

Estudo teórico de 3,6-bi-2-piridil-1,2,4,5-tetrazina por Espectroscopia UV/Visível e Infravermelho

Vitor H. S. de Melo* (PG), Juliano A. Bonacin (PG), Luiz G. M. de Macedo (PD), Antonio C. Borin (PQ) e Henrique E. Toma (PQ)

Departamento de Química Fundamental – Instituto de Química – Universidade de São Paulo
AV. Lineu Prestes, 748, Cidade Universitária, São Paulo-SP. CEP 05513-970 *e-mai:vitor@iq.usp.br

Palavras Chave: bptz, Cálculos Teóricos e Espectroscopia.

Introdução

Neste trabalho são analisados espectros UV/Visível e Infravermelho do 3,6-bi-2-piridil-1,2,4,5-tetrazina (bptz) usando cálculos teóricos, objetivando levantar propriedades eletrônicas e vibracionais da molécula.

Resultados e Discussão

Espectro UV/Visível

O espectro do bptz em metanol está na figura 1.

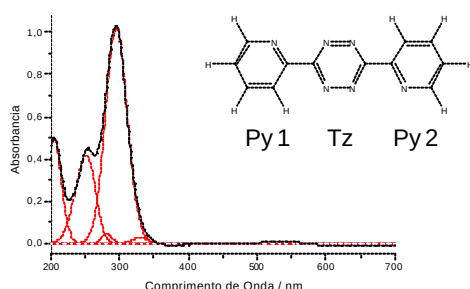


Figura 1 – Espectro UV/Visível do bptz em metanol

Usando cálculos semi-empíricos em nível PM3 e ZINDO/S¹ foi possível identificar os orbitais HOMO e LUMO, tabela 1, e gerar as transições eletrônicas ocorrentes no espectro experimental, tabela 2.

Tabela 1 – Atribuição dos orbitais HOMO e LUMO

OM	Energia / eV	Py 1*	Tz*	Py 2 *
42	-0,34365	47,482	5,0353	47,481
43	-0,3084	32,872	34,254	32,872
44	-0,0416	3,9745	92,051	3,9745
45	-0,0400	19,087	61,828	19,087

* contribuições percentuais. Py = piridina, Tz = Tetrazina.

Tabela 2 – Atribuição das transições eletrônicas

Exp*. / nm	Calc*. / nm	Atribuição **
252	261	43 → 47, Tz → Py
281	306	39 → 46, Py → Py
295	315	43 → 45, Py → Tz
329	325	43 → 44, Py → Tz
534	524	41 → 44, Tz → Tz

*Exp = experimental, Calc = calculado.

**Tz = tetrazina, Py = piridina

Espectro Infravermelho

O espectro infravermelho do bptz está na figura 2.

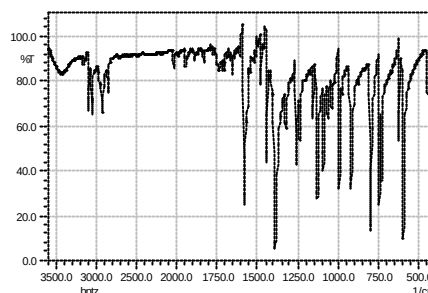


Figura 2 – Espectro Infravermelho do bptz

O espectro vibracional foi atribuído com base em cálculos DFT^{2,3,4}, método B3LYP/6-31G, cujos resultados estão na tabela 3 (incerteza $\pm 34 \text{ cm}^{-1}$).

Tabela 3 - Comparação dos resultados

Exp.*	Calc.*	Atrib.*	Exp.*	Calc.*	Atrib.*
3161	3116	Py(s)	1092	1084	Py(s)
3096	3092	Py(s)	1065	1081	M(s)
3059	3076	Py(s)	1040	1038	M(s)
3047	3054	Py(s)	993	1027	M(s)
1582	1577	M(s)	974	978	Tz(s)
1568	1567	M(s)	920	948	Py(d)
1479	1465	M(s)	874	891	Py(d)
1443	1447	M(s)	799	784	M(d)
1427	1427	M(s)	744	730	Py(d)
1412	1410	M(s)	733	721	M(s)
1391	1370	M(s)	619	609	Py(s,d)
1325	1317	M(s)	596	596	M(d)
1257	1271	M(s)	445	437	M(d)
1238	1238	M(s)	418	407	M(s,d)
1155	1140	Py(s)	405	399	M(d)

* Exp = experimental, Calc = calculado, Atrib = Atribuição. Tz = tetrazina, Py = piridina, M = vibração conjunta, s = estiramento e d = deformação. Todos os valores estão em cm^{-1} .

Conclusões

Os resultados obtidos através de cálculos e valores experimentais permitiram a compreensão das transições eletrônicas, identificação dos orbitais HOMO e LUMO, e interpretação das vibrações ativas no espectro infravermelho do bptz.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq, IMMC

¹ HyperChem™, versão 7.1 para Windows™, Gainsville, HyperCub Inc. 2000..

² GaussianTM, versão 03 para WindowsTM, Gaussian Inc, 2003.

³ Scott, A. P. e Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502-16513.

⁴Lui, L., Bu, M. e Bu, X.-H., *Acta Cryst* **2001**, *E57*, 127-128.