0	m
975,2	56,2	985,5	m
985,4	0,0	994,9	f
1101,5	59,2	1103,8	m
1153,8	70,2	1151,5	m
1214,6	139,8	1289,8	F
1262,4	35,8	1273,3	f
1327,4	7,7	1341,4	f
1416,7	30,2	1437,9	mf
1442,0	65,7	1454,2	mf
1565,0	8,5	1567,8	F
1627,1	286,5	1624,9	F
1712,8	412,4	1707,4	F
3121,4	1,3	3113,5	f
3143,2	0,2	3129,9	f
3522,3	69,6	3441,4	m
3703,9	89,4	3588,5	m

ne- não estudado, mf- muito fraco, m- médio, f- fraco, F- forte

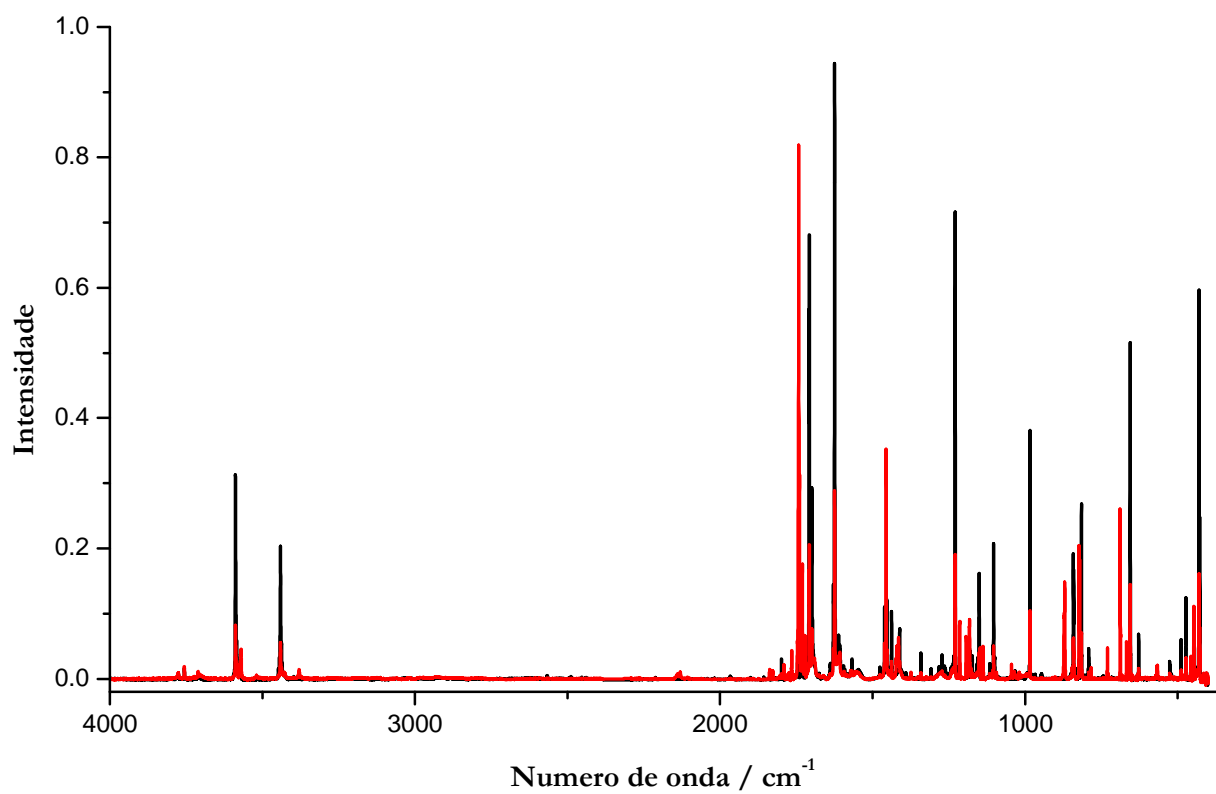
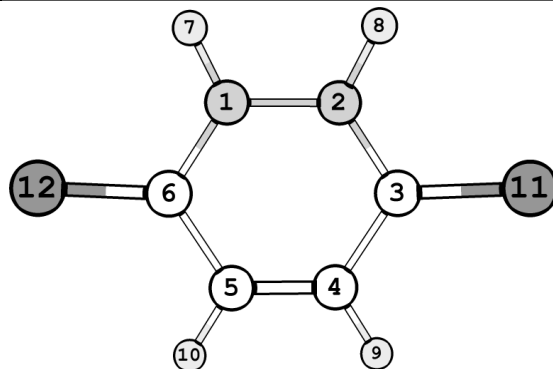


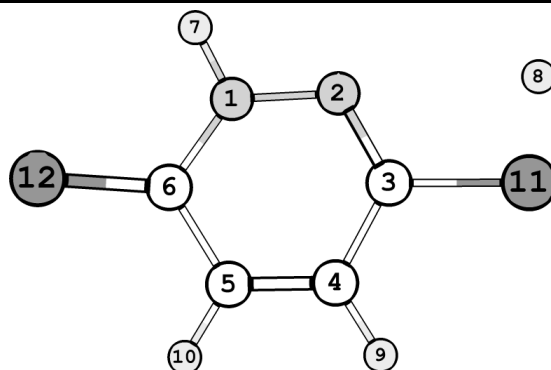
Figura 0.3. Espectro de infravermelho com isolamento em matriz de Ar da molécula hidrazida maleica, preto - antes de irradiar e vermelho - depois de irradiar.

DITIO-HIDRAZIDA MALEICA

Tabela 33. Parâmetros geométricos de caracterização do tautômero DTMH1, usando o método DFT/B3LYP e base de funções 6-311g ++ (2d,2p).

Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(N1-N2)	1,387	(N2-N1-C6)	123,6	(C6-N1-C2-C3)	-7,3
(N1-C6)	1,354	(N2-N1-H7)	116,1	(C6-N1-C2-C8)	-174,6
(N1-H7)	1,008	(C6-N1-H7)	119,1	(C7-N1-C2-C3)	-174,6
(N2-C3)	1,354	(N1-N2-C3)	123,6	(C7-N1-C2-H8)	18,0
(N2-H8)	1,008	(N1-N2-H8)	116,1	(N2-N1-C6-C5)	5,36
(C3-C4)	1,453	(C3-N2-H8)	119,1	(N2-N1-C6-H12)	-174,4
(C3-S11)	1,664	(N2-C3-C4)	114,1	(H7-N1-C6-C5)	172,3
(C4-C5)	1,347	(N2-C3-S11)	121,5	(H7-N1-C6-S12)	-7,4
(C4-H9)	1,079	(C4-C3-S11)	124,4	(N1-N2-C3-C4)	5,4
(C5-C6)	1,453	(C3-C4-C5)	122,1	(N1-N2-C3-H11)	-174,4
(C5-H10)	1,079	(C3-C4-H9)	116,2	(H8-C2-C3-C4)	172,3
(C6-S12)	1,664	(C5-C4-H9)	121,7	(H8-N2-C3-S11)	-7,4
		(C4-C5-C6)	122,1	(N2-C3-C4-C5)	-2,5
		(C4-C5-H10)	121,7	(N2-C3-C4-H9)	178,2
		(C6-C5-H10)	116,2	(S11-C3-C4-C5)	177,2
		(N1-C6-C5)	114,1	(S11-C3-C4-C9)	-2,0
		(N1-C6-S12)	121,5	(C3-C4-C5-C6)	1,3
				(C3-C4-C5-H10)	-179,5
				(H9-C4-C5-C6)	-179,5
				(H9-C4-C5-H10)	-0,3
				(C4-C5-C6-N1)	-2,5
				(C4-C5-C6-S12)	177,2

Tabela 34. Parâmetros geométricos de caracterização do conformero (a) do tautômero DTMH2, usando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311g++ (2d,2p).



Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(N1-N2)	1,348	(N2-N1-C6)	128,4	(C6-N1-N2-C3)	0,0
(N1-C6)	1,370	(N2-N1-H7)	114,3	(C7-N1-N2-C3)	180,0
(N1-H7)	1,010	(N6-N1-H7)	117,2	(N2-N1-C6-C5)	0,0
(N2-C3)	1,299	(N1-N2-C3)	116,7	(N2-N1-C6-S12)	180,0
(C3-C4)	1,434	(N2-C3-C4)	122,2	(H7-N1-C6-C5)	180,0
(C3-S11)	1,774	(N2-C3-S11)	119,5	(H7-N1-C6-S12)	0,0
(C4-C5)	1,352	(C4-C3-S11)	118,3	(N1-N2-C3-C4)	0,0
(C4-H9)	1,081	(C3-C4-C5)	119,0	(N1-N2-C3-S11)	180,0
(C5-C6)	1,439	(C3-C4-H9)	119,7	(N2-C3-C4-C5)	0,0
(C5-H10)	1,079	(C5-C4-H9)	121,2	(N2-C3-C4-H9)	180,0
(C6-S12)	1,669	(C4-C5-C6)	120,7	(S11-C3-C4-C5)	180,0
(H8-S11)	1,342	(C4-C5-H10)	123,0	(S11-C3-C4-H9)	0,0
		(C6-C5-H10)	117,3	(N2-C3-S11-H8)	0,0
		(N1-C6-C5)	113,0	(C4-C3-S11-H8)	180,0
		(N1-C6-S12)	121,6	(C3-C4-C5-C6)	0,0
		(C5-C6-S12)	125,4	(C3-C4-C5-H10)	180,0
		(C3-S11-H8)	95,0	(H9-C4-C5-C6)	180,0
				(H9-C4-C5-H10)	0,0
				(C4-C5-C6-N1)	0,0
				(C4-C5-C6-S12)	180,0
				(H10-C5-C6-N1)	180,0
				(H10-C5-C6-S12)	0,0

Tabela 35. Parâmetros geométricos de caracterização do conformero (a) tautômero DTMH3, usando o método DFT/B3LYP e funções de base 6-311g++ (2d,2p).

Comprimentos de Ligação / Å		Ângulos / °		Ângulos Diedros / °	
(N1-N2)	1,333	(N2-N1-C6)	120,1	(C6-N1-N2-C3)	0,0
(N1-C6)	1,327	(N1-N2-C3)	120,1	(N2-N1-C6-C5)	0,0
(N2-C3)	1,327	(N2-C3-C4)	122,5	(N2-N1-C6-12)	180,0
(C3-C4)	1,405	(N2-C3-S11)	117,9	(N1-N2-C3-C4)	0,0
(C3-S11)	1,775	(C4-C3-11)	119,6	(N1-N2-C3-S11)	180,0
(C4-C5)	1,369	(C3-C4-C5)	117,4	(N2-C3-C4-C5)	0,0
(C4-H9)	1,081	(C3-C4-H9)	121,1	(N2-C3-C4-H9)	180,0
(C5-C6)	1,405	(C5-C4-H9)	121,5	(S11-C3-C4-C5)	180,0
(C5-H10)	1,081	(C4-C5-C6)	117,4	(H11-C3-C4-H9)	0,0
(C6-S12)	1,775	(C4-C5-H10)	121,5	(N2-C3-S11-H8)	0,0
(C7-S12)	1,342	(C6-C5-H10)	121,1	(C4-C3-S11-8)	180,0
(C8-S11)	1,342	(N1-C6-C5)	122,5	(C3-C4-C5-C6)	0,0
		(N1-C6-S12)	117,9	(C3-C4-C5-H10)	180,0
		(C5-C6-S12)	119,6	(H9-C4-C5-C6)	180,0
		(C3-S11-H8)	94,2	(H9-C4-C5-H10)	0,0
		(C6-S12-H7)	94,2	(C4-C5-H6-N1)	0,0
				(C4-C5-C6-S12)	180,0
				(H10-C5-C6-N1)	180,0
				(H10-C5-C6-S12)	0,0
				(N1-C6-S12-H7)	0,0
				(C5-C6-S12-H7)	180,0

Tabela 36. Frequências e intensidades de vibrações do tautômero DTMH2a em comparação com os valores experimentais.

Valores Teóricos		Valores Experimentais	
Frequência	Intensidade	Frequência	Intensidade
75,8	2,2	-	-
205,3	1,6	-	-
222,9	22,8	-	-
258,1	0,4	-	-
335,8	2,5	-	-
351,4	7,8	-	-
358,7	1,1	-	-
480,1	13,3	494,9	mf
557,3	26,5	577,6	m
628,1	6,7	626,6	f
638,6	6,9	630,5	mf
707,9	51,4	720,0	m
761,5	12,1	768,6	m
813,7	12,3	823,5	m
886,6	13,2	889,9	m
979,6	0,1	988,0	f
1002,8	37,7	1009,2	m
1054,3	47,7	1062,9	m
1138,0	148,5	1176,1	F
1161,6	109,8	1157,2	F
1221,0	70,7	1120,1	F
1263,6	67,6	1189,3	F
1378,5	32,9	1383,7	f
1455,5	38,1	1459,4	F
1531,7	246,3	1528,3	F
1600,1	8,9	1610,0	mf
2616,3	1,8	2610,0	m
3116,8	1,0	3104,3	f
3148,1	0,3	3202,9	f
3500,6	61,1	3403,5	m

mf- muito fraco, m- médio, f- fraco, F- forte

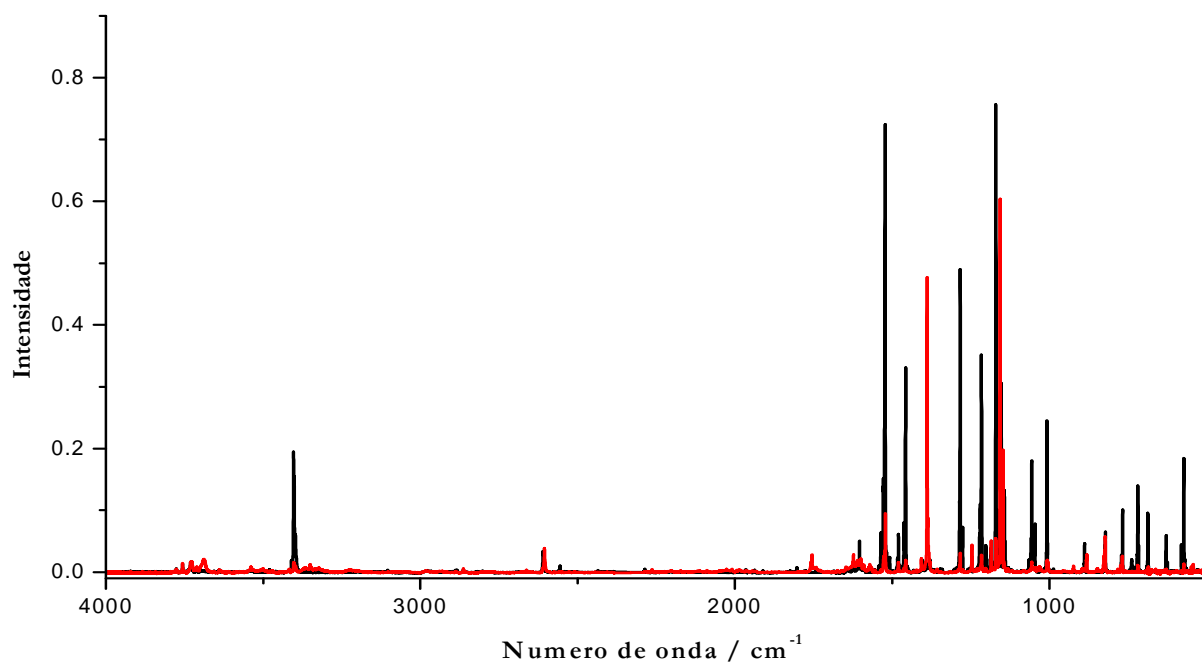


Figura 0.4. Espectro de infravermelho com isolamento em matriz de Ar da molécula ditio-hidrazida maleica, preto - antes de irradiar e vermelho - depois de irradiar.