

Rui Filipe Gonçalves Apóstolo

Estudo Espectroscópico dos
Ácidos Trifluoroacético,
Tricloroacético e Tribromoacético
por Espectroscopia de Infravermelho
com Isolamento em Matriz

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química,
Área de Especialização em Química Avançada e Industrial

Orientador: Professor Doutor Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço

Setembro de 2014

Universidade de Coimbra

“If you want to find the secrets of the universe, think in terms of energy, frequency and vibration.”

Nikola Tesla (1856 - 1943)

O autor deste trabalho, deliberadamente, não segue o novo Acordo Ortográfico.

Agradecimentos

Esta tese marca o fim de mais um ciclo. Como em todos os ciclos, há partes melhores e partes piores e, por isso, não posso, em plena consciência, acabar este ciclo sem agradecer a tantos que me ajudam há muitos ou menos anos, especialmente nos piores momentos.

Quero agradecer, em primeiro lugar, aos meus pais, Anabela Marques Gonçalves e Rui Manuel F. Apóstolo. O vosso apoio incondicional foi o maior impulsionador ao longo de todo o Ensino Superior. Um beijo do tamanho do Mundo.

Em segundo lugar, ao Professor Doutor Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço que, desde 2011, me acolheu no seu grupo de investigação, e tem sempre tempo para fazer desvanecer qualquer dúvida que apareça, quer ao longo do trabalho experimental, quer durante a análise dos resultados e escrita desta tese.

Quero agradecer também aos actuais membros do Laboratório de Crioescopia e Bioescopia Moleculares: os Doutores Igor Reva, Cláudio Nunes, Luís Duarte, Ana Borba, Licínia Justino, Susy Lopes, Nihal Kuş e Seda Sagdinc, à Mestre Paulina Sańko e à Maria Guerra, por todas as trocas de ideias, todas as ajudas e todos os esclarecimentos que me deram. Pelas mesmas razões, a quem já passou pelo LCBM desde que me juntei: os Doutores Susana Jarmelo, Ozan Ünsalam, Gulce Ogruc Ildiz, Archana Sharma e Cuhautemoc Araújo-Andrade, ao Mestre Alcides Simão, aos BsC. Bernardo Nogueira e Sandra Pinto e ainda à Elisa Brás.

A todo o grupo do Laboratório de Espectroscopia Molecular (*Laboratory of Molecular Spectroscopy*) do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Faculdade de Ciências da Universidade Eötvös Lorand de Budapeste, que me acolheu de forma excepcional durante três meses. Em especial ao Professor Doutor György Tarczay, que me orientou enquanto estive em Budapeste, mas também ao Doutor Gábor Bazsó, ao

Mestre Tamás Vörös e aos BSc. Eszter Najbauer e Benedek Koncz.

Ao grupo do Professor Doutor Maciej Nowak, no Laboratório de Estrutura e Interação Moleculares (*Laboratory of Molecular Structure and Interactions*) do Instituto de Física da Academia Polaca de Ciências, em Varsóvia. Também ao Doutor Leszek Łapiński e à Mestre Anna Halasa.

Quero também agradecer ao Doutor Pedro Caridade, sem o qual teria sido muito mais difícil formatar este documento em L^AT_EX. Muito obrigado por todas as dúvidas que me resolveu.

Aos meus primos Paulo Dias e Clarinda Anjos, por todos os *spell-checks*, *proof-readings* e todas as sugestões que me dão.

Ao João Gregório, pelas conversas sobre tantos assuntos tão distintos enquanto tomamos café.

Ao Gonçalo Ferreira, pela ajuda na imagem da capa desta tese.

Ao meu afilhado, Joel Pinheiro, pelos excelentes petiscos. Bem-vindo de volta a Coimbra.

À Carmo Sousa, pelas horas em que não estive.

A todos os meus familiares e amigos, porque são parte integrante da minha vida, e sem eles tudo seria tão diferente.

A todos, o meu muito obrigado.

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	v
Índice de Equações	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Abreviaturas	ix
Objectivos	1
1 Métodos e Condições Experimentais	3
1.1 Espectroscopia de Infravermelho	3
1.2 Isolamento em Matriz a Baixa Temperatura	6
1.3 Criostato	8
1.4 Amostras	13
1.5 Irradiação na Zona do IV-P	15
1.6 Cálculos Computacionais	18
1.7 Análise das Coordenadas Normais	19
1.8 Modelos de Ajuste do Decaimento	20
2 Ácido Trifluoroacético	22
2.1 Conórmeros, Energia e Populações	22
2.2 Espectroscopia de IV do Conórmero <i>cis</i>	24

2.3	Espectroscopia IV-P	26
2.4	Produção do Confórmero de Alta Energia	28
2.5	Atribuição das Bandas Espectrais	30
2.6	Decaimento do Confórmero <i>trans</i>	34
3	Ácido Tricloroacético	37
3.1	Confórmeros, Energia e Populações	37
3.2	Espectroscopia de IV do Confórmero <i>cis</i>	39
3.3	Espectroscopia IV-P	40
3.4	Produção do Confórmero de Alta Energia	41
3.5	Atribuição das Bandas Espectrais	42
3.6	Decaimento do Confórmero <i>trans</i>	46
4	Ácido Tribromoacético	47
4.1	Confórmeros, Energia e Populações	47
4.2	Espectroscopia de IV do Confórmero <i>cis</i>	49
4.3	Espectroscopia IV-P	51
4.4	Produção do Confórmero de Alta Energia	52
4.5	Atribuição das Bandas Espectrais	54
4.6	Decaimento do Confórmero <i>trans</i>	58
5	Discussão	61
6	Conclusões e Perspectivas Futuras	65
	Bibliografia	71

Índice de Figuras

1.1	Espectrómetro de IV-TF do LCBM.	4
1.2	Espectrómetro de IV-TF do LMS.	5
1.3	Esquema de uma matriz sólida com moléculas de amostra.	7
1.4	Esquema do criostato do LCBM.	9
1.5	Fotografia do exterior do criostato do LCBM.	9
1.6	Esquema da montagem laboratorial do LMS.	11
1.7	Fotografia do sistema de vácuo do LMS.	11
1.8	Fotografia do criostato do LMS.	12
1.9	Esquema do isomerismo rotacional sofrido pelos ácidos estudados.	15
1.10	Fotografia do LASER-MOPO do LCBM.	16
1.11	Fotografia do LASER do LMS.	17
1.12	Fotografia do MOPO do LMS.	17
2.1	Estrutura do <i>cis</i> -TFA e do <i>trans</i> -TFA.	23
2.2	Espectros de absorção de IV do TFA - B3LYP/cc-pVDZ e em matrizes de Kr, Ar e N ₂	25
2.3	Espectros de absorção de IV-P do TFA em Kr, Ar e N ₂	27
2.4	Espectros diferença de absorção IV do TFA - B3LYP/cc-pVDZ e em matrizes de Kr, Ar e N ₂	29
2.5	Estrutura do <i>cis</i> -TFA e do <i>trans</i> -TFA para DEPs.	33
2.6	Decaimentos do TFA em matriz de Árgon.	34
2.7	Decaimentos do TFA em matriz de Cripton.	35
2.8	Decaimentos do TFA em matriz de Azoto.	35
3.1	Estrutura do <i>cis</i> -TCA e do <i>trans</i> -TCA.	38

3.2	Espectros de absorção de IV do TCA - B3LYP/cc-pVDZ e em matriz de N ₂ .	39
3.3	Espectros de absorção de IV-P do TCA em N ₂ .	40
3.4	Espectro diferença de absorção IV do TCA - B3LYP/cc-pVDZ e em matriz de N ₂ .	41
3.5	Estrutura do <i>cis</i> -TCA e do <i>trans</i> -TCA para DEPs.	45
3.6	Decaimentos do TCA em matriz de Azoto.	46
4.1	Estrutura do <i>cis</i> -TBA e do <i>trans</i> -TBA.	48
4.2	Espectros de absorção de IV do TBA - B3LYP/cc-pVDZ e em matrizes de Kr, Ar e N ₂ .	50
4.3	Espectros de absorção de IV-P do TBA em Kr, Ar e N ₂ .	51
4.4	Espectros diferença de absorção IV do TBA - B3LYP/cc-pVDZ e em matrizes de Kr, Ar e N ₂ .	53
4.5	Estrutura do <i>cis</i> -TBA e do <i>trans</i> -TBA para DEPs.	57
4.6	Decaimentos do TBA em matriz de Árgon.	58
4.7	Decaimentos do TBA em matriz de Cripção.	59
4.8	Decaimentos do TBA em matriz de Azoto.	59

Índice de Tabelas

2.1	Valores de energia relativa e proporção dos confórmeros de TFA.	23
2.2	Atribuições das bandas espectrais do <i>cis</i> -TFA e do <i>trans</i> -TFA nas diversas matrizes estudadas.	31
2.3	Modos de vibração usados no cálculo de DEP do TFA.	33
2.4	Valores dos parâmetros dos dois modelos de decaimento obtidos para o TFA.	36
3.1	Valores de energia relativa e proporção dos confórmeros de TCA.	38
3.2	Atribuições das bandas espectrais do <i>cis</i> -TCA e do <i>trans</i> -TCA nas diversas matrizes estudadas.	43
3.3	Modos de vibração usados no cálculo de DEP do TCA.	45
3.4	Valores dos parâmetros dos dois modelos de decaimento obtidos para o TCA.	46
4.1	Valores de energia relativa e proporção dos confórmeros de TBA.	47
4.2	Atribuições das bandas espectrais do <i>cis</i> -TBA e do <i>trans</i> -TBA nas diversas matrizes estudadas.	55
4.3	Modos de vibração usados no cálculo de DEP do TBA.	57
4.4	Valores dos parâmetros dos dois modelos de decaimento obtidos para o TBA.	60

Índice de Equações

1.1 Equação do Decaimento Exponencial	20
1.2 Equação do Decaimento Dispersivo	20
1.3 Derivação do Tempo de Meia-vida do Decaimento Exponencial Simples	20
1.4 Derivação do Tempo de Meia-vida do Decaimento Dispersivo	21
2.1 Equação da Distribuição de Boltzmann	23

Resumo

Neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier os ácidos trifluoroacético e tribromoacético, isolados em matriz criogénica de árgon, cripton e azoto, e o ácido tricloroacético, isolado em matriz de azoto.

Foi estudada a transformação conformacional fotoquímica dos três compostos, quer na produção do estado de energia mais elevado através de irradiação com LASER-MOPO no infravermelho-próximo, quer no decaimento por efeito de túnel para o conformero estável.

Os três compostos foram ainda investigados através de cálculos computacionais, ao nível DFT-B3LPY/cc-pVDZ. Com este método, foram obtidas as frequências teóricas do espectro vibracional e os valores de energia para os conformeros *cis* e *trans* e ainda para a barreira rotacional.

Por fim, foram calculadas as Distribuições da Energia Potencial dos modos normais dos compostos.

Palavras-Chave:

Espectroscopia de Infravermelho; Isolamento em Matriz; Ácido Trifluoroacético; Ácido Tricloroacético; Ácido Tribromoacético.

Abstract

In this thesis trifluoroacetic and tribromoacetic acids isolated in argon, krypton and nitrogen cryomatrices, as well as trichloroacetic acid in nitrogen criomatrix were studied by infrared Fourier transform spectroscopy.

The near infrared conformational conversion of the *cis* conformer of the compounds into the higher energy *trans* form by selective excitation of its 1st OH stretching overtone was investigated, the high-energy conformer into the *cis* forms by tunneling were also evaluated and compared with those of similar compounds.

The three compounds were also studied through quantum-chemistry calculations, using the DFT-B3LYP/cc-pVDZ level of approximation. With this method, it was possible to obtain the frequencies for the vibrational bands of the compounds as well as the relative energies of the *trans* and the *cis* conformers and the rotational barriers.

Furthermore, the Potential Energy Distributions of the normal modes of the compounds were calculated.

Keywords:

Infrared Spectroscopy; Matrix Isolation; Trifluoroacetic Acid; Trichloroacetic Acid; Tribromoacetic Acid.

Abreviaturas

ADN – Ácido Desoxirribonucleico

DEP – Distribuição de Energia Potencial

DFT – Teoria do Funcional da Densidade – *Density Functional Theory*

IV – Infravermelho

IV-M – Infravermelho Médio

IV-P – Infravermelho Próximo

IV-TF – (Espectroscopia de) Infravermelho por Transformada de Fourier

LASER-MOPO – *Light Amplification by Stimulated Emission of Electromagnetic Radiation - Master Oscillator Power Oscillator*

LCBM - Laboratório de Crio-espectroscopia e Bioespectroscopia Moleculares

LMA – Largura a Meia Altura

LMS - Laboratório de Espectroscopia Molecular - *Laboratory of Molecular Spectroscopy*

Nd:YAG - *Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet*

STGD – Sulfato de Triglicina Deuterada

TBA – Ácido Tribromoacético

TCA – Ácido Tricloroacético

TFA – Ácido Trifluoroacético

TMC - Telureto de Mercúrio e Cádmi

Neste trabalho é utilizado o ponto decimal, em vez da vírgula.

Objectivos

Este trabalho centra-se no estudo de três compostos da família dos ácidos carboxílicos halogenados, os ácidos trifluoroacético (**TFA**), tricloroacético (**TCA**) e tribromoacético (**TBA**).

O TFA é o ácido acético halogenado mais abundante na atmosfera, e é principalmente produzido pela degradação de hidroclorofluorocarbonetos e de hidrofúorocarbonetos [1]. É um composto fundamentalmente utilizado em ambiente laboratorial, como reagente em síntese orgânica, como solvente em espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (**RMN**) e como auxiliar em cromatografia líquida de alto desempenho (**HPLC**, do Inglês *High Performance Liquid Chromatography*). Devido à forte electronegatividade do grupo trifluorometilo, o TFA é cerca de cem mil vezes mais ácido do que o ácido acético.

O TCA é frequentemente utilizado em ambientes médicos, como desinfectante, e em cosmética, como removedor de verrugas e tatuagens, mas também em *peelings*. Na agricultura serve de herbicida e na bioquímica funciona como precipitador de macromoléculas, tais como proteínas ou ADN. É um reagente na preparação industrial do ácido dicloroacético, um composto farmacologicamente activo, que dá indícios de ser útil na luta contra o cancro [2].

O TBA é um composto pouco utilizado, embora possa ser aplicado como desinfectante em águas de consumo [3] e em ambiente laboratorial.

O objectivo fulcral deste trabalho foi o estudo, por espectroscopia de infravermelho, dos ácidos trifluoroacético, tricloroacético e tribromoacético isolados em matrizes criogénicas. Em particular, procurou-se estudar os processos de isomerização conformacional induzidos por irradiação no infravermelho próximo (**IV-P**). Este trabalho surge na

sequência de estudos semelhantes realizados anteriormente para os ácidos fórmico [4, 5] e acético [6, 7]. Pretendeu-se estudar os efeitos da substituição dos átomos de hidrogénio por átomos de halogénio no grupo metilo do ácido acético sobre o perfil dos espectros de infravermelho (**IV**) com isolamento em matriz criogénica e avaliar a capacidade dos compostos sofrerem alterações conformacionais por irradiação IV-P, bem como determinar a estabilidade relativa do conformero *trans*, de mais alta energia, dos ácidos trihalogenados nas diferentes matrizes estudadas, assim como comparar a sua estabilidade com a de outras moléculas anteriormente estudadas.

Este trabalho está dividido em 6 capítulos. No primeiro são apresentados, de forma concisa, as metodologias e protocolos utilizados e são apresentados os compostos sobre os quais se foca este trabalho. De seguida são apresentados os resultados obtidos para os três compostos estudados, em três capítulos separados. Segue-se a discussão dos resultados obtidos. Para finalizar, o último capítulo alberga umas breves conclusões finais e algumas sugestões de trabalhos a realizar no futuro, em seguimento dos trabalhos apresentados nesta Tese.

Capítulo 1

Métodos e Condições Experimentais

Sendo um estudo de espectroscopia, todo o trabalho seguiu uma metodologia orientada e desenvolvida no grupo de investigação ao longo dos anos. Neste capítulo serão descritos os métodos e as técnicas utilizadas para alcançar os objectivos pretendidos.

1.1 Espectroscopia de Infravermelho

A radiação IV é a radiação electromagnética com comprimentos de onda imediatamente superiores aos da radiação visível, sendo, conseqüentemente, menos energética. Não consegue produzir excitações electrónicas como a radiação visível, causando antes excitações roto-vibracionais.

Os estudos de espectroscopia de infravermelho realizados neste trabalho foram executados no Laboratório de Crio-espectroscopia e Bioespectroscopia Moleculares, **LCBM**, no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e no Laboratório de Espectroscopia Molecular, (**LMS**, *Laboratory of Molecular Spectroscopy*), do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Faculdade de Ciências da Universidade Eötvös Lorand de Budapeste.

No LCBM, utilizou-se um espectrómetro de infravermelho por transformadas de Fourier (**IV-TF**, *Infravermelho por Transformada de Fourier*) Thermo Nicolet™ 6700, Figura 1.1, com um detector de sulfato de triglicerina deuterada (**STGD**, *Sulfato de Triglicerina Deuterada*), acumulando 128 ou 256 interferogramas, registados com uma resolução

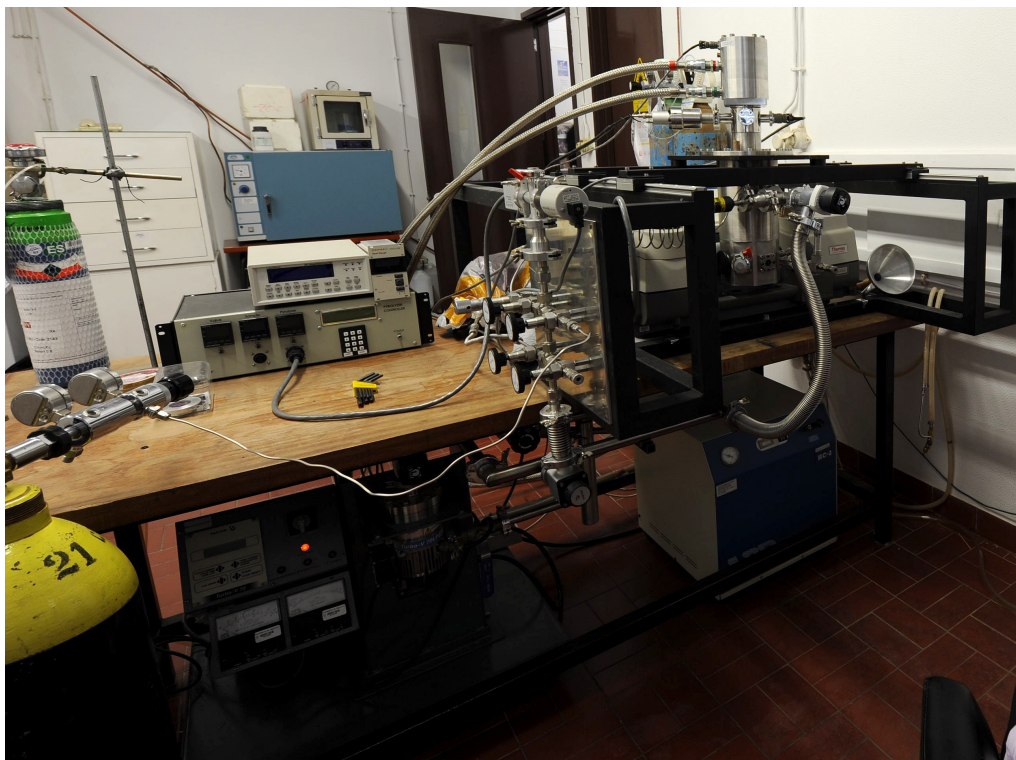


Figura 1.1: Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier do LCBM.

de 0.5 cm^{-1} .

No LMS utilizou-se um espectrômetro de infravermelho por transformadas de Fourier, IV-TF, Bruker™ IFS 55, com um detector de Telureto de Mercúrio e Cádmiio (**TMC**, *Telureto de Mercúrio e Cádmiio*), arrefecido por azoto líquido, acumulando entre 500 a 2000 interferogramas, registados com uma resolução de 1 cm^{-1} , Figura 1.2. As matrizes foram preparadas por deposição de vapores da amostra e excesso do gás de matriz (Ar, Kr ou N_2) sobre uma janela de iodeto de cézio, (CsI), arrefecida a 15 K.

No estudo das vibrações fundamentais, em ambos os laboratórios, foi utilizada radiação na zona do infravermelho médio (**IV-M**), com números de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} (25000 a 2500 nm), proveniente de uma fonte de IV tipo *Globar* e usando um desdobrador de feixe de KBr. Para o estudo dos sobretons, através da utilização de radiação na zona do infravermelho próximo (**IV-P**), com números de onda entre os 4000 e os 12820 cm^{-1} (2500 a 780 nm), foi usada uma lâmpada de tungsténio como fonte de radiação e um desdobrador de feixe de CaF_2 .



Figura 1.2: Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier do LMS.

1.2 Isolamento em Matriz a Baixa Temperatura

O isolamento das amostras em matrizes sólidas de gases inertes, nomeadamente os gases nobres e o azoto, permite que os estudos de espectroscopia de IV sejam capazes de sondar com eficácia detalhes da estrutura das moléculas e eventuais alterações que estas sofrem, por exemplo, por acção de radiação de comprimento de onda apropriado. Para formar estas matrizes, a amostra é volatilizada, por diminuição da pressão com ou sem aumento de temperatura, misturada num excesso de gás da matriz e, finalmente, solidificada num substrato opticamente transparente à radiação IV, colocado num criostato a temperaturas próximas de 10 K.

Como as interacções entre o hóspede (a molécula em estudo) e o hospedeiro (o gás usado na matriz) são mínimas, a dispersão dos níveis vibracionais é reduzida, obtendo-se deste modo espectros com bandas mais estreitas (melhor resolvidas).

Por outro lado, como as moléculas de amostra estão confinadas em pequenas cavidades, ver Figura 1.3, totalmente circundadas por moléculas do gás inerte, a rotação e a difusão das primeiras é quase totalmente inibida, garantindo-se assim que os espectros registados são espectros vibracionais puros das moléculas isoladas, sem contribuições significativas de agregados que estas possam formar. Esta característica é muito importante no contexto deste trabalho, tendo em conta que os ácidos carboxílicos estudados têm grande tendência para formar agregados, devido aos grupos carboxilo e halogénio que possuem. As baixas temperaturas (*ca.* 10 K) a que são feitos estes estudos contribuem também para a obtenção de espectros de IV com uma resolução melhor, quando comparados com os espectros obtidos por amostragens convencionais à temperatura ambiente. Os espectros obtidos são também mais semelhantes aos que resultam das previsões computacionais que são, regra geral, efectuadas para a molécula isolada no vácuo.

As baixas temperaturas permitem ainda estudar espécies com tempos de meia-vida curtos à temperatura ambiente, como poderemos constatar no presente trabalho, onde foram estudados os confórmeros menos estáveis do TFA, do TCA e do TBA, as formas *trans* destas moléculas, produzidas *in situ* através da excitação vibracional das respectivas formas *cis*. Estas formas *trans* têm tempos de vida que podem ir de alguns segundos a

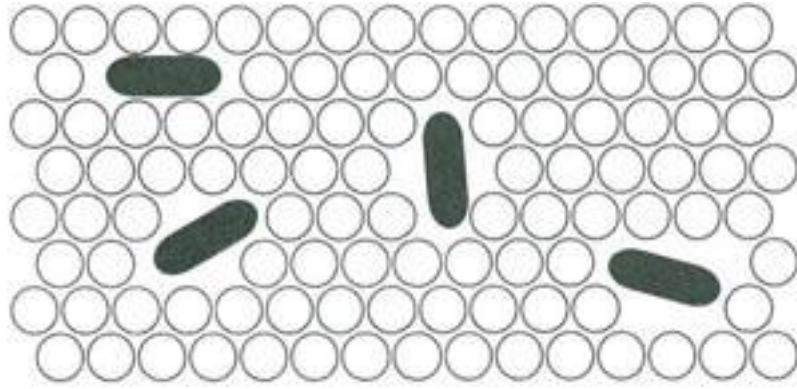


Figura 1.3: Esquema de uma matriz sólida com moléculas de amostra.

várias horas, dependendo do composto e do gás de matriz.

Neste trabalho os gases de matriz utilizados foram adquiridos à Air Liquide: azoto 99.999%, árgon 99.999% e cripton 99.999%.

1.3 Criostato

De forma a atingir a gama de temperaturas adequada à formação das matrizes sólidas dos gases inertes é indispensável a utilização de um criostato.

LCBM - Coimbra

A Figura 1.4 mostra o esquema base do criostato utilizado no LCBM, desenvolvido no grupo de investigação e feito à medida para encaixar no compartimento de amostras do espectrómetro. Uma foto deste criostato pode ser visto na Figura 1.5

Este criostato possui dois compartimentos de refrigeração. O externo, colorido a cinza no esquema, foi mantido a 77 K, sendo, para esse fim, cheio com azoto líquido. O compartimento interno é constituído por um dispositivo criogénico da *APD Cryogenics*, com hélio como refrigerante, funcionando em ciclo fechado com um expensor DE-202A. A janela de deposição de CsI, conectada à ponta fria do criostato através de uma conexão de índio, foi mantida a 15 K durante as deposições e medições espectrais. As temperaturas foram controladas através de um sensor de díodo de silício, conectado a um controlador de temperatura digital *Lake Shore*, modelo 331, que possui uma exactidão de ± 0.1 K.

De forma a permitir a volatilização, dispersão e mistura da amostra com o gás de matriz, a zona da janela de CsI está em alto-vácuo, produzido por um sistema de vácuo formado por uma bomba primária, de membrana, e uma bomba turbo-molecular *Varian*, modelo Turbo-V 70 LP.

A deposição da matriz na janela de CsI, a cerca de 15 K, foi controlada através da queda de pressão numa linha de gases, utilizando válvulas de ajuste micrométrico e a deposição da amostra foi feita a partir de uma célula de Knudsen conectada através de uma outra válvula de ajuste micrométrico, para o caso do TFA e do TCA, ou de um mini-forno com aquecimento resistivo, no caso do TBA.

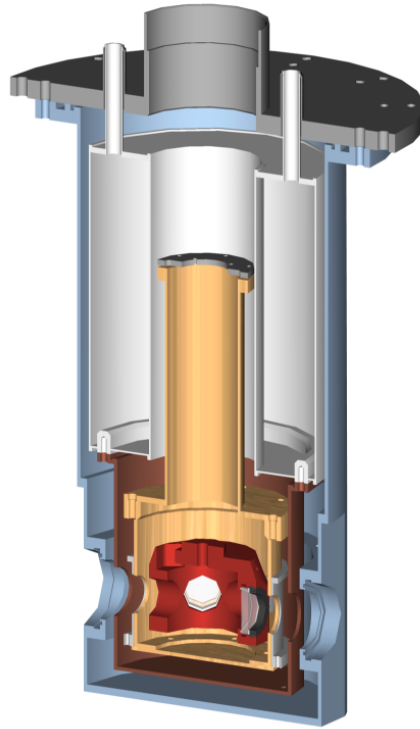


Figura 1.4: Esquema do criostato do LCBM.



Figura 1.5: Fotografia do exterior do criostato do LCBM.

LMS - Budapeste

O criostato do LMS, ver Figura 1.8, é em tudo semelhante ao do LCBM, excepto na inexistência do compartimento externo para azoto líquido. Sendo um criostato bastante mais pequeno e com muito menor massa, este requer apenas a refrigeração através do circuito fechado de hélio promovido por um dispositivo criogénico *CTI Cryogenics 22*, acoplado a um expansor *Janis CCS-350R*, que mantém a janela de CsI a 15 K durante as deposições e medições espectrais. A temperatura da janela de CsI foi controlada através de um sensor de díodo de silício, conectado a um controlador de temperatura digital *Lake Shore*, modelo 321, que possui uma exactidão de ± 0.1 K.

De igual forma à montagem experimental do LCBM, a zona da janela de CsI é colocada em alto-vácuo, ver esquema na Figura 1.6, produzido por uma bomba rotativa *Tungsräm* modelo BP12, e uma bomba turbomolecular *Pfeiffer* modelo TPH 270, que pode ser vista na Figura Figura 1.7, juntamente com o seu controlador.

As condições de deposição foram semelhantes às utilizadas no LCBM, excepto o controlo do fluxo de gás, que foi efectuado usando um controlador de fluxo *MKS Mass-Flo[®]* Controller 1179A.

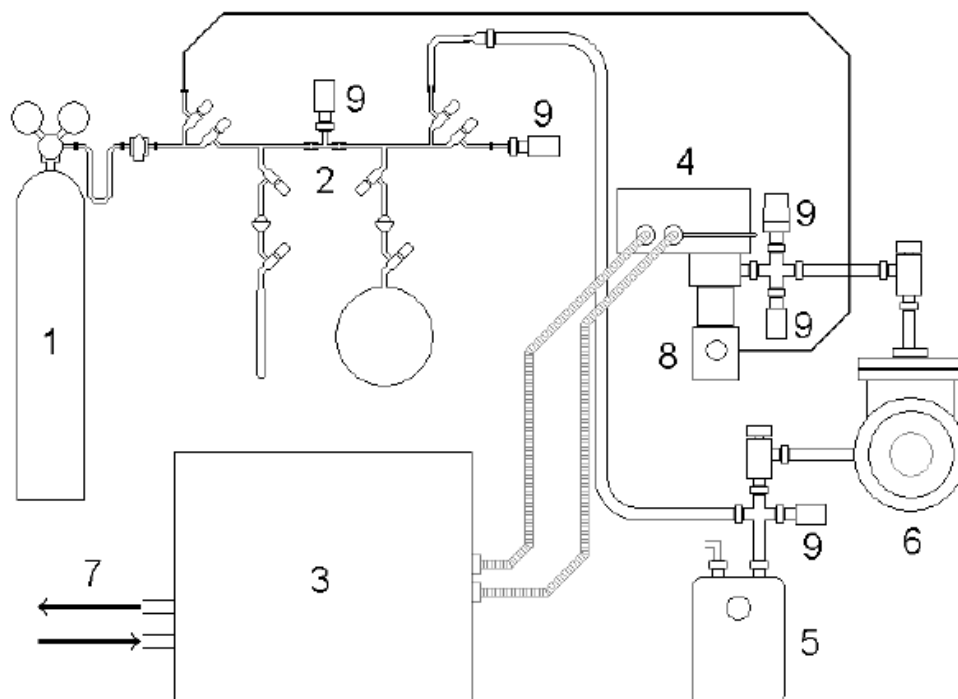


Figura 1.6: Esquema da montagem laboratorial do LMS. 1 - Cilindro de gás; 2 - Linha de vácuo; 3 - Compressor de Hélio; 4 - Cabeça do Expansor; 5 - Bomba rotativa; 6 - Bomba Turbomolecular; 7 - Entrada e Saída da água de refrigeração; 8 - Ponta Fria; 9 - Sensores.

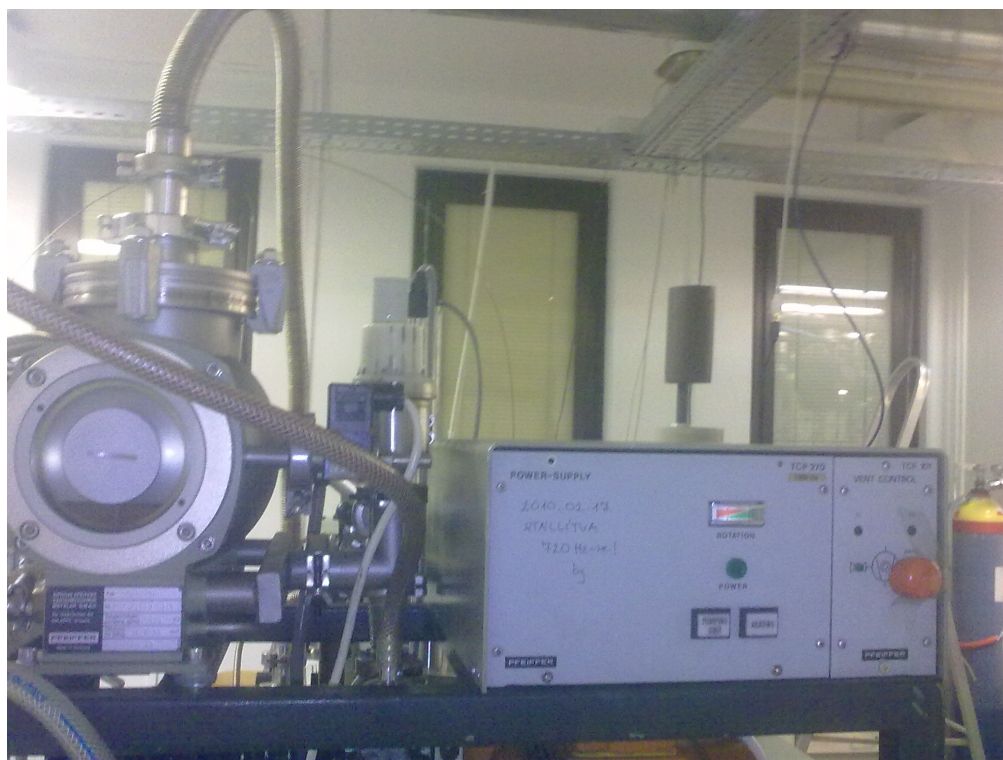


Figura 1.7: Fotografia do sistema de vácuo do LMS.



Figura 1.8: Fotografia do criostato do LMS.

1.4 Amostras

Nesta secção descrevem-se as amostras e o seu manuseamento.

TFA

O ácido trifluoroacético utilizado foi adquirido à *Acros*, com uma pureza de 99 %, numa embalagem selada sob atmosfera inerte. Como é um composto fortemente higroscópico, e para garantir que não absorvia água da atmosfera, foi transferido da embalagem original para a célula de Knudsen numa caixa de luvas sob atmosfera inerte de azoto seco. A célula foi imediatamente introduzida na montagem experimental e submetida a vácuo, para desgaseificação da amostra.

TCA

O ácido tricloroacético utilizado foi adquirido à *Sigma*. Como é um produto muito higroscópico, houve a necessidade de o purificar. Utilizou-se, para isso, um balão de fundo redondo com duas tubuladuras: numa colocou-se uma torneira ligada a uma linha de azoto seco; a outra deixou-se aberta. Colocou-se esta montagem numa placa de aquecimento e aqueceu-se o produto até aproximadamente 110 °C, em banho de parafina. Depois de fundido, deixou-se a essa temperatura durante cerca de trinta minutos, sempre com fluxo de azoto seco. No fim desse tempo, a tubuladura que estava aberta foi fechada com uma rolha e selada com parafilme. De forma semelhante, a torneira na outra tubuladura foi fechada e selada com parafilme. Utilizou-se, depois, uma caixa de luvas com atmosfera inerte de azoto seco para transferir a amostra do balão de fundo redondo para a célula de Knudsen, que foi imediatamente introduzida na montagem experimental e submetida a vácuo, para desgaseificação da amostra.

TBA

O ácido tribromoacético utilizado foi adquirido à *Sigma-Aldrich* e, sendo o menos higroscópico e o menos volátil dos três ácidos estudados, foi transferido sob atmosfera normal para a célula de Knudsen, que foi depois acoplada ao criostato e aquecida durante a deposição a cerca de 32 °C.

1.5 Irradiação na Zona do IV-P

Ao irradiar os compostos na frequência de um modo vibracional de alta energia, por exemplo, um sobretom de um modo de alongação OH ou NH, está-se a fornecer energia à molécula que pode, através de um processo de relaxação intramolecular, acabar depositada numa coordenada capaz de alterar a conformação da molécula. Assim, ao escolher o sobretom da vibração de alongação da ligação OH dos três ácidos, consegue-se que algumas das moléculas mudem a sua conformação inicial, *cis*, para a conformação de alta energia, *trans* e, posteriormente, é possível estudar o decaimento por efeito de túnel do conformero de alta energia para o conformero estável.

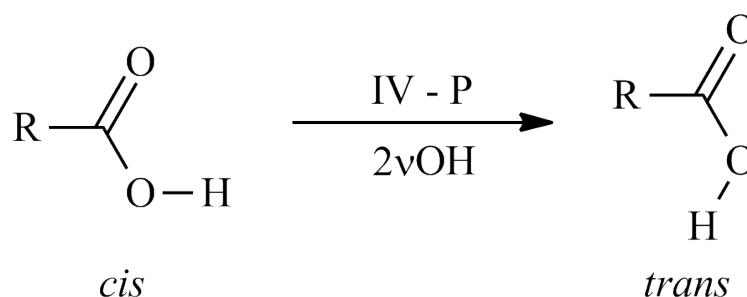


Figura 1.9: Esquema do isomerismo rotacional sofrido pelos ácidos estudados.

LCBM - Coimbra

Para obter os conformeros de alta energia, do TFA, do TCA e do TBA, a partir dos correspondentes conformeros mais estáveis, utilizou-se, no LCBM em Coimbra, um sistema **LASER-MOPO** (do Inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Electromagnetic Radiation - Master Oscillator Power Oscillator*) a emitir em comprimentos de onda na zona do IV-P. Este sistema é composto por um oscilador óptico paramétrico *Spectra Physics Quanta-Ray*[®] MOPO-SL (com largura de banda a meia altura, ou **LMA** $\approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$, frequência de pulso de 10 Hz e energia de $\approx 10 \text{ mJ}$), alimentado por um LASER de **Nd:YAG** (do Inglês *Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet*), modelo *Spectra Physics Quanta-Ray*[®] PRO-230-10, conjunto exposto na Figura 1.10.



Figura 1.10: Fotografia do LASER-MOPO do LCBM.

LMS - Budapeste

Em Budapeste, para obter os confórmeros instáveis dos ácidos, foi usado um sistema LASER-MOPO, funcionalmente semelhante ao de Coimbra, a emitir na mesma zona de comprimentos de onda. O sistema é composto por um oscilador óptico paramétrico *Spectra Physics* versaScan OPO MB240, alimentado por um LASER pulsante de Nd:YAG, modelo *Spectra Physics Quanta-Ray*[®] LAB-150 (com LMA $\approx 5 \text{ cm}^{-1}$ e frequência de 10 Hz) fornecendo uma energia de 10 – 15 mJ) na região do IV-P (Figuras 1.11 e 1.12).



Figura 1.11: Fotografia do LASER do LMS.

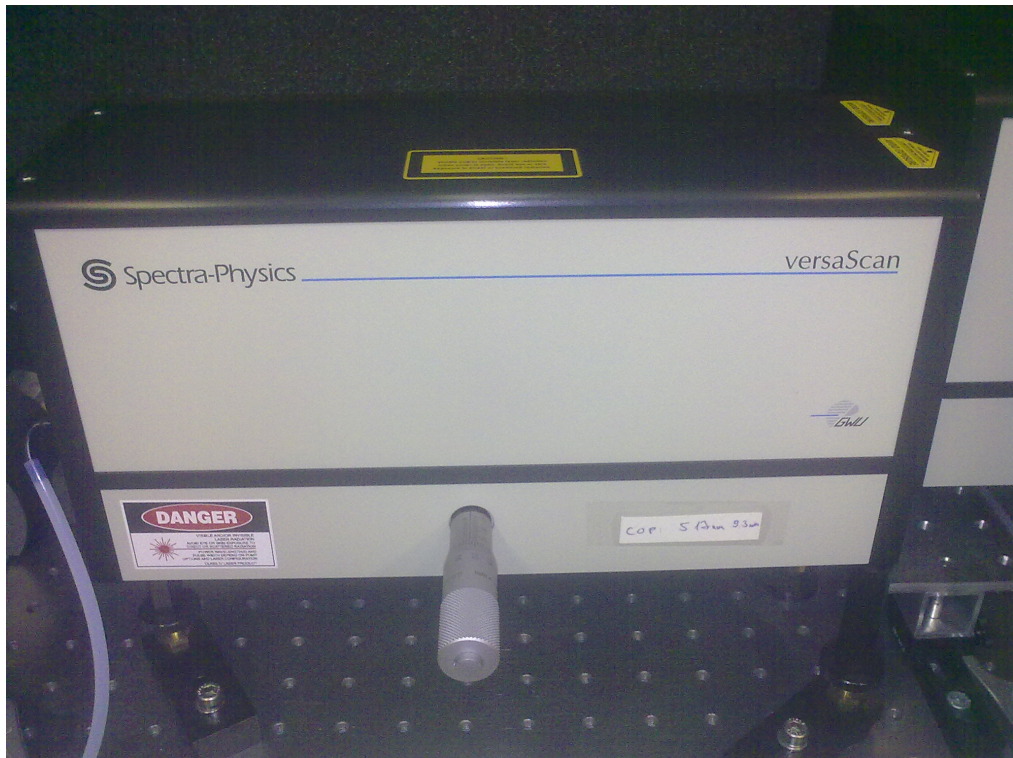


Figura 1.12: Fotografia do MOPO do LMS.

1.6 Cálculos Computacionais

Existem, actualmente, vários métodos computacionais para prever propriedades das moléculas, como, por exemplo, os métodos semi-empíricos, *ab initio*, de Mecânica Molecular ou a Teoria do Funcional da Densidade (**DFT**, do Inglês *Density Functional Theory*). Os resultados obtidos através destes cálculos, no caso deste trabalho, são da maior utilidade na determinação da geometria dos vários conformeros das moléculas em estudo, das barreiras energéticas que estes têm de ultrapassar para se interconverterem e, ainda, na previsão de espectros vibracionais, que além de servirem de apoio à interpretação dos espectros obtidos experimentalmente, são imprescindíveis para a caracterização detalhada das vibrações moleculares.

Todos os estudos computacionais feitos neste trabalho foram executados utilizando o software *Gaussian 03 W* [8]. Todos os cálculos foram executados segundo o método DFT [9], utilizando o funcional B3LYP [10–13]. Foi escolhida a base de funções cc-pVDZ [14–16] que, no *Gaussian 03*, está definida para todos os átomos até ao cripton e inclui, por definição, funções de polarização.

Neste estudo as frequências vibracionais, obtidas a partir dos cálculos DFT realizados, foram escaladas por um factor de 0.9854 para números de onda inferiores a 2500 cm^{-1} e por um factor de 0.9536 para números de onda superiores.

1.7 Análise das Coordenadas Normais

A análise de coordenadas normais feita neste trabalho foi realizada segundo o método FG de Wilson e Decius, adaptado por Keresztury e Jalsovszky [17], utilizando o software BALGA, desenvolvido na década de 70 e posteriormente adaptado por Łapiński, Nowak e Pongor [18, 19], que devolve as Distribuições de Energia Potencial associadas a cada coordenada normal. As coordenadas internas utilizadas nestes cálculos foram escolhidas de acordo com as recomendações de Pulay *et al.* [20]. Para efeitos deste cálculo, as constantes de força cartesianas foram transformadas nas suas equivalentes em termos de coordenadas internas.

1.8 Modelos de Ajuste do Decaimento

Os decaimentos das formas *trans* dos três compostos foram estimados medindo as áreas das bandas devidas à elongação carbonílica da forma *trans*, normalizando-as para um valor máximo de 1. Depois foram feitos dois ajustes, um com uma exponencial com um parâmetro, ver Equação 1.1, e outro utilizando um decaimento dispersivo, como descrito por Reva *et al.* [21] - Equação 1.2.

$$I_{IV} = \exp(-At) \quad (1.1)$$

$$I_{IV} = \exp(-at^b) \quad (1.2)$$

Os tempos de meia-vida para os decaimentos exponencial simples e dispersivo foram obtidos através das expressões derivadas nas Equações 1.3 e 1.4.

$$\begin{aligned} I_{IV} &= \exp(-At) \\ \frac{I_{IV}^0}{2} &= \exp\left(-At_{\frac{1}{2}}\right) \Leftrightarrow I_{IV}^0 = 1 \\ \Leftrightarrow \frac{1}{2} &= \exp\left(-At_{\frac{1}{2}}\right) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) &= -At_{\frac{1}{2}} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow t_{\frac{1}{2}} &= \frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{A} \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned}
 I_{IV} &= \exp(-at^b) \\
 \frac{I_{IV}^0}{2} &= \exp\left(-at_{\frac{1}{2}}^b\right) \Leftrightarrow I_{IV}^0 = 1 \\
 \Leftrightarrow \frac{1}{2} &= \exp\left(-at_{\frac{1}{2}}^b\right) \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) &= -at_{\frac{1}{2}}^b \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow t_{\frac{1}{2}}^b &= -\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{a} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow t_{\frac{1}{2}} &= \left(-\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{a}\right)^{\frac{1}{b}}
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

Capítulo 2

Ácido Trifluoroacético

Dos três ácidos estudados, o TFA é, indubitavelmente, o que tem sido mais estudado. No entanto, a quantidade de material referente a espectroscopia vibracional é muito reduzida. Destacam-se os trabalhos de Redington e Lin [22], sobre o TFA em matriz de árgon, e Ito [1], sobre hidratos de TFA em matrizes de árgon. De uma forma mais geral, Shipman *et al.* [23] e Fuson *et al.* [24] estudaram a espectroscopia em fase de vapor do TFA, e Ouyang *et al.* [25] estudaram a espectroscopia rotacional de complexos de TFA com água.

2.1 Confórmeros, Energia e Populações

Todas as moléculas estudadas podem, de uma forma semelhante ao ácido acético, existir em duas conformações estáveis, *cis* e *trans*. No caso especial do TFA, a rotação da ligação OH da posição *cis* para a posição *trans* força a rotação simultânea do grupo CF_3 , de forma a facilitar a formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular, como se pode ver na Figura 2.1. Esta rotação do substituinte halogenado não ocorre no caso dos restantes ácidos estudados, podendo atribuir-se este facto à maior electronegatividade do flúor comparativamente ao cloro e ao bromo.

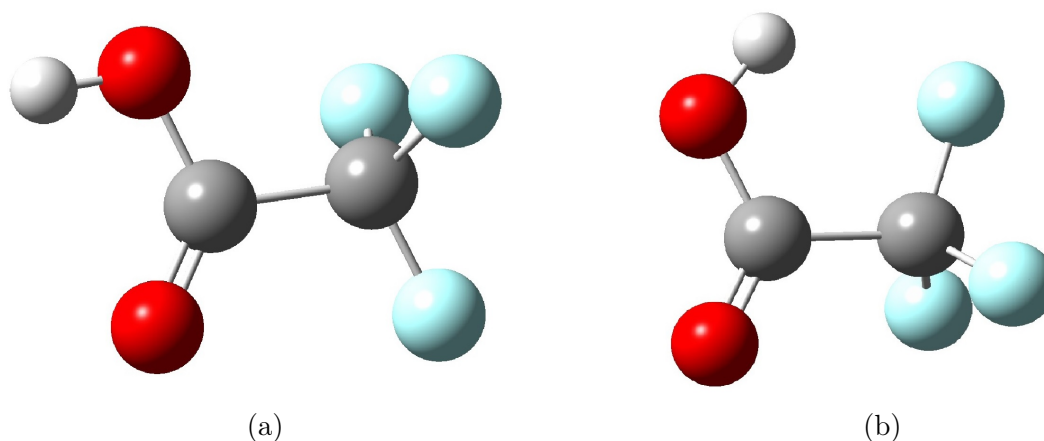


Figura 2.1: Estrutura de: a) *cis*-TFA e b) *trans*-TFA, de acordo com a informação extraída dos cálculos computacionais.

As energias dos diferentes conforméromos foram calculadas a nível DFT - B3LYP/cc-pVDZ, e, com os resultados obtidos, foi possível calcular a proporção de ocorrência natural dos dois conforméromos do TFA, à temperatura ambiente, através da equação de distribuição de Boltzman:

$$\frac{N_{(\text{estado } 1)}}{N_{(\text{estado } 2)}} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_b T}\right) \quad (2.1)$$

onde $N_{(\text{estado } 1)}/N_{(\text{estado } 2)}$ representa a fracção de moléculas no estado 1 que existem no sistema, $E_2 - E_1$ é a diferença de energia entre os dois estados, k_b é a constante de Boltzmann e T a temperatura, em Kelvin. Os resultados destes cálculos podem ser vistos na Tabela 2.1

Tabela 2.1: Valores de energia relativa e proporção dos conforméromos de TFA a 298.15 K. As energias foram calculadas ao nível B3LYP/cc-pVDZ.

	<i>cis</i>	<i>trans</i>	$\Delta E_{cis \rightarrow trans}$
Energia (kJ mol ⁻¹)	0.00	10.93	50.23
População a 298.15 K (%)	98.80	1.20	—

2.2 Espectroscopia de IV do Confórmero *cis*

Dos resultados da Secção 2.1, entende-se que, à temperatura ambiente, o TFA existe, para todos os efeitos práticos, exclusivamente na sua forma *cis*, resultados que podem ser confirmados ao examinar os espectros de IV da deposição do TFA, nas diversas matrizes, apresentados na Figura 2.2.

A correspondência das bandas do espectro calculado com as bandas dos espectros nas várias matrizes é bastante aceitável, apesar de se poderem notar algumas discrepâncias, em especial no que concerne à intensidade relativa de algumas das bandas, que se ficam a dever a limitações na descrição teórica. Esta correspondência é, no entanto, suficientemente boa para que se possa efectuar uma atribuição detalhada das bandas observadas (apresentada mais à frente, na Secção 2.5) e, também, para concluir da ausência, na matriz, do confórmero *trans* do composto, como será discutido em mais detalhe nas próximas Secções deste trabalho.

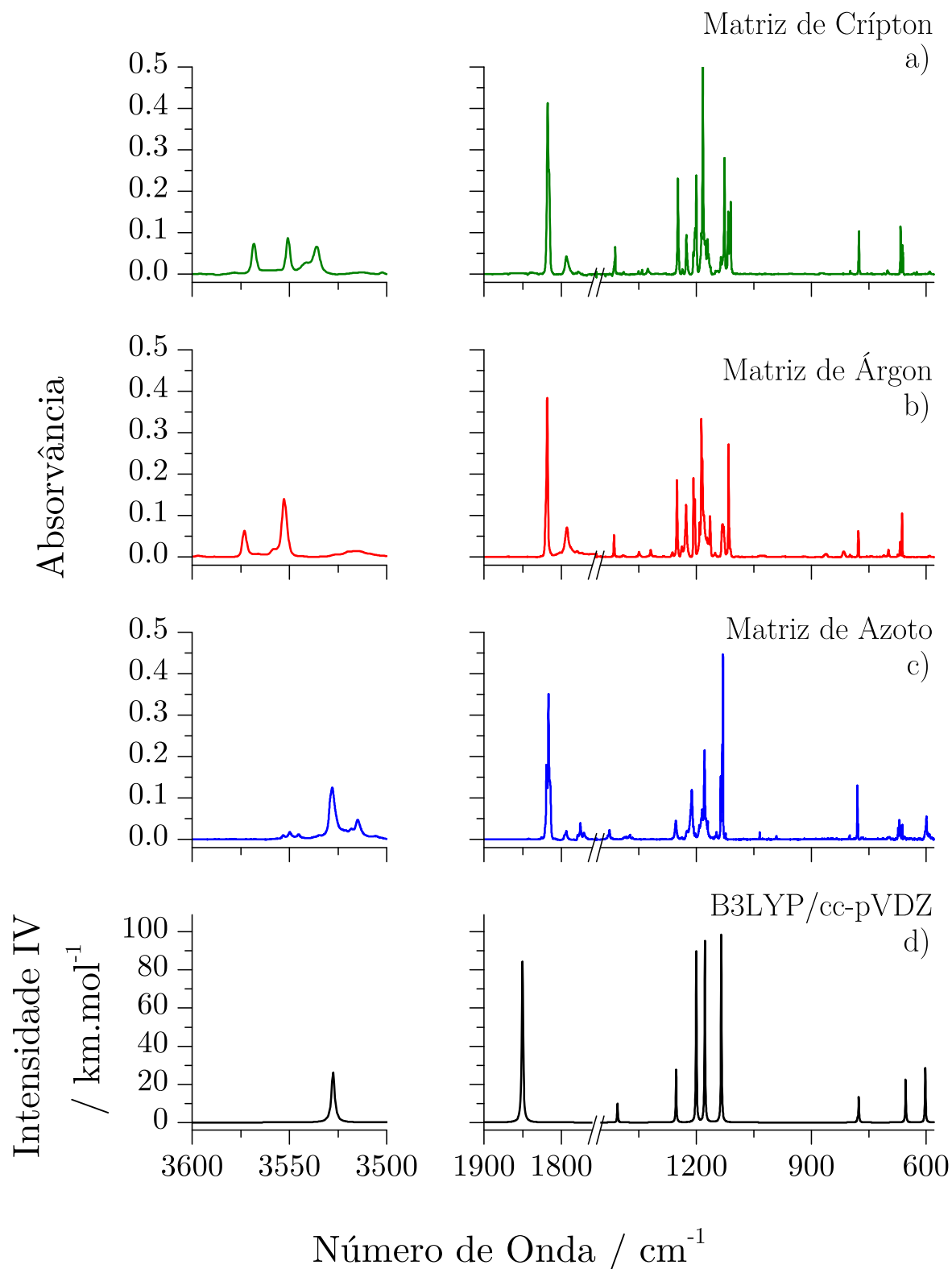


Figura 2.2: Espectros de absorção de IV do TFA em matriz de: a) Cripçon; b) Árgon; c) Azoto; e d) Espectro do TFA calculado através do método B3LYP/cc-pVDZ.

2.3 Espectroscopia IV-P

De forma a conhecer as frequências de vibração correspondentes ao 1^o sobretom do modo de alongação do OH (νOH), para decidir onde, posteriormente, se iria irradiar a amostra com o *LASER-MOPO*, foram recolhidos os espectros de IV-P nas várias matrizes, que podem ser consultados na Figura 2.3.

As bandas correspondentes ao $2\nu\text{OH}$ do TFA aparecem a 6883.2 cm^{-1} em matriz de azoto, a 6937.0 cm^{-1} para matriz de árgon e a 6899.4 e 6933.0 cm^{-1} em matriz de cripton. No caso específico do cripton, ambas as bandas foram irradiadas, e em ambas irradiações foi populado o estado conformacional de mais elevada energia, sendo que a conversão foi ligeiramente mais eficaz para a banda dos 6899.4 cm^{-1} .

As bandas que ocorrem a 6858.0 e 6879.0 cm^{-1} em matriz de árgon são atribuídas por Perchard a modos vibracionais da água [26]. As bandas que ocorrem a 6844.4 e 6865.2 cm^{-1} em matriz de cripton são atribuídas, de igual forma, a modos vibracionais da molécula de água, porque têm um perfil semelhante às presentes na matriz de árgon, e porque, tal como no caso das bandas anteriores, a irradiação da matriz a estes valores de frequência não conduz à formação do confórmero *trans*.

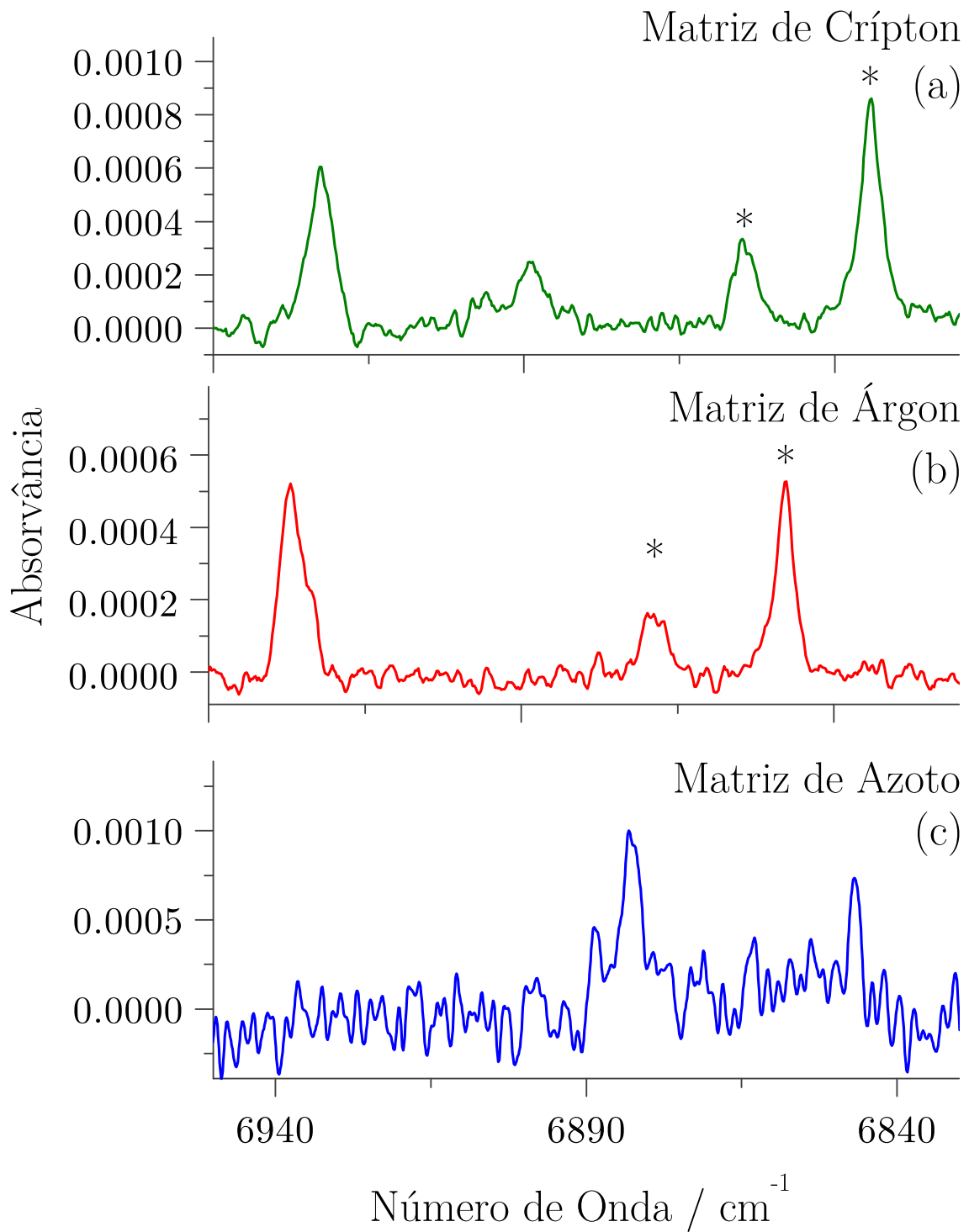


Figura 2.3: Espectros de absorção de IV-P do TFA em matriz de: a) Cripton; b) Árgon; c) Azoto. * – Bandas correspondentes a bandas da água [26].

2.4 Produção do Confórmero de Alta Energia

Com vista a produzir o confórmero *trans*, foram feitas várias experiências para tentar excitar o confórmero mais estável, irradiando as matrizes a 6883.2 cm^{-1} em matriz de azoto, 6937.0 cm^{-1} em matriz de árgon e 6899.4 e 6933.0 cm^{-1} em matriz de cripton.

Como foi referido na Secção 2.3, a irradiação a 6899.4 cm^{-1} , em matriz de cripton, foi mais eficiente na produção do confórmero *trans*. Por isso foi esta a irradiação usada para a obtenção do espectro da Figura 2.4, para a atribuição de bandas (Secção 2.5) e para o cálculo do decaimento por efeito de túnel (Secção 2.6).

Ao analisar a Figura 2.4 pode-se verificar que, depois da irradiação, estão presentes novas bandas. Ao examinar a zona de νOH , verifica-se que o confórmero *trans* apresenta esta banda a números de onda que rondam os 30 cm^{-1} acima da forma *cis*. Já a banda $\nu\text{C=O}$ apresenta desvios de 20 cm^{-1} , também para números de onda mais elevados. Ao comparar com, por exemplo, os ácidos fórmico e acético, vê-se uma tendência para a diminuição dos desvios de ambas as bandas, com a banda de νOH a apresentar desvios de $\approx 65\text{ cm}^{-1}$ no ácido fórmico [4, 27, 28], $\approx 40\text{ cm}^{-1}$ no ácido acético [6, 29, 30] e $\approx 30\text{ cm}^{-1}$ no TFA. A mesma análise para a banda de $\nu\text{C=O}$ dá origem a resultados semelhantes, com desvios de $\approx 40\text{ cm}^{-1}$ no ácido fórmico [4, 27, 28], $\approx 38\text{ cm}^{-1}$ no ácido acético [6, 29, 30] e $\approx 20\text{ cm}^{-1}$ no TFA. Estes dados dão a certeza que foi, de facto, produzido o confórmero *trans* nas experiências efectuadas.

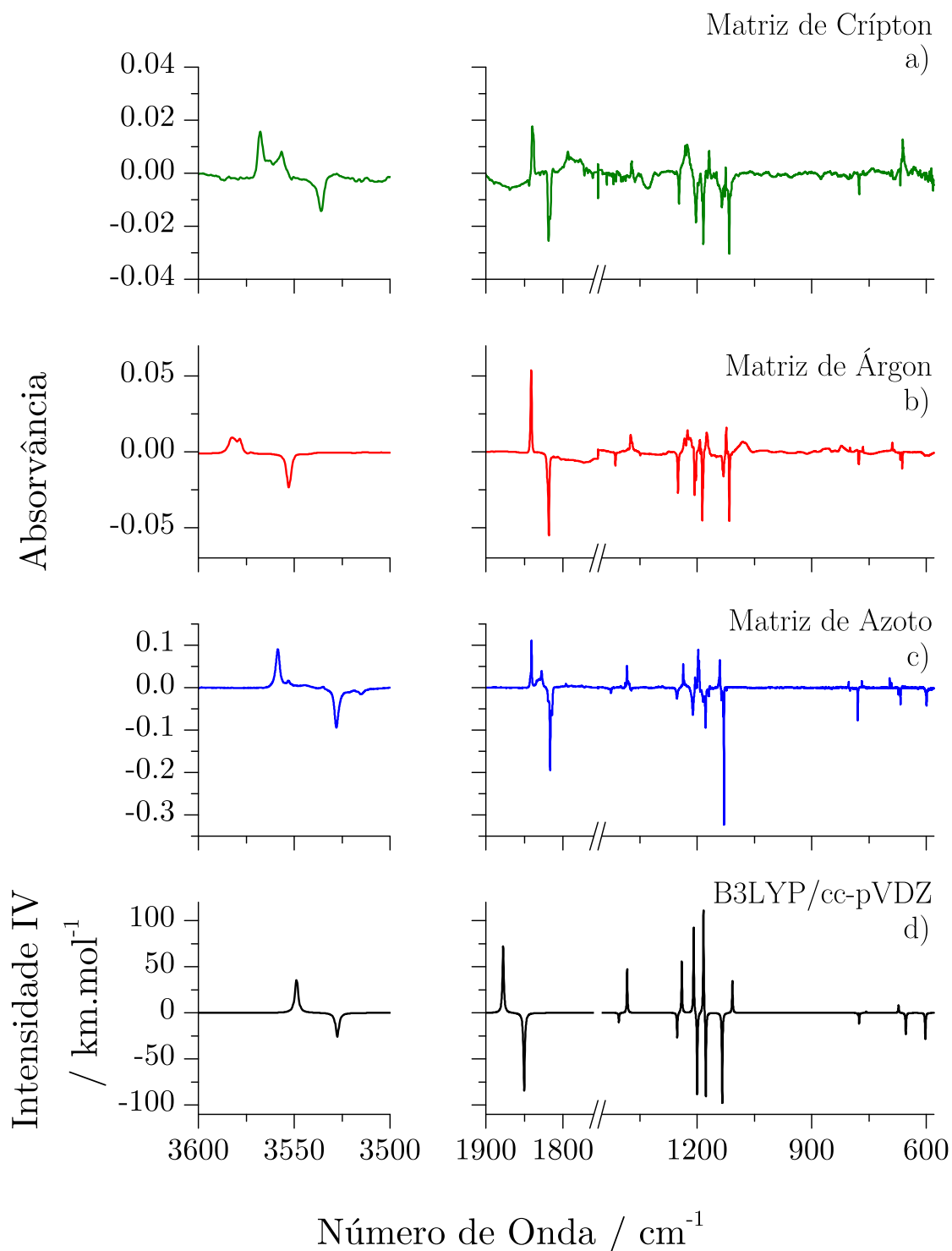


Figura 2.4: Espectros de absorção IV do TFA. Diferença dos espectros recolhidos após excitação da banda $2\nu_{OH}$ em matrizes de: a) Cripton (irradiação a 6899.4 cm^{-1}); b) Árgon (irradiação a 6937.0 cm^{-1}); c) Azoto (irradiação a 6883.2 cm^{-1}). d) Diferença dos espectros do TFA calculados através do método B3LYP/cc-pVDZ (*trans* menos *cis*).

2.5 Atribuição das Bandas Espectrais

São várias as zonas dos espectros experimentais que apresentam mais bandas do que previstas nos espectros calculados. Este fenómeno pode advir de diversos factores, entre os quais o desdobramento devido à anisotropia local (i.e., diferentes locais de inclusão na matriz), onde pequenas diferenças na organização local do gás da matriz conferem propriedades espectroscópicas ligeiramente diferentes às moléculas da substância em estudo, consoante o local de inclusão. Note-se que, para além das pequenas variações nas frequências vibracionais com o local de inclusão, também a reactividade ou a estabilidade das moléculas alojadas nos diferentes locais podem ser diferentes.

Outro factor que contribui para aumentar o número de bandas são as ressonâncias de Fermi. Quando a frequência de um sobretom ou de um modo de combinação é praticamente coincidente com a de uma vibração fundamental da mesma simetria, o sobretom (ou modo de combinação) ganha intensidade à custa do modo fundamental, observando-se então um duplete (duplete de Fermi). Um terceiro factor é a presença de agregados dos compostos em estudo. Embora tenham sido tomadas todas as precauções para evitar agregação dos compostos nas matrizes, a presença de quantidades menores de agregados não pode ser excluída.

Assim, levando estes factores em conta, e analisando os dados recolhidos nas experiências de irradiação por LASER na zona do IV-P e nos cálculos de simulação computacional (ver espectros diferença na Figura 2.4), fez-se a atribuição das bandas observadas nos espectros vibracionais do composto – Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Atribuições das bandas espectrais do *cis*-TFA e do *trans*-TFA nas diversas matrizes estudadas.

<i>cis</i>						<i>trans</i>					
Experimental			Calculado			Experimental			Calculado		
Ar	Kr	N ₂	$\tilde{\nu}$	<i>I</i>	DEP(%)	Ar	Kr	N ₂	$\tilde{\nu}$	<i>I</i>	DEP(%)
3552.8	3535.8	3528.0 3515.1	3527.5	82.2	ν OH(100.0)	3582.4 3578.4	3567.7 3562.7 3556.6	3558.6 3553.1	3548.8	114.6	ν OH(100.0)
1820.5 1818.4	1818.9 1816.9	1819.2 1816.8 1814.4	1850.4	266.6	ν C=O(87.7)	1841.3	1839.8 1838.7	1842.4 1841.0	1877.6	232.3	ν C=O(87.2)
1414.2	1412.8 1411.0	1425.9	1405.2	32.4	ν CO(28.4), ν CC(22.5), δ COH(19.4), δ CC=O(14.0)	1374.4 1373.4 1370.0	1372.8 1371.5 1368.2	1388.1 1383.9 1381.1 1377.6	1383.4	149.8	δ COH(30.6), ν CO(22.9), ν CC(18.6), δ CC=O(11.4)
1250.2	1247.6	1253.1	1252.4	87.4	$\nu_{a'}$ CF ₃ (44.4), δ COH(23.7)	1233.4	1231.2	1236.7	1240.4	176.1	δ COH(55.8), ν_s CF ₃ (15.8), ν CC(11.9), δ_s CF ₃ (11.4)
1207.3 1204.6 1203.4	1207.4 1203.1 1199.6	1211.5	1199.9	283.9	$\nu_{a'}$ CF ₃ (34.7), δ COH(30.0), ν_s CF ₃ (11.6), δ_s CF ₃ (9.5)	1225.4	1225.8	1205.6	1209.4	295.7	$\nu_{a''}$ CF ₃ (84)
1186.5 1184.2	1187.3 1183.9	1178.0	1177.5	298.7	$\nu_{a''}$ CF ₃ (81.4), $\delta_{a''}$ CF ₃ (10.9)	1193.0	1191.7	1197.3 1195.0	1183.6	365.2	$\nu_{a'}$ CF ₃ (56.9), ν CO(20.0)
1131.6 1130.9 1116.0 1115.7	1135.4 1130.6 1132.0 1130.1 1116.2	1136.4 1132.0 1130.1	1134.5	309.3	ν CO(48.2), ν_s CF ₃ (17.7), δ COH(13.1), δ_s CF ₃ (10.1)	1124.8 1124.6	1125.5 1109.8	1141.1	1107.8	111.7	ν CO(30.6), ν_s CF ₃ (15.0), $\nu_{a'}$ CF ₃ (14.8), δ_s CF ₃ (12.3)
782.1 776.5	777.1 775.9	799.4	779.4 776.2	5.0 43.1	ν_s CF ₃ (50.1), ν CC(20.2), δ_s CF ₃ (11.5) γ O=CCO(55.2), τ O=COH(18.0), δ'' CCF(17.6)	a)	a)	a)	777.4	13.7	ν_s CF ₃ (44.9), ν CC(20.6), δ CC=O(9.7), ν CO(9.6)
						767.0 765.8	766.3 764.9	768.8	757.7	5.4	δ'' CCF(20.6), γ O=CCO(59.4)
674.5 667.9 663.3	668.3 666.9	673.2 670.2 667.6	653.8	73.3	δ CC=O(30.3), δ_s CF ₃ (29.6), δ CCO(14.9)	690.8 689.1 684.1	691.2 689.3	696.2 695.3 691.2	672.7	25.9	δ_s CF ₃ (35.8), δ CC=O(27.4), δ CCO(16.7), ν_s CF ₃ (11.4)
a)	a)	559.3	602.6	90.7	τ O=COH(77.9)	a)	a)	a)	574.9	1.1	$\delta_{a'}$ CF ₃ (37.5), $\nu_{a'}$ CF ₃ (27.7), δ'' CCF(14.5), δ CCO(11.4)

a) - Não encontrado; b) - Não investigado.

continua na próxima página

Tabela 2.2: Continuação da página anterior.

<i>cis</i>						<i>trans</i>					
Experimental			Calculado			Experimental			Calculado		
Ar	Kr	N ₂	ν	I	DEP(%)	Ar	Kr	N ₂	ν	I	DEP(%)
b)	b)	b)	573.4	7.6	$\delta_{a'}\text{CF}_3$ (41.9), $\nu_{a'}\text{CF}_3$ (19.8), $\delta''\text{CCF}$ (16.3), δCCO (14.7)	b)	b)	b)	562.8	95.5	$\tau\text{O}=\text{COH}$ (93.0)
b)	b)	b)	494.2	0.9	$\delta_{a''}\text{CF}_3$ (78.7), $\gamma\text{O}=\text{CCO}$ (11.7)	b)	b)	b)	492.8	13.0	$\delta_{a''}\text{CF}_3$ (86.3)
b)	b)	b)	414.9	0.1	$\delta_{a'}\text{CF}_3$ (46.6), $\delta'\text{CCF}$ (18.8), $\delta\text{CC}=\text{O}$ (14.6), δCCO (14.6)	b)	b)	b)	418.5	4.2	$\delta_{a'}\text{CF}_3$ (46.8), $\delta'\text{CCF}$ (19.9), $\delta\text{CC}=\text{O}$ (17.1)
b)	b)	b)	380.6	1.7	νCC (39.7), $\delta_s\text{CF}_3$ (26.6), $\delta\text{CC}=\text{O}$ (15.4), δCCO (14.3)	b)	b)	b)	384.8	5.7	νCC (40.5), δCCO (26.9), $\delta_s\text{CF}_3$ (23.4)
b)	b)	b)	233.7	0.1	$\delta''\text{CCF}$ (72.9), $\gamma\text{O}=\text{CCO}$ (29.7)	b)	b)	b)	255.9	12.4	$\delta'\text{CCF}$ (58.4), $\delta\text{CC}=\text{O}$ (22.3), δCCO (17.9)
b)	b)	b)	228.6	1.4	$\delta'\text{CCF}$ (53.4), $\delta\text{CC}=\text{O}$ (16.1), δCCO (29.8)	b)	b)	b)	242.9	8.3	$\delta''\text{CCF}$ (73.8), $\gamma\text{O}=\text{CCO}$ (21.0)
b)	b)	b)	26.5	1.5	$\tau\text{O}=\text{CCF}$ (104.6)	b)	b)	b)	27.0	1.8	$\tau\text{O}=\text{CCF}$ (95.3)

a) - Não encontrado; b) - Não investigado.

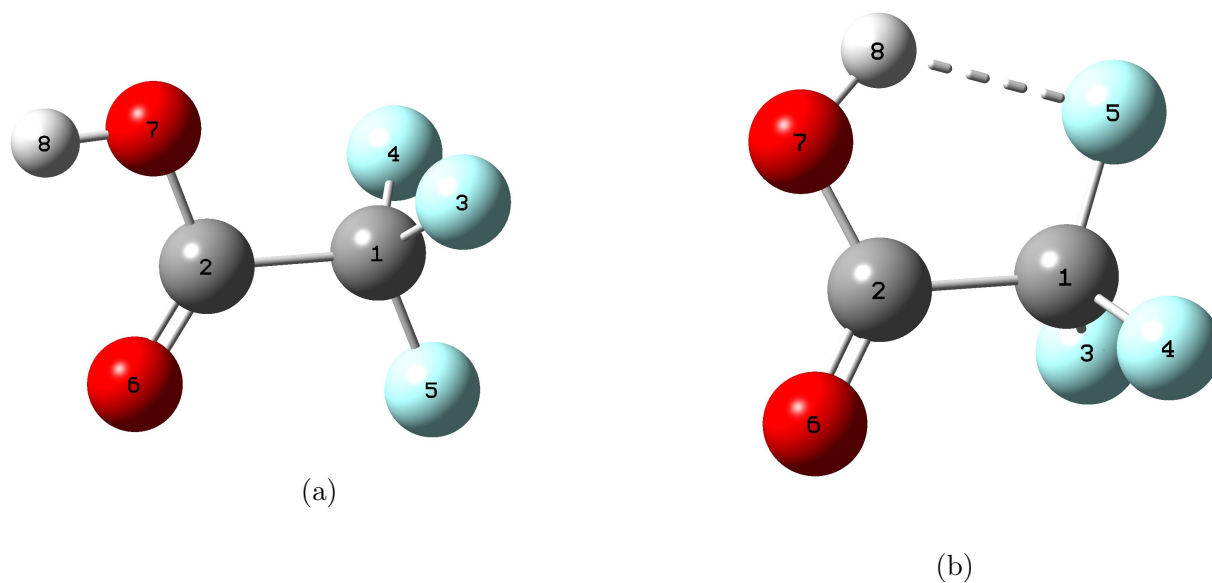


Figura 2.5: Estrutura de: a) *cis*-TFA e b) *trans*-TFA, com sequência numérica utilizada no cálculo de DEPs.

Tabela 2.3: Modos de vibração usados no cálculo de DEP do TFA.

S	Definição	Modo de Vibração
1	$r_{2,6}$	$\nu\text{C}=\text{O}$
2	$r_{2,7}$	νCO
3	$r_{7,8}$	νOH
4	$r_{2,1}$	νCC
5	$(3^{\frac{1}{2}})(r_{1,3} + r_{1,4} + r_{1,5})$	$\nu_s\text{CF}_3$
6	$(6^{\frac{1}{2}})(2r_{1,5} - r_{1,4} - r_{1,3})$	$\nu_{a'}\text{CF}_3$
7	$(2^{\frac{1}{2}})(r_{1,3} + r_{1,4})$	$\nu_{a''}\text{CF}_3$
8	$(6^{\frac{1}{2}})(b_{5,1,3} + b_{5,1,4} + b_{3,1,4} - b_{3,1,2} - b_{4,1,2} - b_{5,1,2})$	$\delta_s\text{CF}_3$
9	$(6^{\frac{1}{2}})(2b_{3,1,4} - b_{5,1,4} - b_{5,1,3})$	$\delta_{a'}\text{CF}_3$
10	$(2^{\frac{1}{2}})(b_{5,1,3} - b_{5,1,4})$	$\delta_{a''}\text{CF}_3$
11	$(6^{\frac{1}{2}})(2b_{5,1,2} - b_{4,1,2} - b_{3,1,2})$	$\delta'\text{CCF}$
12	$(2^{\frac{1}{2}})(b_{3,1,2} - b_{4,1,2})$	$\delta''\text{CCF}$
13	$b_{1,2,6}$	$\delta\text{CC}=\text{O}$
14	$b_{1,2,7}$	δCCO
15	$b_{2,7,8}$	δCOH
16	$(3^{\frac{1}{2}})(t_{5,1,2,6} + t_{3,1,2,6} + t_{4,1,2,6})$	$\tau\text{O}=\text{CCF}$
17	$t_{6,2,7,8}$	$\tau\text{O}=\text{COH}$
18	$t_{1,2,6,7}$	$\gamma\text{O}=\text{CCO}$

2.6 Decaimento do Confórmero *trans*

Por último, foram medidos os decaimentos do confórmero de alta energia do TFA. Sabia-se que a matriz de N_2 estabilizaria mais tempo o confórmero *trans* do que as outras matrizes [31], mas as possibilidades técnicas no LMS (o equipamento, e a sua disposição) permitem que a amostra seja irradiada com o LASER IV-P sem ser necessária a remoção do criostato do feixe do espectrómetro. Em termos práticos, isto significa que é possível, em poucos segundos, bloquear o LASER de irradiação e recomeçar a recolha de espectros, possibilitando, assim, a medição dos tempos de meia-vida do TFA, também nas matrizes de gases nobres.

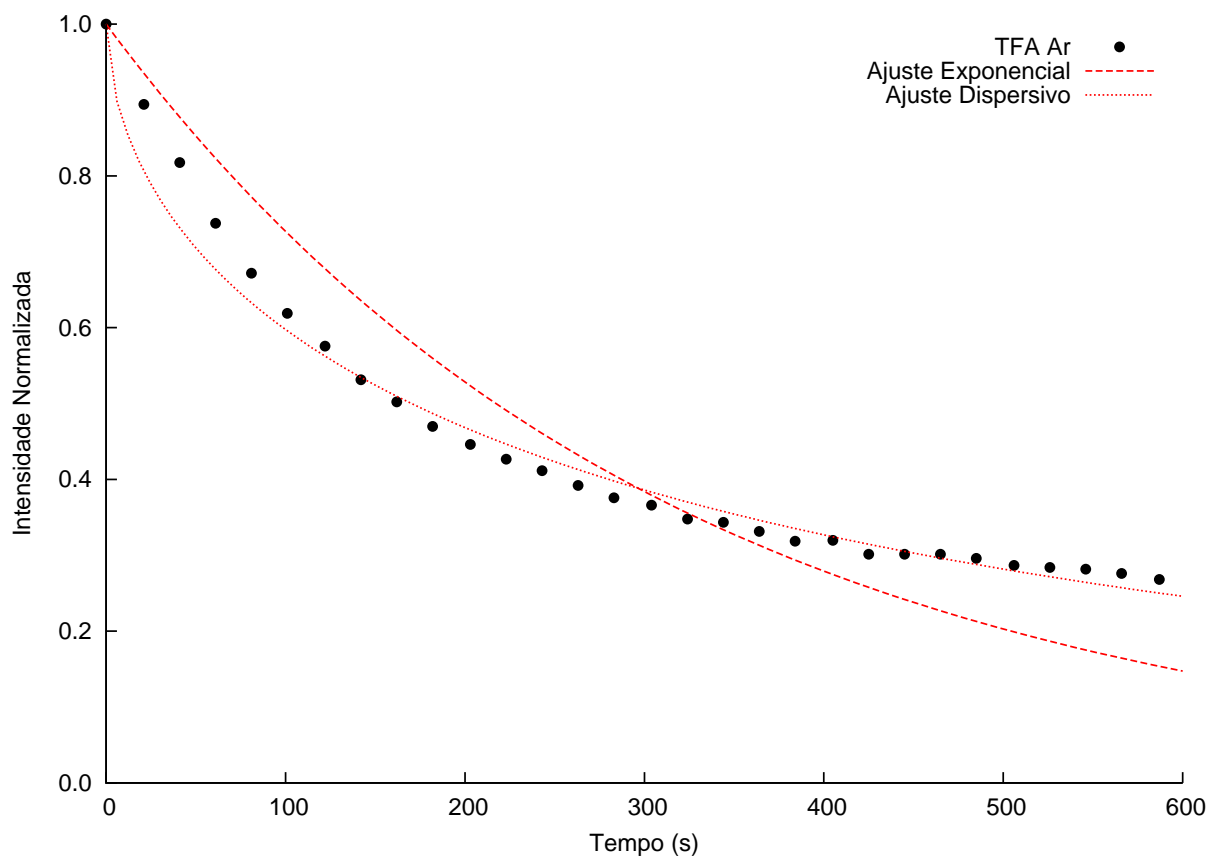


Figura 2.6: Decaimentos do TFA em matriz de Árgon.

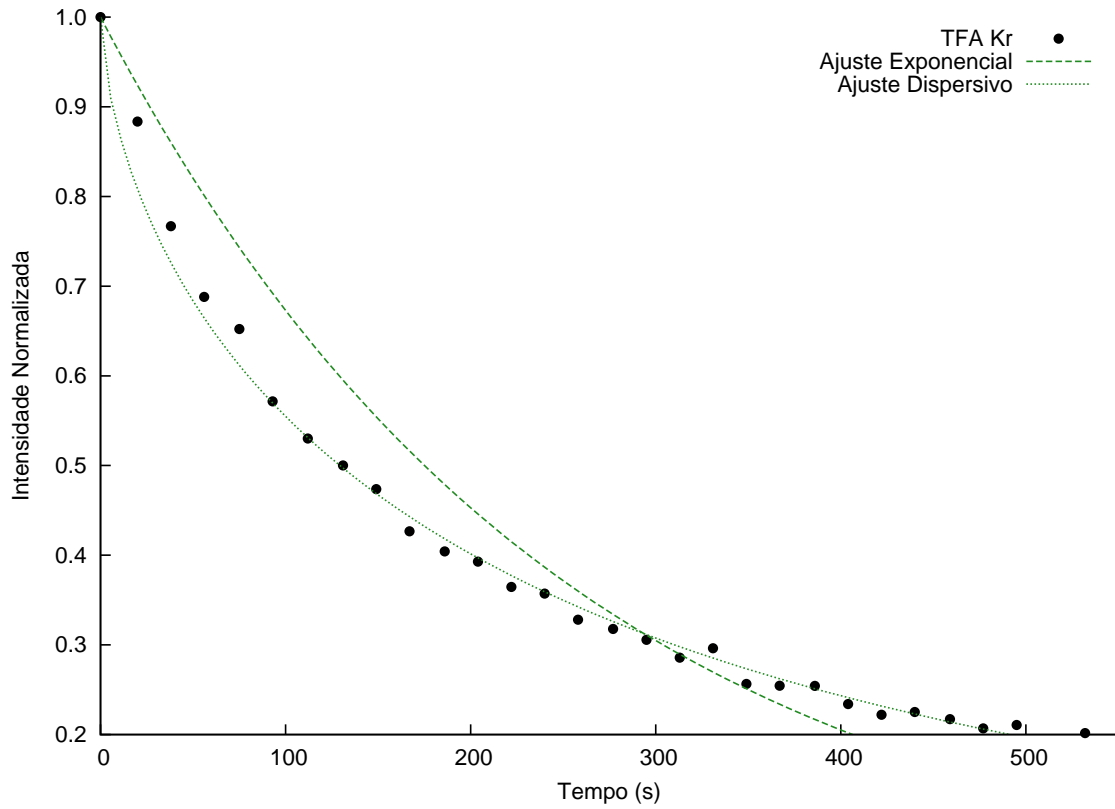


Figura 2.7: Decaimentos do TFA em matriz de Criptônio.

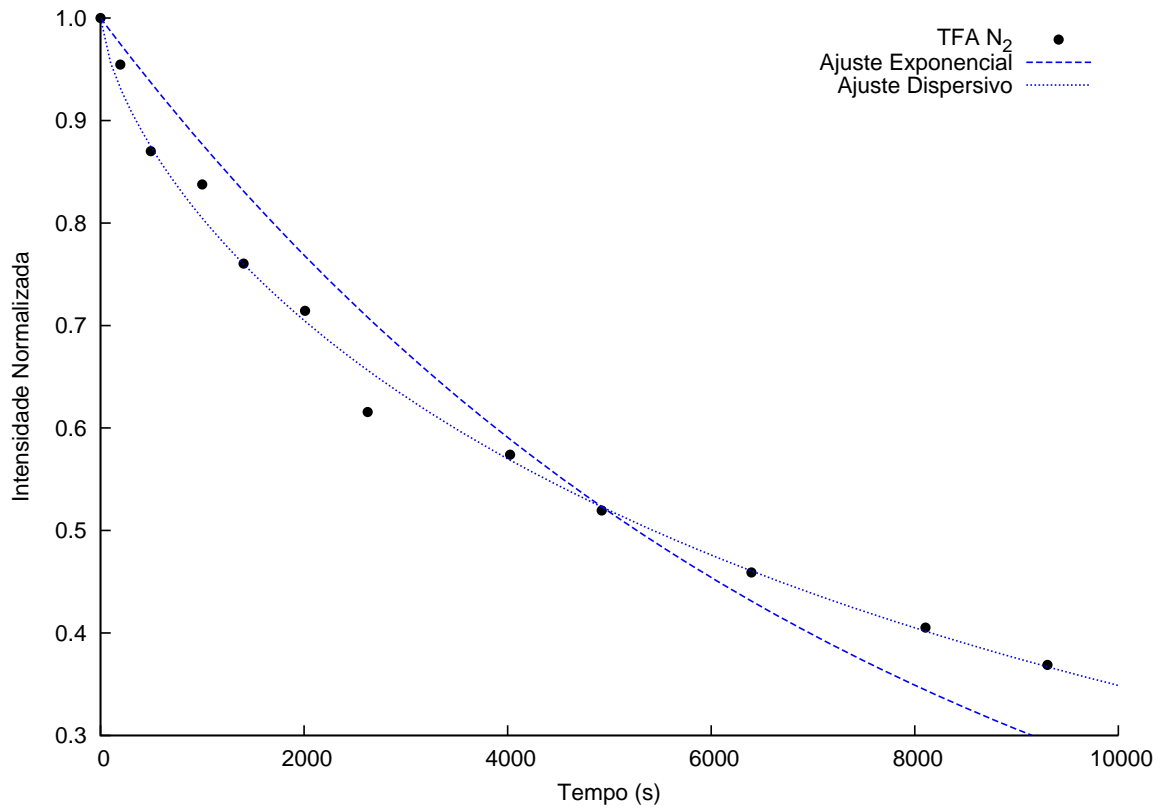


Figura 2.8: Decaimentos do TFA em matriz de Azoto.

Tabela 2.4: Valores dos parâmetros dos dois modelos de decaimento obtidos para o TFA.

Matriz	Decaimento Exponencial			Decaimento Dispersivo			
	A	R ²	t _{1/2} (s)	a	b	R ²	t _{1/2} (s)
Árgon	0.00319	0.85810	217	0.03920	0.55924	0.97574	170
Crípton	0.00396	0.91356	175	0.03220	0.63119	0.99110	129
Azoto	0.000131541	0.93477	5269	0.00191	0.68537	0.99270	5431

Capítulo 3

Ácido Tricloroacético

Sobre o TCA, destacam-se: o estudo sobre os derivados dos ácidos dicloroacético e tricloroacético em fase líquida e gasosa de Fausto e Teixeira-Dias [32], o estudo em fase sólida do TCA e do ácido oxálico de Adams e Kim [33], o estudo dos conforméros do TCA em fase gasosa de Panichkina *et al.* [34], e o estudo por difracção de neutrões de dímeros de TCA de Jönsson e Hamilton [35].

3.1 Confórmeros, Energia e Populações

Contrariamente ao TFA, o TCA, na sua forma *trans*, não forma uma ponte de hidrogénio intramolecular, ver Figura 3.1, consequência do maior tamanho dos átomos de cloro, que têm um raio que é duas vezes o do flúor, mas também devido à diferença de electronegatividade que, aliás, influencia também o tamanho dos átomos.

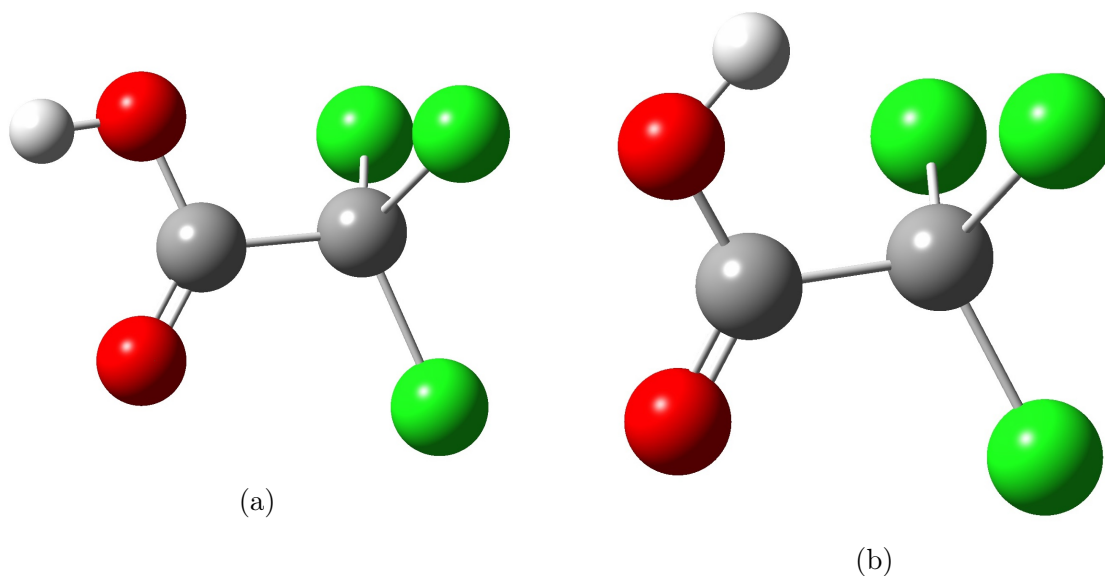


Figura 3.1: Estrutura de: a) *cis*-TCA e b) *trans*-TCA, de acordo com a informação extraída dos cálculos computacionais.

Foram calculadas as energias de ambos os confórmeros, ver Tabela 3.1, e a distribuição da população, com recurso à Equação 2.1.

Tabela 3.1: Valores de energia relativa e proporção dos confórmeros de TCA a 298.15 K. As energias foram calculadas ao nível B3LYP/cc-pVDZ.

	<i>cis</i>	<i>trans</i>	$\Delta E_{cis \rightarrow trans}$
Energia (kJ mol ⁻¹)	0.00	10.79	46.03
População a 298.15 K (%)	98.73	1.27	—

3.2 Espectroscopia de IV do Confórmero *cis*

De forma semelhante ao que foi concluído para o TFA, também os resultados do TCA, na secção 3.1, indicam que praticamente todas as moléculas volatilizadas no sistema experimental vão estar na forma *cis*.

Podemos ainda ver, na Figura 3.2, que a correspondência do espectro calculado com o espectro experimental do composto obtido em matriz de azoto é bastante boa, o multiplete observado na região νOH , fica a dever-se à existência de diferentes locais de inclusão na matriz, o mesmo sucedendo no caso das bandas observadas na região em torno dos 800 cm^{-1} (νCCl ; neste caso acresce ao efeito do local de inclusão a contribuição dos dois isótopos de ocorrência natural do cloro para o desdobramento observado).

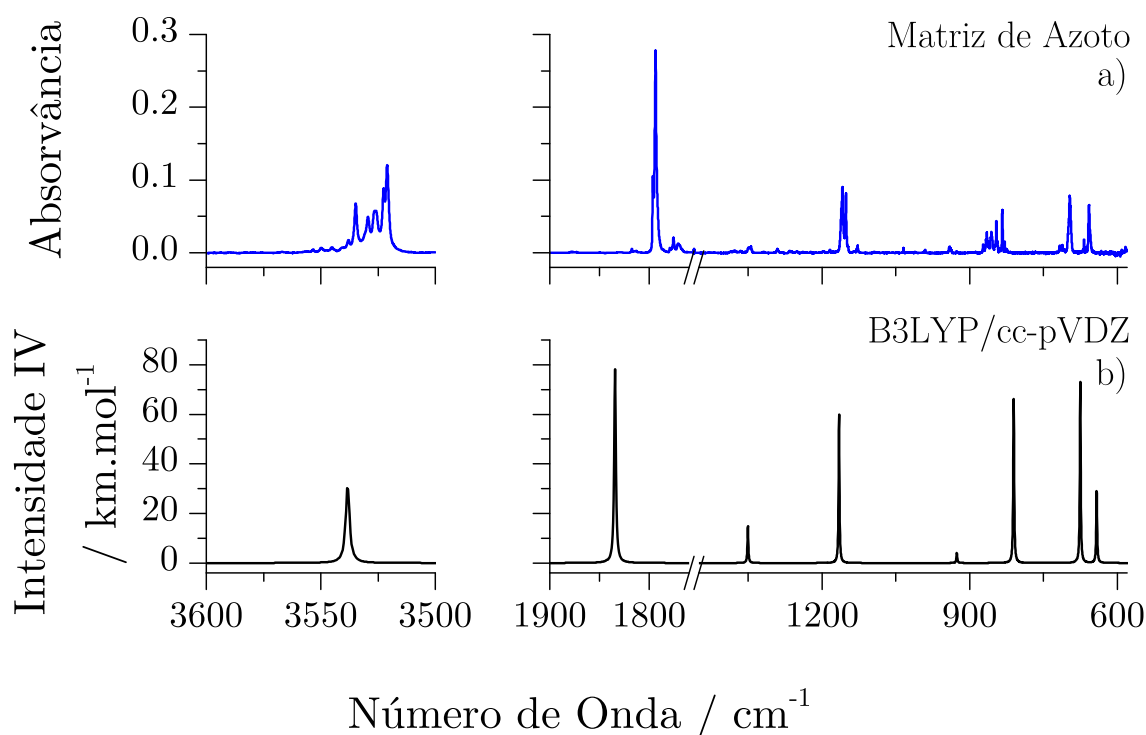


Figura 3.2: Espectros de absorção de IV do TCA em matriz de: a) Azoto e b) Espectro do TCA calculado através do método B3LYP/cc-pVDZ. * – Banda de absorção no Infravermelho respeitante à água, na forma monomérica [36].

3.3 Espectroscopia IV-P

Com vista a identificar os sobretons do νOH do TCA, foram feitas experiências para recolha dos espectros de IV-P.

Na Figura 3.3 está apresentado o resultado dessas experiências, com bandas que aparecem a 6866.4, *ca.* 6871.5 e 6898.5 cm^{-1} para a matriz de azoto.

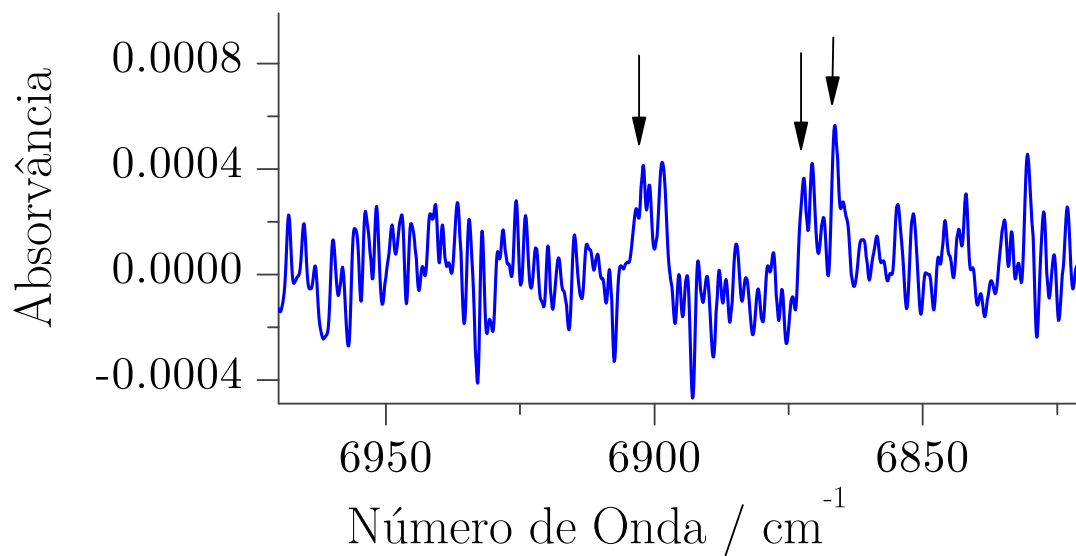


Figura 3.3: Espectros de absorção de IV-P do TFA em matriz de Azoto.

3.4 Produção do Confórmero de Alta Energia

Das irradiações feitas para o TCA, descritas na 3.3, apenas foi produzido o confórmero *trans* a 6898.5 cm^{-1} , em matriz de azoto, sendo os resultados dessa irradiação os utilizados em todas as análises nas secções daqui em diante, para este composto. As restantes duas bandas observadas devem ser atribuídas à água.

No seguimento da análise feito para o TFA, também o TCA apresenta um perfil das bandas do confórmero *trans* semelhante aos ácidos fórmico e acético, ainda que com um desvio no νOH bem mais pequeno, $\approx 10\text{ cm}^{-1}$, mas com um desvio semelhante no caso da banda de $\nu\text{C=O}$ $\approx 20\text{ cm}^{-1}$, sendo os valores de literatura: $\nu\text{OH} \approx 65\text{ cm}^{-1}$ e $\nu\text{C=O} \approx 40\text{ cm}^{-1}$ para o ácido fórmico [4,27,28] e $\nu\text{OH} \approx 40\text{ cm}^{-1}$ e $\nu\text{C=O} \approx 38\text{ cm}^{-1}$ para o ácido acético [6,29,30].

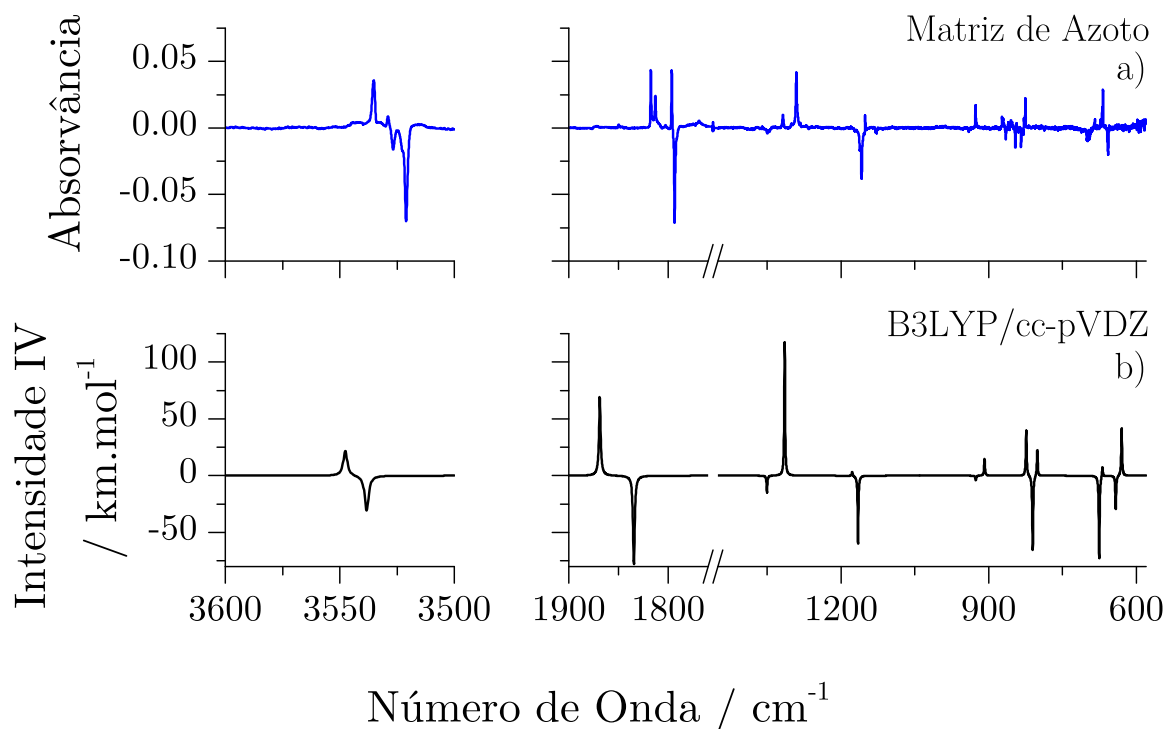


Figura 3.4: Espectro de absorção IV do TCA. Diferença dos espectros recolhidos após excitação da banda $2\nu\text{OH}$ em matrizes de: a) Azoto (irradiação a 6898.5 cm^{-1}). b) Diferença dos espectros do TCA calculados através do método B3LYP/cc-pVDZ (*trans* menos *cis*).

3.5 Atribuição das Bandas Espectrais

Nos espectros do TCA existem algumas zonas onde a correspondência com os espectros simulados são menos boas do que o desejado. Estas discrepâncias podem ser explicadas quer pela existência de diferentes locais de inclusão na matriz, muito provável no caso da banda de νOH , mas também nos modos vibracionais que envolvem os átomos de cloro, especialmente abaixo de 1000 cm^{-1} . Acresce ainda, tal como já foi referido atrás, que o cloro possui dois isótopos, ^{35}Cl e ^{37}Cl , nas proporções 3:1, sendo precisamente nesta zona de frequências que aparecem os modos vibracionais que incluem elongações e as deformações angulares do grupo CCl_3 .

Foi feita a atribuição das bandas vibracionais do TCA em matriz de azoto, Tabela 3.2, utilizando os dados das irradiações feitas com o sistema LASER-MOPO nas zona do IV-P e os resultados dos cálculos de simulação computacional apresentados na Figura 3.4.

Tabela 3.2: Atribuições das bandas espectrais do *cis*-TCA e do *trans*-TCA nas diversas matrizes estudadas.

<i>cis</i>				<i>trans</i>			
Experimental	Calculado			Experimental	Calculado		
N ₂	$\tilde{\nu}$	<i>I</i>	DEP(%)	N ₂	$\tilde{\nu}$	<i>I</i>	DEP(%)
3526.6 3522.6 3521.1	3538.3	99.7	ν OH(100.0)	3535.2 3528.9	3547.6	71.1	ν OH(100.0)
1796.5 1793.8	1834.6	246.5	ν C=O(88.9)	1817.6 1813.1	1868.8	220.8	ν C=O(88.1)
1349.0 1344.8	1350.7	48.3	δ COH(43.9), ν CO(27.6), δ CC=O(14.4), ν CC(9.9)	1318.3 1290.9	1314.7	377.4	ν CO(18.5), δ COH(64.3)
1161.8 1160.4 1158.7 1158.0	1165.6	191.2	δ COH(42.8), ν CO(40.5)	1180.3	1177.6	11.8	ν CO(51.4), δ COH(28.7)
941.7 940.8 939.2 937.3	926.3	12.9	ν CC(48.4), ν CO(17.0), δ_s CCl ₃ (16.4), ν_s CCl ₃ (12.6)	926.8 925.6 924.9	908.4	46.8	ν CC(46.5), ν CO(15.4), δ_s CCl ₃ (15.4), ν_s CCl ₃ (12.7)
845.8 834.3	811.4 810.5	38.9 186.2	γ O=CCO(52.5), δ'' CCCl(19.9), $\nu_{a''}$ CCl ₃ (15) $\nu_{a'}$ CCl ₃ (53.2), δ' CCCl(14.5), $\delta_{a'}$ CCl ₃ (10.7)	872.7 871.4 870.7	823.7	128.5	$\nu_{a'}$ CCl ₃ (49.0), δ CCO(16.4), δ' CCCl(13.7)
				825.6	801.4	74.3	γ O=CCO(52.4), δ'' CCCl(19.6), $\nu_{a''}$ CCl ₃ (13.3)
700.5 698.7 697.3 696.5 695.7 695.0 694.0	675.5	229.4	$\nu_{a''}$ CCl ₃ (52.3), τ O=COH(32.1), γ O=CCO(10.5)	685.5 684.1	668.8	29.3	δ CC=O(48.7), δ CCO(23.3), ν_s CCl ₃ (10.1)
657.8 657.3	641.8	95.4	δ CC=O(39.9), δ CCO(26.6), ν_s CCl ₃ (10.4)	669.4 667.7	629.8	133.7	$\nu_{a''}$ CCl ₃ (67.8), γ O=CCO(23.0)

a) - Não investigado.

continua na próxima página

Tabela 3.2: Continuação da página anterior.

<i>cis</i>				<i>trans</i>			
Experimental	Calculado			Experimental	Calculado		
N ₂	$\tilde{\nu}$	<i>I</i>	DEP(%)	N ₂	$\tilde{\nu}$	<i>I</i>	DEP(%)
a)	546.2	22.8	$\tau\text{O}=\text{COH}(64.0)$, $\gamma\text{O}=\text{CCO}(18.8)$ $\nu_{a''}\text{CCl}_3(17.4)$	a)	441.2	62.1	$\tau\text{O}=\text{COH}(86.8)$, $\gamma\text{O}=\text{CCO}(9.8)$
a)	419.5	1.7	$\nu_s\text{CCl}_3(72.2)$, $\nu\text{CC}(13.7)$, $\delta\text{CC}=\text{O}(10.9)$	a)	416.3	8.9	$\nu_s\text{CCl}_3(39.1)$, $\delta\text{CCO}(28.4)$, $\nu_{a'}\text{CCl}_3(14.5)$
a)	407.2	0.6	$\delta\text{CCO}(39.2)$, $\nu_{a'}\text{CCl}_3(34.4)$, $\delta\text{CC}=\text{O}(10.1)$	a)	410.1	12.4	$\nu_s\text{CCl}_3(35.4)$, $\nu_{a'}\text{CCl}_3(22.4)$, $\delta\text{CC}=\text{O}(20.6)$
a)	284.2	0.1	$\delta_s\text{CCl}_3(69.9)$, $\nu\text{CC}(18.3)$	a)	282.0	0.7	$\delta_s\text{CCl}_3(68.7)$, $\nu\text{CC}(19.9)$
a)	272.2	0.4	$\delta_{a''}\text{CCl}_3(73.7)$, $\nu_{a''}\text{CCl}_3(15.6)$	a)	269.6	0.3	$\delta_{a''}\text{CCl}_3(68.6)$, $\nu_{a''}\text{CCl}_3(18.8)$,
a)	262.5	0.4	$\delta_{a'}\text{CCl}_3(68.7)$, $\delta\text{CCO}(11.4)$	a)	265.0	5.8	$\delta_{a'}\text{CCl}_3(68.4)$, $\delta\text{CCO}(10.0)$
a)	186.2	1.1	$\delta'\text{CCCl}(64.6)$, $\delta_{a'}\text{CCl}_3(20.5)$	a)	188.9	3.6	$\delta'\text{CCCl}(57.2)$, $\delta_{a'}\text{CCl}_3(20.3)$,
a)	180.4	0.1	$\delta''\text{CCCl}(69.2)$, $\gamma\text{O}=\text{CCO}(19.0)$, $\delta_{a''}\text{CCl}_3(13.4)$	a)	177.5	1.2	$\delta''\text{CCCl}(64.3)$, $\gamma\text{O}=\text{CCO}(14.1)$, $\delta_{a''}\text{CCl}_3(12.0)$
a)	37.4	1.4	$\tau\text{O}=\text{CCCl}(102.3)$	a)	6.2	7.7	$\tau\text{O}=\text{CCCl}(104.0)$

a) - Não investigado.

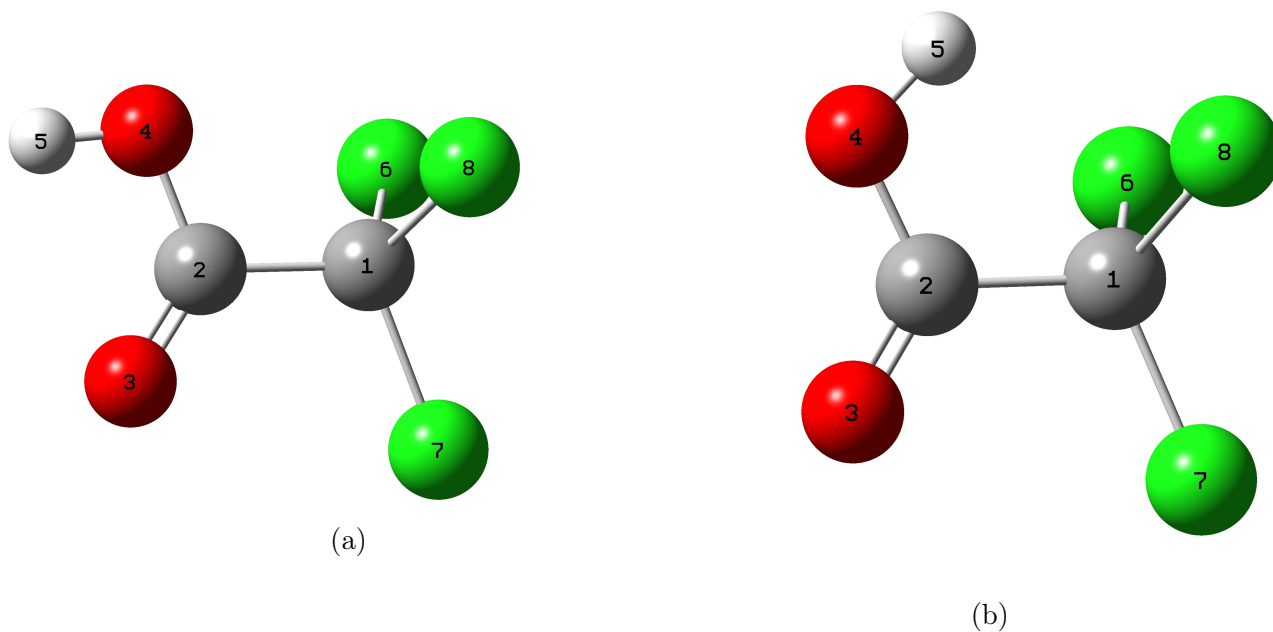


Figura 3.5: Estrutura de: a) *cis*-TCA e b) *trans*-TCA, com sequência numérica utilizada no cálculo de DEPs.

Tabela 3.3: Modos de vibração usados no cálculo de DEP do TCA.

S	Definição	Modo de Vibração
1	$r_{2,3}$	$\nu\text{C}=\text{O}$
2	$r_{2,4}$	νCO
3	$r_{4,5}$	νOH
4	$r_{1,2}$	νCC
5	$(3^{\frac{1}{2}})(r_{1,7} + r_{1,6} + r_{1,8})$	$\nu_s\text{CCl}_3$
6	$(6^{\frac{1}{2}})(2r_{1,7} - r_{1,6} - r_{1,8})$	$\nu_{a'}\text{CCl}_3$
7	$(2^{\frac{1}{2}})(r_{1,6} - r_{1,8})$	$\nu_{a''}\text{CCl}_3$
8	$(6^{\frac{1}{2}})(b_{7,1,6} + b_{7,1,8} + b_{6,1,8} - b_{6,1,2} - b_{8,1,2} - b_{7,1,2})$	$\delta_s\text{CCl}_3$
9	$(6^{\frac{1}{2}})(2b_{6,1,8} - b_{7,1,6} - b_{7,1,8})$	$\delta_{a'}\text{CCl}_3$
10	$(2^{\frac{1}{2}})(b_{7,1,6} - b_{7,1,8})$	$\delta_{a''}\text{CCl}_3$
11	$(6^{\frac{1}{2}})(2b_{7,1,2} - b_{6,1,2} - b_{8,1,2})$	$\delta'\text{CCCl}$
12	$(2^{\frac{1}{2}})(b_{6,1,2} - b_{8,1,2})$	$\delta''\text{CCCl}$
13	$b_{1,2,3}$	$\delta\text{CC}=\text{O}$
14	$b_{1,2,4}$	δCCO
15	$b_{2,4,5}$	δCOH
16	$(3^{\frac{1}{2}})(t_{7,1,2,3} + t_{6,1,2,3} + t_{8,1,2,3})$	$\tau\text{O}=\text{CCCl}$
17	$t_{3,2,4,5}$	$\tau\text{O}=\text{COH}$
18	$t_{1,3,2,4}$	$\gamma\text{O}=\text{CCO}$

3.6 Decaimento do Confórmero *trans*

Foi ainda medido o decaimento do confórmero *trans* para o confórmero *cis* do TCA em matriz de N_2 – Figura 3.6

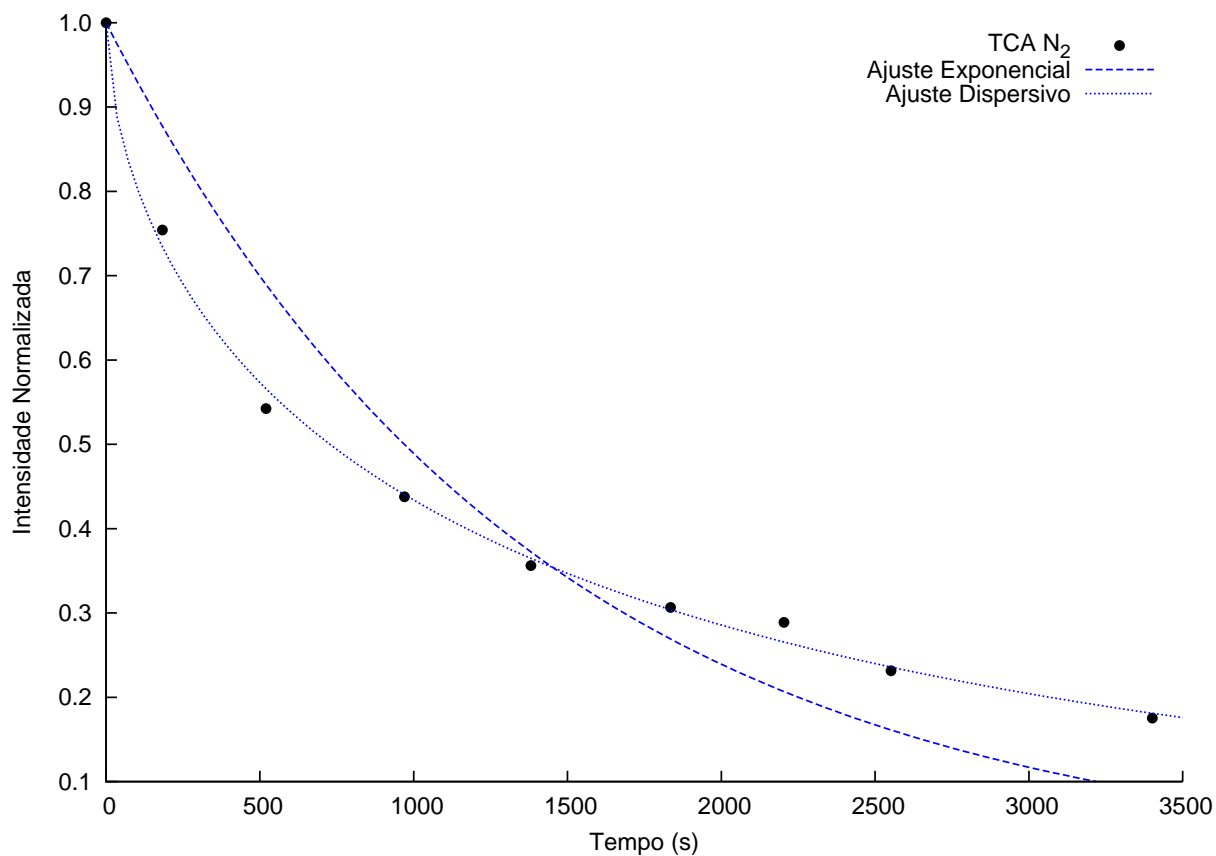


Figura 3.6: Decaimentos do TCA em matriz de Azoto.

Destes dados, foi feito um ajuste utilizando as Equações 1.1 e 1.2 e foi calculado o tempo de meia-vida do TCA na matriz de N_2 , Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Valores dos parâmetros dos dois modelos de decaimento obtidos para o TCA.

Matriz	Decaimento Exponencial			Decaimento Dispersivo			
	A	R^2	$t_{\frac{1}{2}}$ (s)	a	b	R^2	$t_{\frac{1}{2}}$ (s)
Azoto	0.000715185	0.89412	969	0.01464	0.58537	0.99116	727

Capítulo 4

Ácido Tribromoacético

Por ser, dos três ácidos estudados, o que possui menos aplicações práticas, o TBA é, também, o que possui menos estudos de espectroscopia vibracional. Ainda assim, são relevantes os estudos de espectroscopia de IV e Raman de Rudolph e Irmer [37, 38] e o estudo do TBA por cristalografia de raios-X de Jones e Lozano [39].

4.1 Confórmeros, Energia e Populações

O TBA apresenta mais semelhanças estruturais com o TCA do que com o TFA, pois o seu confórmero *trans* não apresenta ligação por ponte de hidrogénio intramolecular – ver Figura 4.1.

As energias dos confórmeros e da barreira conformacional foram calculados, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores de energia relativa e proporção dos confórmeros de TBA a 298.15 K. As energias foram calculadas ao nível B3LYP/cc-pVDZ.

	<i>cis</i>	<i>trans</i>	$\Delta E_{cis \rightarrow trans}$
Energia (kJ mol ⁻¹)	0.00	9.91	44.93
População a 298.15 K (%)	98.20	1.80	–

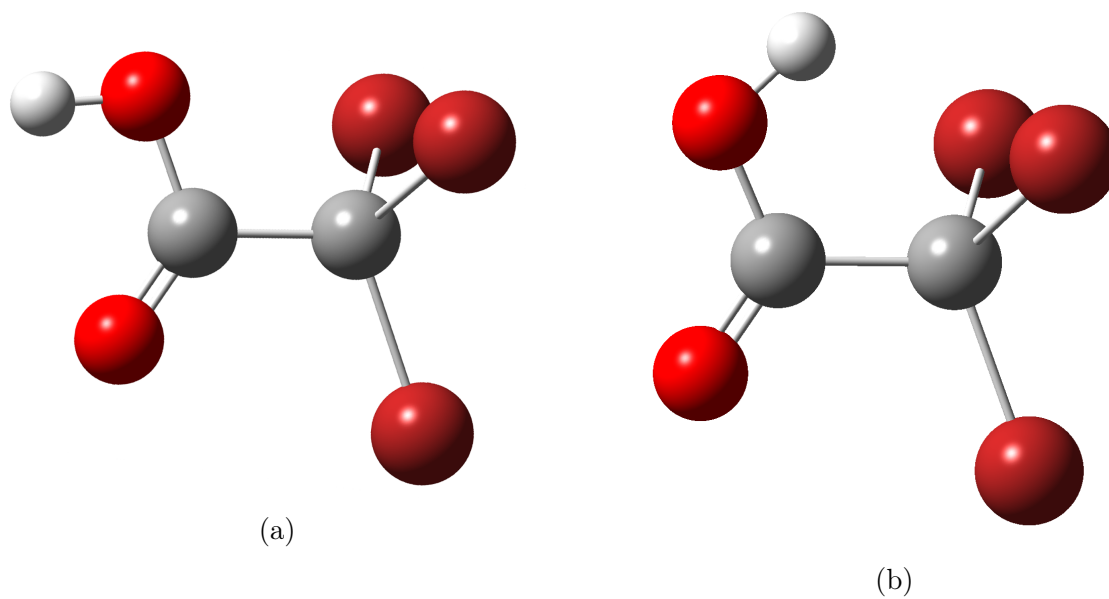


Figura 4.1: Estrutura de: a) *cis*-TBA e b) *trans*-TBA, de acordo com a informação extraída dos cálculos computacionais.

4.2 Espectroscopia de IV do Confórmero *cis*

A Secção 4.1 indica, e os espectros da Figura 4.2 confirmam, que o espectro do composto deverá ter quase exclusivamente bandas do confórmero *cis*, o que, de facto, acontece. Algumas bandas observadas nos espectros experimentais nas matrizes de árgon e cripton devem atribuir-se à presença de agregados do composto (dímeros do composto ou complexos com água).

No geral, a correspondência das bandas calculadas com os espectros experimentais é bastante boa, embora hajam evidências da existência de vários locais de inclusão do composto na matriz de azoto. As bandas mais pequenas junto da zona do $\nu\text{C}=\text{O}$ podem dever-se aos agregados mencionados anteriormente.

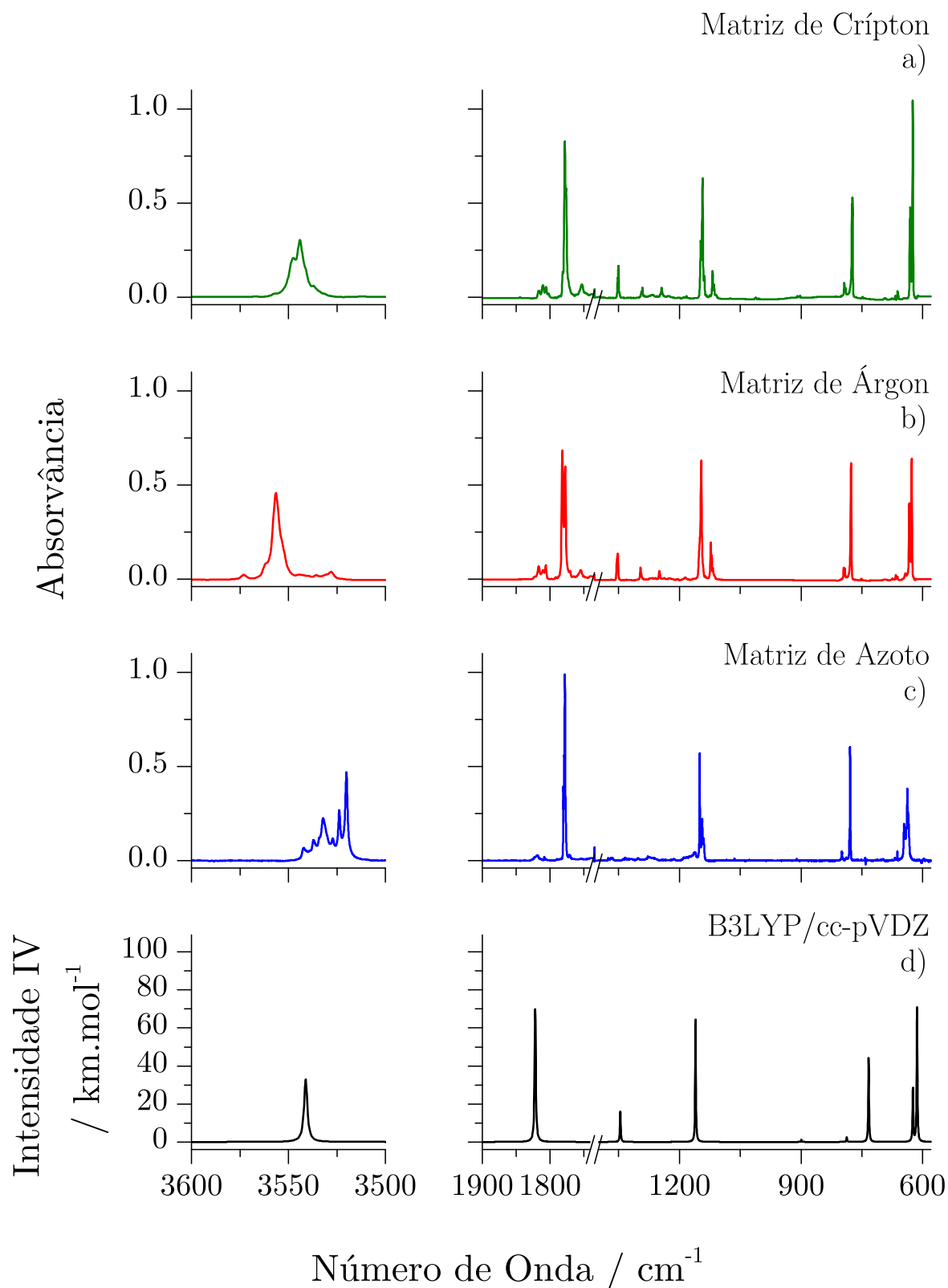


Figura 4.2: Espectros de absorção de IV do TBA em matriz de: a) Cripçon; b) Árgon; c) Azoto; e d) Espectro do TBA calculado através do método B3LYP/cc-pVDZ.

4.3 Espectroscopia IV-P

Para conhecer a zona da banda de $2\nu\text{OH}$ do TBA, foram efectuadas experiências de espectroscopia de IV-P do TBA, de onde se obtiveram os espectros apresentados na Figura 4.3.

Assim, foram efectuadas experiências de irradiação a 6915.0, 6910.0, 6900.0, 6885.0, 6875.0 e 6865.0 cm^{-1} para a matriz de azoto, 6943.3 e 6941.7 cm^{-1} para a matriz de árgon, e 6927.0, 6918.5 e 6914.2 cm^{-1} para a matriz de cripton.

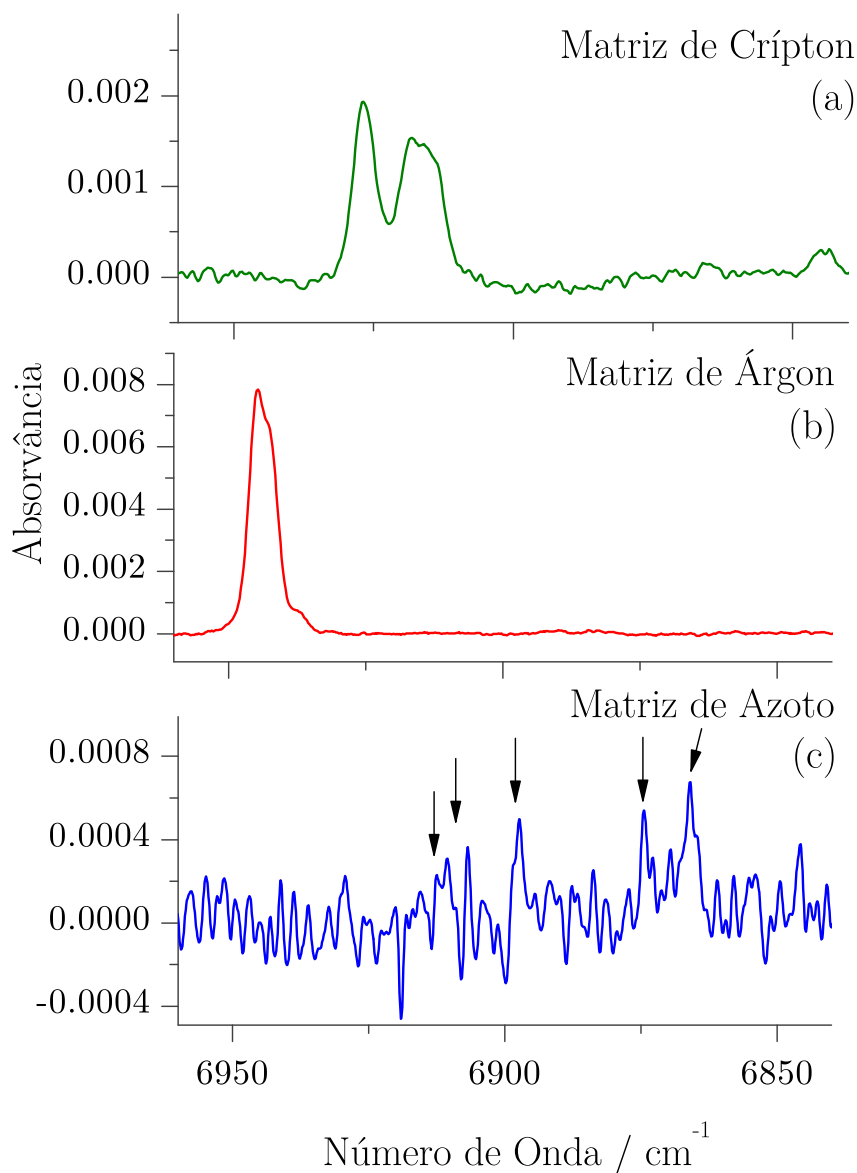


Figura 4.3: Espectros de absorção de IV-P do TBA em matriz de: a) Cripçon; b) Árgon; c) Azoto.

4.4 Produção do Confórmero de Alta Energia

As irradiações feitas para o TBA descritas na Secção 4.3 resultaram na produção do confórmero *trans* quando realizadas a 6895.0 cm^{-1} na matriz de azoto, a 6941.7 e 6943.2 cm^{-1} na matriz de árgon, sendo que os dados utilizados nas secções seguintes correspondem à irradiação a 6943.2 cm^{-1} , e a 6927.0 cm^{-1} em matriz de cripton.

Os espectros experimentais do TBA apresentam uma inversão das frequências relativas das bandas de νOH , quando comparados com os outros ácidos aqui estudados, inversão que também está presente nos espectros simulados. A banda do carbonilo, por outro lado, aparece com posições relativas semelhantes à dos outros ácidos estudados, embora com uma diferença entre os dois confórmeros (entre 30 a 50 cm^{-1}) mais próxima do que a reportada para os ácidos fórmico e acético na literatura, de $\approx 40\text{ cm}^{-1}$ [4, 27, 28] e $\approx 38\text{ cm}^{-1}$ [6, 29, 30], respectivamente.

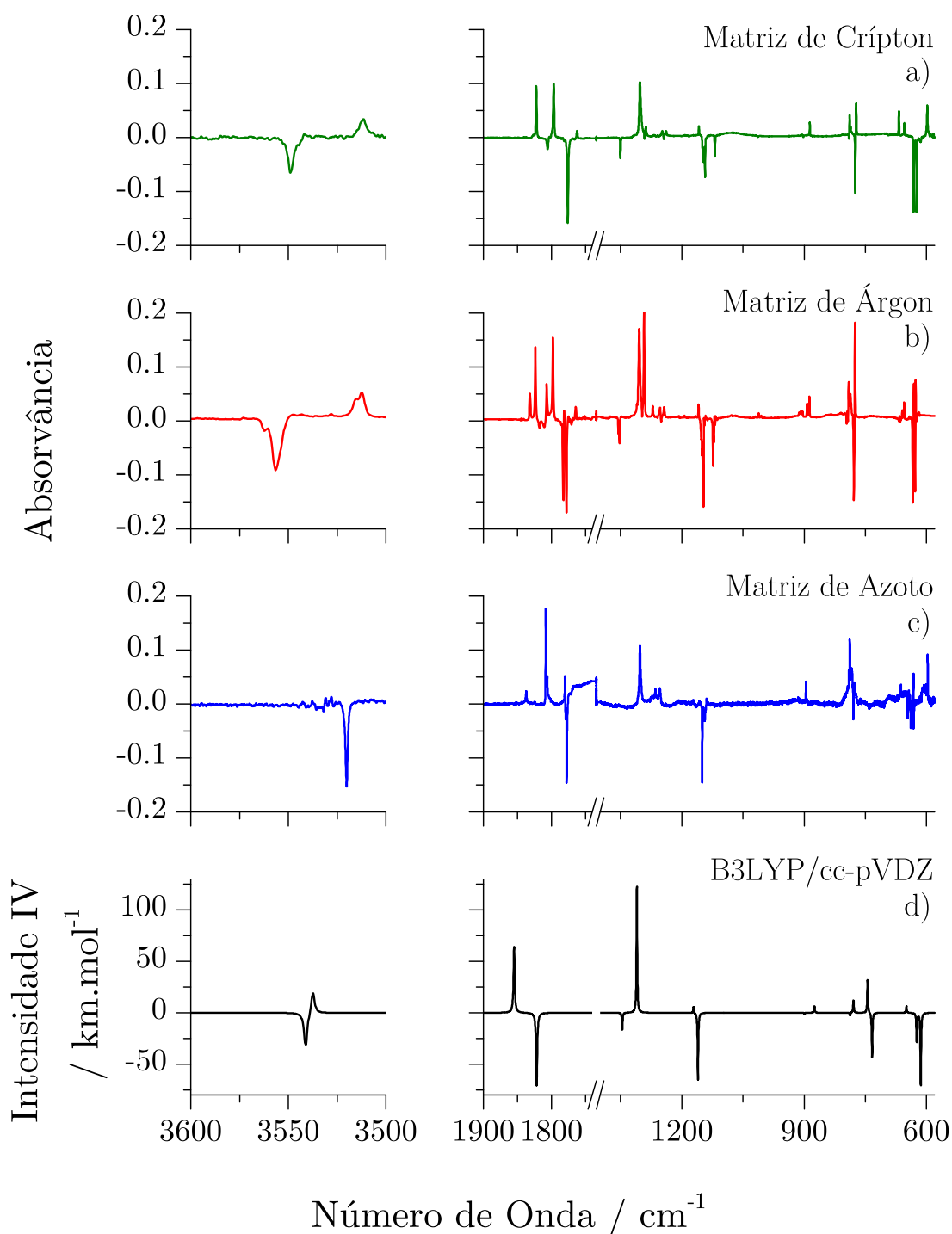


Figura 4.4: Espectros de absorção IV do TBA. Diferença dos espectros recolhidos após excitação da banda $2\nu\text{OH}$ em matrizes de: a) Cripton (irradiação a 6927.0 cm^{-1}); b) Árgon (irradiação a 6941.7 cm^{-1}); c) Azoto (irradiação a 6885.0 cm^{-1}). d) Diferença dos espectros do TBA calculados através do método B3LYP/cc-pVDZ (*trans* menos *cis*).

4.5 Atribuição das Bandas Espectrais

A correspondência das bandas de ambos os conformeros do TBA, previstas teoricamente e observadas, permitiu fazer a atribuição das ditas bandas. É de relevar o aparecimento de dubletos nas bandas de $\nu\text{C}=\text{O}$, nomeadamente na matriz de árgon e cripton, numa possível ressonância de Fermi. Tal como o cloro, também o bromo possui dois isótopos estáveis na natureza (com abundâncias relativas aproximadamente iguais), não sendo, no entanto, evidentes os efeitos das diferenças de massa nos espectros, dada a massa absoluta elevada do bromo.

Tendo tudo isto em conta, em conjunção com os dados das irradiações com o sistema LASER-MOPO e os resultados dos cálculos de simulação computacional da Figura 4.4, foi feita a atribuição das bandas vibracionais do TBA nas três matrizes, ver Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Atribuições das bandas espectrais do *cis*-TBA e do *trans*-TBA nas diversas matrizes estudadas.

<i>cis</i>						<i>trans</i>					
Experimental			Calculado			Experimental			Calculado		
Ar	Kr	N ₂	$\tilde{\nu}$	<i>I</i>	DEP(%)	Ar	Kr	N ₂	$\tilde{\nu}$	<i>I</i>	DEP(%)
3562.1	3547.6	3520.2	3541.1	104.7	ν OH(100.0)	3528.4	3511.5	3530.9	3537.4	66.9	ν OH(100.0)
3555.4	3544.1					3515.0		3529.0			
						3512.5		3528.0			
1777.5	1806.0	1779.0	1821.8	225.0	ν C=O(89.1)	1831.9	1822.3	1808.4	1855.0	202.3	ν C=O(88.4)
	1776.3	1778.3				1823.8	1797.0	1807.5			
		1777.8				1807.4	1762.2	1806.2			
						1798.2		1780.3			
1355.5	1350.5	1338.9	1345.8	53.0	δ COH(46.7), ν CO(25.8),	1310.1	1302.5	1302.4	1310.0	391.4	δ COH(67.0), ν CO(17.2)
1354.1		1334.5			δ CC=O(14.1)	1304.0	1288.0				
1352.2						1292.6					
1151.6	1147.5	1149.9	1160.2	210.0	ν CO(43.5), δ COH(39.9)	1158.3	1157.8	1171.6	1171.1	19.2	ν CO(54.7), δ COH(26.0)
1149.6	1142.9	1143.8						1139.2			
1147.1	1138.5	1140.7									
1145.8											
904.1	902.5	a)	899.0	3.5	ν CC(57.4), ν CO(17.6),	893.1	886.1	895.6	874.9	21.0	ν CC(57.4), ν CO(15.5),
					δ_s CBr ₃ (11.5)	887.0					δ_s CBr ₃ (11.1)
a)	790.0	a)	787.5	8.0	γ O=CCO(65.3), δ'' CBr(17.6)	795.0	788.7	784.8	779.2	39.3	γ O=CCO(65.6), δ'' CBr(17.4)
						791.3	786.3	783.3			
								782.7			
777.4	774.4	779.2	733.5	139.1	$\nu_{a'}$ CBr ₃ (41.7), δ' CBr(18.0), δ CC=O(14.7),	775.4	773.0	780.5	744.6	103.2	$\nu_{a'}$ CBr ₃ (40.3), δ CCO(23.2),
					δ CCO(10.9), $\delta_{a'}$ CBr ₃ (9.8)			777.6			δ' CBr(16.2)
633.7	631.7	646.2	624.2	90.3	δ CC=O(40.7), δ CCO(32.8)	654.7	667.6	662.3	649.4	20.9	δ CC=O(52), δ CCO(24.2)
632.7	630.5	644.7					654.6				
628.3	624.7	638.5	614.1	225.1	τ O=COH(57.4), $\nu_{a''}$ CBr ₃ (33.1)	601.8	598.2	597.0	545.8	119.1	$\nu_{a''}$ CBr ₃ (69.8), $\delta_{a''}$ CBr ₃ (14.4),
626.0						594.1					γ O=CCO(13.6)

a) - Não encontrado; b) - Não investigado.

continua na próxima página

Tabela 4.2: Continuação da página anterior.

<i>cis</i>						<i>trans</i>					
Experimental			Calculado			Experimental			Calculado		
Ar	Kr	N ₂	$\tilde{\nu}$	<i>I</i>	DEP(%)	Ar	Kr	N ₂	$\tilde{\nu}$	<i>I</i>	DEP(%)
b)	b)	b)	510.1	0.0	$\nu_{a''}\text{CBr}_3(41)$, $\tau\text{O}=\text{COH}(34.7)$, $\gamma\text{O}=\text{CCO}(22.0)$	b)	b)	b)	435.1	61.2	$\tau\text{O}=\text{COH}(89.4)$, $\gamma\text{O}=\text{CCO}(10.6)$
b)	b)	b)	357.7	1.1	$\delta\text{CCO}(36.3)$, $\nu_{a'}\text{CBr}_3(36.2)$, $\delta\text{CC}=\text{O}(19.7)$	b)	b)	b)	362.4	24.6	$\delta\text{CCO}(37.1)$, $\nu_{a'}\text{CBr}_3(36.8)$, $\delta\text{CC}=\text{O}(16.9)$
b)	b)	b)	291.9	0.4	$\nu_s\text{CBr}_3(60.1)$, $\nu\text{CC}(19.8)$, $\delta_s\text{CBr}_3(10.7)$	b)	b)	b)	288.8	0.8	$\nu_s\text{CBr}_3(59.3)$, $\nu\text{CC}(22.1)$, $\delta_s\text{CBr}_3(11.2)$
b)	b)	b)	201.2	0.2	$\delta_s\text{CBr}_3(66.0)$, $\nu_s\text{CBr}_3(25.8)$	b)	b)	b)	200.0	0.2	$\delta_s\text{CBr}_3(66.3)$, $\nu_s\text{CBr}_3(26.9)$
b)	b)	b)	180.0	0.9	$\delta'\text{CCBr}(39.5)$, $\delta_{a'}\text{CBr}_3(29.1)$, $\nu_{a'}\text{CBr}_3(17.6)$	b)	b)	b)	183.5	4.0	$\delta'\text{CCBr}(41.5)$, $\delta_{a'}\text{CBr}_3(24.4)$, $\nu_{a'}\text{CBr}_3(16.8)$
b)	b)	b)	171.5	0.7	$\delta_{a''}\text{CBr}_3(36.9)$, $\delta''\text{CCBr}(31.2)$, $\nu_{a''}\text{CBr}_3(21.7)$, $\gamma\text{O}=\text{CCO}(11.2)$	b)	b)	b)	169.3	0.1	$\delta_{a''}\text{CBr}_3(33.6)$, $\delta''\text{CCBr}(28.0)$, $\nu_{a''}\text{CBr}_3(21.6)$
b)	b)	b)	133.2	0.0	$\delta_{a''}\text{CBr}_3(47.5)$, $\delta''\text{CCBr}(39.6)$	b)	b)	b)	130.9	0.5	$\delta_{a''}\text{CBr}_3(35.9)$, $\delta''\text{CCBr}(30.7)$, $\delta_{a'}\text{CBr}_3(19.0)$
b)	b)	b)	127.4	0.4	$\delta_{a'}\text{CBr}_3(58.4)$, $\delta'\text{CCBr}(35.7)$	b)	b)	b)	126.8	0.8	$\delta_{a'}\text{CBr}_3(41.2)$, $\delta'\text{CCBr}(28.3)$, $\delta''\text{CCBr}(13.3)$, $\delta_{a''}\text{CBr}_3(10.5)$
b)	b)	b)	39.0	1.1	$\tau\text{O}=\text{CCBr}(96.3)$	b)	b)	b)	21.1	7.2	$\tau\text{O}=\text{CCBr}(100.2)$

a) - Não encontrado; b) - Não investigado.

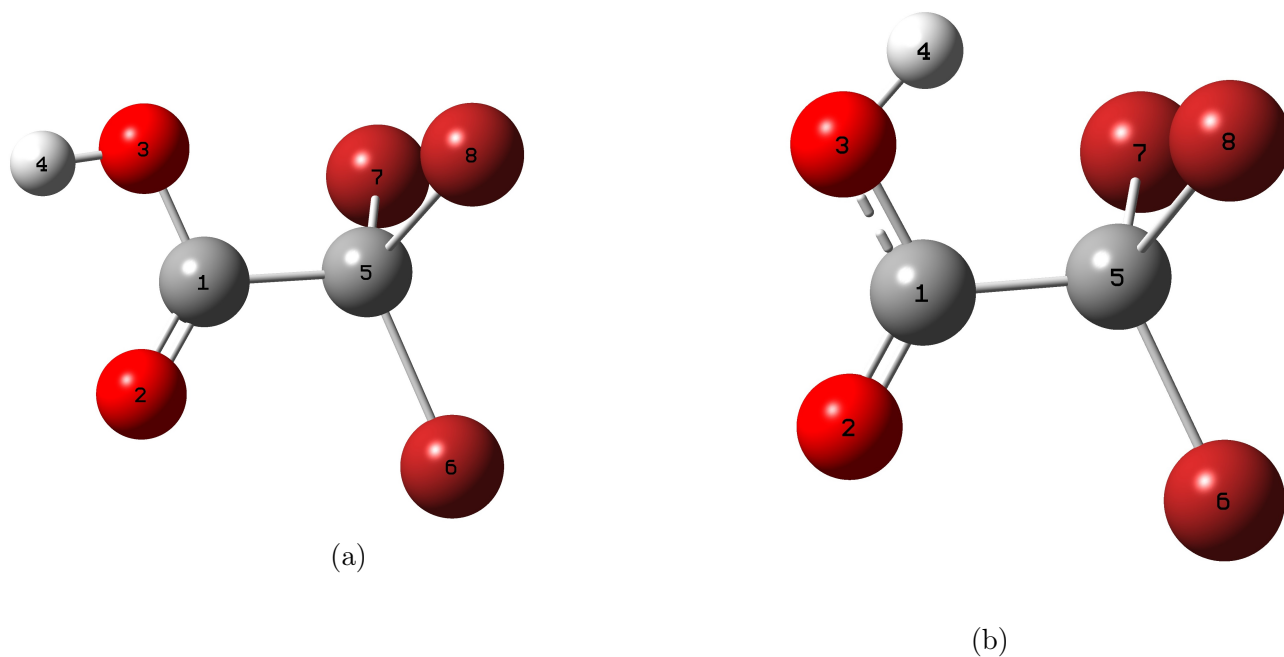


Figura 4.5: Estrutura de: a) *cis*-TBA e b) *trans*-TBA, com sequência numérica utilizada no cálculo de DEPs.

Tabela 4.3: Modos de vibração usados no cálculo de DEP do TBA.

S	Definição	Modo de Vibração
1	$r_{1,2}$	$\nu\text{C}=\text{O}$
2	$r_{1,3}$	νCO
3	$r_{3,4}$	νOH
4	$r_{1,5}$	νCC
5	$(3^{\frac{1}{2}})(r_{5,6} + r_{5,7} + r_{5,8})$	$\nu_s\text{CBr}_3$
6	$(6^{\frac{1}{2}})(2r_{5,6} - r_{5,7} - r_{5,8})$	$\nu_{a'}\text{CBr}_3$
7	$(2^{\frac{1}{2}})(r_{5,7} - r_{5,8})$	$\nu_{a''}\text{CBr}_3$
8	$(6^{\frac{1}{2}})(b_{6,5,7} + b_{6,5,8} + b_{7,5,8} - b_{7,5,1} - b_{8,5,1} - b_{6,5,1})$	$\delta_s\text{CBr}_3$
9	$(6^{\frac{1}{2}})(2b_{6,5,7} - b_{6,5,8} - b_{7,5,8})$	$\delta_{a'}\text{CBr}_3$
10	$(2^{\frac{1}{2}})(b_{6,5,7} - b_{6,5,8})$	$\delta_{a''}\text{CBr}_3$
11	$(6^{\frac{1}{2}})(2b_{7,5,1} - b_{8,5,1} - b_{6,5,1})$	$\delta'\text{CCBr}$
12	$(2^{\frac{1}{2}})(b_{7,5,1} - b_{8,5,1})$	$\delta''\text{CCBr}$
13	$b_{5,1,2}$	$\delta\text{CC}=\text{O}$
14	$b_{5,1,3}$	δCCO
15	$b_{1,3,4}$	δCOH
16	$(3^{\frac{1}{2}})(t_{6,5,1,2} + t_{7,5,1,2} + t_{8,5,1,2})$	$\tau\text{O}=\text{CCBr}$
17	$t_{2,1,3,4}$	$\tau\text{O}=\text{COH}$
18	$t_{5,2,1,3}$	$\gamma\text{O}=\text{CCO}$

4.6 Decaimento do Confórmero *trans*

Tal como para os outros compostos, também foram medidos, para o TBA, os decaimentos do confórmero *trans*. Da mesma forma que para o TFA, o tempo de meia-vida foi maior em matriz de N_2 do que nas outras.

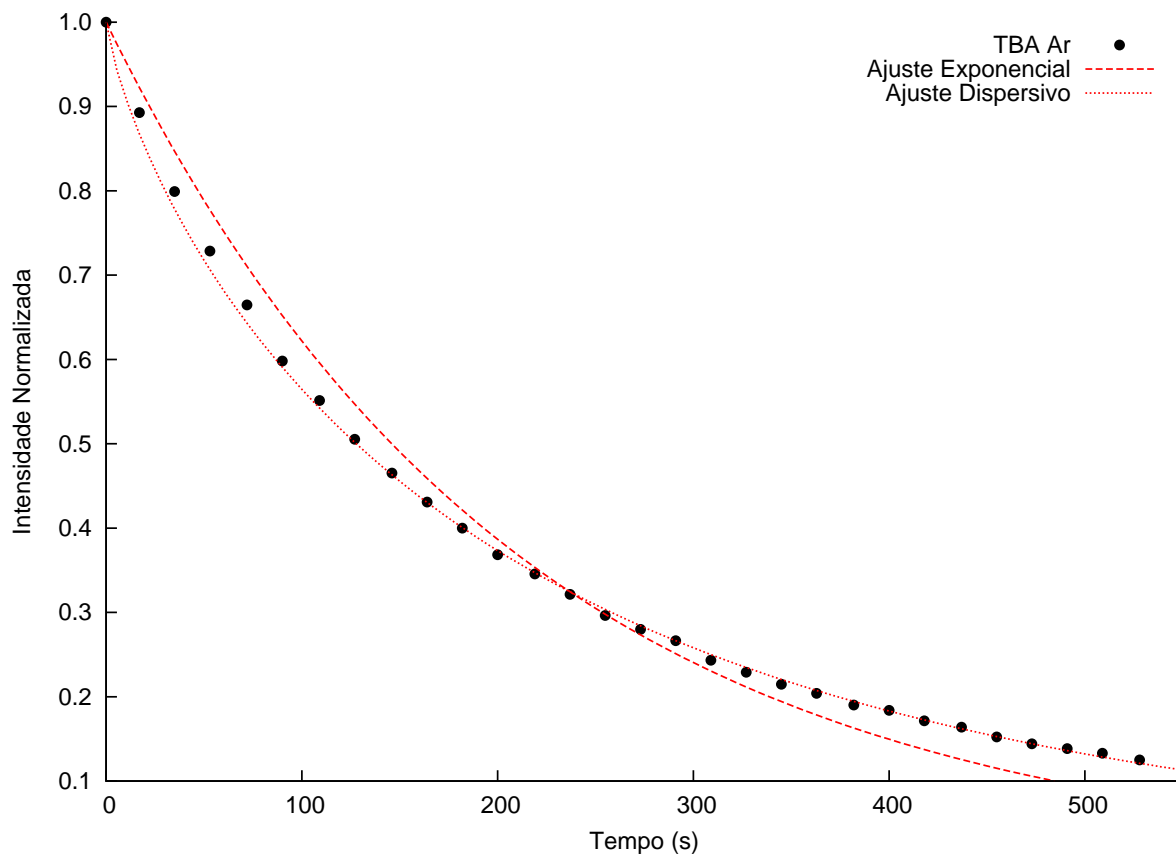


Figura 4.6: Decaimentos do TBA em matriz de Árgon.

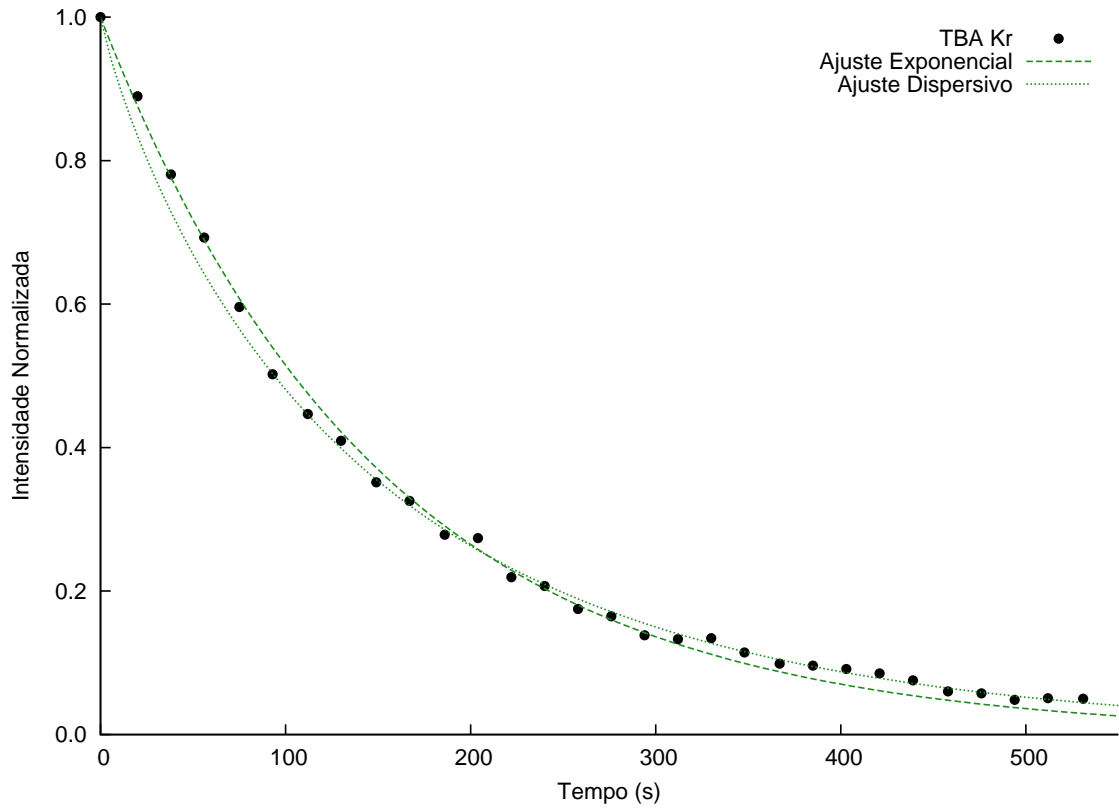


Figura 4.7: Decaimentos do TBA em matriz de Cripton.

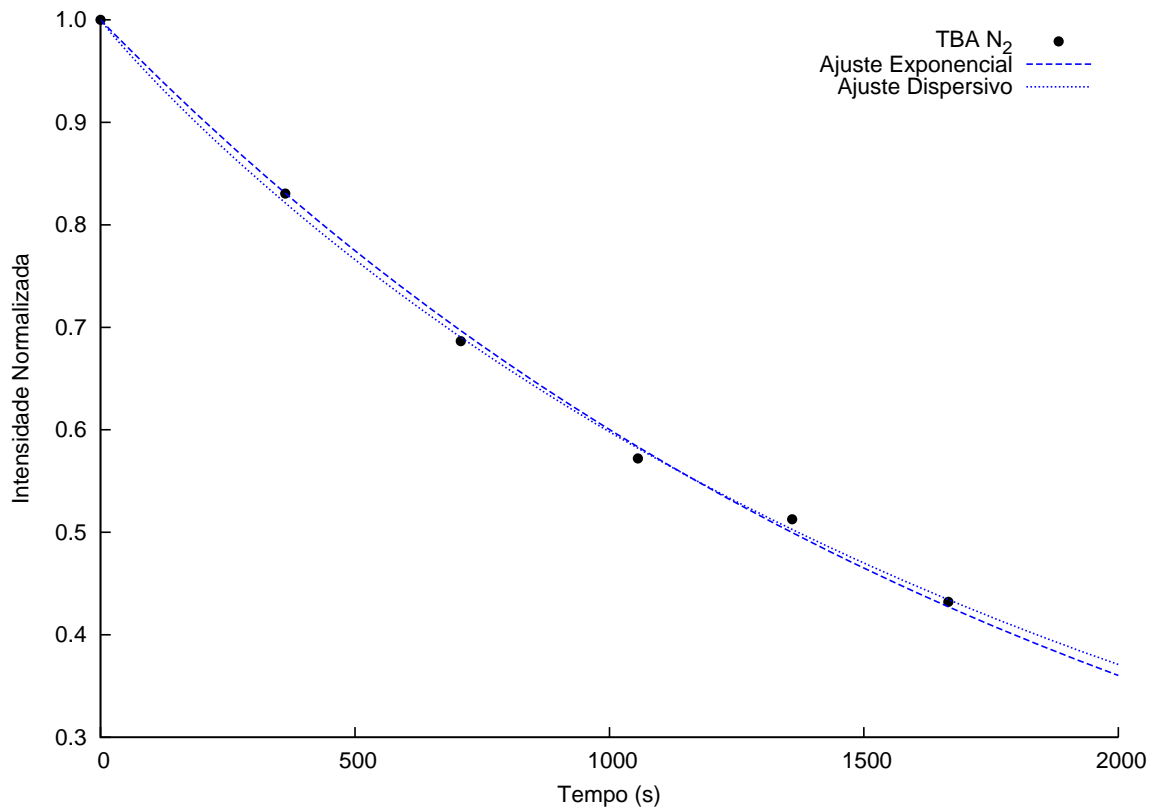


Figura 4.8: Decaimentos do TBA em matriz de Azoto.

Tal como para os outros compostos, foi feito um ajuste a estes dados utilizando as Equações 1.1 e 1.2 e foi calculado o tempo de meia-vida do TBA nas diversas matrizes, Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores dos parâmetros dos dois modelos de decaimento obtidos para o TBA.

Matriz	Decaimento Exponencial			Decaimento Dispersivo			
	A	R ²	t _½ (s)	a	b	R ²	t _½ (s)
Árgon	0.00475	0.98145	146	0.01537	0.78525	0.99886	127
Crípton	0.00664	0.99628	104	0.01350	0.86707	0.99528	94
Azoto	0.000510306	0.99811	1358	0.000737838	0.94769	0.99557	1371

Capítulo 5

Discussão

A alteração conformacional de moléculas é de importância fulcral em diversas áreas, nomeadamente, na química biológica, na bioquímica e na química física. A alteração da conformação das moléculas num composto pode alterar de forma abrupta as propriedades químicas e físicas dessa substância e, por consequência, a sua actividade ou até efeito fisiológico. Assim, não é de estranhar que sejam feitos tantos estudos conformacionais de diversas moléculas, em especial das moléculas biológicas mais pequenas. [40]

As alterações mencionadas anteriormente, não só alteram a actividade biológica de uma molécula, mas também as suas características espectroscópicas, como é o caso do momento dipolar, relevante para o caso do IV. De facto, a alteração conformacional é importante na capacidade e forma de agregação de um composto, que pode levar a polimorfismo [41, 42], bem como na reactividade com outras espécies [43] ou ainda na reactividade fotoquímica [44]

De forma a promover a conversão conformacional, durante este estudo, foi utilizada radiação LASER na zona do IV-P. Esta radiação vai excitar a molécula para um estado vibracional elevado (mantendo-se, no entanto, no estado electrónico fundamental) que, em seguida, vai sofrer uma redistribuição intramolecular da energia vibracional, havendo a probabilidade de relaxar para os outros confórmeros. Para que este processo ocorra, a energia da radiação utilizada deve ser, pelo menos, não muito mais pequena do que barreira da reacção [40]. É possível utilizar uma fonte de radiação de banda larga [45–57], no entanto neste trabalho optou-se pela radiação de banda estreita produzida pelo

sistema LASER-MOPO, pois esta permite uma excitação mais selectiva e eficiente de um conformero [28].

Neste estudo foram produzidos os conformeros *trans* do TCA em matriz de azoto e dos TFA e TBA em matrizes de árgon, cripton e azoto. Em relação à banda de νOH , o TFA e o TCA seguem a tendência dos ácidos acético e fórmico, onde a forma mais energética aparece a números de onda maiores, enquanto que o TBA apresenta a forma *trans* para números de onda mais baixos do que o conformero *cis*. Já no caso da banda de $\nu\text{C=O}$ os três compostos seguem a regra, com a banda referente ao conformero *trans* a aparecer a números de onda mais elevados.

Depois de produzida, a forma de alta energia de uma molécula com conformeros rotacionais pode sofrer decaimento por efeito de túnel, através da barreira de energia torsional, o que limita o seu tempo de meia-vida. Hall e Pimentel [47] foram os primeiros a registar experimentalmente a converção de moléculas do conformero de alta energia para o de baixa energia, em matriz de gás nobre, para a molécula de ácido nítrico, a molécula mais pequena que possui conformeros rotacionais. Daí para cá, foram feitos inúmeros estudos do decaimento conformacional de diversas moléculas (ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, entre várias outras) [4, 27–31, 58–65].

O gás usado na matriz tem influência na estabilidade dos conformeros de alta energia, o que se vai reflectir no tempo de vida destes compostos. De uma forma geral, os tempos de meia-vida destes tipo de compostos é maior em matrizes de cripton do que árgon [60], havendo, no entanto, registo de comportamentos “anómalos” a esta regra, nomeadamente no decaimento do ácido acético [29] e do ácido fórmico deuterado [28, 60, 61]. A utilização de uma matriz de azoto estabiliza os conformeros de alta energia, o que resulta no aumento do tempo de decaimento entre 55 a 600 vezes, quando comparado com uma matriz de árgon, devido a interacções entre as moléculas de azoto e os grupos hidroxilo das moléculas, como reportado por Lopes *et al.* [31].

Os ácidos fórmico e acético, em matriz de árgon a 8 K, têm tempos de vida de 50 s [29] e 8 min [60]. Quando deuterados, a conversão torna-se muito mais lenta, levando cerca de 15 dias [29, 61].

O TFA e o TBA seguem a “anomalia” relativa aos tempos de vida reportados para o ácido acético [29], apresentando decaimentos mais rápidos em matriz de cripton do que em matriz de árgon. As matrizes de azoto implicam um aumento do tempo de meia-vida dos compostos numa ordem de grandeza, passando o TFA de 170 s em matriz de árgon para 5431 s (cerca de hora e meia) em matriz de azoto e o TBA de 127 s em matriz de árgon para 1371 s (cerca de 23 minutos) em matriz de azoto.

Comparando os valores dos tempos de meia-vida do ácido acético (*ca.* 50 s em matriz de árgon e cripton e *ca.* 28500 s, \approx 8 h, em matriz de azoto) [29, 31] com os do TFA, do TCA e do TBA calculados neste trabalho, conclui-se que, de forma geral, a trihalogenação diminui o tempo de meia-vida nas matrizes de azoto (entre uma a duas ordens de grandeza) e aumenta o tempo de meia-vida em matriz de árgon e cripton em 2 a 3 vezes. Ao comparar os valores dos tempos de meia-vida dos conformémeros *trans* dos três compostos em matriz de azoto, conclui-se que não há uma ordem, quer ascendente, quer descendente, ao longo do grupo da tabela periódica, pois temos o TCA com o decaimento mais rápido, 727 s, seguido do TBA com 1371 s e, por último, o TFA com 5431 s. A estabilidade do TFA é justificada pela formação de uma ligação por ponte de hidrogénio intramolecular.

Não foi ainda encontrada uma explicação para o tempo de meia-vida maior do TBA, quando comparado com o TCA nem para a diminuição de estabilidade dos conformémeros *trans* em matriz de azoto. Esta explicação terá de ser procurada posteriormente, depois de estudos mais detalhados destes compostos.

Devido à fraca correlação entre os dados experimentais e o modelo de decaimento exponencial de um parâmetro, procurou-se encontrar um modelo que se adequasse melhor à realidade experimental encontrada nestes sistemas. Assim, foi utilizado um modelo de decaimento dispersivo (Secção 1.8), que descreve melhor o processo observado para os compostos estudados, onde se observa uma conversão mais rápida no início e mais lenta no final, quando comparado com o decaimento exponencial normal [21, 66–68]. Este modelo assenta no pressuposto de que pequenas diferenças nos átomos do gás de matriz no redor imediato das moléculas pode influenciar a propensão destas a sofrerem decaimento por efeito de túnel. Por essa razão, o decaimento mais acentuado no início deve-se à conjugação

da velocidade de decaimento nos locais da matriz onde a conversão é mais favorável com a velocidade mais baixa dos outros locais. Logo que os locais mais favoráveis sofrem conversão, a contribuição passa a ser quase exclusivamente da conversão dos locais onde o decaimento não é favorecido, diminuindo assim a velocidade global da conversão.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas Futuras

Este trabalho teve diversos resultados. Em primeiro lugar foi possível o desenvolvimento de um protocolo prático e eficaz para a remoção de água do TCA e do TFA e para a amostragem e deposição dos três compostos em matriz criogénica.

Depois, foi possível a recolha de espectros de absorção de IV com boa resolução dos monómeros do TFA e do TBA em matrizes de azoto, árgon e cripton e do TCA em matriz de azoto. Foram também recolhidos os espectros de absorção no IV-P dos vários compostos em matrizes criogénicas e, com o auxílio dos espectros simulados computacionalmente (ao nível DFT-B3LYP/cc-pVDZ) foi possível a atribuição das bandas vibracionais de ambos os confórmeros em todas as matrizes estudadas. Foi possível ainda o cálculo da Distribuição de Energia Potencial para ambos os confórmeros dos três compostos.

Por último, foi possível registar o decaimento do confórmero de alta energia para o confórmero estável e medir os tempos de meia-vida dos três compostos nas diversas matrizes estudadas e o cálculo do tempo de meia-vida pelos métodos de decaimento exponencial e dispersivo.

São objectivos, na continuação deste estudo: o desenvolvimento de um protocolo que permita obter espectros do *trans*-TCA nas matrizes de árgon e cripton, sendo, para tal, fundamental a capacidade de irradiar a amostra e recolher espectros em simultâneo; o estudo das formas deuteradas e dos dímeros dos três ácidos aqui estudados.

Bibliografia

- [1] Ito, F., *Chemical Physics*, **2011**, *382* (1-3), 52–57.
- [2] Zhang, N.; Palmer, A. F., *Biotechnology and Bioengineering*, **2011**, *108* (6), 1413–20.
- [3] Xie, Y., *Water research*, **2001**, *35* (6), 1599–1602.
- [4] Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Rasanen, M., *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, *7863* (19), 11 715–11 716.
- [5] Marushkevich, K.; Khriachtchev, L.; Lundell, J.; Räsänen, M., *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128* (37), 12 060–12 061.
- [6] Maçôas, E.; Khriachtchev, L., *Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, *108* (16), 3380–3389.
- [7] Maçôas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Fausto, R.; Räsänen, M., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2005**, *7* (5), 743–749.
- [8] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillho, J.; Gomperts, R.; Stratman, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenburg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.;

- Farkas, O.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Allaham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; W., C.; Wong, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., 'Gaussian 03, Revision B.03,' .
- [9] Parr, R. G., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York **1989**.
- [10] Becke, A. D., *The Journal of Chemical Physics*, **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- [11] Kohn, W.; Sham, L. J., *Physical Review*, **1965**, *140* (4A), 1133–1138.
- [12] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Physical Review B*, **1988**, *37* (2), 785–789.
- [13] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M., *Canadian Journal of Physics*, **1980**, *58*, 1200–1211.
- [14] Dunning Jr, T., *The Journal of Chemical Physics*, **1989**, *90* (2), 1007–1023.
- [15] Wilson, A.; Woon, D., *The Journal of Chemical Physics*, **1999**, *110* (16), 7667–7676.
- [16] Woon, D.; Dunning Jr, T., *The Journal of chemical physics*, **1993**, *98* (2), 1358–1371.
- [17] Keresztury, G.; Jalsovszky, G., *Journal of Molecular Structure*, **1971**, *10* (4), 304–305.
- [18] Lapinski, L.; Nowak, M., 'BALGA - Computer Program for PED Calculations', **1975**.
- [19] Lapinski, L.; Pongor, P., 'PED-Program', **1994**.
- [20] Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Boggs, J. E., *Journal of the American Chemical Society*, **1979**, *101* (10), 2550–2560.
- [21] Reva, I.; Nowak, M. J.; Lapinski, L.; Fausto, R., *The Journal of chemical physics*, **2012**, *136* (6), 064511.

- [22] Redington, R. L.; Lin, K. C., *Spectrochimica Acta*, **1971**, *27 A*, 2445–2460.
- [23] Shipman, S. T.; Douglass, P. C.; Yoo, H. S.; Hinkle, C. E.; Mierzejewski, E. L.; Paten, B. H., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2007**, *9* (32), 4572–4586.
- [24] Fuson, N.; Josien, M.-L.; Jones, E. a.; Lawson, J. R., *The Journal of Chemical Physics*, **1952**, *20* (10), 1627–1634.
- [25] Ouyang, B.; Starkey, T. G.; Howard, B. J., *The journal of physical chemistry. A*, **2007**, *111* (28), 6165–6175.
- [26] Perchard, J., *Chemical Physics*, **2001**, *273* (2-3), 217–233.
- [27] Maçôas, E. M.; Lundell, J.; Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; Fausto, R.; Räsänen, M., *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2003**, *219* (1), 70–80.
- [28] Khriachtchev, L., *Journal of Molecular Structure*, **2008**, *880* (1-3), 14–22.
- [29] Maçôas, E. M.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Fausto, R.; Räsänen, M., *The Journal of chemical physics*, **2004**, *121* (3), 1331–1338.
- [30] Maçôas, E. E. M. S.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Fausto, R.; Räsänen, M., *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, *125* (52), 16 188–16 189.
- [31] Lopes, S.; Domanskaya, A. V.; Fausto, R.; Räsänen, M.; Khriachtchev, L., *The Journal of chemical physics*, **2010**, *133* (14), 144 507.
- [32] Fausto, R.; Teixeira-Dias, J., *Journal of Molecular Structure*, **1986**, *144*, 241–263.
- [33] Adams, J.; Kim, H., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **1973**, *29*, 675–677.
- [34] Panichkina, V. A.; Bilobrov, V. M.; Titov, E. V., *Teoreticheskaya i Eksperimental'naya Khimiya (Translated)*, **1980**, *16* (1), 133–137.
- [35] Jönsson, P.; Hamilton, W., *The Journal of Chemical Physics*, **1972**, *56* (9), 4433–4439.

- [36] Perchard, J., *Chemical Physics*, **2001**, *266* (1), 109–124.
- [37] Rudolph, W. W.; Irmer, G., *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, **2011**, *79* (5), 1483–1492.
- [38] Rudolph, W. W.; Irmer, G., *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, **2012**, *90*, 165–172.
- [39] Jones, P. G.; Lozano, V., *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, **2003**, *59* (5), o619–o621.
- [40] Khriachtchev, L. (Editor), *Physics and Chemistry at Low Temperatures*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore **2011**.
- [41] Mei, X.; Wolf, C., *CrystEngComm*, **2006**, *8* (5), 377–380.
- [42] Nangia, A., *Accounts of chemical research*, **2008**, *41* (5), 595–604.
- [43] Gómez-Zavaglia, A.; Fausto, R., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, *5* (1), 52–63.
- [44] Khriachtchev, L.; Macoas, E. M. S.; Pettersson, M.; Räsänen, M., *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124* (37), 10 994–10 995.
- [45] Lapinski, L.; Nowak, M.; Fulara, J.; Les, A.; Adamowicz, L., *The Journal of Physical Chemistry*, **1990**, *94* (17), 6555–6564.
- [46] Lapinski, L.; Reva, I.; Nowak, M. J.; Fausto, R., *Physical chemistry chemical physics*, **2011**, *13* (20), 9676–9684.
- [47] Hall, R.; Pimentel, G., *The Journal of Chemical Physics*, **1963**, *1278* (1951), 1889–1897.
- [48] Homanen, L.; Murto, J., *Chemical Physics Letters*, **1982**, *85* (3), 322–324.
- [49] Takeuchi, H.; Tasumi, M., *Chemical Physics*, **1983**, *77* (1), 21–34.

- [50] Lotta, T.; Murto, J.; Räsänen, M.; Aspiala, A., *Chemical Physics*, **1984**, *86* (1-2), 105–114.
- [51] Rasanen, M.; Schwartz, G. P.; Bondybey, V. E., *The Journal of Chemical Physics*, **1986**, *84* (1), 59–65.
- [52] Rasanen, M.; Bondybey, V. E., *The Journal of Physical Chemistry*, **1986**, *90* (21), 5038–5044.
- [53] Nieminen, J.; Rasanen, M.; Murto, J., *The Journal of Physical Chemistry*, **1992**, *96* (13), 5303–5308.
- [54] Kulbida, A.; Fausto, R., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1993**, *89* (24), 4257–4266.
- [55] Olbert-Majkut, A.; Reva, I. D.; Fausto, R., *Chemical Physics Letters*, **2008**, *456* (4-6), 127–134.
- [56] Lapinski, L.; Ramaekers, R.; Kierdaszuk, B.; Maes, G.; Nowak, M. J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**, *163* (3), 489–495.
- [57] Reva, I. D.; Jarmelo, S.; Lapinski, L.; Fausto, R., *The Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, *108* (34), 6982–6989.
- [58] Pettersson, M.; Maçôas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Fausto, R.; Räsänen, M., *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, *125* (14), 4058–4059.
- [59] Marushkevich, K.; Khriachtchev, L.; Lundell, J.; Domanskaya, A.; Räsänen, M., *The journal of physical chemistry. A*, **2010**, *114* (10), 3495–502.
- [60] Pettersson, M.; Maçôas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Lundell, J.; Fausto, R.; Rasanen, M., *The Journal of Chemical Physics*, **2002**, *117* (20), 9095–9098.
- [61] Domanskaya, A.; Marushkevich, K.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M., *The Journal of chemical physics*, **2009**, *130* (15), 154509.

- [62] Maçôas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Fausto, R.; Räsänen, M., *The journal of physical chemistry. A*, **2005**, *109* (16), 3617–3625.
- [63] Isoniemi, E.; Khriachtchev, L.; Makkonen, M.; Räsänen, M., *The Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, *110* (40), 11 479–11 487.
- [64] Amiri, S.; Reisenauer, H. P.; Schreiner, P. R., *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132* (45), 15 902–15 904.
- [65] Lapinski, L.; Nowak, M. J.; Reva, I.; Rostkowska, H.; Fausto, R., *Physical chemistry chemical physics*, **2010**, *12* (33), 9615–9618.
- [66] Plonka, A., *Dispersive Kinetics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **2001**.
- [67] Siebrand, W.; Wildman, T. A., *Accounts of Chemical Research*, **1986**, *19* (8), 238–243.
- [68] Skrdla, P. J., *The journal of physical chemistry A*, **2007**, *111* (46), 11 809–11 813.