



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
LICENCIATURA EM QUÍMICA

MONOGRAFIA

**ESTUDO TEÓRICO DO EQUILÍBRIO TAUTOMÉRICO E
CONFORMACIONAL DE β -DICETONAS**

Alex Sandro Nascimento da Silva Filho

RECIFE

2021

Alex Sandro Nascimento da Silva Filho

**ESTUDO TEÓRICO DO EQUILÍBRIO TAUTOMÉRICO E
CONFORMACIONAL DE β -DICETONAS**

Monografia apresentada para obtenção do grau de
licenciatura em química da instituição de ensino
Universidade Federal Rural de Pernambuco

ORIENTADOR: Prof. Dr. Hélcio José Batista

RECIFE

2021

ESTUDO TEÓRICO DO EQUILÍBRIO TAUTOMÉRICO E CONFORMACIONAL DE β -DICETONAS

MONOGRAFIA AVALAIDA E APROVADA PELA BANCA

_____/_____/_____

Prof. Dr. Hélcio José Batista

Orientador

Prof. Dr. Cristiano Costa Bastos

Examinador

Prof. Dr.^a Juliana Angeiras Batista da Silva

Examinador

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586e Silva Filho, Alex Sandro Nascimento da
ESTUDO TEÓRICO DO EQUILÍBRIO TAUTOMÉRICO E CONFORMACIONAL DE B-DICETONAS /
Alex Sandro Nascimento da Silva Filho. - 2021.
97 f.: il.

Orientador: Helcio Jose Batista.
Inclui referências e apêndice(s).

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura
em Química, Recife, 2021.

1. B-dicetonas. 2. Tautomerismo. 3. Conformação. 4. Química Teórica. I. Batista, Helcio Jose, orient. II. Título

CDD 540

DEDICATÓRIA

Esse trabalho é dedicado as três mulheres, que apesar de terem suas raízes distintas, são sinônimo de luta e de personalidade fortes. Então, faço deste humilde espaço um retrato escrito de profundo reconhecimento de suas vidas. A senhora Lindinalva, minha avó por parte de mãe, que apesar do breve contato com ela em vida, foi fonte de amor e esperança para seus filhos. Era reconhecida pela cidade de Lajedo como a melhor cozinheira da feira que ali o tinha, vendia suas comidas em minutos. Lembro da sua devoção ao catolicismo, simplicidade e bom humor. A seguir tem minha avó por parte de pai, Fátima. Ela é cheia de manias, ama dar uma gaitada e faz um drama como ninguém. Seu maior hobby é a costura, mas sua maior característica é ajudar aquele que o ama, mesmo não tendo muito em suas mãos. Outra, ela adora um medicamento. Por último, e não menos importante, tenho minha tia-avó Margô, sua habilidade também é a cozinha, saindo adolescente do interior para trabalhar no casarão da família Di Lascio. Por felicidade eles os acolheram como parte da família. Além disso, consegue animar qualquer encontro com seu jeito espontâneo e animado, e ama me fazer de alvo de suas brincadeiras. Apesar de breve esse descrito, espero que seja o suficiente para retratar elas, que me trouxeram momentos para guardar em minha memória como um privilégio de vida. Desejo dar orgulho como neto e nunca desleixar nossos momentos juntos.

Do fruto do conhecimento lhe trago as respostas, mas dele nunca satisfareis suas inquietudes

Anônimo

AGRADECIMENTO

Essa monografia apesar de ter um cunho intelectual individual, é uma construção coletiva desde a sua origem. Destaco o Professor Dr. Hécio, orientador desta monografia, que desenvolveu os meus primeiros valores científicos na qual acredita no meu potencial como pesquisador. Também ao técnico Vitocley por fornecer seus conhecimentos, dando respostas para dúvidas durante o projeto. Agradeço aos amigos que fiz durante essa caminhada de curso, que juntos estiveram comigo auxiliando e fornecendo apoio necessário nos momentos que vivenciei na graduação. Alice, Emmanuelle, José, Lucas e Thayane vocês tornaram meus dias mais divertidos. Guardo grande carinho aos amigos que fiz durante ensino fundamental, médio e técnico. A respeito de minha índole, é dado um imensurável agradecimento aos meus pais, Alex Sandro e Silvia Lima por sempre me trazerem o amor devoto, forças, refúgio, conhecimento e desde que me trouxeram a vida. Aos meus irmãos, Emanuela e João, por serem meus companheiros de jornada, em que juntos venceremos a dificuldades e comemoremos as nossas conquistas. Por fim, tenho a agradecer aquele que permitiu a minha existência, que me traz consciência e se representa por meio da ciência. Tenho em mim o dilema de Eclesiastes da vida terrena, mas faço desse presente divino a minha experiência a mais louvável. Agradeço a sua plenitude e a vida a mim concedida, obrigado Deus.

Resumo

As β -dicetonas são uma classe de compostos orgânicos caracterizada pela presença de duas carbonilas separadas por uma unidade de carbono. Historicamente, o estudo de suas estruturas forneceu os primeiros dados experimentais do fenômeno denominado tautomerismo ceto-enol, além do equilíbrio particular entre distintas formas enólicas ser uma fonte de dados para o estudo de processos de transferência de próton com barreira de baixa energia. Nesses trabalhos, em geral, as análises termodinâmicas são baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear (R.M.N.) e a avaliação das constantes dos equilíbrios ceto-enol e enol-enol são realizadas a partir de estudos teóricos por meio de ferramentas de química computacional analisando estruturas de mínimo de cada equilíbrio. Poucos trabalhos teóricos sobre sistemas β -dicetonas estimam as barreiras energéticas do tautomerismo e sua relação com o substituinte e a polaridade do meio, e estes poucos o fazem utilizando métodos de alto custo computacional com conjuntos de base grandes e comumente sem um estudo das espectroscopias vibracional e de absorção eletrônica. Com a motivação de contribuir nesta área de investigação, neste trabalho foi realizado um estudo teórico dos equilíbrios conformacional, ceto-enol e enol-enol para a seguinte série de β -dicetonas: acetilacetona (Acac), benzoilacetato (Bzac), dibenzoilacetona (Dbm), trifluordibenzoilacetona (Btfa), trifluoracetilacetato (Tfac) e Haxafluoracetilacetato (Hfac), onde foram utilizados métodos de baixo custo computacional, sendo eles o método semiempírico AM1, o método da teoria do funcional de densidade com funcional B3lyp e o método *ab initio* Hartree-Fock (HF), os dois últimos com o uso da base 6-31G. Os resultados segundo os métodos utilizados mostraram concordância com dados experimentais da literatura em relação aos tautômeros cetônicos terem maior liberdade conformacional rotacional do anel cetônico em comparação com os tautômeros enólicos. Em relação ao equilíbrio ceto-enol, observa-se a influência dos grupos substituintes nas barreiras energéticas, no caso dos compostos estudados, o grupo fenílico (Ph) reduzindo a altura da barreira, e o trifluormetílico (CF₃) aumentando. É notado também que os estados de transição (TS) do equilíbrio ceto-enol comportam-se segundo o postulado de Hammond, tendo sua energia desestabilizada quando possui estrutura semelhante à forma cetônica, a qual tem maior energia que a enólica, e a energia estabilizada, quando se assemelha ao tautômero enólico, em geral mais estável. No equilíbrio enol-enol, a barreira apresenta o mesmo comportamento que no caso ceto-enol, sendo influenciada pelos substituintes. Com uso das análises teóricas vibracional, estimativa da barreira de Gibbs, previsão estrutural, análise populacional de

orbitais moleculares e previsão de espectros de absorção no ultravioleta, foi verificado que o estado de transição apresenta uma estrutura estável o suficiente para propiciar o estabelecimento de um equilíbrio ultradinâmico entre os mínimos reagente e produto. As β -dicetonas que apresentam grupos fenílicos permitem caracterizar tal equilíbrio de maneira mais consistente. É atrelado à centralização do hidrogênio um caráter iônico ou covalente, conforme é encontrada uma maior barreira com TS ou menor, respectivamente. O grupo substituinte Ph reforça o caráter iônico, enquanto os grupos CH_3 e CF_3 o caráter covalente.

Abstract

β -diketones are a class of organic compounds characterized through the presence of two carbonyls separated by a carbon unit. Historically, the study of their structures provided the first experimental data on the phenomenon called keto-enol tautomerism, in addition to the particular equilibrium between different enol forms being a source of data for the study of low-energy barrier proton transfer processes. In these works, in general, thermodynamic analyzes are based on nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and the evaluation of the constants of keto-enol and enol-enol equilibria are performed from theoretical studies using computational chemistry tools, analyzing minimum structures of each equilibrium. Few theoretical works on β -diketone systems estimate the energy barriers of tautomerism and its relationship with the substituent and the polarity of the medium, and these few do so using methods of high computational cost with large basis sets, and very often without a study of vibrational and electronic absorption spectroscopies. With the motivation to contribute in this research area, a theoretical study of the conformational, keto-enol and enol-enol equilibria for the following series of β -diketones was carried out in this work: acetylacetone (Acac), benzoylacetone (Bzac), dibenzoylacetone (Dbm), trifluordibenzoylacetone (Btfa), trifluoroacetylacetone (Tfac) and Hexafluoroacetylacetate (Hfac), where low cost computational methods were employed, namely the semi-empirical AM1 method, the density functional theory method with the B3lyp functional and the ab initio Hartree-Fock (HF) method, the last two using the 6-31G basis. The results according to the used methods showed agreement with experimental data from the literature in respect to the ketone tautomers having greater conformational rotational freedom on the ketone ring against to the enolic tautomers. In respect to the keto-enol equilibrium, the influence of the substituent groups on energy barriers is observed, in the case of the studied compounds, the phenyl group (Ph) reducing the barrier height, and the trifluoromethyl group (CF₃) increasing it. It is also noted that the transition states (TS) of the keto-enol equilibrium behave according to Hammond's postulate, having their energy destabilized when it has a structure similar to the keto form, which has greater energy than the enol, and stabilized energy, when it resembles the enol tautomer, in general more stable. In the enol-enol equilibrium, the barrier has the same behavior as in the keto-enol case, being influenced by the substituents. Using theoretical vibrational analysis, Gibbs barrier estimation, structural prediction, population analysis of molecular orbitals and prediction of ultraviolet absorption spectra, it was verified that the transition state presents a structure stable

enough to provide the establishment of an ultrafast equilibrium between the reagent and product minima. The β -diketones that have phenyl groups allow to characterize this equilibrium more consistently. To the hydrogen centralization is ascribed a larger ionic or covalent character, a greater TS barrier being found when covalent and smaller when ionic. The Ph substituting group reinforces the ionic character, while the CH₃ and CF₃ groups the covalent character.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO	19
3.1 β -DICETONAS.....	20
3.1.1. Estudos experimental do tautomerismo ceto-enol: Compreendendo o fenômeno	21
3.1.2. Equilíbrio enol-enol: método de identificação e suas propriedades	25
3.1.3 Estudos recentes envolvendo o equilíbrio das β-dicetonas	30
3.2. A QUÍMICA TEÓRICA E MÉTODOS COMPUTACIONAIS.....	34
3.2.1. Métodos de estrutura eletrônica para sistemas multieletônicos	36
3.2.2. Teoria do Estado de Transição	41
4. PROCEDIMENTO TEÓRICO	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. ANÁLISE CONFORMACIONAL DOS TAUTÔMEROS CETO E ENOL	50
5.2. TAUTOMERISMO CETO-ENOL	55
5.2.1 Acac.....	56
5.2.2. Btfa.....	59
5.2.3. Bzac.....	62
5.2.4. Dbm.....	65
5.2.5. Hfac	67
5.2.6. Tfac	69
5.3. TAUTOMERISMO ENOL-ENOL	74
CONCLUSÕES.....	88
REFERÊNCIAS	90
Apêndice	95

Lista de abreviações

Acac – acetilacetona

AM1 – Austin Model 1

Bzac – benzoilacetona

B2PLYP – Becke (B) duplamente híbrido (2) Parameter Lee, Yang e Parr

B3LYP – Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr

Btfa – bezoiltrifluoroacetona (4,4,4-trifluór-fenil-1,3-butanodiona)

CNDO – Complete Neglect of Differential Overlap

CF₃ – trifluormetila

CH₃ – metila

Dbm – dibenzoilacetona

DFT – Density Funcional Theory

E₁ – estrutura enólica do equilíbrio enol-enol de maior energia

E₂ – estrutura enólica do equilíbrio enol-enol de menor energia

EC – estrutura cetônica do equilíbrio ceto-enol

EE – estrutura enólica do equilíbrio ceto-enol

f - fenila

ESIPT - Excited state intramolecular proton transfer

Hfac – Hexafluoracetilacetona

HF - Hartree-fFock

IC – Internal conversion

INDO – Intermediate Neglect of Differential Overlap

IRC – Intrinsic Reaction Coordinate

LDA – Local Density Approximation

MINDO – Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap

MNDO – Modified Neglect of Diatomic Overlap

PCM – Polarizable Continuum Model

PES – Potential Energy Surface

Ph – phenil (do inglês) ou fenil (português)

PM5 – Parametric Method 5

RAHB – Resonance Assisted Hydrogen Bond

RC_M – rotâmero cetônico de maior energia

RC_m - rotâmero cetônico de menor energia

RE_M – rotâmero enólico de maior energia

RE_m - rotâmero enólico de maior energia

RM1 – Recife Model 1

R.M.N. – Ressonância magnética nuclear

SMD – Solvation Model Based on Density

TC – Transferência de Carga

TDDFT – Time-Dependent Density Funcional Theory

Tfac – trifluoracetilacetona

TS – Transition State

TST – Transition State Theory

Uv-vis – Ultravioleta-visível

ZDO – Zero Differential Overlap

Lista de figuras, quadros e tabelas

Figura 1: Tautomerismo do acetildibenzoilmetano, primeira betadiketona isolada. Fonte - Autor.-----	15
Figura 2: β -dicetonas estudadas neste trabalho. Fonte - Autor.-----	18
Figura 3: Modos de coordenação das β -dicetonas. Fonte - Autor (adaptação de PETTIANRI, 2017).-----	21
Figura 4: Efeito da diminuição da distância O-O no perfil de energia potencial e nas energias de ponto zero dos isótopos ^1H e ^2H (a distância O-O diminui passo a passo do caso I ao V). Fonte – Autor (Adaptação da referência Emsley, 1984).-----	27
Figura 5: Esquema metodológico desenvolvido. Fonte - Autor-----	43
Figura 6: (a) Estruturas Acac ilustradas no programa Gaussview 5.0; (b) Ilustração dos -----	44
Figura 7: Conformerros selecionados descrevendo o caminho do equilíbrio ceto-enol. Fonte – Autor.-----	45
Figura 8: Notações para especificar as estruturas envolvidas nos equilíbrios conformacional (rotâmeros) (I(A) - forma ceto e I(B) - forma enol), ceto-enol (II) e enol-enol (III). Fonte - Autor.-----	46
Figura 9: Caminhos hipotéticos do equilíbrio ceto-enol. Azul - rota referência e vermelho - alternativo.-----	47
Figura 10: Casos desenvolvidos no equilíbrio ceto-enol quando comparado as rotas de-----	48
Figura 11: Caminho do equilíbrio enol-enol do composto Acac. Fonte - Autor.-----	49
Figura 12: Esq.: Gráfico de estabilidade relativa dos rotâmeros (energia x ângulo) pelo método AM1.-----	50
Figura 13: Diagrama de energia (Kcal mol^{-1}) das rotas previstas para o Acac pelo método B3lyp. Fonte – Autor.-----	57
Figura 14: Diagrama de energia (Kcal mol^{-1}) para o método AM1 (1) e para HF (2). Fonte – Autor.-----	58
Figura 15: Estruturas EER, ECR e ETS e suas distâncias do próton ao oxigênio e carbono alfa descritas pelo método B3lyp para o composto Acac. Fonte - Autor.-----	59
Figura 16: Digrama de energia (Kcal mol^{-1}) das rotas fornecidas pelo B3lyp no sistema Btfa. Fonte – Autor.-----	61
Figura 17: Estruturas EER, ECR e ETS e suas distâncias do próton ao oxigênio e carbono alfa descritas pelo método B3lyp para o composto Btfa. Fonte - Autor.-----	61
Figura 18: Digrama de energia (Kcal mol^{-1}) das rotas fornecidas pelo -----	64
Figura 19: Estruturas EER, ECR e ETS e suas distâncias do próton ao oxigênio e carbono alfa descritas pelo método B3lyp para o composto Bzac. Fonte - Autor.-----	64
Figura 20: Digrama de energia (Kcal mol^{-1}) das rotas fornecidas pelo método -----	66
Figura 21: Estruturas EER, ECR e ETS e suas distâncias do próton ao oxigênio e carbono alfa descritas pelo método B3lyp para o composto Dbm. Fonte - Autor.-----	Error! Bookmark not defined.
Figura 22: Digrama de energia (Kcal mol^{-1}) das rotas fornecidas pelo método -----	68
Figura 23: Estruturas EER, ECR e ETS e suas distâncias do próton ao oxigênio e carbono alfa descritas pelo método B3lyp para o composto Hfac. Fonte - Autor.-----	68
Figura 24: Digrama de energia (Kcal mol^{-1}) das rotas fornecidas pelo método B3lyp para o Tfac. Fonte – Autor.-----	71
Figura 25: Estruturas EER, ECR e ETS e suas distâncias do próton ao oxigênio e carbono alfa descritas pelo método B3lyp para o composto TFac. Fonte - Autor.-----	71
Figura 26: Equilíbrio enol-enol nos sistemas β -dicetonas. I) Sem quelato; II) Com quelato. Fonte – Autor.-----	74
Figura 27: Principais vibrações do hidrogênio nas estruturas TS e enólica (E_1 e E_2) dos sistemas. Fonte - Autor.-----	82
Figura 28: Orbitais desenvolvidos pelo método TDDFT nos sistemas β -dicetonas-----	97
Tabela 1: Momentos de dipolo elétrico (Debye) obtidos pelos métodos AM1, DFT e HF para distintos rotâmeros-----	52
Tabela 2: Carga de Muliken (q) nos oxigênios dos rotâmeros da forma cetônica nos sistemas $R_1=R_2$ -----	53
Tabela 3: Diferença energética (Kcal mol^{-1}) entre os rotâmeros ceto e enol de maior e menor energia-----	54
Tabela 4: Barreiras de energia (Kcal mol^{-1}) e constante de equilíbrio nos diferentes rotâmeros e métodos no Acac -----	56
Tabela 5: Barreiras de energia (Kcal mol^{-1}) e constante de equilíbrio nos diferentes rotâmeros e métodos no Btfa -----	59
Tabela 6: Barreiras de energia (Kcal mol^{-1}) e constante de equilíbrio nos diferentes rotâmeros e métodos no Bzac -----	62
Tabela 7: Barreiras de energia (Kcal mol^{-1}) e constante de equilíbrio nos diferentes rotâmeros e métodos no Dbm -----	65
Tabela 8: Barreiras de energia (Kcal mol^{-1}) e constante de equilíbrio nos diferentes rotâmeros e métodos no Hfac -----	67
Tabela 9: Barreiras de energia (Kcal mol^{-1}) e constante de equilíbrio nos diferentes rotâmeros e métodos no Tfac-----	69
Tabela 10: Estudo da barreira de ativação e equilíbrio nos diferentes sistemas e métodos -----	75
Tabela 11: Estudo geométrico das estruturas E1, E2 e TS do equilíbrio ceto-enol.-----	78
Tabela 12: Estudo geométrico das estruturas TS do equilíbrio enol-enol.-----	80
Tabela 13: Cargas e vibrações dos sistemas β -dicetonas no método B3lyp-----	82
Tabela 14: Composição dos estados excitados e força do oscilador de transições para -----	83
Quadro 1: Artigos recentes que envolve aspectos do equilíbrio das β -dicetonas nos últimos 10 anos-----	33
Quadro 9: Valores crescente de barreira de $\Delta^\ddagger G^\ominus$ das β -dicetonas nos métodos AM1, B3lyp e HF-----	77
Quadro 10: Compostos com maior distância O--O no AM1, B3lyp e HF de forma crescente -----	79

1. INTRODUÇÃO

A teoria quântica é a abordagem mais adequada para se obter previsões teóricas de propriedades de átomos e moléculas. Diversos softwares de química computacional atuais incorporam esquemas aproximativos da teoria, permitindo a análise de diferentes efeitos químicos e previsão teórica de propriedades moleculares. É muito comum na literatura científica encontrar-se seu uso articulado com trabalhos experimentais (GOODMAN, 2004). No presente trabalho, são investigadas as β -dicetonas, uma classe de moléculas com inúmeras aplicações, que expressam sua reatividade química como bases de Lewis, e são também objetos de grande interesse pela sua peculiar ligação de hidrogênio intramolecular e alta absorvidade molar na forma enólica (ANTONOV, 2014).

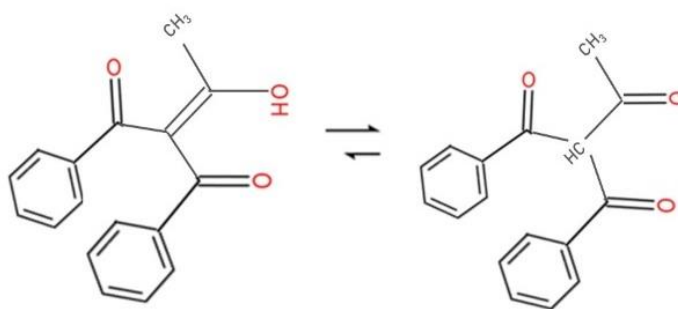


Figura 1: Tautomerismo do acetildibenzoilmetano, primeira betadiketona isolada. Fonte - Autor.

Compostos da classe das β -dicetonas são conhecidos desde o século XIX, porém o interesse geral no seu estudo aumentou muito a partir da descoberta do fenômeno de desmotropismo (conhecido também como tautomerismo) por R. L. Claisen (CLAISEN, 1896), que realizou a primeira síntese de um composto desta classe, o acetildibenzoilmetano (Fig. 1). O tautomerismo é um caso especial de isomeria estrutural, que descreve a migração de um elemento ou grupo funcional de um sítio molecular para outro, de forma dinâmica e reversível. A descoberta envolve o tautomerismo prototrópico entre os isômeros ceto e enol do acetildibenzoilmetano (ANTONOV, 2014). A partir disso, o fenômeno foi alvo de muitos estudos experimentais, sendo as β -dicetonas, em particular, sido caracterizadas por um comportamento peculiar, com uma elevada proporção enólica, a qual é diminuída em solventes polares, diferente de outros processos tautoméricos ceto-enol (EISTERT e REISS, 1953).

A abundância do tautômero enólico reside na sua maior estabilidade em relação ao tautômero cetônico devido à possibilidade da formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular na sua forma *cis*-enol, em especial quando o anel enólico apresenta conjugação (DANNENBERG et al, 1994). O isômero *cis*-2-enol, que é formado quando o carbono desprotonado é o carbono alfa central do anel dicetônico (carbono 2), é a forma que apresenta conjugação, o que não acontece na forma *cis*-1-enol, que conseqüentemente é menos estável. É, portanto, a sinergia da conjugação na forma *cis*-2-enol com a sua ligação de hidrogênio intramolecular que torna esta ligação particularmente forte. Uma das teorias que busca explicar este efeito é a teoria da ligação de hidrogênio assistida por ressonância (RAHB) (GILLI, 1989). Porém, essa teoria tem sido contestada na literatura e, como exemplo, citamos os estudos experimentais de RMN, realizados por Alkorta e outros, sobre deslocamentos químicos de próton e constantes de acoplamento do malonaldeído e análogos saturados e nitrogenados, onde os autores defendem que o efeito de ressonância não desempenha um papel direto na estabilização da ligação de hidrogênio e as propriedades referentes ao espectro RMN dependem essencialmente do esqueleto σ da molécula (ALKORTA et al, 2005). No estudo das β -dicetonas, há abundância na literatura de dados experimentais e um certo consenso quanto ao papel do efeito solvente e dos substituintes no equilíbrio ceto-enol, e portanto nas populações das formas tautoméricas ceto e enol, bem como na constante de equilíbrio. Também há muitos trabalhos voltados ao estudo do equilíbrio entre as diferentes formas enólicas de β -dicetonas, chamado equilíbrio enol-enol, em especial da forma *cis*-2-enol, devido à pequena barreira energética entre os dois tautômeros envolvidos, o que torna a troca do próton extremamente rápida à temperatura ambiente. No entanto, a respeito desta característica altamente dinâmica destas moléculas, há uma longa controvérsia na literatura sobre o real perfil de energia potencial relativo ao caminho do próton. A dúvida, no caso, é se o perfil é mais adequadamente descrito por um perfil de dois poços, onde cada mínimo constitui uma forma enólica com uma ligação covalente O-H convencional localizada (BELOVA et al, 2014) ou por um perfil com um único mínimo, onde o próton é igualmente compartilhado e equidistante entre os dois átomos de oxigênio do anel (CAMINATI et al, 2006). Em β -dicetonas simétricas em relação aos substituintes, tanto a estrutura do estado de transição correspondente à barreira energética, no primeiro caso, assim como a estrutura do único mínimo central, no segundo caso, possuem a simetria C_{2v} . Um exemplo clássico de β -dicetona simétrica para o estudo teórico e experimental do equilíbrio enol-enol é a Acetilacetona (Acac), que tem sido um protótipo simples principalmente devido a suas importantes propriedades fotoquímicas e, neste sentido, é um dos sistemas abordados nesta monografia.

Este projeto de conclusão de curso tem sua motivação em trabalhos anteriores do orientador desta monografia, o Prof. Dr. Hélcio J. Batista, realizados acerca da espectroscopia eletrônica de absorção de β -dicetonas e seu papel como eficientes ligantes no “efeito antena”, em compostos de coordenação com íons lantanídeos (BATISTA et al, 2002). Neste sentido, foi sugerido um estudo aprofundado sobre o papel do equilíbrio ceto-enol de tais ligantes nos seus espectros de absorção eletrônica enquanto espécies isoladas, com o objetivo de, em futuros trabalhos, subsidiar investigações quanto à relação dos espectros dos ligantes isolados com os espectros análogos destes, quando complexados a íons lantanídeos, em particular no estado de oxidação +3. Um dos aspectos destacados é a inesperada semelhança entre ligantes isolados e os seus complexos quanto à posição das bandas de menor energia (250 a 350 nm), uma vez que é conhecido que a proximidade de uma carga positiva, como a do íon +3 coordenado, perturba em muito as bandas dos ligantes, especialmente as situadas nessa região, que são oriundas de excitações localizadas nos grupos coordenados ao íon. Tendo em mente que a forma do ligante mais comumente coordenada a cátions é o ânion quelato, resultante da desprotonação do tautômero enol, foi proposta uma hipótese de que o papel do próton compartilhado entre os dois átomos de oxigênio do anel enólico no ligante isolado (forma enólica *cis*-2-enol com ligação de hidrogênio intramolecular) é semelhante ao papel desempenhado pelo cátion metálico no complexo, levando em conta que nos complexos *tris*-betadiconatos neutros, a carga efetiva do íon lantanídeo é +1. Testes anteriores mostraram que, para além do equilíbrio ceto-enol, fundamental na descrição do espectro de uma β -dicetona, para a correta previsão do espectro da justamente da forma *cis*-2-enol referida é necessário posicionar o próton de forma equidistante entre os átomos de oxigênio, que no caso de β -dicetonas simétricas como o Acac e Dbm, equivalem a estruturas moleculares com simetria C_{2v} , e não C_s , como são as simetrias dos dois tautômeros envolvidos no equilíbrio enol-enol.

Embora não tenhamos encontrado evidências inequívocas na literatura para comprovar a referida hipótese, propusemos realizar cálculos dos equilíbrios ceto-enol e enol-enol, levando em conta a possibilidade da estrutura “enol-quelato” com simetria C_{2v} e fazer comparações com dados encontrados na pesquisa bibliográfica.

Dessa forma, neste trabalho foi realizado um estudo teórico-computacional dos equilíbrios químicos ceto-enol e enol-enol, bem como do efeito dos substituintes na espectroscopia de absorção eletrônica dos seguintes sistemas: acetilacetona (Acac), benzoilacetona (Bzac), dibenzoilacetona (Dbm), beoiltrifluoroacetona (Btfa), trifluoroacetilacetona (Tfac) e Haxafluoroacetilacetona (Hfac) (Fig. 2).

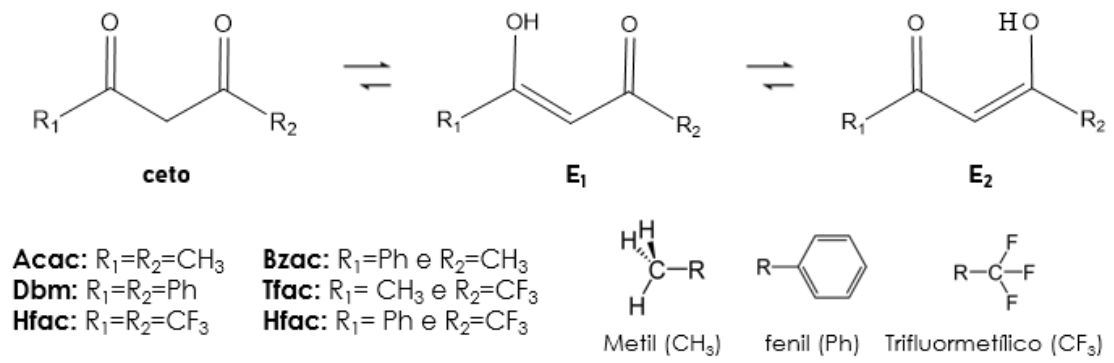


Figura 2: β -dicetonas estudadas neste trabalho. Fonte - Autor.

2. OBJETIVO

Objetivo Geral: Investigar os fatores influentes nos equilíbrios ceto-enol e enol-enol das β -dicetonas acetilacetona (Acac), benzilacetona (Bzac), dibenzilacetona (Dbm), benziltrifluoroacetona (Btfa), trifluoroacetilacetona (Tfac) e Hexafluoroacetilacetona (Hfac) e a relação destes equilíbrios com a espectroscopia de absorção eletrônica dos referidos compostos.

Objetivo específico:

- Caracterizar o equilíbrio tautomérico no estado gasoso.
- Avaliar a pertinência para a previsão teórica do espectro de absorção eletrônica, da estrutura enólica de β -dicetonas simétricas, como o Acac, com simetria C_{2v} correspondente à forma *cis*-2-enol com anel conjugado (com o átomo de hidrogênio centralizado entre os oxigênios do anel).
- Estimar as energias e forças de oscilador das transições no espectro de absorção eletrônica dos compostos estudados, os orbitais dominantes nestas transições e sua relação com substituintes.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 β -DICETONAS

As β -dicetonas são uma classe de composto orgânicos que apresentam duas carbonilas separadas por uma unidade de carbono. Tais compostos são frequentemente usados na tecnologia de polímeros, aditivos para cosméticos que reduzem os efeitos da radiação ultravioleta, bloqueadores solares, substratos na fabricação de catalisadores homogêneos e heterogêneos, ponto de partida para diferentes reações orgânicas, sensores de poluição do ar, agentes farmacológicos e luminescentes. (URBANIÁK et al, 2011). A acetilacetona (Acac), a β -dicetona alifática mais simples, foi preparada pela primeira vez através da condensação entre acetona e acetato de etila catalisada por base, hoje conhecida como condensação de Claisen. Em particular, a cristalografia de raio-X, em complexos de íons metálicos com ligantes como o Acac e derivados, já foi utilizada como ferramenta para a determinação de raios iônicos, como por exemplo do Sc(III), por meio da comparação do comprimento de ligação íon-oxigênio com complexos do Acac com outros tipos de íons (AROMÍ et al, 2008). Nas aplicações das β -dicetonas em luminescência, quando estas são bons cromóforos no ultravioleta próximo e médio e são coordenadas a íons lantanídeos (Ln), operam o conhecido efeito antena, o qual é responsável pela ativação da emissão dos íons Ln, em geral na região visível (BATISTA et al, 1998).

Uma importante propriedade das β -dicetonas é o seu efeito tautomérico. Dados experimentais descrevem que a forma enólica normalmente apresenta maior proporção que a cetônica, porém esse processo tem uma dependência direta do meio e os substituintes R_1 e R_2 (ver Fig. 2). A presença de substituintes mais eletronegativos, solventes de baixa polaridade e baixa temperatura favorecem a enolização. A acidez da molécula é reduzida com maior percentagem da forma enol. Os complexos podem apresentar diferentes modos de coordenar com íon metálico, porém os mais comuns são os descritos na figura 3 (PETTIANRI, SANTINI, 2017). Nas seções a seguir, serão descritos trabalhos que abordam o equilíbrio tautomérico das β -dicetonas, que são a base do estudo nesse trabalho.

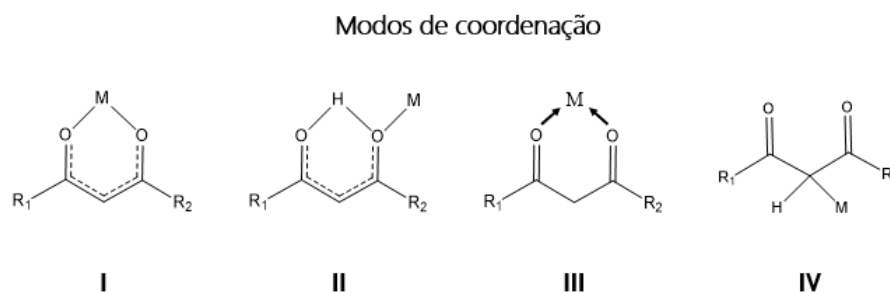


Figura 3: Modos de coordenação das β -dicetonas. Fonte - Autor (adaptação de PETTIANRI, 2017).

3.1.1. Estudos experimentais do tautomerismo ceto-enol: Compreendendo o fenômeno

No final do século XIX, teorias estavam sendo elaboradas para explicar um fenômeno isomérico causado pela mudança na posição do átomo de hidrogênio em um mesmo sistema molecular. Baeyer e Oekonomides, ao observarem que a isatina fornecia dois diferentes derivados metil, sugerem a existência de uma “pseudo” isomeria”, definida quando um composto possui sob certa interação duas estruturas possíveis, onde uma delas sendo instável converte-se na forma mais estável. Em 1884, Zincke e Bindewald sintetizam um corante laranja que apresentava certo equilíbrio entre duas estruturas, sugerindo que na forma homogênea não havia a coexistência das estruturas, assim os descreveu como “ortisomiere”. Por fim, em 1885, ao analisar diferentes trabalhos, Laar denominou tais sistemas como triádicos, em que as incertezas quanto a posição do hidrogênio são oriundas de uma oscilação rápida intramolecular entre duas formas (ANTONOV, 2014).

A relação do tautomerismo com as β -dicetonas ficou estabelecida quando foram comprovadas as estruturas isoladas do equilíbrio ceto-enol no dibenzoilmetano. O desmotropismo foi observado através da adição de cloreto ferroso, onde a forma enólica reage produzindo um complexo de cor azulada, enquanto a forma cetônica não apresenta mudanças (CLAISEN, 1896; KNORR, 1927). Em sequência, utilizando o método da bromação, Meyer investiga a constante de equilíbrio da acetilacetona (Acac), da benzoilacetona (Bzac) e da dibenzoilacetona (Dbm). Ele observou o comportamento teorizado por Claisen, em que a acidez da acetila aumenta a proporção de enóis na estrutura (DIECKMANN, 1922). A investigação sobre a predominância da forma enólica nesta classe de compostos, foi estendida ao estudo das alfa-dicetonas, que possuem um tautomerismo mais lento e não apresentam ressonância (SCHWARZENBACH, WITTEW, 1947).

Eistert e colaboradores, investigando os conformêros *cis* e *trans* da forma enólica de β -dicetonas cíclicas e alifáticas, apresentam o efeito de quelação como o responsável pelo rotâmero *cis* da forma enol (*cis*-2-enol) apresentar maior concentração em solventes apolares, quando comparado aos demais rotâmeros presentes no equilíbrio. Suas conclusões deram-se após a análise do espectro de absorção no ultravioleta da acetilacetona, da dibenzoilacetona e da 2-benzoil-4,7,7-trimetilbiciclo-[2.2.1]-heptan-3-ona, que têm seu diedro do anel enólico fixado na forma *cis*, quando constatou-se um alto coeficiente de extinção da forma enólica em meios apolares. Em contrapartida, isômeros com o diedro *trans*, investigados a partir de derivados da cicloexanodi-1,3-diona, tiveram uma redução do pico correspondente à forma enol, ao se passar de solventes polares para mais apolares. Dessa maneira, foi sugerido que a forma enólica *cis* tem sua estrutura como quelato e que a forma *trans* está mais sujeita à isomeria rotacional. Além disso, comprovam o papel do efeito solvente no equilíbrio, bem como verificaram que a forma cetônica apresenta muito maior flexibilidade conformacional, especialmente com o aumento a temperatura, o que implica na impossibilidade de se isolar rotâmeros específicos, pois há muitos isômeros conformacionais com energias muito próximas (EISTERT, REISS, 1954).

Na década de 1950, foram introduzidas as pesquisas envolvendo a espectroscopia de ressonância magnética nuclear como método de identificação estrutural, particularmente em meio solvente. Em 1953, foi publicado um estudo pioneiro envolvendo o tautomerismo das β -dicetonas buscou quantificar as formas ceto e enol das substâncias acetilacetona e α -metilacetilacetona, através da integração das áreas sob os picos do espectro de absorção UV-visível. Os valores assim obtidos foram próximos aos obtidos a partir da técnica de titulação por bromação (MEYER, 1912; JARRETT, 1953). Em 1957, Reeves, complementou esta análise quanto ao composto Acac cujo equilíbrio ceto-enol não foi caracterizado por completo, identificando os picos específicos das formas ceto e enole, a partir das áreas obtidas dos espectros, estimou a constante de equilíbrio. Na sequência, fez uma análise em diferentes solventes, onde verificou um alargamento de algumas bandas e alteração das intensidades, atribuindo isso à possível formação de complexos com os solventes, no caso, entre o solvente trietilamina e o átomo de hidrogênio do tautômero enol e entre o solvente pirrol e as carbonilas do anel cetônico. Esse trabalho é considerado o primeiro registro da formação de ligação de hidrogênio intermolecular entre moléculas do solvente e os tautômeros. Além disso, calculou as entalpias de interconversão dos isômeros com a variação da temperatura (REEVES, 1957).

Na década de 1960 destacam-se trabalhos que reavaliam o efeito dos substituintes R_1 e R_2 no equilíbrio. Nos trabalhos de Campbell por exemplo, foram apresentadas estimativas do

teor enólico via espectros de absorção, no ultravioleta (Uv-Vis) e no infravermelho, de benzoilciclohexanonas, *meta* e *para* substituídas, como também a relação do valor de σ (constante de grupo da correlação de Hammett) com os desvios espectrais (Uv-vis), obtendo assim a constante de equilíbrio. Além disso, é verificada a relação do deslocamento da banda com estrutura enólica mais favorável (CAMPBELL, GILOW, 1960, 1961). Outra análise experimental desta época, de Burdett e outros, envolvendo β -dicetonas (Acac, Tfac, Hfac, Bzac e Bzac), com o uso de R.M.N., apresentou as seguintes observações: grupos substituintes apresentam grande interação estérica; o grupo CF_3 favorece a predominância da forma enólica, da mesma forma que o grupo fenila. Além disso, sugere que o anel aromático substituinte não apresenta coplanaridade com o anel enólico (BURDETT, ROGERS, 1964).

Em 1966, Allen e colaboradores realizaram um estudo com a mesma série de β -dicetonas investigado por Burdett por meio de R.M.N., sendo que suas análises incluem estimativas de entalpia e entropia. Baseados nas suas observações, afirmaram que o efeito estérico estabiliza a forma enólica, assim como o efeito indutivo a estabiliza quando o grupo substituinte promove a retirada de elétrons, aumentando a contribuição eletrostática da ligação de hidrogênio no equilíbrio enol-enol. Também foi avaliado o efeito do solvente no equilíbrio ceto-enol do Acac, na temperatura de 38°C , quando verificou-se que os solventes ciclohexano e tetracloreto de carbono favoreceram a forma enólica, associando tal comportamento ao fato da constante dielétrica (ϵ) do meio ser menor para tais solventes, enquanto em dimetilsulfóxido e acetona a proporção do tautômero ceto é acrescida, pois os valores de ϵ são bem maiores. Por fim, apenas para alguns sinais no espectro do Acac em ciclohexano, não se identificaram mudanças químicas sobre os equilíbrios enol-enol, ceto-enol e ceto-ceto, portanto considerou-se relevante apenas o efeito dielétrico intermolecular bruto. Baseado nessas observações, Allen e equipe propuseram que o tautomerismo é governado pelo solvente e não pelo seu equilíbrio intramolecular e, utilizando o modelo teórico de Onsager de campo de reação simulando a interação solvente-soluto, tentaram obter um método quantitativo para descrição do equilíbrio tautomérico das β -dicetonas, cujos resultados, no entanto, foram apenas qualitativos (ALLEN, DWEK, 1966). Resultados equivalentes aos desses autores foram obtidos em outras pesquisas que buscavam relacionar o mecanismo reacional com medidas de difusão, com a variação da temperatura (DUBOIS et al., 1981).

Na literatura das β -dicetonas, era entendido que o próton nos tautomerismos ceto-enol e enol-enol não se comportava da mesma maneira que em sistemas ácido-base, com o argumento de a sua velocidade de transferência de próton no último caso tende a ser superior a

$10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ e, por isso, a difusão deixa de ter efeito determinante na taxa de troca do próton. Todavia, no trabalho de Stuehr é iniciado o estudo do mecanismo que descreve o equilíbrio da 2,4,6-heptariona, e utilizando a técnica de relaxamento por saltos de temperatura, em soluções aquosas ácidas e básicas, foi formulada um modelo cinético de reação. Foi verificado que a forma enolato e o processo de hidrólise dos tautômeros são responsáveis pelos registros de relaxamento, onde o meio ácido apresentou taxas de troca maiores do que o meio básico. Observaram também que reduzindo a concentração de enolato ou da forma protonada, respectivamente, em relação às concentrações de H^+ ou OH^- , o efeito de relaxamento é enfraquecido. Desse modo, foi encontrada uma correlação entre a constante cinética para a taxa de transferência de próton e o pKa (STUEHR, 1966).

Em 1967, Mahajan e Chaturvedi, publicaram um estudo cinético da transferência de próton na reação de cetonização a partir do enolato de bis-barbitúrico de metino (trata-se de um sistema conjugado), em solução ácida, para investigar se o mecanismo é concertado (como é comum em sistemas conjugados) ou realizado em etapas e, para isto, estimaram parâmetros de Arrhenius a partir da determinação de constantes de velocidade (de segunda ordem, no caso da conversão enolato \rightarrow dicetona), em diferentes temperaturas, pela técnica de relaxação temporal de bandas espectrofotométricas.. , Estimando a entropia de ativação da reação, deduziram que o processo de transferência direta do próton (mecanismo concertado) não é a etapa que define a velocidade do processo, mas sim o ataque nucleófilo no carbânion pela molécula água, numa etapa de pré-equilíbrio que explicaria o valor bastante negativo da entropia (MAHAJAN, CHATURVERDI, 1967). No mesmo ano, Manfred Eigen publicou, na sua Conferência Nobel, uma revisão onde traz informações adicionais, no caso, de que a reação de enolização a partir do enolato é de primeira ordem (EIGEN, 1967).

Em 1973, Watari e colaboradores observaram os efeitos sobre o equilíbrio e a cinética da conversão ceto-enol da acetilacetona, quando esta foi dissolvida em diferentes misturas de solventes orgânicos próticos e apróticos com água. Os dados demonstraram que o aumento da fração molar orgânica (prótico ou aprótico) na mistura traz um acréscimo no teor enólico. Na mistura dos solventes apróticos (acetonitrila e dioxano) com água, há expressiva alteração (diminuição) da constante de velocidade da reação, em comparação com as misturas contendo solventes próticos (álcoois), o que pode ser explicado devido a não relativa alteração do meio aquoso quando se aumenta a fração de solventes próticos, pois estes desempenham o mesmo papel semelhante ao da água na assistência da troca de próton. No caso da mistura com solventes apróticos, dada a grande diferença da constante dielétrica entre acetonitrila e dioxano, esperava-

se que o comportamento quanto à variação da taxa cinética fosse também distinto, mas não foi observada quase nenhuma diferença entre os dois casos, o que demonstrou ser a quantidade de água o fator dominante que governa a reação, tanto de cetonização quanto de enolização. Outra observação é a de que a participação da água (ou solventes próticos) tem um papel mais relevante na cetonização do que na enolização, devido à elevada taxa de solvatação de moléculas de água no estado de transição, referente ao processo de retirada do próton da ligação de hidrogênio intramolecular na forma enólica e a subsequente protonação do enolato, o que não ocorre na reação inversa porque o reagente, a forma cetônica, já está suficientemente solvatada. (WATARAI, SUZUKI, 1973). A coletânea de investigações cinéticas por partição em misturas de solventes e sistemas ácidos continuaram a comprovar que as taxas de partição tautomérica das β -dicetonas são governadas pelo coeficiente de partição das espécies nos solventes. Destacando que as taxas de tautomerização são aumentadas com acréscimo de ácido e do número de substituintes carbônicos e diminuídas pela constante indutiva dos n-aquil (WATARAI, SUZUKI, 1973, 1975, 1978).

Em 1981, Spencer e seu grupo realizaram um estudo detalhado do Acac em solventes, por calorimetria e técnicas de ressonância magnética. Os dados obtidos convergem com resultados anteriores de outros autores, trazendo um consenso na interpretação do processo. De forma geral, é afirmado que a forma cetônica possui maior polaridade que a enólica e que a estabilização desta última, em geral, diminui conforme o aumento da constante dielétrica do meio solvente. Isso porque a forma ceto é melhor estabilizada através de interação eletrostática, enquanto a enólica sofre ataque na ligação de hidrogênio. Essa interpretação é reforçada pela verificação da elevada variação da entropia no processo de interação da forma enol com o solvente que media a troca de próton (SPENCER et al., 1981)

3.1.2. Equilíbrio enol-enol: método de identificação e suas propriedades

A abundância da forma enólica no equilíbrio tautomérico da classe das β -dicetonas, como já foi dito na introdução, é atribuída à transferência de próton altamente dinâmica entre os átomos de oxigênio das carbonilas (OHO). O fenômeno, apesar de contribuir no equilíbrio ceto-enol, é difícil de ser estudado, já que apresenta poços de potencial próximos entre as estruturas e com uma barreira muito pequena. No trabalho realizado por Shapet'ko (EMSLEY, 1984), é proposta uma dependência direta do deslocamento de próton $\delta(\text{OHO})$ no espectro de R.M.N, por uma expressão linear e aditiva, com dois parâmetros, cada um referente a um dos substituintes, R_1 e R_2 e dependentes apenas da natureza do substituinte e não do composto como

um todo, e por isso, tais parâmetros, a serem determinados para cada β -dicetona simétrica, são fixos podendo ser utilizados em combinação para prever deslocamentos do próton OHO em β -dicetonas assimétricas. Esta relação com parâmetros fixos, segundo o autor, não existiria caso o perfil de energia potencial do próton no enol quelato fosse de um duplo poço (equilíbrio entre duas formas *cis*-2-enol de simetria C_s) e, portanto, ele atribui a este fato uma comprovação da existência de uma única estrutura de mínimo *cis*-2-enol, com simetria C_{2v} . Tal estrutura tem sido justificada a partir da interação da conjugação do anel com a ligação de hidrogênio intramolecular, tornando o próton participante da ressonância do anel enólico, de forma semelhante a de um anel aromático com 6 elétrons π e, por isso, tal comportamento tem sido denominado caráter benzenóide. Contudo, esta abordagem tem sido contestada a partir de estudos cristalográficos por difração de raios-X, de elétrons e de neutrons, e espectroscopia no infravermelho, onde se evidenciam estruturas com próton localizado em um dos oxigênios (EMSLEY, 1984).

Os primeiros estudos estruturais das β -dicetonas tinham por base dados cristalográficos de seus quelatos com íons metálicos. Um trabalho de Lingafelter descreve o uso da média das distâncias e ângulos do enolato de acetilacetona em complexos para obter os dados da sua forma enólica (LINGAFELTER, BRAUN, 1965).

Em sequência, surgiram as pesquisas de Jones usando difração de neutrons na caracterização estrutural da dibenzoilacetona (Dbm) e Benzoilacetona (Bzac), que geraram as seguintes informações: no Bzac, o grupo OHO tem o hidrogênio ligado ao carbono cujo substituinte é o anel fenílico, não apresentando portanto o hidrogênio centralizado, assim como no Dbm. Além disso, ambos os compostos têm a distância O-O entre 2,4-2,6 angstrom, se assemelhando com os valores de outras β -dicetonas (JONES, 1976). A partir de diferentes estudos de estrutura cristalográfica dos sistemas β -dicetonas mais simples, tem-se atribuído um valor médio de distância (O--O) na faixa de 255 a 245 ppm (EMSLEY, 1984).

O método de R.M.N. também auxiliou no entendimento das fortes ligações de hidrogênio da forma *cis*-2-enol. Robinson e equipe (1977) investigaram o efeito isotópico em espectroscopia de absorção eletrônica e em RMN, onde substituíram o núcleo de hidrogênio por deutério na acetilacetona, e acompanharam o seu comportamento empiricamente. Conforme os resultados, apesar da entalpia de enolização não ser alterada pela substituição isotópica, foram observados deslocamentos na posição e alteração na forma de picos do espectro eletrônico UV-Vis, bem como alterações nos deslocamentos químicos do espectro de RMN ^{13}C . A única explicação qualitativa para as alterações observadas é a configuração

assimétrica do próton entre os átomos de oxigênio, formando dois mínimos próximos, com um alongamento da distância O-O para o sistema deuterado (ROBINSON et al., 1977). Resultados equivalentes, utilizando a mesma técnica de substituição isotópica são apresentados no artigo de revisão de Emsley (EMSLEY, 1984) e os diferentes formatos possíveis para o perfil de energia potencial referente ao próton quelato são mostrados na figura 4.

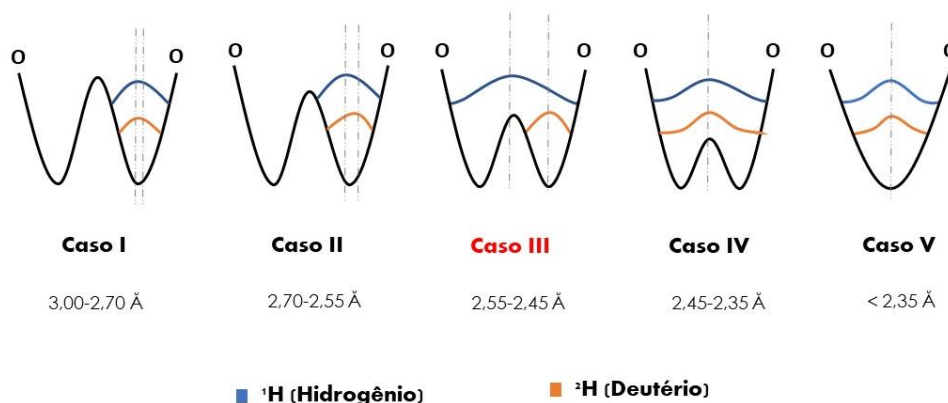


Figura 4: Efeito da diminuição da distância O-O no perfil de energia potencial e nas energias de ponto zero dos isótopos ¹H e ²H (a distância O-O diminui passo a passo do caso I ao V).
Fonte – Autor (Adaptação da referência Emsley, 1984).

Pode-se observar na Figura 4, a variação da curva de energia potencial conforme a diminuição da distância entre os dois átomos de oxigênio do anel enólico (O-O). Os perfis de energia, relacionados à posição do próton entre as duas carbonilas, apresenta-se nos casos de I a IV, com dois mínimos simétricos com uma barreira no centro (fig. 4), atribuídos aos isômeros da forma *cis*-2-enol (E_1 e E_2) e no caso V, com apenas um mínimo. Na figura, também são representados os níveis de energia e as funções de onda 0-vibracional, para os dois isótopos, ¹H e ²H (EMSLEY, 1984). Na literatura, o estudo computacional da barreira energética do equilíbrio enol-enol é realizado para os processos de transferência de próton tanto no estado excitado como fundamental. O malonaldeído, que é considerado como sistema modelo, tem sido objeto de estudos teóricos realizados por meio de cálculos multiconfiguracionais (com correlação intrínseca), como no trabalho de Scheiner, de 1999, mostrando grande dependência da energia da barreira com o nível de correlação utilizado, sendo que alguns valores foram até negativos. Esse comportamento, gerou um estudo de tunelamento de próton em malonaldeídos. Há um consenso que a barreira no estado fundamental é maior que a no estado excitado π - π^* (SCHEINER, CUMA, 1999).

Em 1989, no trabalho de Gilli e equipe sobre dicetonas, é proposta a teoria da ligação de hidrogênio assistida por ressonância (RAHB), em que se descreve um efeito sinérgico ressonante da conjugação do anel enólico com a ligação de hidrogênio intramolecular, como fenômeno estabilizante das espécies *cis*-2-enol no equilíbrio enol-enol (GILLI et al, 1989). A causa é atribuída à deslocalização dos elétrons π do anel enólico sobre a ligação de hidrogênio, o que faz com que a estrutura tenha ligações O-O mais curtas e O=O e O-H mais longas. Segundo o modelo, moléculas que apresentam esse fenômeno tem contribuições à sua energia de parcelas relevantes da energia de ligação do hidrogênio, contribuições da ressonância, das cargas parciais e de forças de Van der Waals. Apesar desse desenvolvimento, ainda é difícil obter a energia da ligação de hidrogênio, já que é preciso considerar as contribuições para a enolização provenientes das diferentes formas conformacionais da betadicetona. Em alguns trabalhos teórico-computacionais, utiliza-se como estimativa para a energia de ligação H a diferença de energia entre a posição o próton quelato (centralizado entre os oxigênios) e a posição do próton não quelato, ou seja, rotacionando o diedro em torno da ligação C-O em 180°, (EMSLEY, 1984). No entanto, até o momento não há um estudo detalhado sobre relação entre a energia da ligação de hidrogênio com o ΔH e ΔE envolvidas nas interconversões dos rotâmeros. Em estudos computacionais recentes sobre deslocamentos químicos de ^1H RMN e constantes de acoplamento do malonaldeído e análogos saturados e nitrogenados, os autores afirmam que seus resultados demonstram a inexistência do efeito de ligação de hidrogênio assistida por ressonância, muito provavelmente devido à distância O-O do anel não ser suficientemente curta para tal, e que as propriedades de RMN observadas dependem essencialmente do esqueleto σ da molécula (ALKORTA et al, 2005). Por fim, mais um trabalho discordando da teoria RAHB de Gilli é o de Jablonsky, o qual se baseia em considerações eletrônicas, destacando a pequena sobreposição $2p\pi$ em X--H—Y, nos compostos aminotriol e aminoenol (JABLONKI et al, 2006).

Uma técnica bastante usada para se estudar o equilíbrio ceto-enol é a espectrofotometria. Contudo, o espectro de absorção UV-Vis, apesar de ser útil na identificação dos tautômeros, apresenta dificuldades em se obter dados quantitativos, porque envolve medidas bastante sensíveis quanto à complexidade conformacional do analito, bem como envolve processos ultrarrápidos, fazendo com que as diferentes configurações de tautômeros, produzam picos sobrepostos uns nos outros, gerando perfis espectrais com baixa resolução, especialmente a temperatura ambiente. Uma das estratégias para solucionar esse problema, é o uso auxiliar de técnicas estatísticas quimiométricas de tratamento dos dados experimentais. No trabalho de Antonov, esta abordagem foi empregada, além de medidas em sistemas de referência obtidos

pela substituição do próton entre as carbonilas do isômero *cis*-2-enol por um grupo metila permitindo estabelecer comparações mais quantitativas. Vale ressaltar que também foi empregado o procedimento de decomposição de banda, que permite estimar a contribuição dos tautômeros isoladamente (ANTONOV, 2000).

O pioneirismo da técnica de decomposição de banda espectral em sinais de tautômeros individuais é atribuído aos trabalhos de Metzler e Reeves. No entanto, Morita e colaboradores, entre 1977 e 1981, foram os que iniciaram o uso dessas técnicas com β -dicetonas, com auxílio de métodos computacionais. A partir da determinação das posições e intensidades dos picos de absorção eletrônica foram realizados cálculos da constante de equilíbrio e da variação de entalpia das conversões ceto-enol da acetilacetona, no estado gasoso. As estimativas obtidas das medidas experimentais serviram como comparativo para resultados obtidos com o método CNDO-CI modificado, que fornece previsões das transições do tipo $n-\pi^*$ para forma cetônica e $\pi-\pi^*$ para a forma enólica, além de transições de transferência de Carga (TC). Entre outros aspectos, foram capazes de descrever para os compostos DBM e BZAC a interação do anel enólico com o substituinte fenila, além de outros sistemas estudados como o TFAC e HFAC, nos quais foram identificadas transições do tipo Rydberg (NAKANISHI, MORITA, NAGAKURA, 1977 e 1978; MORITA, NAKANISHI, 1981).

A transferência de carga descrita nos trabalhos de Morita são transições acompanhadas de um deslocamento de carga eletrônica de um doador (D) para um receptor (R), e podem ocorrer sob forma de emissões duplas superpostas no espectro de fluorescência. Essas bandas são geradas a partir de estados localizados e excitados para estados deslocalizados do tipo ($\pi-\pi^*$) e estado CT. Esse processo pode ocorrer de duas formas, através de uma “ponte” de elétrons, via ligações químicas, ou via espaço vazio. Além disso, outro processo que deve ser considerado nas β -dicetonas é a transferência de próton intramolecular no estado excitado (ESIPT). Este processo pode ser confundido com a transição CT, pois também pode ocorrer emissão de dois estados quase degenerados, devido aos dois estados possíveis do equilíbrio enol-enol. A distinção dos fenômenos reside no fato de que o processo ESIPT é mais rápido e suas emissões são observados em solventes apolares, enquanto CT em polares. No entanto, o último ocorre a distâncias maiores (COELHO, 2008; ZHAO et al., 2011).

Num estudo computacional com o Dbm na forma *cis*-enol, avaliou-se a assimetria vibracional e suas barreiras do equilíbrio enol-enol, usando-se os métodos B3LYP, M06-2X, MP2, SCS-CC2, CC2 e G4MP2, nas funções de base cc-pVDZ e cc-pVTZ. Foi mostrado que a estrutura de TS é estabilizada quando é contabilizada a energia de ponto zero e, além disso, foi atribuído um caráter covalente à ligação de hidrogênio (OHO) da estrutura TS, ao contrário

das estruturas de mínimo (E_1 e E_2), que possuem caráter de ligação de hidrogênio. (TAYYARI et al, 2006; PETKOVIC, ETINSKI, 2014). Os modelos teóricos indicaram uma possível presença do próton centralizado estável. Isso vai de encontro com alguns dados de espectroscopia e R.M.N. empíricos.

Estudos experimentais, por Verma e colaboradores, realizados por meio de espectroscopia resolvida no tempo tornaram possível monitorar o processo ultra-rápido de transferência de próton no equilíbrio enol-enol. Foram feitas comparações do comportamento entre β -dicetonas assimétricas, como a Bzac e suas análogas simétricas Dbm e Acac, por meio da caracterização da transferência de próton intramolecular nos estados fundamental e excitado (ESIPT) (VERMA, 2015).

O trabalho computacional de Darugar e equipe, de 2018, avaliou o tautomerismo enol-enol do Btfa e seus derivados com os métodos B3lyp, TPSSh e MP2 nas funções de base 6-31G**, 6-311G** e 6-311++G**. Através dos dados, observou que há uma pequena diferença de estabilidade entre as formas *cis*-enol, onde a constante de equilíbrio ficou próxima ao valor experimental, em torno de 1,09-1,22 Kcal mol⁻¹, mas não são estimadas as barreiras. Dessa forma, não explica os motivos dos diferentes substituintes proporcionarem diferentes tempos de povoamento diferentes da forma enólica nos mínimos energéticos dos dois isômeros. Como é mostrado experimentalmente, uma maior população do isômero enol é induzida na carbonila onde se ligam (R_1 ou R_2) grupos mais eletronegativos, com a seguinte tendência decrescente: $CF_3 > Ph > CH_3$ (BURDETT, ROGERS, 1963; ALLEN, DWEK, 1966; BASSETTI et al, 1988). No mesmo ano de 2018, Adebayo e equipe (2018) fizeram um estudo experimental e computacional do potencial de redução e do pKa com β -dicetonas, entre elas o Acac, Btfa, Bzac, Dbm, Tfac e Hfac. Eles utilizaram uma combinação dos métodos B3lyp e G3MP2 com as funções de base 6-31+G* e 6-311+G*. Entre seus resultados, destaca-se aquele que descreve a presença de grupos retiradores como potencializadores da força de ligação OH.

3.1.3 Estudos recentes envolvendo o equilíbrio das β -dicetonas

Por mais de um século as β -dicetonas são estudadas e o conhecimento sobre suas propriedades químicas e fotoquímicas é bastante amplo, entretanto, alguns aspectos ainda precisam ser investigados. Os dados disponíveis, antes apenas obtidos por processos experimentais, estão cada vez mais sendo complementados por dados obtidos pela química computacional e, como tem sido notado, nas últimas décadas há um crescente uso da química teórica (GOODMAN, 1998). Por exemplo, na pesquisa de Nagashima e seu grupo são

investigadas fotoisomerizações de algumas β -dicetonas em fase gasosa (isoladas em matriz de argônio a baixa temperatura), obtidas pela irradiação de luz UV a partir de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão, e a adequada caracterização dos fotoprodutos obtidos só é possível com auxílio de cálculos usando a teoria do funcional da densidade (DFT). Suas análises revelam que uma amostra gasosa de Acac, majoritariamente composta pelo seu tautômero mais estável, ou seja, a forma *cis*-2-enol com ligação de hidrogênio intramolecular (“enol quelato”), quando submetida a radiações com comprimentos de onda menores que 260 nm forma uma série de isômeros enol menos estáveis, correspondentes a rotâmeros em torno de ligações C-C do anel, que se tornam ligações de ordem 1 no estado excitado. No entanto, quando a mesma amostra é irradiada com comprimento de onda acima desse valor, é induzida a migração do próton da forma enólica para a cetônica. Já uma amostra de hexafluoracetilacetona (Htfa), quando é irradiada com luz de $\lambda > 260$ nm) é formado apenas um único isômero menos estável (NAGASHIMA et al, 2003 e 2003) e o processo é totalmente reversível se no produto for irradiada uma luz com $\lambda > 340$ nm.

No trabalho de YAM e equipe (2004) procurou-se avaliar a interação do solvente com tautômeros ceto e enol de algumas β -carbonilas, sendo uma delas a acetilacetona. Para este estudo, foram sintetizados sistemas macromoleculares, por serem mais estáveis. Os resultados mostraram que a energia da barreira de ativação da reação ceto-enol reduz quando o processo de transferência de próton é assistido por moléculas de água, sendo o modelo de reação (2+2) o mais provável. Na análise comparativa entre medidas de difração de raios-X e de nêutrons no DBM, com variação de temperatura, foi mostrado por mapa de Fourier o deslocamento do hidrogênio, o alongamento da ligação C=O e o encurtamento da ligação C-O (ANTONOV, 2014). Ademais, estudos envolvendo derivados da dibenzoilacetona foram alvo de estudo de fototoxicidade e fotoestabilidade. Os dados foram favoráveis para alguns compostos, pois preservaram sua absorção na faixa UVA e UVB, sendo promissores compostos para uso em filtros solares (HUBAND et al, 2008).

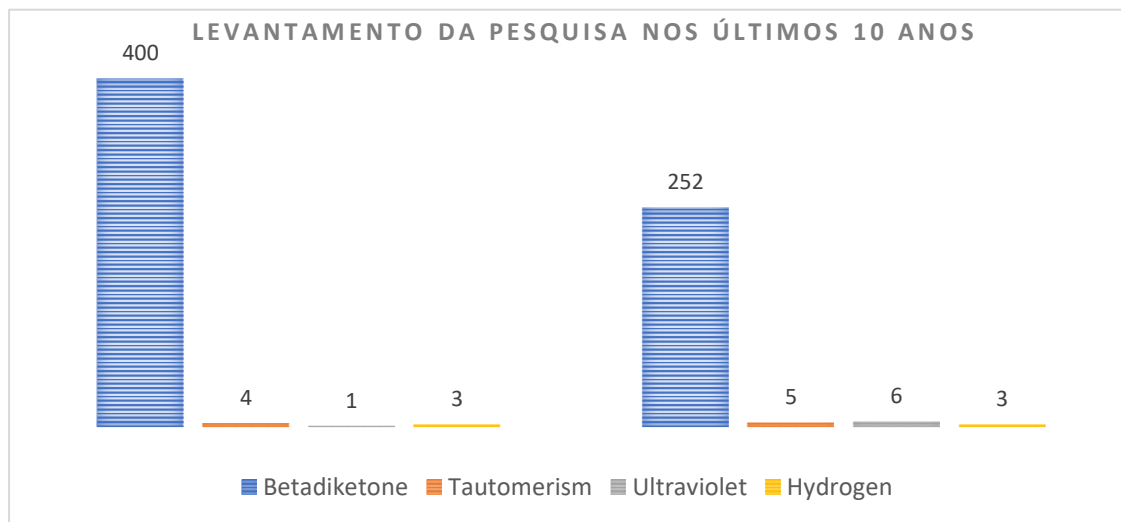


Gráfico 1: Artigos desenvolvidos nos últimos 10 anos levantados pelas bases Web of Science e Scopus.
Fonte - Autor.

Foram levantados através da base de dados científicos Scopus, títulos que apresentassem o termo “beta diketone” junto com as palavras-chave “hydrogen”, “tautomerism” ou “ultraviolet” nos últimos 10 anos. Seus resultados mostram cerca de 400 trabalhos com a terminologia “beta diketone”, em que 4 apresentam o termo “tautomerism”, 1 “ultraviolet” e 3 “hydrogen”. Esses mesmos critérios foram usados para a base do Web of Science, e foram registrados cerca de 242 documentos, em que as palavras-chave “tautomerism”, “ultraviolet” e “hydrogen” aparecem em 5, 6, 3 arquivos, respectivamente (graf. 1). Um número discreto de trabalhos é esperado, pois pesquisas voltadas a essa temática são uma revisita estudos anteriores sobre esses compostos.

Baseado na leitura e análise dos artigos que incluem as palavras-chave “tautomerism” é observado que três apresentam estudos computacionais. Destacam-se cálculos realizados no nível B3lyp/6-31G** e modelos quânticos como CBS-4M, G3MP2, CBS-QB3, em que se analisa a constante de equilíbrio, na fase gasosa e em solvente, do ácido 3-acetil-4-oxopentanóico (FERRARI et al, 2011), que foram desenvolvidos por abordagem supramolecular. Os demais trabalhos envolvem um estudo exclusivamente experimental. Num deles, foi feito o estudo de corantes fluorescentes sensíveis em telas de celulares, em que através das diferenças de polaridade e deslocalização de elétrons π permite-se registrar imagens de alta resolução. O procedimento computacional auxiliou o estudo estrutural, vibracional e de absorvância das β -dicetonas avaliadas.

A palavra “ultraviolet” traz trabalhos voltados a complexos de β -dicetonas aplicados como absorvedores ultravioleta em filmes de cloreto de polivinila. Apenas Vema e equipe

(2015) estudou este equilíbrio. Eles demonstraram um mecanismo de transferência do hidrogênio. Inicialmente, o Bzac é submetido à ação laser, que o transforma para a forma de próton-quelato e posteriormente induz um processo ESIPT. No primeiro estado excitado S_2 (transição $\pi-\pi^*$) ocorre a transferência de próton de forma ultrarrápida, em cerca de 100 fs. Em seguida, o estado atingido é convertido ao estado S_1 (transição $n-\pi^*$), que pode sofrer uma conversão interna (IC) para o estado fundamental. Segundo os autores, a presença do grupo fenílico reduz o gap do estado S_2-S_1 , tornando o processo de conversão mais rápido.

Na busca com o filtro “hydrogen”, as bases de dados encontraram os mesmos artigos. Desses, destacam-se dois envolvendo estudos teóricos. Ambos trabalharam com o funcional B3lyp. Sayyar e seu grupo (2020) demonstraram experimentalmente que as metilas do 2,6-dimetil-3,5-hetadiona quando substituídas por tióis (SH), apresentaram maior adsorção a metais como ouro, prata e platina. No estudo computacional, mostrou-se que após a adesão à forma enólica a superfície aumenta a capacidade de condução elétrica, o que não ocorre com a forma ceto, permitindo que a β -dicetona seja usada como um interruptor molecular. Já no artigo de Franca e equipe (2016), é descrita uma ligação de hidrogênio assistida por ressonância (RAHB) entre as estruturas presentes das células unitárias e dímeros do composto isobenfuranona. A otimização da geometria foi realizada pelos métodos PM7 e B3lyp/6-311-G**, cujo estrutura de partida foi a obtida por difração de raios-X.

Quadro 1: Artigos recentes que envolvem aspectos do equilíbrio das β -dicetonas nos últimos 10 anos.

Artigo	Autores	Ano
Solvent effect on keto-enol tautomerism in a new β -diketone: A comparison between experimental data and different theoretical approaches	Ferrari, E., Saladini, M., Pignedoli, F., Spagnolo, F., Benassi, R.	2011
Structures, spectroscopic analysis, herbicidal activities and enamine-aminone tautomerism of new β -diketone derivatives modified with glycyglycine methyl ester	Zhu, H., Shi, J., Huang, Z., Lv, L., Duan, J.	2015
Monitoring ultrafast intramolecular proton transfer processes in an unsymmetric b-diketone	Pramod Kumar Verma, Andreas Steinbacher, Federico Koch, Patrick Nuernbergerab e Tobias Brixne	2015
Centrosymmetric resonance-assisted intermolecular hydrogen bonding chains in the enol form of β -diketone: Crystal structure and theoretical study	Eduardo F. Franca, Silvana Guilardi, Drielly A. Paixão, Róbson R. Teixeira, Wagner L. Pereira e Javier A. Ellena	2016

A Two-Photon Dye with Favorable Photophysical Properties and Ultrahigh Polarity Sensitivity Designed by Utilizing the Tautomerism of β -Diketone	Yu Li, Lingyu Zeng, Cheng Zhong, Xiaohu Dong, Zhiqiang Mao, Zhihong Liu, Songwei Lv, Zhengguo Zhang, Jingui Qin	2017
Synthesis, Structures and Co-Crystallizations of Perfluorophenyl Substituted beta-Diketone and Triketone Compounds	Kusakawa T., Sakai S., Nakajima K., Yuge H., Rzeznicka I., Hori A.	2019
First-principles study of 2,6-dimethyl-3,5-heptanedione: a β -diketone molecular switch induced by hydrogen transfer	Zahra Sayyar, Mohammad Vakili, Ayoub Kanaani e Hossein Eshghi	2020

Fonte: Autor

3.2. A QUÍMICA TEÓRICA E OS MÉTODOS COMPUTACIONAIS

O conceito de quantização de energia desenvolvido por Max Planck e aperfeiçoado por Albert Einstein, respectivamente, na descrição da emissão do corpo negro e do efeito fotoelétrico, trouxe mudanças necessárias na descrição das partículas na escala atômica. Planck propôs que a energia média das ondas estacionárias em sistemas microscópicos é quantizada e é em função da frequência e não da sua temperatura, sendo diferente a teoria de equipartição, que na época descrevia a radiação térmica. Einstein, por sua vez, evidenciou que a onda eletromagnética quando em contato com uma chapa metálica arrancava elétrons da mesma, para determinados valores de frequência acima de um determinado limite, e não pela sua intensidade do feixe. Além disso, estabelece o caráter corpuscular da luz. Inspirado nessa ideia, de Broglie demonstrou a existência de onda intrínseca para partículas materiais como os elétrons, em que a natureza ondulatória dela está associada à sua trajetória. Isso resulta na quantização do momento angular da partícula, relacionado por números inteiros de comprimento de onda. Essas considerações foram introduzidas para átomos e moléculas por Bohr, sendo obtidos valores discretos de energia das emissões de radiação da matéria, mas só foi possível essa solução via imposições de postulados e parcialmente baseado em trajetórias da mecânica clássica (MCQUARRIE, 2008)

A dedução formal do comportamento quântico da matéria surge da mecânica ondulatória descrita por Schroedinger, através de operadores e funções de onda. Os sistemas

são definidos no espaço de Hilbert. O operador opera sobre as funções de onda, retornando para cada estado quântico um autovalor próprio. Para cada autoestado, a sua função de onda correspondente pode ser expressa numa expansão linear de funções de base. As bases são conjuntas de funções que expandem o espaço em questão, e descrevem estados quânticos linearmente independentes, e que quando superpostos (combinações lineares, c.l.) descrevem outros novos estados. Na equação 3.01 temos o operador A aplicado no autoestado $|\phi_n\rangle$ que fornece um autovalor a_n . E a eq.2.02 descreve uma combinação linear de funções de base para representar $|\psi\rangle$. Os coeficientes C_n indicam a contribuição do autoestado $|\phi_n\rangle$ na c.l. (ENGEL, 2013).

$$A|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle \quad (3.01)$$

$$|\psi\rangle = \sum C_n |\phi_n\rangle \quad (3.02)$$

A função de onda que é aceita para descrever as partículas em estudo não são quaisquer, pois precisam apresentar propriedades específicas para serem operadas, e são chamadas de “funções bem comportadas”: devem ser contínuas, unívocas, quadraticamente integráveis e ter a primeira derivada contínua (funções deriváveis). As funções exponenciais se adequam a essas restrições, sendo consideradas bem comportadas. Apesar do enorme desenvolvimento desta teoria, a compreensão física apenas surge com a interpretação estatística de Max Born, que diz que o módulo quadrado da função de onda descreve a densidade de probabilidade de se encontrar os elétrons no espaço. O operador que descreve a energia total do sistema quântico é o hamiltoniano (3.03). É conveniente para sistemas esféricos como o átomo de hidrogênio, que o operador laplaciano da energia cinética tenha suas coordenadas cartesianas (x, y, z) convertidas em coordenadas esféricas, assim como a função ψ (3.04), separadamente em parte radial e angular. A parte angular engloba o número quântico orbital e de sua projeção no eixo z (número quântico magnético). A parte radial fornece, a priori, a energia total (MCQUARRIE, 2008)

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{\hbar}{2\mu}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \quad (3.03)$$

$$\nabla \cdot \nabla\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2 \sin\theta} \left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial\psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} \right] \quad (3.04)$$

A equação de Schroedinger foi resolvida para o átomo de hidrogênio e hidrogenoides de forma exata, pois os hamiltonianos desses sistemas com apenas um elétron, tornam a equação separável. Mas para sistemas multieletrônicos não é possível uma solução exata. Dessa maneira, para se realizar cálculos químicos quânticos para átomos multieletrônicos, moléculas e sólidos, é necessário atribuir aproximações nas funções e nos operadores de energia para que a equação possa ser separável e ser então resolvida

3.2.1. Métodos de estrutura eletrônica para sistemas multieletrônicos

No estudo da estrutura molecular utilizam-se modelos aproximados para solucionar a equação de Schroedinger não relativística e independente do tempo, para sistemas de muito corpos. O desenvolvimento de procedimentos que reduzam sua complexidade, sem que haja perdas significativas nos seus resultados é uma forma conveniente de descrever esses sistemas. Entre as primeiras estratégias, está a aproximação de Born-Oppenheimer. Ela descreve que a diferença de massa entre o elétron e o próton é suficientemente grande para considerar a cinética do núcleo nula. Logo, a equação eletrônica tem a seguinte expressão (SZABO, OSTLUND, 1996).

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - j_o \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_n} \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \frac{1}{2} j_o \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.05)$$

O hamiltoniano eletrônico descrito na equação 3.05 é o operador que será utilizado na equação de Schroedinger, após a abordagem de Born-Oppenheimer. A última parcela da equação (em cor vermelha) representa a repulsão entre os elétrons. A repulsão é a parcela que não permite a obtenção da solução exata, por isso são aplicadas aproximações. O termo J_o descreve $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$, a coordenada do núcleo é I , enquanto i e j são as coordenadas dos elétrons (MCQUARRIE, 2008).

A primeira abordagem aproximada foi desenvolvida por Douglas Hartree, onde propôs que a função de onda global do sistema (ψ) é um produto das funções individuais dos elétrons (orbitais), conhecida como produto de Hartree. Quando tratado pelo método variacional

encontrou-se uma equação que se assemelha com a de Schroedinger monoelétrica. No entanto, suas previsões numéricas estavam distantes de dados experimentais. O motivo pela discrepância foi a ausência na solução de um princípio, descrito por Wolfgang Pauli, que descreve o comportamento dos elétrons (tipo de férmions). Dessa maneira, os elétrons devem ser descritos por funções antissimétricas quanto à troca de coordenadas, o que não ocorria na proposta de Hartree. Esse critério não permite que duas partículas sejam dispostas no mesmo spin-orbital. Tal procedimento foi apresentado por Slater, com a função de onda aproximada escrita como um determinante, que hoje tem seu nome. Na equação 3.06 temos o termo $\psi_j^i(X)$, que representa o produto das funções spin-orbitais, em que i representa o spin e j o orbital espacial, enquanto X designa o elétron. O coeficiente $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é o fator de normalização (SZABO, OSTLUND, 1996; MCQUARRIE, 2008).

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^\alpha(1) & \psi_1^\beta(1) & \cdots & \psi_j^i(1) \\ \psi_1^\alpha(2) & \psi_1^\beta(2) & \cdots & \psi_j^i(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^\alpha(X) & \psi_1^\beta(X) & \cdots & \psi_j^i(X) \end{vmatrix} \quad (3.06)$$

Após o uso do determinante, a nomenclatura do método passa a ser chamada de Hartree-Fock (HF), em que é definido o operador de Fock (3.07), o qual é aplicado sobre a função de onda individualmente de cada elétron (spin-orbital) e resulta na energia do orbital. O operador de Fock é dividido em três termos, um representando o operador de caroço, que considera a energia cinética e potencial de atração dos elétrons com cada núcleo. Os outros dois que descrevem o efeito repulsivo entre os elétrons, sendo eles, o termo da interação coulomb e o termo de troca. O primeiro, é formado por operadores integrais que representam a interação do elétron de determinado orbital com uma amplitude média dos outros elétrons. O segundo descreve um efeito puramente quântico, oriunda da natureza antissimétrica da função. Essa abordagem tem uma grande limitação que é a descrição da repulsão eletrônica de forma média e não instantânea. O erro cometido, neste sentido, é denominado de correlação eletrônica.

$$\hat{f} = \hat{h}_{\text{caroço}} + \hat{V}_{\text{Coulomb}} + \hat{V}_{\text{troca}} \quad 3.07$$

A resolução da equação de Fock parte resolução iterativa do campo autoconsciente, que é uma metodologia que permite chutar uma função de onda inicial e avaliar através de parâmetros pré-estabelecidos se a nova função resultante apresenta uma energia menor do que a de partida. Apesar de todas essas aproximações, ainda assim para sistemas com muitos elétrons, não há uma solução analítica para o problema, mas apenas numérica, o que dificulta sua computação. Após 20 anos destes desenvolvimentos, Roothaan desenvolve uma alternativa, em que a função de onda molecular é descrita como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) (3.02). Com isso, a equação de Fock passa a ser descrita de forma matricial, em que cada elemento da matriz do operador de Fock é uma integral do mesmo nos orbitais atômicos. Além disso, são definidas outras matrizes na resolução, como a de sobreposição, em que o elemento de matriz é uma integral de sobreposição dos orbitais atômicos. A aproximação LCAO reduz o custo computacional, mas com uma qualidade razoável na previsão de propriedades, dependendo do quão acurada é a expansão da função total no conjunto de funções de base. O Hartree-Fock (HF) por ser um método puramente baseado em primeiros princípios (de experimental, somente as constantes físicas universais), constitui a categoria de métodos denominados *ab initio* (SZABO, OSTLUND, 1989).

Outros procedimentos teóricos foram desenvolvidos para a descrição das propriedades eletrônicas, sendo um deles o modelo semiempírico. Essa abordagem tem sua aproximação obtida por parâmetros experimentais e teóricos. O primeiro método desenvolvido foi descrito por Erich Huckel, em que através das diferenças de simetria dos orbitais σ e π em moléculas planas, conseguiu que sistemas π -conjugados tivessem suas funções de onda totais aproximados pela combinação linear de somente orbitais π . Em seguida, os métodos semiempíricos são expandidos para ligações sigmas e efetuam-se os cálculos utilizando aproximações como o “zero differential overlap” (ZDO).

$$F_{AA} = E_A + C_{Aa}^2 \langle AA|AA \rangle + 2C_{Aa}C_{Ba} \langle AA|BC \rangle + C_{Ba}^2 \{2 \langle AA|BB \rangle - \langle AB|BA \rangle\} \quad 3.08$$

O procedimento ZDO equivale a negligenciar as integrais que envolvam no seu integrando “overlaps” como produtos de funções diferentes. No método CNDO (complete neglect of differential overlap) de Pople aplica-se esta aproximação, assim se desconsideram as interações de elétrons quando esses se encontram em orbitais distintos, $\langle AB|CD \rangle = 0$. As

parcelas na cor vermelha da equação 3.08 são anuladas. A aproximação forneceu resultados limitados, então foi desenvolvido um método com menor nível de aproximação nas integrais, o método INDO (intermediate neglect of differential overlap) e suas variantes, que descrevem que essas restrições devem ocorrer apenas para elétrons de átomos distintos, $\langle AB | AB \rangle \neq 0$. Na sequência, são consideradas todas as integrais, mas apenas se pertencerem ao mesmo átomo $\langle AB | CD \rangle \neq 0$. Tal método é o NDDO (neglect of diatomic differential overlap). Essa última restrição forneceu previsões numéricas de propriedades mais consistentes, contudo ainda falhava na descrição da ligação de hidrogênio, de momentos dipolares, entre outras propriedades (SAKURAI, NAPOLITANO, 2013).

Uma grande contribuição foi feita por Michael Dewar, o qual executa o procedimento de parametrização do hamiltoniano NDDO baseado num grande número de dados experimentais termoquímicos e não pelos resultados do HF, obtendo resultados bem mais consistentes para propriedades moleculares de estado fundamental. Com esta estratégia, desenvolveu métodos como o MNDO e o AM1, sendo que este último ainda hoje é bastante usado e tornou-se base para métodos mais recentes. Os métodos semiempíricos desconsideram os elétrons caroço, substituindo os mesmos por uma carga efetiva em lugar da carga nuclear real. Métodos que se baseiam no AM1 buscam reparametrizá-lo por dados mais precisos ou métodos mais otimizados de parametrização, dentre eles destacam-se os métodos RM1 e PM5 (DEWAR et al, 1984; ROCHA et al, 2005).

O estudo da estrutura eletrônica não se limita apenas ao uso da equação de Hartree-Fock. Um exemplo de abordagem alternativa é a teoria de Kohn-Shan, baseada no teorema de Hohenberg-Kohn, pelo qual é matematicamente demonstrado que o potencial externo (energia total) é um funcional único da densidade (3.09). A grande vantagem desse método é que a densidade eletrônica total é descrita apenas pelas três coordenadas de um ponto no espaço, enquanto a função de onda tradicional é descrita por $3N$ coordenadas espaciais, onde N é o número de elétrons. No entanto, apresenta uma dificuldade que é o fato de não se conhecer nenhum procedimento para a obtenção do funcional que dá a dependência da energia com a densidade. A equação descrita pelo teorema pode ser dividida em quatro partes, energia cinética ($T_{ne}[p]$), atração núcleo-elétron ($E_{ne}[p]$), repulsão elétron-elétron ($E_{nn}[p]$) e a constante da repulsão nuclear (quando utilizado a aproximação de Born-Oppenheimer). (JENSEN, 2007)

$$E|p(r)| = T_{ne}[p] + E_{ne}[p] + E_{nn}[p] + K_{nn} \quad 3.09$$

Para a determinação de um funcional razoável que torne este método mais atraente do que o HF, Kohn e Shan (KS) desenvolveram um método bastante prático, porém seu ponto de partida ainda é um cálculo HF. A equação de Kohn-Shan engloba a energia cinética dos elétrons independentes $T_s[p]$; o potencial externo da interação núcleo-elétron, $\mathcal{V}_{ext}(r)$; potencial eletrostático de Hartree dos elétrons $\mathcal{V}_H(r)$ (terceiro termo) e o potencial de troca e de correlação, $\mathcal{V}_{XC}(r)$ (termo em vermelho na equação 3.10). Pelo fato de a energia ser um rearranjo do potencial, a densidade obtida no sistema não interativo é a mesma da densidade exata do estado fundamental. Então, a densidade do estado fundamental é resolvida na prática pela equação de Kohn-Sham (3.11), que é a equação similar de Schroedinger aplicada a elétrons independentes (KOHNSHAM, 1965)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(r) + e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad 3.10$$

$$p(x) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad 3.11$$

A equação 3.11 descreve a densidade para um sistema de N-partículas. A quantidade de corpos envolvidos na equação de Schroedinger torna a mesma mais complexa, pois se trata de um grande número de variáveis. No caso do método de Kohn-Sham, apenas altera o número de equações de partículas. A parcela em vermelho da equação 3.10 descreve o potencial de troca-correlação da equação de Kohn-Sham. Essa parcela, apesar de ser menor que o termo coulombiano, afeta muito a previsão de propriedades. Por isso, aproximações são adicionadas. A primeira delas considera a energia troca-correlação em termos de uma densidade eletrônica localizada (LDA), em que considera a densidade igual a do gás de elétrons homogêneo, com valor tabelado. No entanto, ele subestima a energia de correlação em sistemas não homogêneos. Para corrigir esse problema, é utilizada uma expansão nos gradientes da densidade, para assim computar a não homogeneidade da densidade real do elétron causada pelo campo nuclear. Esses são reconhecidos como funcionais dependentes do gradiente. A partir desta metodologia de obtenção de um funcional aproximado, surgiram outras diferentes propostas, sendo destaque o PBE, LYP e B88. Por fim, surge a aproximação por funcionais híbridos, a qual incorpora uma combinação linear de uma parcela coulombiana (exata na teoria de Hartree-

Fock), (E_x^{HF}), com outros funcionais de troca e correlação obtidos por determinados parâmetros (JENSEN, 2007).

O funcional B3lyp apresenta a soma dos funcionais de troca LDA, B88 e E_x^{HF} . Enquanto o de correlação é a relação LYP (iniciais de três desenvolvedores da teoria, “Lee-Yang-Paar”) com aproximações de densidade local. Os parâmetros utilizados para esse funcional são os mesmos do B88, e seus valores representam o peso ou contribuição de cada termo, os quais são obtidos em geral via ajuste previsto pelo funcional a dados termoquímicos experimentais (PARR, YANG, 1995). Atualmente, o funcional B3lyp é bastante utilizado. Porém, a cada dia, novos métodos são desenvolvidos para aprimorar ou acrescentar elementos mais pesados, como a família M06 e o B2PLYP (SZABO, OSTLUND, 1989).

3.2.2. Teoria do estado de Transição

O mecanismo de reação permite descrever os estágios de uma reação química global, seus caminhos detalham o percurso mais favorável de um sistema quando termodinamicamente viável. Eles são calibrados por suporte experimental, quando esse apresenta um intermediário. No entanto nem sempre dados práticos conseguem descrever o mecanismo. Logo, o estudo teórico se torna necessário. Inicialmente Jacobus Van't Hoff descreve a dependência do equilíbrio das reações com a temperatura, onde em seguida, Svante Arrhenius propôs uma equação que calcula uma constante de taxa através de um fator de frequência macroscópica e energia de ativação. Mas apenas com René Marcellin que se incorpora as ideias mais próximas ao estado de transição. Na equação era acrescentado o valor negativo na variação de Gibbs e uma constante que, no entanto, não se sabe a interpretação (3.12). (LALDLER, KING, 1983). O “e” é a constante de Euler, “R” é constante dos gases, “T” é temperatura, enquanto o “ $\Delta^\ddagger G$ ” é a variação da energia de Gibbs do sistema.

$$u = (\text{constante}) * e^{-\Delta^\ddagger G_1/RT} - e^{-\Delta^\ddagger G_{-1}/RT} \quad 3.12$$

O tratamento estatístico surge dos diversos artigos contribuintes de Maxwell, Boltzmann e Pfandler para mecânica estatística. Entre seus trabalhos, destaca o referente a velocidade de um gás ideal, em que esse apresenta uma distribuição probabilística em uma temperatura

constante. Esse comportamento é respondido quando a energia cinética é compartilhada igualmente sobre o sistema que apresenta equilíbrio térmico. Dessa maneira qualquer grau de liberdade (posição ou velocidade da partícula) quadráticas tem uma energia média de $\frac{1}{2} K_b T$. Esse teorema fez Herzfeld aplicar na teoria cinética do equilíbrio o termo $\frac{K_b T}{h}$ na constante de taxa de reação reversa (LEWARS, 2011; LALDLER, KING, 1983).

A teoria do estado de transição (TST) baseia a reação química como espaço de fase, onde o processo reacional é descrito como pontos em uma superfície de energia potencial (PES, do inglês potential energy surface). Essa superfície foi construída por Eyring e Polanyi, em que apresenta os princípios quânticos-mecânicos, bem como dados de frequência e dissociação. Eugyn e equipe posteriormente descreve que o ponto de sela apresenta uma frequência imaginária. Esse valor imaginário representa o grau de liberdade translacional (LALDLER, KING, 1983). Atualmente é compreendido que existe um quase-equilíbrio entre o reagente e estado de transição (TS) e que a sela pode estar presente no estado fundamental ou excitado. A equação TST abaixo (3.13), representa a constante de velocidade K_v . Em que tem como novidade o termo da “ K_b ” (constante de boltzmann), “ h ” (constante de planck), “ H ” (entalpia) e “ K_{eq}^* ” (constante de equilíbrio)

$$K_v(T) \frac{K_b T}{h} K_{eq}^* = \frac{K_b T}{H} e^{-\Delta^* G / RT} \quad 3.13$$

4. PROCEDIMENTO TEÓRICO

Para compreender a relação entre o processo tautomérico e seu os espectros UV-visível das espécies envolvidas, as β -dicetonas foram tratadas por diferentes níveis computacionais, seguindo as etapas retratadas na figura 5. O estudo das propriedades químicas foi realizado nos softwares Guassian09 e Gauss View 5.0. Inicialmente é montada uma estrutura hipotética de partida, que deve ser esboçada de acordo com valores típicos de parâmetros geométricos como distâncias entre os átomos, ângulos de ligação e ângulos diedro. O critério utilizado para o desenvolvimento dessa atividade foi uso de valores experimentais obtidos da literatura por diferentes técnicas de difração (raios-X, nêutrons e elétrons), mas na maioria dos casos priorizamos dados de difração de nêutrons. Quando na falta de dados usou-se valores típicos médios ou estruturas obtidas por meio de ferramentas computacionais de montagem estrutural automática pelo Gauss View 5.0 (fig. 5 (a)).

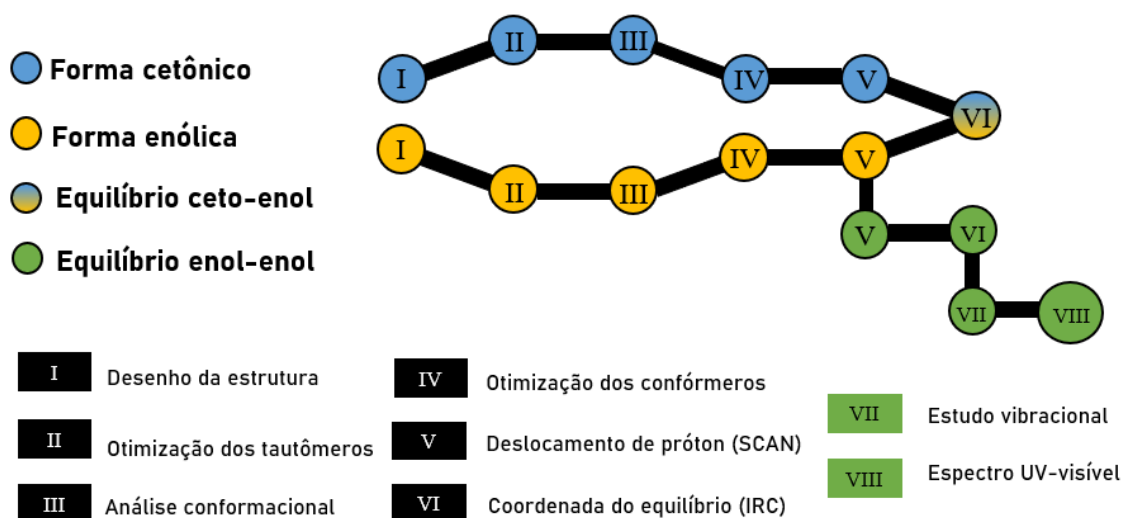


Figura 5: Esquema metodológico desenvolvido. Fonte - Autor

Após fazer as modelagens de partida das estruturas das formas ceto e enol, essas foram otimizadas pelos métodos AM1, B3lyp/6-31G ou HF/6-31G, onde os critérios de convergência para o método de campo autoconsistente (SCF) seguem o algoritmo de Berny. Em seguida, foi realizada uma análise conformacional sistemática pela técnica de coordenada de reação para ambas as formas ceto e enol.

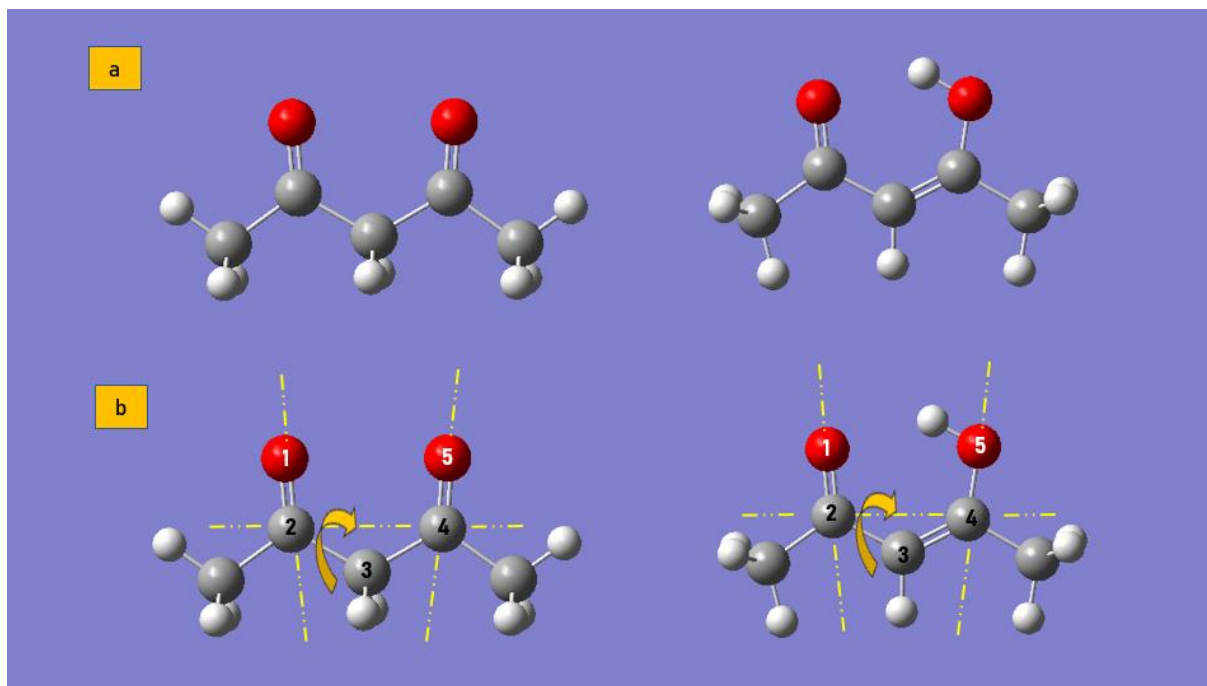


Figura 6: (a) Estruturas Acac ilustradas no programa Gaussview 5.0; (b) Ilustração dos ângulos diedros usados nas análises conformacionais. Fonte - Autor

As estruturas otimizadas no passo anterior são usadas como estruturas de partida num procedimento SCAN (algoritmo de varredura da superfície potencial) do G09 para descrever seus conforméromos, onde o parâmetro usado como coordenada de reação foi um ângulo diedro imaginário formado entre átomos não ligados $O_4 - C_1 - C_3 - O_5$, seguindo a numeração da figura 6 (b), onde a seta mostra o sentido da rotação em torno do eixo imaginário que passa pelos átomos de carbono C_1 e C_3 . No procedimento, é preciso determinar o número de pontos de SCAN que se pretende avaliar. No caso, foram selecionadas rotações fixas de 30° dos diedros das carbonilas, repetindo giros completos (360°) duas ou três vezes. As repetições têm a finalidade explorar possíveis estruturas com valores energéticos distintos para mesmo ângulo, e dentre essas, escolher a de menor energia (supostamente mais estável). É importante destacar que, para a análise conformacional, tanto para a forma ceto como enol, fixamos como estrutura de partida para o SCAN de maneira arbitrária a forma “cis”, com as duas carbonilas espacialmente alinhadas ou paralelas, figura 6 (a). Apesar da arbitrariedade, a conformação do tautômero cetônico e enólico foram registrados experimentalmente via difração eletrônica com essa configuração estrutural.

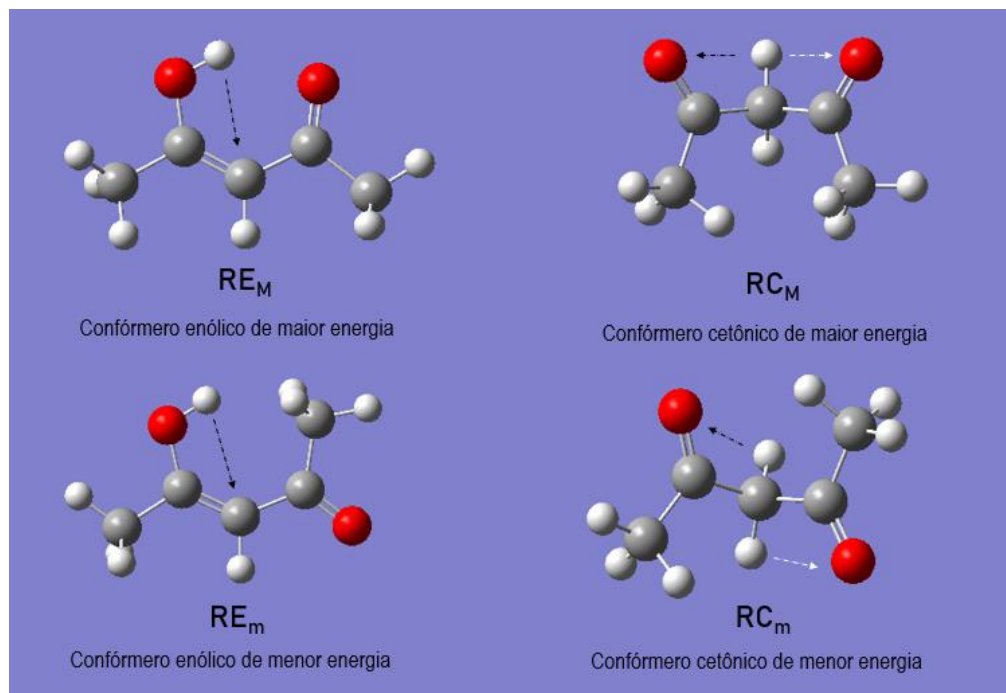


Figura 7: Conforméros selecionados descrevendo o caminho do equilíbrio ceto-enol. Fonte – Autor.

Para o estudo do processo de transferência de próton entre as formas tautoméricas ceto e enol, usou-se da técnica de Coordenada Intrínseca de Reação (IRC). Com o intuito de explorar melhor o espaço conformacional, optou-se por realizar a análise do equilíbrio a partir de cada tautômero, ceto ou enol, partindo de duas estruturas distintas, uma na conformação *cis* e outra na conformação *trans* (fig. 7). Isso porque de forma grosseira associou-se que a forma *trans* (ângulo 180°) e *cis* (ângulo 0°) para o tautômero enólico é respectivamente o de maior e menor energia, e para a tautômero cetônico é o oposto. Como em diversas situações nos cálculos realizados, nem o conformero *cis* e o *trans* correspondem as energias extremas, ou seja, os conforméros de maior ou a de menor energia, partiu-se daqueles ângulos diedros intermediários entre 0 e 360° que apresentaram essas energias extremas.

Neste sentido, foi simulado a transferência de próton ceto-enol por dois caminhos distintos, um com o conformero de partida de maior energia (M) e outro com o conformero de menor energia (m), representados pela seguinte notação: RC_M , RC_m , RE_M e RE_m , onde “C” e “E” é respectivamente o tautômero ceto e enol (Fig. 7). Cada estrutura, RC_M , RC_m , RE_M e RE_m , foram submetidas ao um SCAN nos métodos AM1, B3lyp e HF, nos quais reproduz a quebra e formação das ligações C-H e O-H. Na figura 7, as linhas pretas representam o caminho desenvolvido pelo próton para o equilíbrio, enquanto a branca é uma possível, porém não utilizada por apresentar uma distância O-H maior que aquela registrada no O-H na linha preta.

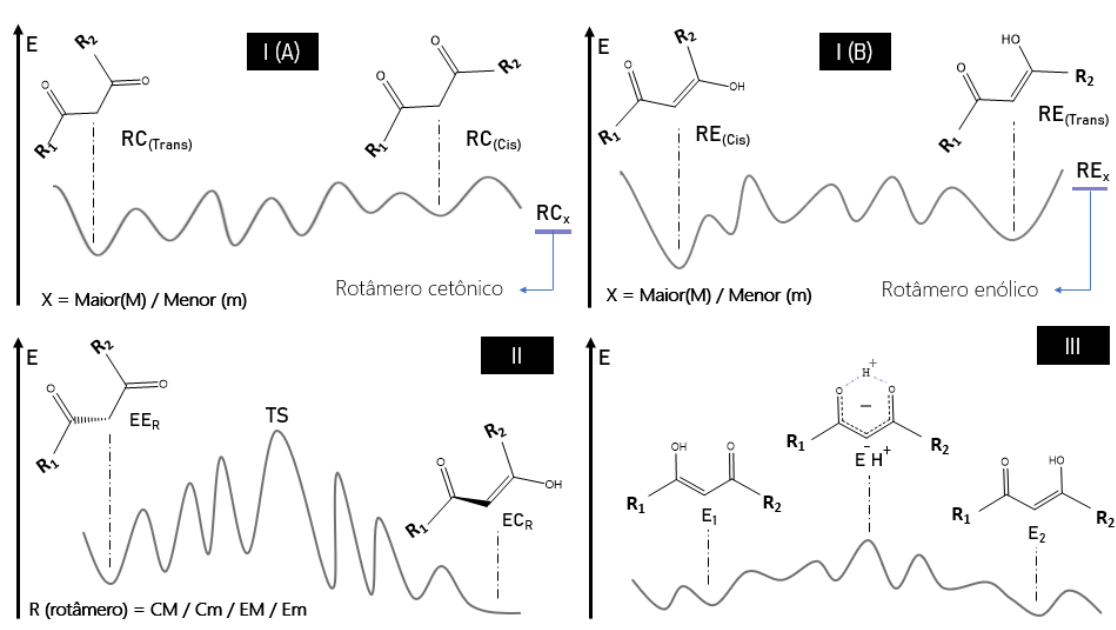


Figura 8: Notações para especificar as estruturas envolvidas nos equilíbrios conformacional (rotâmeros) I(A) - forma ceto e I(B) - forma enol), ceto-enol (II) e enol-enol (III). Fonte - Autor.

Além da otimização das estruturas reagente e produto para cada caminho de reação, foi feita uma investigação do estado de transição (TS), a partir do tratamento da espécie de máxima energia do caminho. A caracterização inicial da espécie candidata a TS é feita por meio de um cálculo vibracional e usando o seguinte critério: se a estrutura possuir apenas uma frequência vibracional negativa (representação simplificada do G09 para frequência imaginária), constitui uma estrutura candidata a um possível estado de transição, ETS (E = estrutura; TS = estado de transição). A ETS é utilizada como estrutura de partida num cálculo de IRC, que descreve de forma adequada estimativas para o caminho reacional entre as formas enólica e cetônica.

As estruturas resultantes do procedimento são as duas estruturas de mínimo, “reagente” e “produto”, denotadas por EE_R (“estrutura” na forma “enol”) e EC_R (“estrutura” na forma “ceto”), onde “R” representa o conformero de origem, ou seja, se surgiu da espécie RC_M , RC_m , RE_M e RE_m . Dessa maneira é totalizado 12 caminhos de tautomerização para cada β -dicetona, onde 4 são descritos por cada método. Esses 4 percursos podem ser iguais ou não. Aproveitando esse comportamento de rotas distintas, foram desenvolvidos critérios para seleção dos percursos mais prováveis quando esse envolve a saída do hidrogênio do tautômero enólico do lado de um grupo substituinte (CH_3 , CF_3 ou Ph). Para haver um comparativo, é preciso determinar uma rota de referência, que nesse caso utilizou-se a da EE_R de menor energia (EE_b) de cada método. Em sistemas $R_1 \neq R_2$ o hidrogênio pode apresentar deslocamento tanto do lado do substituinte R_1 e R_2 . Nessa situação existe duas rotas de referência, um para cada grupo.

O critério parte da análise dos valores da “variação entre as barreiras” ($\Delta b = \Delta\Delta_{ET}$, onde Δ_{ET} representa a barreira entre a estrutura ETS com sua respectiva EE_R) e as diferenças de energias das estruturas EE_R com outra EE_R e EC_R com outra EC_R . O primeiro critério compara o Δb , que é a variação entre barreiras de equilíbrios fornecidas por diferentes EE_R . O segundo está atrelado à diferença de energia das estruturas do equilíbrio (EE_R e EC_R), que tem como parâmetro a metade da energia do ΔE dos conformeros de maior e menor energia da forma ceto (RC_M , RC_m) e enol (RE_M e RE_m) dos rotâmeros. Esse valor para o enol é ($\Delta EE = \Delta E/2$) e para o ceto é ($\Delta EC = \Delta E/2$). Para compreender os critérios, ilustra-se na figura 9 um equilíbrio hipotético, que traz dois caminhos com estruturas EE_R , EC_R e TS diferentes.

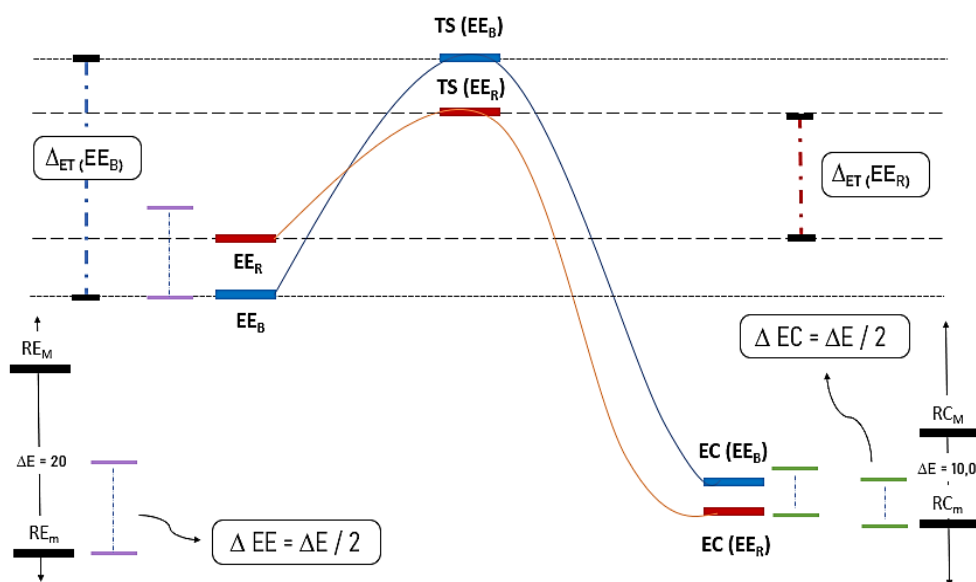


Figura 9: Caminhos hipotéticos do equilíbrio ceto-enol. Azul - rota referência e vermelho - alternativo.
Fonte - Autor.

A figura 9 demonstra uma situação hipotética de dois equilíbrios, onde o azul representa o caminho fornecido pela EE_b , em que é considerada a estrutura enólica que descreve a rota base ou referência (única provável antes do comparativo) do processo. Enquanto o vermelho representa um percurso alternativo, em que sempre apresentará uma EE_R mais energética que a EE_b . Através da variação da barreira ($\Delta b = \Delta\Delta_{ET}$) e da comparação da diferença de energia do ΔEE e ΔEC com seus tautômeros, encontra-se um caminho na rota em que o estado de transição do caminho azul é mais estável, fornecendo menor barreira energética e a diferença de energia entre EE_R e EE_b estando abaixo do ΔEE . Isso faz com que a rota de equilíbrio alternativa tenha certo peso no processo tautomérico.

Na figura 10, são mostrados três dos 4 casos possíveis quando realizado a comparação. Com ela é possível eliminar equilíbrios desfavoráveis, encontrar aquele que tem valor numérico próximo ou a mesma rota que o de referência, e por fim evidenciar outra trilha de deslocamento do próton para o estado de transição. Em relação aos critérios, eles têm suas equações exploradas na equação 5.1., 5.2. e 5.3. Elas são importantes para descrever os casos.

$$\Delta_b = [\Delta_T(EER) - \Delta_T(EE_b)] \quad 5.1.$$

$$\Delta_{EE} = [E(EE_R) - E(EE_b)] \quad 5.2.$$

$$\Delta_{EC} = [E(EE_R) - E(EE_b)] \quad 5.3.$$

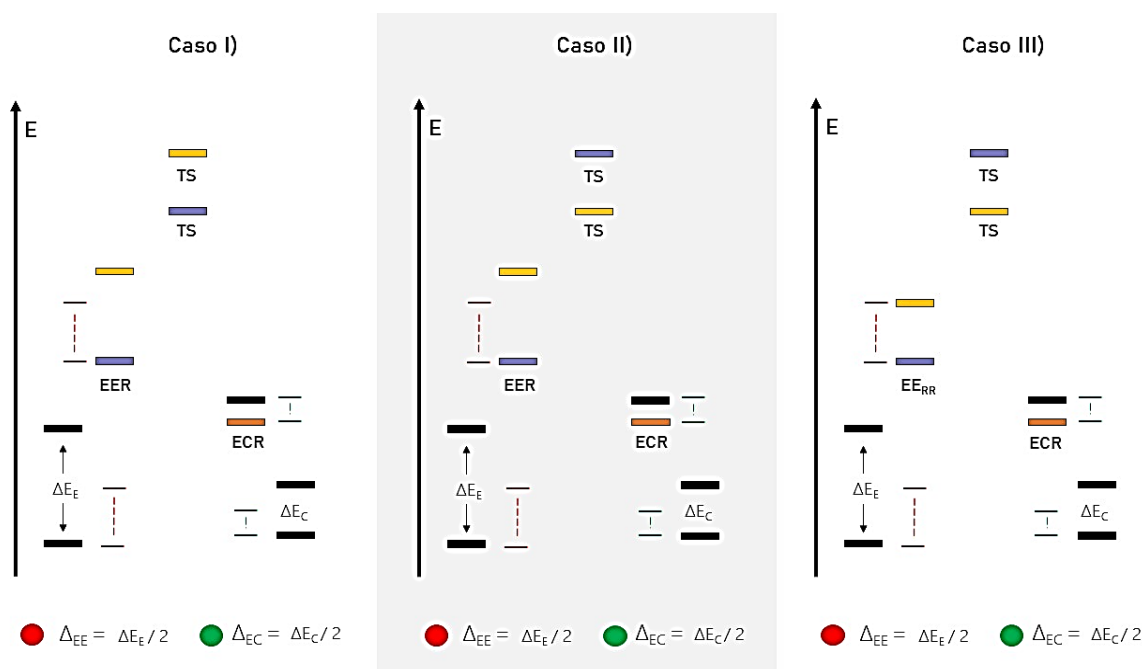


Figura 10: Casos desenvolvidos no equilíbrio ceto-enol quando comparado as rotas de referência (azul e laranja) com a alternativa (amarelo) Fonte - Autor.

A comparação do equilíbrio de referência com os alternativos fornece três distintos comportamentos, que se descreve como o caso, onde cada equilíbrio é chamado como rota ou caminho. O caso I) representa o equilíbrio alternativo com sua energia de estado de transição e diferença energética superior ao de referência, o II) traz a estrutura de TS com energia inferior ao de referência e III) com o TS e diferença de energia do EE_R dentro do critério. Vale ressaltar que valor negativo no Δ_b representa um TS de menor energia que a rota de referência. Quando Δ_{EE} e Δ_b é próximo de 0, o caminho alternativo é igual ou similar ao de referência, logo esse é o caso IV). A figura 10 mostra as possibilidades.

É importante ressaltar que a possibilidade de as rotas alternativas ocorrerem segue a ordem $\text{III} > \text{II} > \text{I}$, onde o do tipo I) é desconsiderado e o II) é considerado apenas quando a diferença de energia do $\Delta_b - \Delta_{EE} < 2,5 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ou quando o método não apresenta um caso III). Por último, é avaliado o critério Δ_{EC} , o qual representa por definitivo se o caminho alternativo é o que tem seu percurso estimado com uma probabilidade alta. Caso as rotas sigam os critérios, como o III não alcance o Δ_{EC} , sua influência é razoável. Enquanto a II) é baixa.

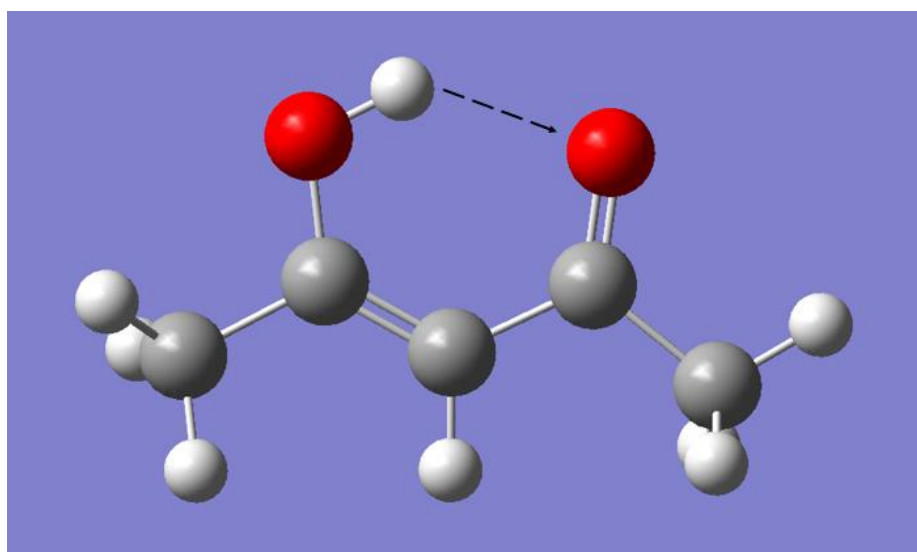


Figura 11: Caminho do equilíbrio enol-enol do composto Acac. Fonte - Autor.

Posteriormente, partindo da forma *cis*-enol, particularmente a de menor energia (REm), foi avaliado o equilíbrio enol-enol. O procedimento é idêntico ao tautomerismo ceto-enol, no entanto o deslocamento do próton é realizado entre dois oxigênios e não é necessário o uso dos critérios (Fig. 11). Os valores das barreiras empregados nestas estimativas foram aquelas resultantes das correções térmicas no G09 sobre os valores de energia total, das aproximações da energia de Gibbs. Foi feita também a previsão teórica dos espectros UV-visível, na aproximação de Franck-Condon, das duas estruturas de mínimo *cis*-2-enol possíveis, E₁ e E₂ pelo método TDDFT, no nível b3lyp/6-31G. Para o estado de transição, mantivemos o protocolo de cálculo, também na aproximação de Franck-Condon. As bandas obtidas foram analisadas para verificar possíveis preferências isoméricas. Além disso, foram analisadas as transições entre orbitais responsáveis pelas bandas. Por fim, é avaliado se as teorias atuais descrevem adequadamente o comportamento dos sistemas β -dicetonas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISE CONFORMACIONAL DOS TAUTÔMEROS CETO E ENOL

Antes de analisar o tautomerismo ceto-enol é necessário compreender o equilíbrio entre os isômeros conformacionais (rotâmeros) das formas ceto e enol, separadamente. Tais rotâmeros ou estereoisômeros são naturalmente interconvertidos por rotação em torno de uma ligação simples em temperatura ambiente (MCNAUGHT, WILKINSON 1997). Mas aquele com maior estabilidade indica a configuração com maior abundância. É descrito um exemplo do resultado do AM1 para a β -dicetona acetilacetona (Acac) na figura 12, onde é apresentado um diagrama de energia dos confórmeros avaliados, sendo a linha vermelha correspondente à forma enólica e a azul, à cetônica. Os pontos circulados representam os rotâmeros selecionados de maior e menor energia de cada tautômero (RC_M , RC_m , RE_M e RE_m).

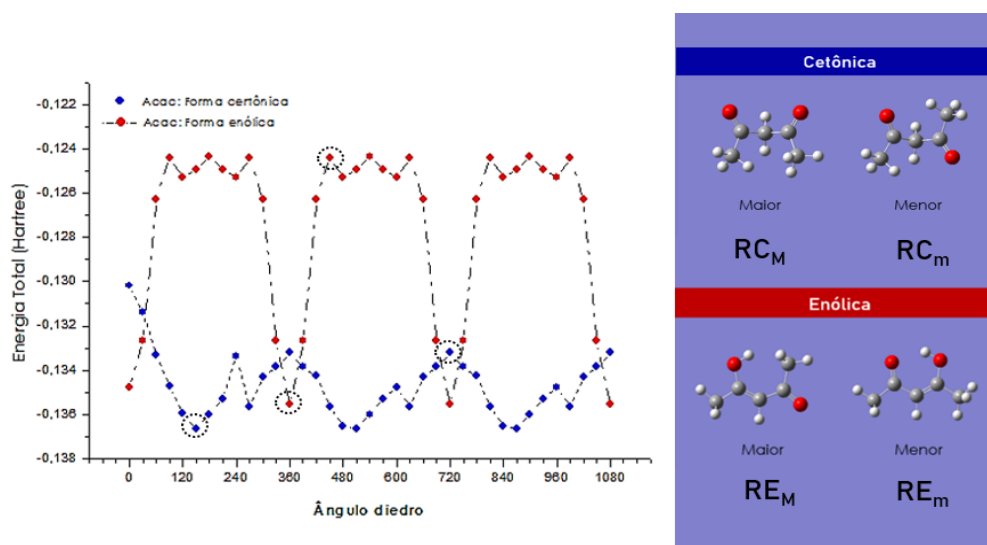


Figura 12: Esq.: Gráfico de estabilidade relativa dos rotâmeros (energia x ângulo) pelo método AM1. Dir.: estruturas otimizadas pelo método AM1. Fonte - Autor.

Os resultados para a espécie de menor energia têm valores de 0° e 150° , enquanto o de maior, 180° e 0° , respectivamente para os tautômeros enólico e cetônico. Esses valores são comparados com demais métodos, como também os dados experimentais que descrevem a estrutura por meio de difração de elétrons, neutrons e raios-X. Os confórmeros selecionados (RC_M , RC_m , RE_M e RE_m) descritos individualmente pelos métodos AM1, B3lyp e HF, foram posteriormente otimizados pelos mesmos níveis de cálculo. O confórmero otimizado fornece

estruturas que apresentam mudanças sutis na geometria, tendo variações de no máximo de 5° no ângulo diedro. Para verificar a precisão das metodologias foi realizada uma comparação com dados empíricos. Estudos experimentais tendem a trazer apenas a estrutura do tautômero enólico, pois este possui uma abundância superior ao cetônico. O ângulo diedro obtido por difração encontra o confórmero de 0° (*cis-enol*) como estrutura fixa (estável) dos sistemas β -dicetonas. Isso é evidenciado nos estudos com Acac, Bzac, Dbm, Hfac e Tfac (IJIMA et al., 1986; JONES, 1976a; JONES, 1976b; ANDREASSEN et al., 1970; ANDREASSEN, BAUER, 1972). Apenas no trabalho de LOWREY e equipe (1971), com o Acac, é detalhado a forma cetônica, cujo ângulo entre as carbonilas é próximo de 0°. O interessante é que o ângulo experimental é o mesmo obtido pelos métodos como o confórmero de maior energia (RC_M). Para a forma enólica acontece o inverso, em todos os sistemas esses são a forma de menor energia (RE_m). Entre os métodos, o B3lyp foi o que apresentou distâncias e ângulos mais próximos àqueles experimentais, para ambos os isômeros. Um detalhe é que a distância O--O da forma *cis* foi descrita melhor no enol do que no ceto.

Quanto aos resultados computacionais (tabela 1), verificou-se que sistemas com a presença do grupo CF₃ (efeito retirador) aparentam estabilizar a forma cetônica *cis-enol*, logo, o confórmero de maior energia (RC_M) deixa de ser o de 0°. Isso é evidenciado no Btfa e Hfac, e no Tfac a competitividade com o grupo metílico (efeito doador) pode ter motivado a continuidade do ângulo diedro *cis-enol*, segundo os métodos HF e AM1. Acredita-se que esse comportamento esteja atrelado ao efeito indutivo, que pode aumentar ou reduzir o dipolo da forma *cis*, como outros confórmeros.

Estudos empíricos do fenômeno tautomérico mostram que o equilíbrio é deslocado de acordo com a polaridade do solvente (EISTERT, REISS, 1954) e da presença do substituinte (BURDETT, ROGERS, 1964). Sabe-se que a presença de grupo retirador favorece a forma enólica e que grupos aromáticos, como fenil, facilitam o equilíbrio e que solventes polares favorecem a forma cetônica e apolares, a enólica. No entanto, não há um consenso de como é conduzido o equilíbrio ceto-enol, ou seja, como se comporta a barreira, qual a sua energia de ativação e se o mecanismo no estado gasoso é semelhante ao no solvente. A presença de um meio fez com que surgissem abordagens distintas, destacando-se a complexação, na qual considera a presença do solvente na estrutura do composto (cristalizado), a formação de betadicionatos (ânion da β -dicetona) e a maior ou menor estabilidade de uma espécie de acordo com a constante dielétrica do meio. Neste trabalho, para fins de análise, disponibilizamos na tabela 1 os dipolos obtidos pelos confórmeros nos métodos usados.

Tabela 1: Momentos de dipolo elétrico (Debye) obtidos pelos métodos AM1, DFT e HF para distintos rotâmeros

		RE _m		RE _M		RC _m		RC _M	
		[°]	μ [D]	[°]	μ [D]	[°]	μ [D]	[°]	μ [D]
Acac	Am1	0°	3,0306	180°	2,9337	150°	1,3115	0°	4,7126
	B3lyp	0°	3,4078	90°	2,5701	150°	1,1560	0°	5,4018
	HF	0°	3,8861	90°	2,7858	270°	4,9597	0°	6,1750
Btfa	Am1	0°	3,6633	175°	3,5380	300°	3,3450	270°	1,2992
	B3lyp	0°	5,3480	90°	5,0090	181°	3,5498	271°	2,4898
	HF	0°	5,8275	181°	5,1659	301°	6,8466	271°	3,6580
Bzac	Am1	0°	2,9431	176°	3,1140	150°	1,3274	0°	5,0291
	B3lyp	0°	3,5388	90°	3,1844	180°	1,3200	0°	5,9584
	HF	0°	3,8914	90°	3,4491	150°	1,5773	0°	6,6022
Dbm	Am1	0°	3,1195	180°	3,2307	150°	0,8400	0°	5,3078
	B3lyp	0°	3,6682	90°	3,1626	180°	1,2743	0°	6,2696
	HF	0°	3,9877	90°	3,6715	180°	1,1287	0°	6,9263
Hfac	Am1	0°	0,7048	180°	0,4276	30°	1,7927	210°	2,7073
	B3lyp	0°	0,7339	60°	0,6564	60°	2,5653	270°	1,8770
	HF	0°	0,4133	90°	1,4630	60°	3,0138	270°	2,4026
Tfac	Am1	0°	2,9666	180°	2,9740	90°	2,5316	0°	3,4378
	B3lyp	0°	3,9743	90°	2,9991	210°	1,3091	120°	5,0061
	HF	0°	4,5317	300°	3,9398	60°	5,8624	0°	4,5471

Fonte: Elaborado pelo autor

Os solventes apolares comportam-se como sistemas gasosos (DAS, HAWORTH, 1995), e é importante ressaltar que na ausência do meio é possível identificar os efeitos apenas do substituinte no dipolo. No tautômero ceto com $R_1=R_2$, são apresentadas certas evidências do papel desempenhado pelos substituintes, sendo notado que os grupos Ph e CH₃ fornecem momentos de dipolo superiores que o CF₃, seja qual for o conformero. Além disso é notado na tabela 1, que o grupo CF₃ estabiliza melhor estruturas com dipolos altos, isso é notado no Btfa, Hfac e Tfac, onde o seu RC_m tem dipolos maiores que o do RC_M. Dessa maneira, são avaliadas as cargas de Muliken (q) geradas nos átomos (tabela 2). Observa-se que a sequência Dbm > Acac > Hfac tem a carga mais negativa nos oxigênios. Associa o aumento da carga negativa no

oxigênio a uma maior repulsão e um possível distanciamento entre as carbonilas, então, quanto menor a carga, mais fácil de estabilizar.

Tabela 2: Carga de Muliken (q) nos oxigênios dos rotâmeros da forma cetônica nos sistemas $R_1=R_2$

	Acac		Dbm		Tfac	
	RC _m	RC _M	RC _m	RC _M	RC _m	RC _M
Am1	-0,289	-0,269	-0,299	-0,252	-0,167	-0,186
B3lyp	-0,400	-0,378	-0,427	-0,391	-0,318	-0,335
Hf	-0,538	-0,498	-0,563	-0,522	-0,419	-0,431

Fonte – Elaborado pelo autor

No sistema enólico são observados baixos valores de momento de dipolo no sistema Hfac e, neste sentido, foi avaliada as cargas de Muliken nos oxigênios e no carbono alfa (α) em sistemas em $R_1=R_2$. Os métodos são concordantes em descrever valores mais negativos nos oxigênios na sequência $Dbm > Acac > Hfac$ e nos carbonos $Acac > Dbm > Hfac$. Os métodos HF e B3lyp descrevem o oxigênio do grupo OH mais negativo que o do grupo C=O, já com o AM1 obtém-se o inverso. Essas cargas são maiores que as encontradas no sistema cetônico. Então, naturalmente se esperavam energias maiores no seu estado fundamental, no entanto, isso não ocorre. Além disso, variações do diedro não trazem grandes mudanças no momento de dipolo, mas quando ocorre a rotação do diedro RE_m para o RE_M , observa-se uma diminuição de carga no oxigênio da carbonila. Avaliamos que esse fato possa estar atrelado à menor interação com o hidrogênio do OH, causando uma ligeira desestabilização.

Os resultados descritos acima evidenciam o efeito indutivo desses substituintes, e trazem diferentes valores da carga dos oxigênios nas carbonilas. O CF_3 tende a reduzir suas cargas, enquanto o fenil e o metil apresentam um aumento. Ademais, é observado que a diminuição da carga negativa no oxigênio desestabiliza os tautômeros. Apenas o Hfac da forma cetônica comporta-se de forma diferente. Na tabela 3, são ilustradas as diferenças de energia entre os rotâmeros. Apenas os métodos HF e B3lyp são concordantes na descrição energética do enol dentre todos os 6 sistemas, os demais sistemas apresentam tendências randômicas. Para estudar os fenômenos de forma mais clara é preciso enfatizar as comparações entre sistemas $R_1=R_2$, isso porque os métodos representam o efeito estérico, indutivo ou mesomérico em escalas distintas. Por isso, é considerado que o caso $R_1 \neq R_2$ equivale a uma média ponderada dos substituintes descritos no $R_1=R_2$, conforme os métodos utilizados.

Tabela 3: Diferença energética (Kcal mol⁻¹) entre os rotâmeros ceto e enol de maior e menor energia

	Am1		B3lyp		HF	
	Ceto (ΔE)	Enol (ΔE)	Ceto (ΔE)	Enol (ΔE)	Ceto (ΔE)	Enol (ΔE)
Acac	2,1578	7,0239	4,0627	22,1402	5,0971	18,3294
Btfa	2,6067	6,5696	4,9503	18,0639	6,0210	14,0279
Bzac	2,9174	6,7385	4,5889	20,3447	5,3359	16,0907
Dbm	4,7989	6,8088	7,0757	20,8083	7,9929	16,5755
Hfac	3,8185	5,8387	3,9131	16,7737	5,5551	12,5595
Tfac	1,2054	6,9653	2,0618	19,8449	2,9802	14,7910

Fonte – Elaborado pelo autor

Quando adotamos essa abordagem, a forma ceto respeita a ordem $Dbm > Hfac > Acac$ para o AM1 e HF, enquanto no B3lyp segue a tendência $Dbm > Acac > Hfac$. Apesar da mudança da ordem, ambos mostram o Dbm como a betadiketona com maior diferença de energia. Em relação a forma enólica, é observada a sequência $Acac > Dbm > Hfac$ para o HF e o B3lyp, e para o AM1 a ordem é $Acac > Hfac > Dbm$. A leitura dos resultados da forma cetônica mostra que o grupo fenílico constitui um maior obstáculo, sendo causado pelo efeito estérico predominante, já que o efeito indutivo devido aos grupos CH_3 e CF_3 compete. A partir da análise da forma enólica, observa-se que efeito indutivo não estabiliza a estrutura quando se trata do grupo CH_3 , sendo o contrário quando o substituinte é o CF_3 . Esse comportamento está em acordo com as observações de Bassetti e equipe (1988).

Outro aspecto observado na tabela 3, é que a forma enólica apresenta maiores diferenças de energia entre os rotâmeros (ΔE). Dessa maneira as formas ceto interconvertem-se mais facilmente, dentre os seus estereoisômeros, provocando assim uma maior dispersão na população de conformeros. Essa observação está em acordo com a estimativa de Eistert e Reiss (1954), quando atrelaram a dificuldade de se isolar o tautômero cetônico por este apresentar interconversão conformacional. Os métodos B3lyp e HF descrevem a RE_m com menor energia do que a do RC_m , enquanto segundo o AM1, o tautômero cetônico é o menos energético. A menor diferença ΔE registrada da forma cetônica foi no sistema Tfac, sendo respectivamente 1,20; 2,06 e 2,98 Kcal mol⁻¹, segundo os três métodos, AM1, B3lyp e HF. Para o enol o Hfac é o de menor ΔE para todos os métodos.

5.2. TAUTOMERISMO CETO-ENOL

O estudo do tautomerismo ceto-enol parte da avaliação das barreiras de energia entre os tautômeros enólicos (EE_{CM} , EE_{Cm} , EE_{EM} ou EE_{Em}) e cetônicos (EC_{CM} , EC_{Cm} , EC_{EM} ou EC_{Em}) por meio da estrutura do seu estado de transição (ETS). A princípio, ambos descrevem a tautomerização, sendo que o primeiro (Δ_{ET}), enol \rightarrow ceto, refere-se à cetonização (formação) e o segundo (Δ_{CT}) à enolização (reversa), ceto \rightarrow enol.

Nos resultados observa-se que, a depender do sistema e do método, destacam-se duas características. A primeira é que para uma mesma β -dicetona e mesmo método de cálculo, as barreiras de equilíbrio são numericamente próximas, independente do conformero de partida. A segunda é que, para uma mesma β -dicetona e o mesmo método de cálculo, os valores de EE_R , EC_R e ETS são diferentes e dependem do conformero de partida. Devido a esse comportamento, foram criados critérios de escolha entres os equilíbrios fornecidos pelos métodos AM1, B3lyp e HF. Porém não é atrelado um caminho específico a nenhum conformero de partida, já que na temperatura estudada (298,15 K) há energia mínima necessária para o processo de interconversão entre conformeros, como demonstrado experimentalmente (MCNAUGHT, WILKINSON 1997). Isso ocorre nos compostos de β -dicetonas, quando estas não apresentam impedimentos estéricos fortes. Tal aspecto é levantado nos trabalhos experimentais de Eistert e Reiss (1954), porém como já comentado na seção anterior, a estabilidade proporcionada pelo equilíbrio enol-enol causa uma estabilidade grande para a forma *cis*-enol, resultando maiores diferenças de energia entre os conformeros, se comparado ao cetônico.

Com os critérios, foi possível descrever o equilíbrio mais provável, como também avaliar se existem rotas que favorecem o processo de enolização ou cetonização através do momento de dipolo que a estrutura do estado de transição apresenta. Por fim, as constantes de equilíbrio de formação (K_f), reversa (K_r) e total (K_T) são abordadas, em que a constante de equilíbrio (K_T) é resultado da fração entre K_f/K_r , isso porque os valores de K_f e K_r possuem magnitudes próximas e quando somadas têm um valor superior a 10^6 s^{-1} . Portanto, este valor aponta um grande dinamismo nas β -dicetonas estudadas, sendo assim difícil isolar estruturas dos tautômeros de menor abundância, como também seus diferentes conformeros (ANTONOV, 2014). A constante de equilíbrio do tautomerismo ceto-enol considera a forma cetônica com o produto (enol \rightarrow ceto), pois o EC_R é mais estável que o EE_R . Seu valor será comparado a valores de constantes de equilíbrio obtidas via R.M.N, na literatura. Os valores de energia das barreiras nas tabelas para cada sistema não apresentam correções de ponto zero e nem contabilizam a

energia de Gibbs. Assim, Δ_{ET} , Δ_{CT} , Δ_{EC} (barreira entre os mínimos) são as energias potenciais sem correções térmicas.

5.2.1 Acac

Os valores das barreiras apresentados na tabela 4, para os diferentes métodos, mostram que a estrutura de equilíbrio do tautômero cetônico (EC_R) apresenta maior estabilidade que seu par conjugado enólico (EE_R). Além disso, é observado que o funcional B3lyp descreveu a constante com valor mais próximo a um dado experimental da referência. Os dados experimentais de Allen têm o valor do pico baseado na mudança química, intensidades relativas e padrões de acoplamento spin-spin. Partindo dessas informações são encontrados os caminhos mais favoráveis segundo cada método, mas ainda é preciso avaliar o equilíbrio baseado nos critérios estabelecidos, cujo objetivo também é investigar e identificar as rotas com preferência ao caminho enólico ou cetônico.

Tabela 4: Barreiras de energia ($Kcal\ mol^{-1}$) e constante de equilíbrio nos rotâmeros e métodos para o Acac.

	Rotâmeros	Δ_{ET}	Δ_{CT}	Δ_{EC}	K_T	Experimental
AM1	R_{CM}	55,9529	68,1525	-12,1996	7,84	
	R_{Cm}	55,9480	68,1524	-12,2044	7,84	
	R_{EM}	55,9532	68,1525	-12,1993	7,84	
	R_{Em}	55,9529	68,1525	-12,1995	7,84	
B3lyp	R_{CM}	50,9692	58,3474	-7,3782	3,47	
	R_{Cm}	50,9720	58,3487	-7,3766	3,47	4,30 ^[1]
	R_{EM}	45,9375	61,5424	-15,6049	13,9	3,65 ^[2]
	R_{Em}	41,6976	60,5713	18,8737	24,2	
HF	R_{CM}	63,9400	75,0648	-11,1248	6,54	
	R_{Cm}	63,9390	75,0646	-11,1256	6,54	
	R_{EM}	58,9284	80,8420	-21,9137	40,4	
	R_{Em}	63,9398	75,0647	-11,1249	6,54	

Fonte – autor. [1] – BURDETT, ROGERS, 1963; [2] – ALLEN, DWEK, 1966.

O método AM1 aponta transferências do próton permitidas para todos os EE_R , isso porque descreve um comportamento semelhante ao caso IV (Fig. 4). Ou seja, indica que as estruturas EE_R têm suas distâncias e ângulos muito semelhantes, gerando barreiras também similares. Logo, é atrelado apenas um caminho de equilíbrio, segundo esta metodologia. Analisando a geometria da EE_R de referência, verifica-se um ângulo diedro para o tautômero enólico de 245° , enquanto a forma cetônica apresentou um ângulo de 257° . O funcional B3lyp apontou três rotas de equilíbrio distintas, em que uma tem caminho semelhante (caso IV) ao de referência RC_M , que no caso é o RC_m e as outras duas, semelhantes às estruturas enólicas do equilíbrio, fornecendo barreiras menores que a de referência (EE_{CM}). A princípio, ambas poderiam competir com a rota principal, porém ao se avaliar segundo os critérios, verifica-se que apenas uma se enquadra no caso III (Fig. 4). Dessa maneira, apenas essas rotas são analisadas, onde os ângulos diedros do tautômero enólico são 219° e 224° e do cetônico, 244° e 227° , para a rota de referência e alternativa, respectivamente. As estruturas ECR de ambos os caminhos têm sua energia menor que a do RC_M e maior que a do RC_m .

O método HF forneceu resultados semelhantes aos do método AM1, indicando três percursos com equilíbrios similares. Aquele que apresenta o caminho alternativo, que no caso é o RE_M , tem barreira Δ_{ET} menor que o descrito pela referência. Apesar de sua constante kT estar longe dos valores experimentais, o seu caminho reacional é categorizado como caso II, como possível ocorrência. Dessa maneira, pode-se descrever que a estrutura enólica tem um ângulo diedro de 233° e 224° ; e o cetônico é 254° e 222° , para a rota principal e alternativa, respectivamente.

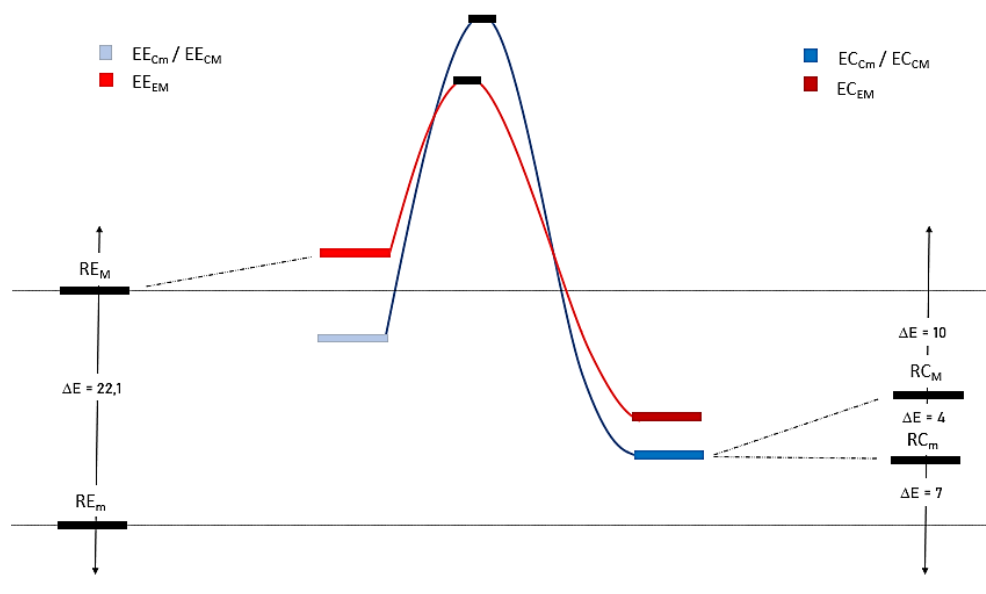


Figura 13: Diagrama de energia ($Kcal\ mol^{-1}$) das rotas previstas para o Acac pelo método B3lyp. Fonte – Autor.

A figura 13 descreve os caminhos que o método B3lyp encontra para o tautomerismo ceto-enol, após o emprego dos critérios. Nota-se que a seta (\leftrightarrow) representa o equilíbrio entre os conforméros e suas respectivas diferenças de energia, o (--) refere-se ao rotâmero responsável pelo equilíbrio e (-) é a barreira de equilíbrio, que tem seu valor presente na tabela 4.

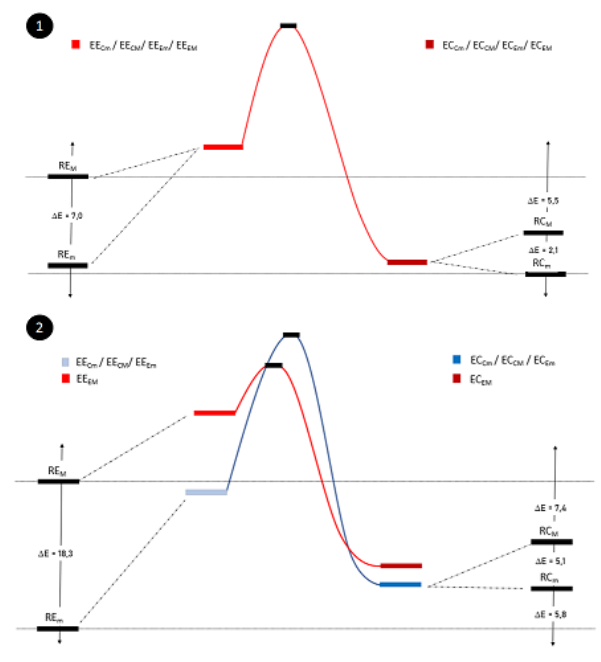


Figura 14: Diagrama de energia (Kcal mol⁻¹) para o método AM1 (1) e para HF (2). Fonte – Autor.

Os valores dos momentos de dipolo do ETS foram avaliados, onde para os métodos B3lyp e HF, no caminho azul, obteve-se 2,4 e 3,1 D, respectivamente, e no vermelho, 4,4 e 5,5 D. De acordo com o postulado de Hammond, os estados de transição podem apresentar sua estrutura semelhante ao seu reagente ou produto, em que respectivamente indicam reações exotérmicas e endotérmicas (HAMMOND, 1955). Com isso, foi realizada uma análise geométrica das estruturas dos estados de transição, em que se percebeu diferenças na posição do hidrogênio. Na rota azul, tem-se o próton mais próximo do carbono alfa (C_α) e, para a vermelha, o próton está mais próximo ao oxigênio. O ETS para o caminho azul tem semelhança à estrutura cetônica, e forneceu uma maior barreira e um menor momento de dipolo. Enquanto para a rota vermelha, o ETS se assemelha ao enol, que apresenta características opostas ao TS da rota azul (fig. 15). Esse comportamento é semelhante nos métodos HF e B3lyp. Essa diferença no momento de dipolo do ETS é um indício de que as rotas possam favorecer o processo de enolização ou cetonização. No caso, os caminhos azuis descreveriam processos ceto → enol e os vermelhos, o enol → ceto.

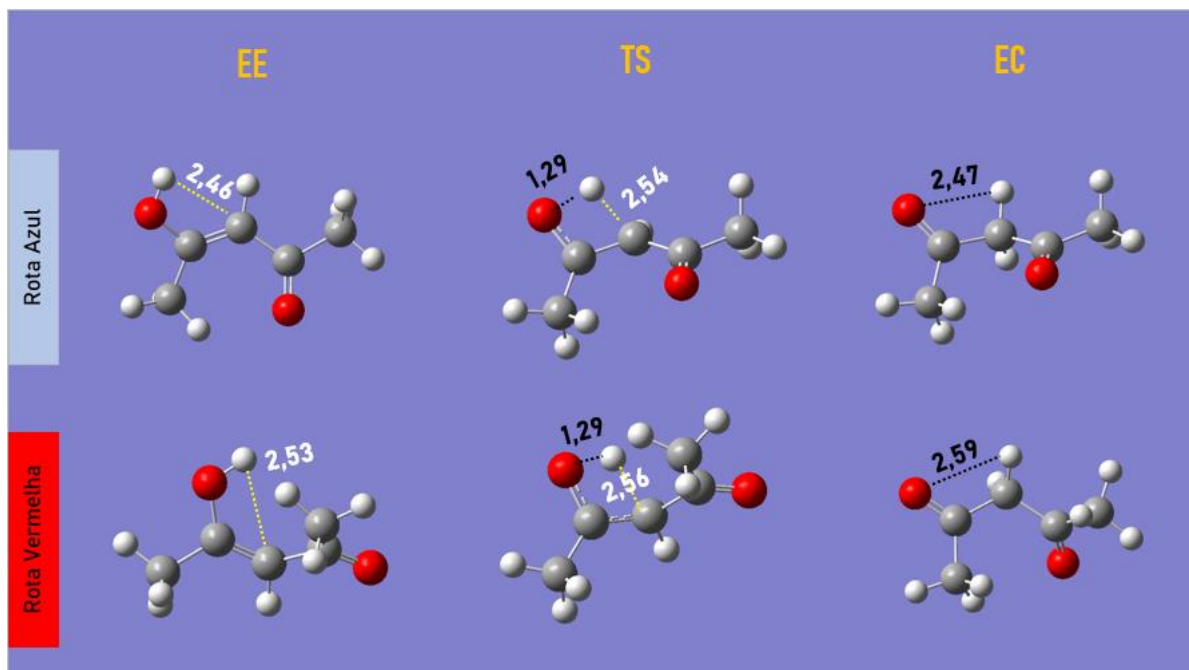


Figura 15: Estruturas EE_R , EC_R e ETS e suas distâncias do próton ao oxigênio e carbono alfa descritas pelo método B3lyp para o composto Acac. Fonte - Autor.

5.2.2. Btfa

Tabela 5: Barreiras de energia (Kcal mol^{-1}) e constantes de equilíbrio nos rotâmeros e métodos, para o Btfa

	Rotâmeros	Δ_{ET}	Δ_{CT}	Δ_{EC}	K_T	Experimental
AM1	R_{CM}	60,6572	74,6401	-13,9829	10,6	
	R_{Cm}	46,6080	61,2600	-14,6521	11,9	
	R_{EM}	58,5370	76,1278	-17,5908	19,5	
	R_{Em}	58,5342	76,1276	-17,5934	19,5	
B3lyp	R_{CM}	41,9919	48,8421	-6,8502	3,18	
	R_{Cm}	38,3280	48,7946	-10,4666	5,8	
	R_{EM}	66,4591	56,8636	9,5955	0,19	
	R_{Em}	41,9914	48,8454	-6,8539	3,18	
HF	R_{CM}	50,6821	65,6245	-14,9425	12,5	
	R_{Cm}	72,3989	85,4002	-13,0014	8,97	
	R_{EM}	77,5299	89,8221	-12,2922	7,96	
	R_{Em}	55,2967	88,3630	-33,0663	265	

Fonte – autor.

O Btfa é um sistema com $R_1 \neq R_2$ que permite o hidrogênio alfa da forma cetônica deslocar-se para os átomos de oxigênio do lado fenílico ou trifluormetílico. A partir do percurso, são registradas as energias de sua barreira. Em nenhuma das referências são apresentados os valores de barreira ou constantes de equilíbrio. Dessa maneira, é realizado um comparativo entre os caminhos das metodologias, na tabela 5. Segundo o método AM1 foi verificado que as rotas fornecidas pelo RC_M , RE_M , RE_m indicam a transferência para o lado do substituinte CF_3 , enquanto a rota do RC_m , para o lado do Ph. Através dos critérios, foram observados três equilíbrios, pois dois representam o mesmo caminho (RE_M e RE_m). A forma enólica tem um ângulo diedro para EE_{Cm} , EE_{CM} e EE_{Em} de 255° , 121° , 301° e para cetônica, EC_{Cm} , EC_{CM} e EC_{Em} , 267° , 107° , 293° respectivamente. A ETS tem um momento de dipolo maior quando o equilíbrio parte do enol originado do lado do Ph, sendo seu valor de 6,36 D. Além disso, sua barreira é inferior às demais registradas.

O B3lyp apresentou três caminhos para o fenil e um para o trifluormetílico e, de forma semelhante ao AM1, forneceu duas rotas iguais (RE_m e RC_M) e duas distintas, totalizando três equilíbrios possíveis. O ângulo diedro dos enóis que possuem a hidroxila posicionado do lado fenílico tem o valor de 229° e 295° , e seu par conjugado ceto, 249° e 277° , para RC_M e RC_m , respectivamente. O caminho que origina do lado do CF_3 tem o enol (EE_{EM}) de 116° e ceto (EC_{EM}) com 110° . Os resultados mostram que as barreiras obtidas conforme a proximidade do grupo fenílico são menores que aquelas do lado do trifluormetílico, e que o equilíbrio originado pelo lado do Ph tem ETS com dipolos altos, com valores de 6,59 D e 6,91 D, enquanto para o CF_3 , tem o valor de 2,08 D. A figura 16 ilustra o diagrama de energia das rotas de equilíbrio permitidas pela metodologia.

O método HF descreve a EE_R de menor energia com hidroxila posicionada no CF_3 pelo RC_m , sendo diferente dos outros métodos, mas junto à rota há dois caminhos alternativos, oriundos do RC_M e RE_M . O primeiro tem o enol disposto do lado fenílico, enquanto o outro representa o isômero do OH no CF_3 , que se encontra no caso III), segundo os critérios. Os ângulos diedros para as formas enólica e cetônica do RC_m , RC_M e RE_M são 237° , 288° , 114° e 253° , 267° , 110° , respectivamente. Os resultados da barreira de energia são semelhantes aos métodos anteriores, cujo equilíbrio da forma enol com hidroxila no lado fenílico tem menor barreira e maior momento de dipolo no ETS, com o valor de 7,14 D. No ETS do RC_m e RE_M os valores são respectivamente 5,31 D e 2,61 D, em que o último traz barreiras maiores.

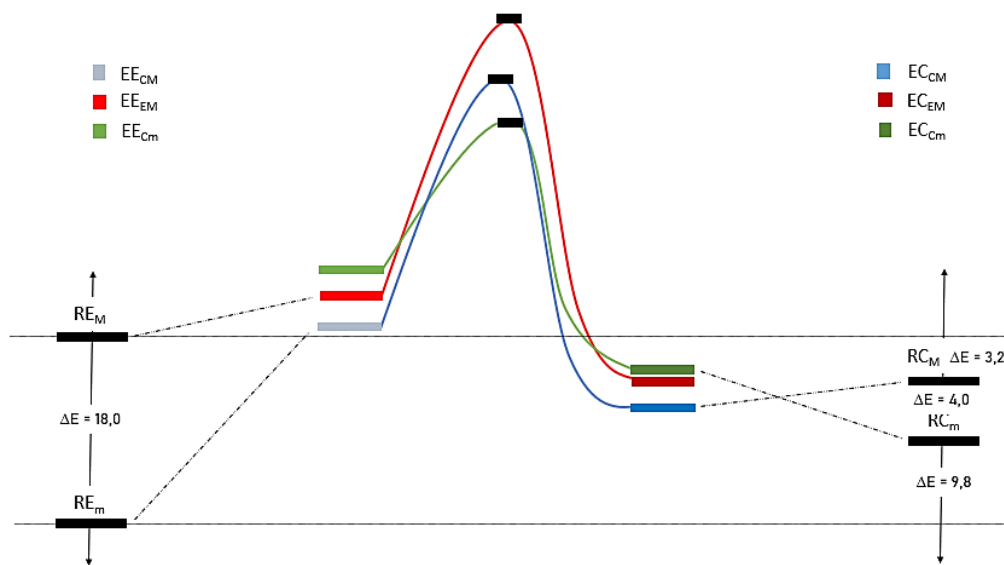


Figura 16: Digrama de energia (Kcal mol⁻¹) das rotas fornecidas pelo B3lyp no sistema Btfa. Fonte – Autor.

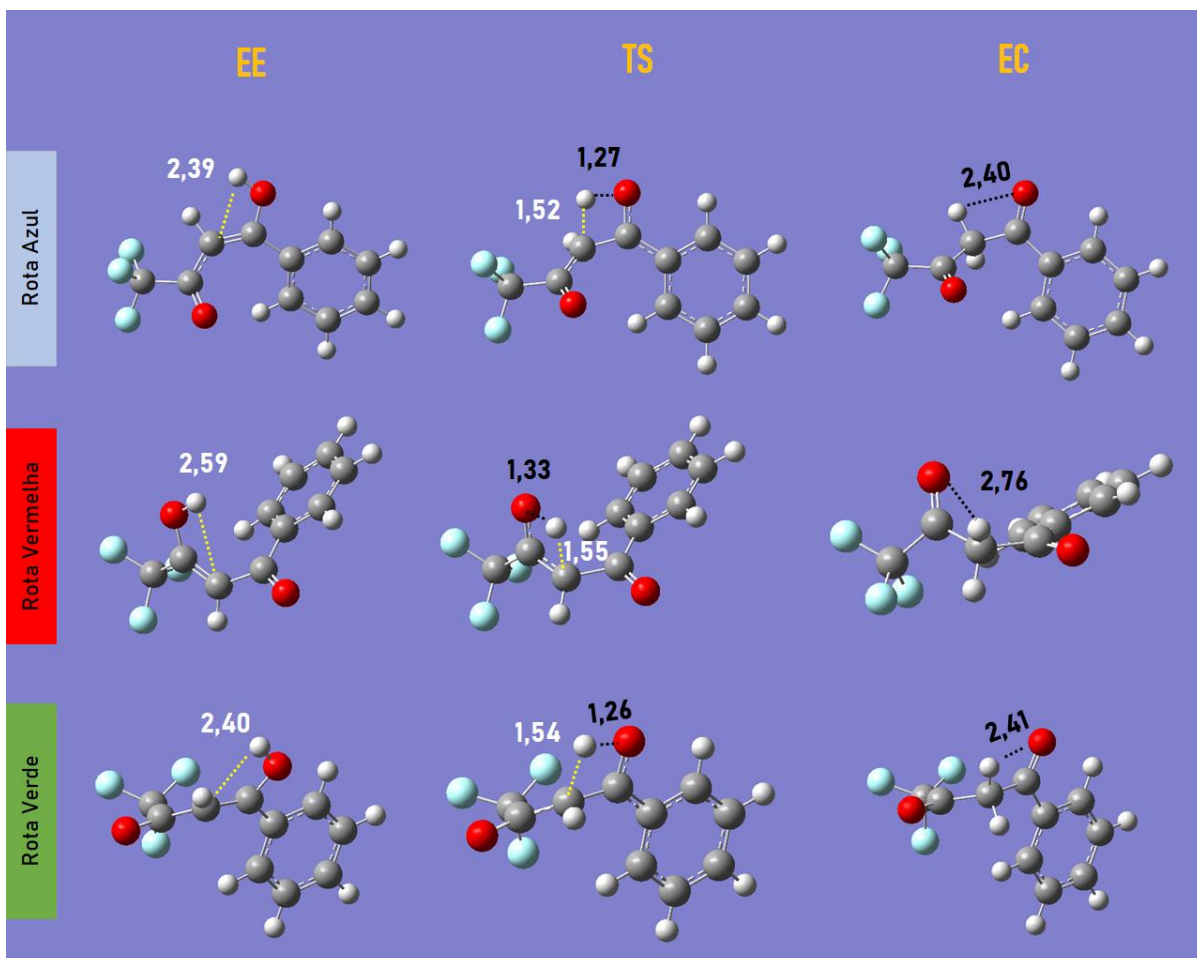


Figura 17: Estruturas EER, ECR e ETS e suas distâncias do próton ao oxigênio e carbono alfa descritas pelo método B3lyp para o composto Btfa. Fonte - Autor.

Avaliando a geometria do ETS do enol gerado a partir do próton posicionado do lado do CF₃, pelo método HF, é observada uma relação com o postulado de Hammond (1953), onde o TS do R_{Cm} tem sua geometria mais próxima ao enol, enquanto o R_{Em} tem menor semelhança. Pelo AM1, os dois caminhos têm o ETS com distâncias iguais da ligação OH, tendo assim diferenças apenas na distância entre carbono alfa e hidrogênio, no caso o de maior distância apresentou menor dipolo. O método B3lyp é o único que apresentou alternativas dentro do critério para enóis partindo ao lado do fenil. Nele é verificado que o ETS do R_{Cm} tem distâncias OH e CH mais próximas da forma cetônica que tem menor dipolo, enquanto o gerado pelo R_{Cm} tem semelhança ao tautômero enólico, com maior dipolo (Fig. 17). O interessante dos dados é que as estruturas TS com distâncias que se assemelham às do tautômero cetônico, fornecem estados com energia superior à do enólico. Esse comportamento também ocorreu no Acac.

5.2.3. Bzac

Tabela 6: Barreiras de energia (Kcal mol⁻¹) e constantes de equilíbrio nos rotâmeros e métodos para o Bzac

	Rotâmeros	Δ_{ET}	Δ_{CT}	Δ_{EC}	K _T	Experimental
AM1	R _{CM}	51,0742	66,0319	-14,9577	12,5	49 ^[1] em CCl ₄
	R _{Cm}	54,2155	67,4034	-13,1879	9,26	
	R _{EM}	54,2153	67,4036	-13,1883	9,26	
	R _{Em}	54,2156	67,4034	-13,1879	9,26	
B3lyp	R _{CM}	39,9028	58,1910	-18,2882	21,9	
	R _{Cm}	39,8925	58,1941	-18,3016	22,0	
	R _{EM}	48,5927	60,2650	-11,6722	7,17	
	R _{Em}	36,8544	61,0269	-24,1725	59,1	
HF	R _{CM}	59,8983	74,8568	-14,9585	12,5	
	R _{Cm}	59,8983	74,8568	-14,9585	12,5	
	R _{EM}	64,3302	78,7853	-14,4552	11,5	
	R _{Em}	62,6298	74,2390	-11,6092	7,10	

Fonte – autor. [1] – ALLEN, DWEK, 1966

O Bzac, por ser uma β -dicetona do tipo $R_1 \neq R_2$, apresenta duas maneiras de realizar a tautomerização, já que sua estrutura dispõe de duas possíveis formas enólicas, posicionando-se a hidroxila do lado fenílico ou metílico. Diferente do Btfa, sua constante de equilíbrio foi obtida via R.M.N. por Allen e Dwek (1966), pelos picos referentes às metilas de ambos os tautômeros. Entre os métodos, apenas o B3lyp apresentou um valor relativamente mais próximo ao experimental (tabela 6). É preciso ressaltar que os valores calculados indicam a forma cetônica como produto, enquanto os dados experimentais indicam a forma enólica, já que partem do preceito que os picos são da forma *cis-enol*.

Em relação aos possíveis equilíbrios, o método AM1 apresentou duas rotas, em que o RE_M , RE_m , e EC_{Cm} desenvolveram o mesmo caminho reacional, onde sua estrutura enólica de equilíbrio (EE_R) tem a hidroxila adjacente ao metil com um ângulo diedro de 301° . O RC_M encontrou uma rota diferente, a estrutura enólica tem sua hidroxila do lado fenílico, com um ângulo de 114° . Em relação à estrutura cetônica, o ângulo diedro é de 100° para RC_M e os demais apresentaram o valor de 254° . A ETS do caminho oriundo quando as hidroxilas estão presentes no lado metílico, possui menor momento de dipolo que no caso do substituinte fenílico. Além disso, sua barreira de tautomerização é inferior à registrada quando partindo-se parte do isômero enólico.

O método B3lyp apresentou dois caminhos alternativos, isso porque o RC_m e RC_M que possuem a hidroxila posicionada no lado do Ph têm valores energéticos bastantes próximos, considerados aproximadamente iguais. O RE_m apresenta a hidroxila no lado da metila, como o RE_M . O ângulo diedro da forma enólica e cetônica para os caminhos RC_M , RE_M , RE_m são 220° , 119° , 298° e 225° , 109° , 277° , respectivamente. A ETS do RC_M apresenta maior momento de dipolo que o RE_M e RE_m , e isso é justificado pelo fato do primeiro ter sua origem de enol partindo do lado fenílico. Avaliando-se a geometria do estado de transição do RE_M e RE_m , tem-se que a rota RE_m se assemelha à forma enol, enquanto o RE_M se assemelha à forma ceto. Essas observações se baseiam nas diferenças das ligações OH e CH, onde o carbono é o alfa. O mais estável é aquele que se assemelha à forma enólica. A figura 18 e 19 traz esses comportamentos, onde um descreve as energias e outro as estruturas. O método HF descreveu duas rotas permitidas, como o AM1, em que o RC_m e RC_M apresentam o mesmo caminho de equilíbrio, pois ambos representam o deslocamento do hidrogênio enólico adjacente ao fenil, enquanto o RE_m e RE_M o deslocamento do próton oriundo do lado do substituinte metílico. Contudo, o último, baseando-se nos critérios, se enquadra no caso I), sendo assim menos provável. As estruturas de equilíbrio enólica e cetônica têm o ângulo diedro de 230° , 287° e 248° , 260°

respectivamente para o RE_m e RC_m. Em relação às estruturas de transição observa-se que a gerada pelo OH do lado do fenil possui maior momento de dipolo que aquela gerada a partir do lado metílico. Os valores do momento são 6,75 D e 2,81 D.

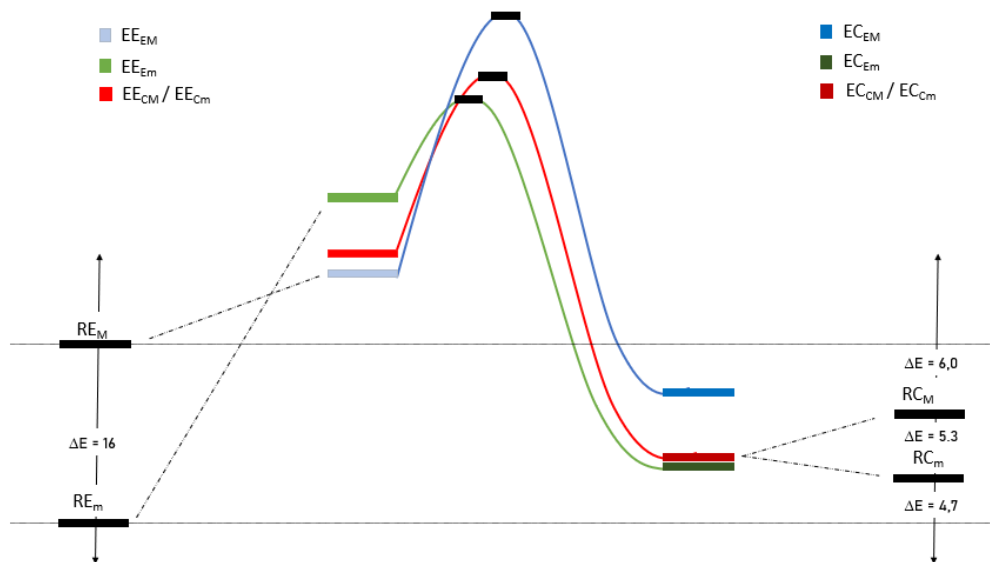


Figura 18: Digrama de energia (Kcal mol⁻¹) das rotas fornecidas pelo método B3lyp para o sistema Bzac. Fonte – Autor

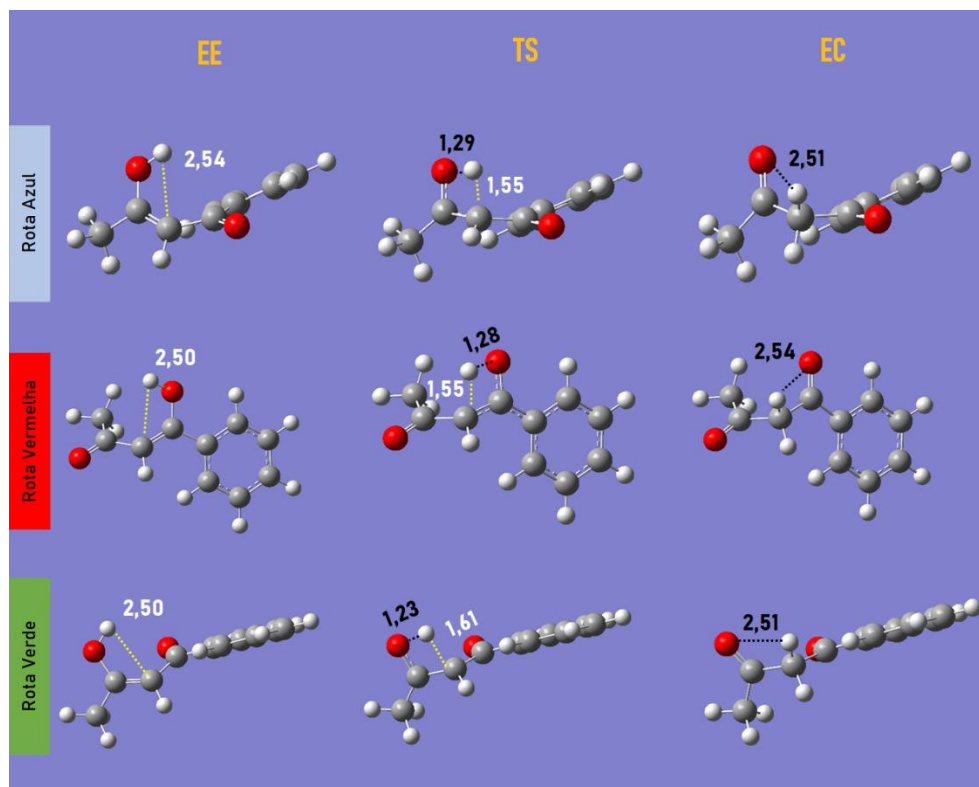


Figura 19: Estruturas EER, ECR e ETS e suas distâncias do próton ao oxigênio e carbono alfa descritas pelo método B3lyp para o composto Bzac. Fonte - Autor.

5.2.4. Dbm

Tabela 7: Barreiras de energia (Kcal mol⁻¹) e constantes de equilíbrio nos rotâmeros e métodos para o Dbm

	Rotâmeros	Δ_{ET}	Δ_{CT}	Δ_{EC}	K_T	Experimental
AM1	R _{CM}	48,8445	65,0220	-16,1775	15,3	
	R _{Cm}	48,8431	65,0222	-16,1791	15,3	
	R _{EM}	48,8431	65,0222	-16,1790	15,3	
	R _{Em}	48,8459	65,0218	-16,1759	15,3	
B3lyp	R _{CM}	43,7413	53,7942	-10,0529	5,46	
	R _{Cm}	43,6151	56,8524	-13,2373	9,34	
	R _{EM}	43,1205	56,6841	-13,5636	9,87	
	R _{Em}	36,1368	57,0478	-20,9110	3,41	
HF	R _{CM}	54,5237	70,5761	-16,0524	15,0	
	R _{Cm}	58,7985	74,2452	-15,4468	13,6	
	R _{EM}	57,1677	74,7264	-17,5587	19,4	
	R _{Em}	54,5221	70,5771	-16,0550	15,0	

Fonte – autor.

Sistemas com grupos R₁ ou R₂ diferentes de metila, têm seu valor populacional dependente do hidrogênio alfa no estudo em R.M.N. Para o dibenzoilacetona a forma enólica suprime quase por completo a cetônica, dando um valor de 100% segundo Burdett e Rogers (1984) e 95,8% segundo Bassetti e equipe (1988). Em consequência, a constante de equilíbrio experimental não é computada. Dessa forma, são apresentados os valores da constante obtidos pelos métodos computacionais, em que se verificam valores acima de 10, para HF e AM1, e abaixo disso para B3lyp (tabela 7).

Focando nos equilíbrios, o método AM1 mostra que todos os caminhos de equilíbrio são possíveis. Todos eles apresentam estrutura geométrica bastante similar, sendo consideradas iguais. A estrutura enólica têm um ângulo diedro de 116° e o cetônico 103°. O HF registra apenas uma rota, pois as diferenças de energia entre EE_R, ETS e EC_R são baixas o suficiente para serem considerado uma mesma rota. Já os percursos do RE_M e RC_m estão em desacordo com os critérios. Tem-se o ângulo diedro de 125° e 108°, para os tautômeros ceto e enol, respectivamente. O método B3lyp é o único que descreve duas possíveis rotas de transferência,

sendo elas o RC_M e RE_m . Na sequência, a forma enólica tem ângulo diedro de 218° e 301° e a ceto 240° e 280° .

Quanto ao ETS, é visto que aquele oriundo do RE_m é mais estável e apresenta maior momento de dipolo que aquele do RC_M . O ETS do RC_M tem um diedro de 225° e momento em 2,8 D, enquanto o RE_m , 282° e 5,0 D. Além disso, o ETS do RC_M tem uma geometria com o hidrogênio mais próximo ao carbono alfa e mais distante do oxigênio da hidroxila, logo se assemelha à forma cetônica. O ETS do RE_m se assemelha à forma enólica (Fig. 20 e 21).

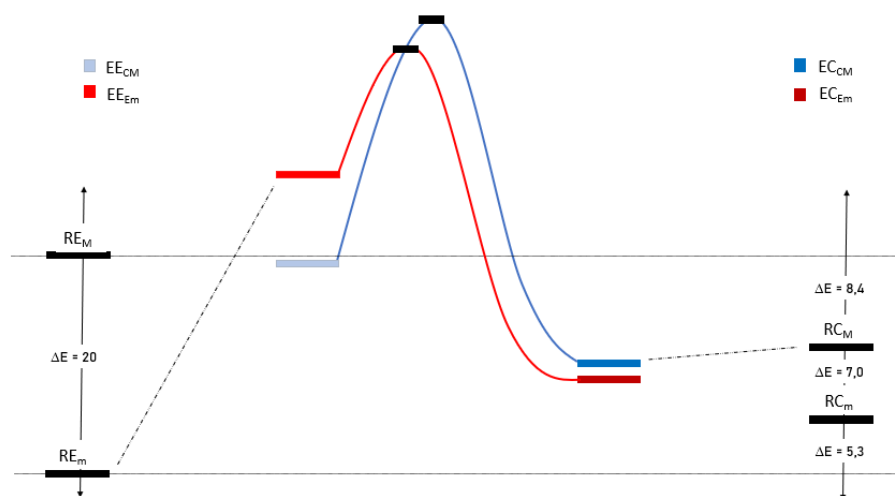


Figura 20: Digrama de energia ($Kcal\ mol^{-1}$) das rotas fornecidas pelo método B3lyp para o Hfac. Fonte – Autor

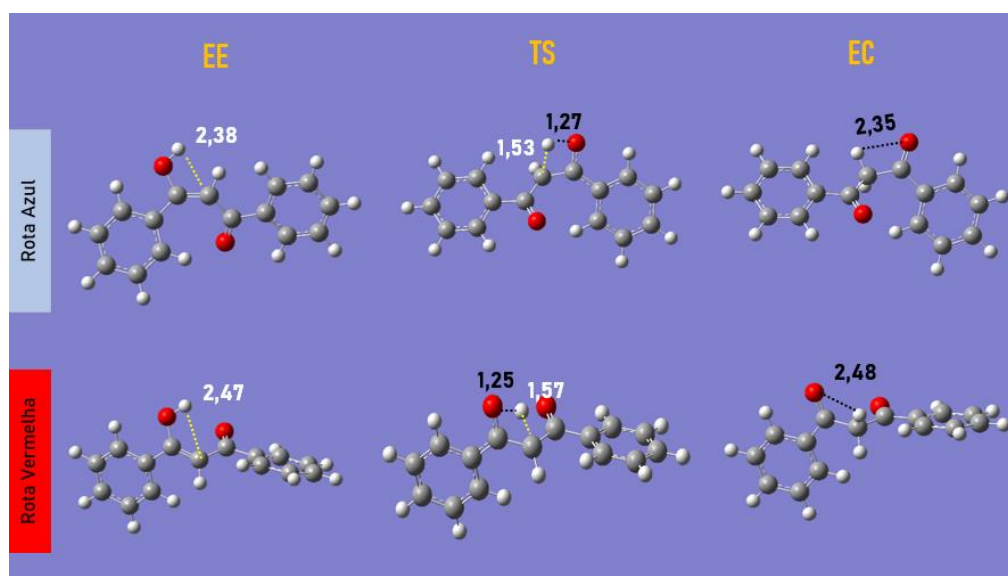


Figura 21: Estruturas EER, ECR e ETS e suas distâncias do próton ao oxigênio e carbono alfa descritas pelo método B3lyp para o composto Dbm. Fonte - Autor.

5.2.5. Hfac

Tabela 8: Barreiras de energia (Kcal mol⁻¹) e constantes de equilíbrio nos rotâmeros e métodos no Hfac

	Rotâmeros	Δ_{ET}	Δ_{CT}	Δ_{EC}	K_T	Experimental
AM1	R _{CM}	57,6778	71,2636	-13,5858	9,90	
	R _{Cm}	57,6741	71,2641	-13,5901	9,91	
	R _{EM}	57,6735	71,2643	-13,5907	9,91	
	R _{Em}	57,6728	71,2643	-13,5915	9,91	
B3lyp	R _{CM}	50,3223	60,6247	-10,3024	5,69	
	R _{Cm}	54,8418	61,9070	-7,0652	3,30	
	R _{EM}	51,4934	64,5586	-13,0653	9,07	
	R _{Em}	51,4932	64,5585	-13,0653	9,07	
HF	R _{CM}	68,1909	80,3541	-12,1631	7,79	
	R _{Cm}	71,3659	82,0637	-10,6977	6,08	
	R _{EM}	68,1909	80,3549	-12,1641	7,79	
	R _{Em}	71,3653	82,0635	-10,6982	6,08	

Fonte – autor.

O Hfac é uma β -dicetona que se comporta semelhante ao Dbm, experimentalmente, apesar de não termos encontrado na literatura registro da medição da constante de equilíbrio por R.M.N. Iglesias (1996) atrela essa dificuldade ao fato do método necessitar de altas concentrações, e mostra que a forma enólica é dependente da concentração, devido a associação. Por isso, dados experimentais trazem proporções sem um valor de suas constantes (BURDETT, ROGERS, 1963; ALLEN, DWEK, 1966; BASSETTI et al, 1988). Dessa maneira é apresentado a constante de equilíbrio cetona-enol segundo as metodologias na tabela 8.

O método AM1 forneceu três rotas alternativas que apresentam barreiras muito próximas à de referência, enquadrando-se no caso IV) conforme os critérios. Isso faz com que as geometrias e as energias das EE_R, ETS e EC_R sejam bastante semelhantes, podendo assim serem consideradas como uma única rota. Esse percurso tem um ângulo diedro de 112° e 100° para os tautômeros enol e ceto, respectivamente. Em relação ao HF, este apresenta apenas um percurso alternativo, mas com mesmo valor ao de referência prescrito pelo método, o diedro tendo valores para as formas enólica e cetônica, de 121° e 106°.

O B3lyp descreve três rotas possíveis, a princípio, pois duas constituem a mesma rota (RE_M e RE_m), enquanto a outra é originada pelo RC_M . Em suma, o RE_M , RC_M e RC_m têm os ângulos diedros para o tautômero enólico em 312° , 292° , 130° e cetônico 299° , 269° , 112° . No entanto, o RC_M não respeita o critério da energia mínima para EC_R , sendo assim foi desconsiderado. E, portanto, tem-se ao todo dois caminhos. O B3lyp tem sua ETS, para a rota azul, com o momento de dipolo de 3,2 D, enquanto para a vermelha, 2,8 D. A geometria do TS para a rota azul se assemelha à forma cetônica e, para a vermelha, à enólica, ou seja, a forma ceto é de maior energia (figura 22 e 23).

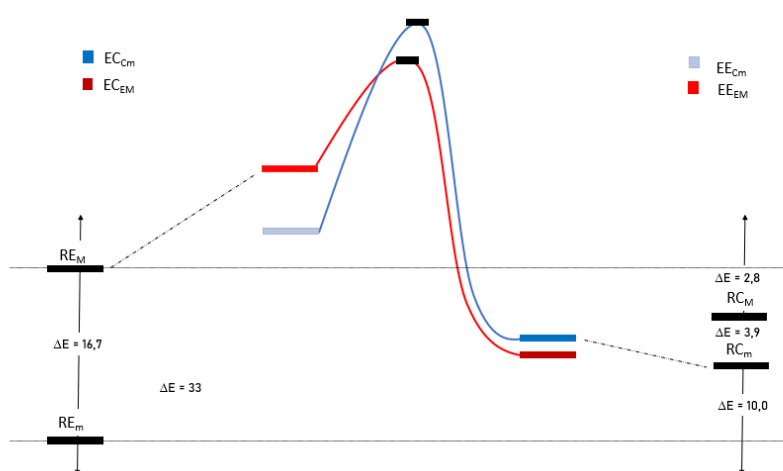


Figura 22: Digrama de energia (Kcal mol^{-1}) das rotas fornecidas pelo método B3lyp para o Hfac. Fonte – Autor.

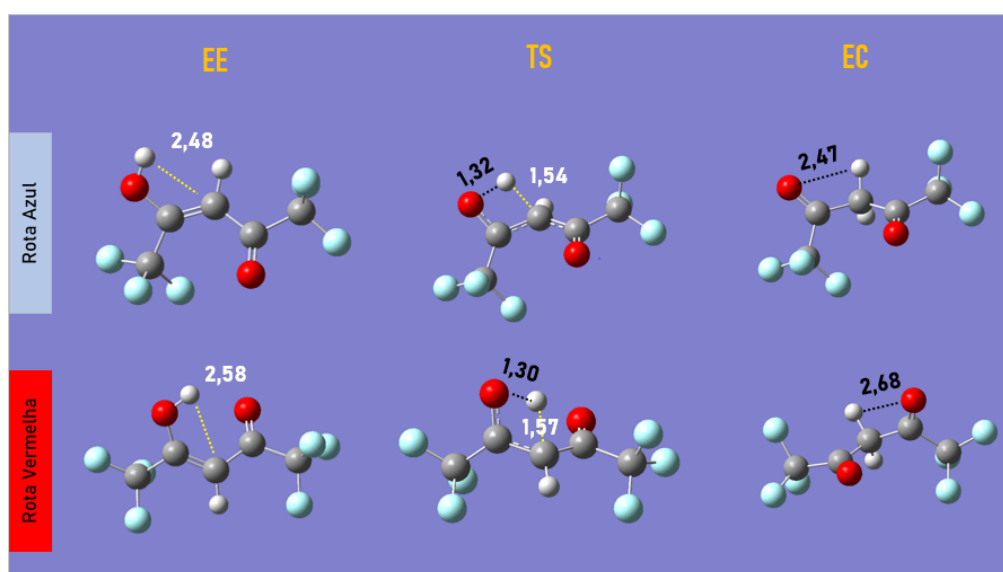


Figura 23: Estruturas EER, ECR e ETS e suas distâncias do próton ao oxigênio e carbono alfa descritas pelo método B3lyp para o composto Hfac. Fonte - Autor.

5.2.6. Tfac

Tabela 9: Barreiras de energia (Kcal mol⁻¹) e constantes de equilíbrio nos rotâmeros e métodos para o Tfac

	Rotâmeros	Δ_{ET}	Δ_{CT}	Δ_{EC}	K_T	Experimental
AM1	RC _M	51,8212	63,5943	-11,7731	7,29	32 ^[1,2]
	RC _m	51,8209	63,5943	-11,7733	7,29	
	RE _M	59,7106	76,4192	-16,7086	16,8	
	RE _m	59,7095	76,4191	-16,7095	16,8	
B3lyp	RC _M	55,8317	65,7866	-9,9548	5,37	
	RC _m	45,3803	52,2865	-6,9062	3,21	
	RE _M	50,1891	66,8632	-16,6740	16,7	
	RE _m	69,2096	69,2095	0,0001	1,00	
HF	RC _M	60,3641	70,2403	-9,8761	5,30	
	RC _m	73,5447	85,9150	-12,3702	8,07	
	RE _M	72,0385	89,7742	-17,7357	20,0	
	RE _m	63,1794	88,3638	-25,1844	70,2	

Fonte – autor. [1] – BURDETT, ROGERS, 1963; [2] – ALLEN, DWEK, 1966

O Tfac é um sistema com R₁≠R₂ que permite o hidrogênio alfa da forma cetônica deslocar-se para os átomos de oxigênio do lado metílico ou trifluormetílico. A partir do percurso, são registradas as energias de sua barreira. Em duas referências distintas é apresentado o mesmo valor da constante de equilíbrio, ambos baseados na integração dos picos referidos ao metil dos tautômeros, no espectro de R.M.N. Os métodos não acompanham o valor experimental, sendo o mais próximo registrado pelo RE_M do HF e B3lyp, com valores respectivos de 20,0 e 16,7. Isso é mostrado na tabela 9.

No método AM1, são fornecidos dois equilíbrios, um descrevendo a transferência do próton do tautômero enólico do lado CH₃ (RC_M, RC_m) e outro do lado CF₃ (RE_M, RE_m). Cada percurso apresenta duas rotas, onde suas estruturas de equilíbrio são bastante semelhantes, portanto, consideradas iguais, assim o método apresenta ao todo dois caminhos. Avaliando os resultados, a rota com menor barreira é obtida a partir da hidroxila do lado da metila, e a fornecida a partir do lado do trifluormetílico é a de maior barreira. A estrutura enólica tem os

valores do ângulo em 252° e 306° , enquanto o cetônico, 260° e 299° , respectivamente, para percurso referente ao CH_3 e ao CF_3 .

O método HF apresentou um caminho para o percurso enólico do lado CH_3 (RC_M) e três para CF_3 (RE_M , RE_m , RC_m). Dos três descritos para o trifluormetílico, dois foram considerados possíveis segundo os critérios, ao considerar o tautômero enol e ceto do RC_m como referência. Os dados detalham que a barreira para o processo de tautomerização é menor quando realizado pelo lado metílico. Em relação aos ângulos diedros, tem-se os ângulos para RC_M , RE_M , RC_m na forma enólica 240° , 229° , 121° e cetônico 253° , 238° , 104° , respectivamente. Comparando-se aos dados experimentais registrados na literatura, aparentemente o percurso obtido na prática foi aquele desenvolvido pelo lado do CF_3 , pois suas constantes são altas.

O B3lyp foi o único método que registrou uma estrutura enólica de equilíbrio com uma conformação *cis*-enol (EE_{EM}). Nos resultados, é mostrado que a transferência para forma cetônica não é completada. Acredita-se que o fato demonstra a difícil conversão do próton do confórmero de forma direta, ou seja, sem realização de um giro no diedro, como ocorre nos demais caminhos IRC registrados nos sistemas e métodos. Poucos trabalhos atrelam uma conformação diferente da *cis* para forma enol no equilíbrio, e quando mostram, utilizam-se das estruturas computacionais para caracterizá-las, não havendo um dado direto experimental de outra estrutura registrada. Mas com essa característica evidenciada nesse sistema e para este método, torna-se mais forte a ideia do giro do diedro do enol para tautomerização ceto-enol.

Em relação aos percursos permitidos, dois são oriundos a partir do enol localizado do lado do grupo CF_3 (RC_M e RE_M) e um, pelo lado do CH_3 (RC_m). Os ângulos diedros para RC_M , RE_M , RC_m , para a forma enólica são 128° , 225° , 302° e cetônica, 108° , 235° , 274° , respectivamente. O ETS gerado pelo enol disposto do lado metílico tem um dipolo de 4,6 D, enquanto para o lado do CF_3 , é 4,4 D da rota RC_M e 1,1 D do caminho RE_M . O percurso pelo lado do CF_3 , quando tem o ETS com maior semelhança à forma enólica, descreve uma barreira menor para enol \rightarrow ceto, quanto mais próximo à geometria cetônica, maior sua energia (Fig. 24 e 25). Esse comportamento está de acordo com os outros sistemas β -dicetonas e outros métodos. Além disso, baseado nos dados empíricos da constante, verifica que o caminho mais próximo ao seu valor é registrado quando a transferência do próton parte do enol adjacente ao CF_3 para sua forma cetônica, semelhante ao resultado obtido pelo método Hartree-Fock.

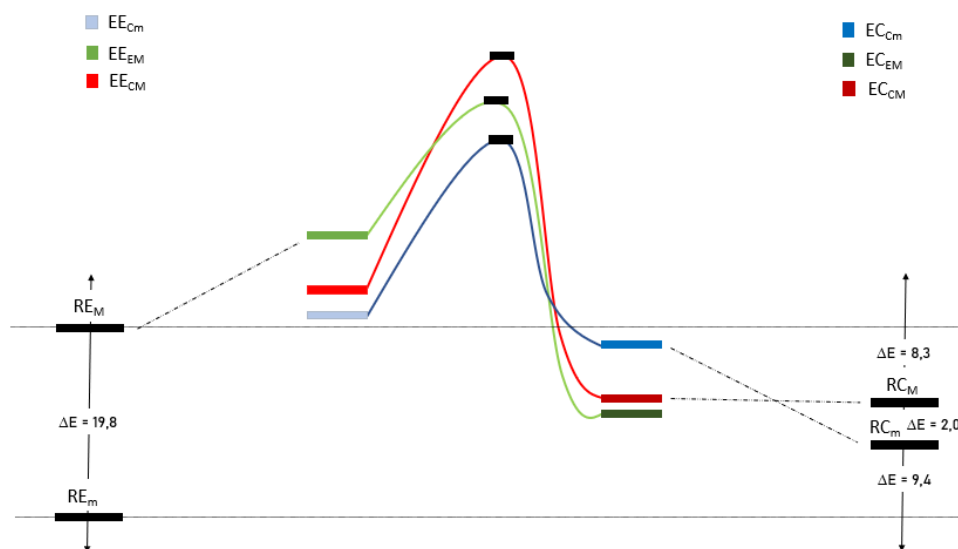


Figura 24: Digrama de energia (Kcal mol⁻¹) das rotas fornecidas pelo método B3lyp para o Tfac. Fonte – Autor.

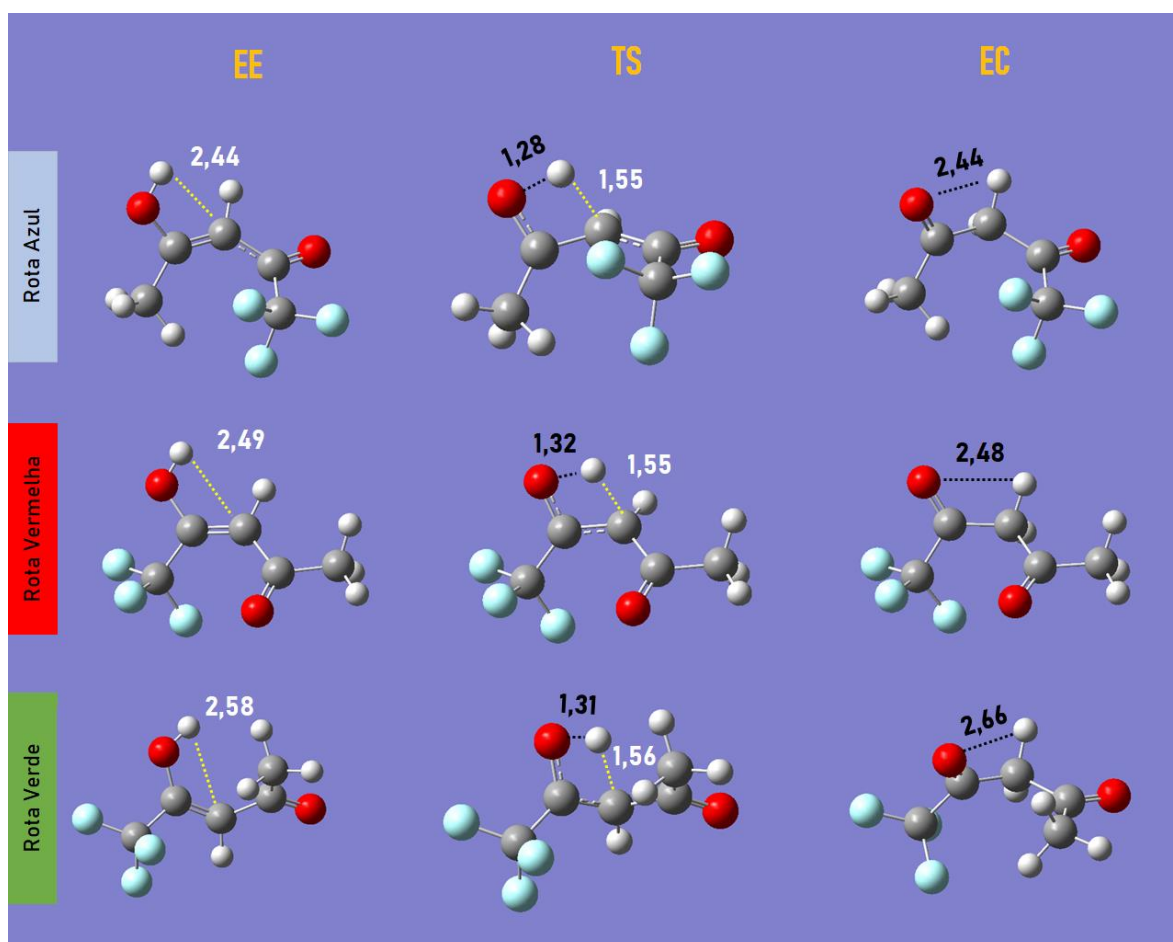


Figura 25: Estruturas EER, ECR e ETS e suas distâncias do próton ao oxigênio e carbono alfa descritas pelo método B3lyp para o composto Tfac. Fonte - Autor.

No estudo do tautomerismo dos sistemas β -dicetonas, são descritos quatro percursos de equilíbrio, sendo três caminhos alternativos para o caso $R_1=R_2$ e dois ou três para sistemas com $R_1 \neq R_2$. No entanto, essas rotas alternativas são consideradas possíveis apenas quando estão de acordo com os critérios. O método que forneceu maior número de rotas permitidas foi o B3lyp. Partindo da análise de sistemas com $R_1=R_2$ e $R_1 \neq R_2$, verifica-se que independente se o percurso é permitido ou não, há uma relação entre as energias da estrutura de equilíbrio enólica (EE_R) com a do estado de transição (ETS). Isso porque há uma característica inversa nas energias dessas estruturas, onde quanto maior a energia da EE_R , menor será a do ETS. Por curiosidade e seguindo o postulado de Hammond (1953), é verificado que a geometria dos estados de transição pode se assemelhar à da forma cetônica ou enólica. Por hipótese, suponhamos que a energia do ETS se assemelhe à da forma enólica, então terá sua energia abaixada, propiciando uma menor barreira para o a reação no sentido enol \rightarrow ceto, ou seja, a cetonização. Em relação a enolização, é verificada a seguinte relação direta: quanto menor for a energia da EC_R menor será a do ETS, e quanto maior for a energia da EC_R , maior será a do ETS.

Em sistemas com $R_1 \neq R_2$ e $R_1=R_2$, os métodos concordam que a hidroxila adjacente aos grupos CH_3 , CF_3 e Ph influenciam o equilíbrio ceto-enol, ou seja, nas barreiras de cetonização (enol \rightarrow ceto) e enolização (ceto \rightarrow enol). No Tfac, é mostrado uma semelhança entre os métodos ao se registrar que a hidroxila adjacente ao CH_3 tem barreira inferior que o CF_3 . No Btfa é observado que o substituinte fenílico apresenta menor barreira que o trifluormetílico, fazendo com que o CF_3 seja o grupo que dificulta o tautomerismo ceto-enol. Por fim, para o Bzac, considera-se o fenil como grupo adjacente prioritário para o processo tautomérico ceto-enol, segundo os métodos HF e AM1. Para o método B3lyp, é encontrada uma barreira menor para quando o grupo adjacente for o metil, mas seu processo de enolização tem barreira maior que o caso do grupo adjacente fenílico. Dessa forma, a leitura dos dados mostra que a sequência $CH_3 > Ph > CF_3$ facilita o tautomerismo ceto-enol, estando este resultado de acordo com um estudo experimental por R.M.N., em que se descreve que a presença do grupo trifluormetílico no enol, torna-o menos influenciado quanto à adição de solvente polares, ou seja, o processo de cetonização é menos evidenciado se comparado ao trifluormetílico (BASSETTI et al, 1988).

Apesar dos resultados dos sistemas estarem de acordo com o experimental, falta entender os motivos que causam tal comportamento. Então, baseando-se na hipótese do quase-equilíbrio com o ETS e da polaridade dessa estrutura, foram descritas possíveis explicações para o processo de equilíbrio encontrado experimentalmente. O B3lyp, por apresentar o maior

número de rotas alternativas e ter suas geometrias mais semelhantes aos encontrados na literatura, foi considerado o método de referência para essa análise.

Uma regra bastante conhecida é que meios polares tendem a estabilizar estruturas polares, e apolares seu semelhante apolar. Dados empíricos descrevem que em meios polares a forma cetônica é favorecida, enquanto apolares a enólica. Segundo o trabalho de Allen e Dwek (1966) o equilíbrio ceto-enol é afetado conforme o valor da constante dielétrica dos tautômeros é maior ou menor que o do solvente utilizado para diluí-lo. Partindo disso, é creditado que ao generalizar essa relação para espécies do estado de transição (ETS) e levando em conta seu momento de dipolo, é possível inferir quais dos equilíbrios apontados pelo método B3lyp favorecem o processo de enolização ou cetonização. Dessa forma, a energia das barreiras estaria atrelada ao comportamento dipolar.

Os sistemas Dbm, Acac e Hfac trazem barreiras energéticas de cetonização (Δ_{ET}) respectivamente de 43,74; 50,96 e 54,84 Kcal mol⁻¹ e as de menor valor, em 36,13; 45,93 e 51,49 Kcal mol⁻¹. Além disso, na sequência Dbm, Acac e Hfac é observado que o ETS de maior energia apresenta dipolos com valor 2,8; 2,4 e 3,2 D e o de menor energia 5,0; 4,4 e 2,8 D, para o método B3lyp. Os métodos AM1 e HF apresentaram duas rotas favoráveis em alguns desses sistemas, e demonstram similaridade no comportamento dos dipolos, porém com valores diferentes. Os dados acima são interpretados da seguinte maneira, o Hfac tem sua cetonização estabilizada em barreiras energéticas maiores, enquanto o Dbm e Acac, em barreiras menores.

A sequência de dificuldade para o processo de cetonização é Hfac > Acac > Dbm. Apesar da ordem ser semelhante sem a consideração dos dipolos, é observado que a diferença das barreiras Δ_{ET} entre os sistemas Acac, Dbm e Hfac é maior. Isso é visualizado através das porcentagens da forma enólica no trabalho experimental de Bassetti e seu grupo (1988), por R.M.N. Quanto à enolização, que é favorecida em meios apolares, tem a ordem Hfac > Acac > Dbm, semelhante à cetonização. O Dbm e o Acac, considerando o dipolo, possuem menor barreira de enolização, enquanto o Hfac, maior. Esse é o comportamento oposto da cetonização, fornecendo uma maior credibilidade à consideração abordada.

O sistema com $R_1 \neq R_2$ apresenta caminhos para momentos de dipolo consideravelmente altos para suas barreiras energéticas. O Btfa tem um valor de 7,1 D para o fenil e 5,3 D para o trifluormetilico. O Bzac tem para o metil o valor de 4,3 D e para o fenil, 6,2 D. Enquanto o Tfac apresenta 4,4 D e 4,6 D, para CF₃ e CH₃, respectivamente. Mas como nos casos $R_1 = R_2$, eles podem apresentar caminhos distintos para o mesmo grupo. Nesses casos, observa que para

o Bzac a transferência com OH no lado do CH₃, de maior energia (semelhante à forma ceto), apresenta maior dipolo, e de menor energia, têm-se menor dipolo. Para o Btfa, o TS de maior energia se aproxima da forma enólica e tem dipolo menor do que aquele que tem sua forma semelhante à ceto. O comportamento se assemelha ao caso R₁=R₂.

5.3. TAUTOMERISMO ENOL-ENOL

A estabilidade dos diedros descritos na subseção anterior, mostra que na forma enólica há uma preferência pelo ângulo de 0° para todos os sistemas e métodos. Esse comportamento, também relatado na literatura, é justificado pelo peculiar equilíbrio do próton entre os oxigênios da forma *cis*-2-enol, em que, a depender da simetria, é possível presenciar um hidrogênio-quelato (LOWREY, 1971). É conhecido que o processo tem uma barreira baixa, pois a conversão é ultrarrápida, como mostrado por Verma e grupo (2015). O equilíbrio entre os isômeros E₁ e E₂ foi avaliado nos sistemas com R₁=R₂ e R₁≠R₂, onde partindo da diferença energética entre a estrutura E₂ e E₁, valores negativos indicam a preferência pelo E₂. Para avaliar a velocidade com que se atinge o equilíbrio, as barreiras relacionam o TS com a estrutura enólica de maior energia, no caso dos sistemas com R₁≠R₂, o CF₃ para o Btfa e Tfac; e Ph para o Bzac.

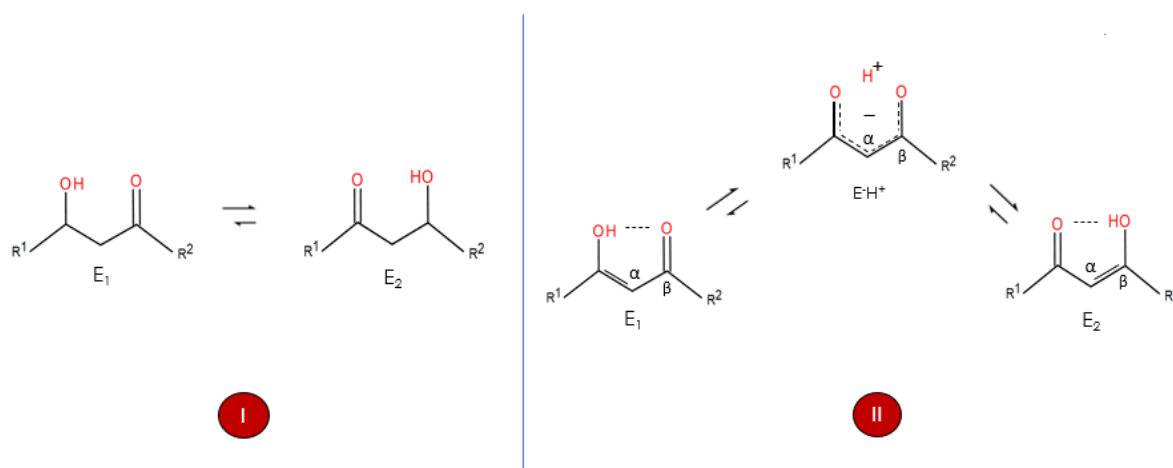


Figura 26: Equilíbrio enol-enol nos sistemas β-dicetonas. I) Sem quelato; II) Com quelato. Fonte – Autor.

Diferente do tautomerismo ceto-enol, o equilíbrio desenvolve sua rota mais favorável, a princípio, pela estrutura *cis*-enol. A entalpia de enolização experimental é comumente atrelada a este fato, mas o conhecimento de seu valor é insuficiente para estimar a energia da ligação de hidrogênio (EMSLEY, 1984). Para o estudo da possível existência do próton centralizado entre os átomos de oxigênio carbonílicos, na forma *cis*-2-enol, a entalpia não será levada em conta, pois a energia de Gibbs é a mais apropriada, isso porque, descreve a espontaneidade do caminho a equilíbrio. A figura 26, mostra os possíveis equilíbrios.

Tabela 10: Estudo da barreira de ativação e equilíbrio nos diferentes sistemas e métodos

		Δ^*E	Δ^*G^\ominus	k_v	Δ_rE	Δ_rG^\ominus	K_{eq}
		[kcal/mol]	[kcal/mol]		[kcal/mol]	[kcal/mol]	
Acac	Am1	20,7632	17,9449	$3,0053 \cdot 10^{11}$	0	0	1
	B3lyp	2,2422	0,5308	$5,6800 \cdot 10^{12}$	0	0	1
	HF	10,2190	7,5156	$1,7472 \cdot 10^{12}$	0	0	1
Btfa	Am1	23,0298	20,4995	$1,9527 \cdot 10^{11}$	-2,5710	-2,4811	1,5200
	B3lyp	1,9449	0,4430	$5,7648 \cdot 10^{12}$	-0,8385	-0,5140	1,0906
	HF	11,0459	9,0913	$1,3392 \cdot 10^{12}$	1,0398	0,9657	0,8495
Bzac	Am1	20,2363	17,0306	$3,5067 \cdot 10^{11}$	0,1535	1,0184	0,8420
	B3lyp	2,1977	-0,1229	$6,3426 \cdot 10^{12}$	-0,5677	0,6312	0,8989
	HF	8,7565	5,9820	$2,2634 \cdot 10^{12}$	1,0347	0,4530	0,9263
Dbm	Am1	19,8678	17,1912	$3,4129 \cdot 10^{11}$	0	0	1
	B3lyp	1,6367	-0,2685	$6,5004 \cdot 10^{12}$	0	0	1
	HF	8,5019	4,7985	$2,7639 \cdot 10^{12}$	0	0	1
Hfac	Am1	24,2838	22,2847	$1,4447 \cdot 10^{11}$	0	0	1
	B3lyp	3,4770	1,0542	$5,1998 \cdot 10^{12}$	0	0	1
	HF	14,8366	12,277	$7,8216 \cdot 10^{11}$	0	0	1
Tfac	Am1	23,7162	21,9233	$1,5355 \cdot 10^{11}$	-2,7693	-3,7443	1,8813
	B3lyp	3,4928	1,3767	$4,9243 \cdot 10^{12}$	-1,1996	-1,4351	1,2740
	HF	12,0670	9,58835	$1,2315 \cdot 10^{12}$	-0,0778	-0,4838	1,0850

Fonte – Elaborado pelo autor

Na tabela 10, são descritas as barreiras de energia livre de Gibbs entre o reagente com estado de transição ($\Delta^\ddagger G^\ominus$) e com isômeros ($\Delta_r G^\ominus$). As constantes de velocidade e de equilíbrio são obtidas pela equação 3.13 e 5.1 respectivamente. O cômputo do $\Delta^\ddagger G^\ominus$ para os diferentes métodos mostram divergência quanto à energia disponível para trabalho útil. Mas são concordantes em relação a ordem de grandeza de sua velocidade, sendo maiores que para reações governadas por difusão, se considerar a solução com uma concentração de 1 mol. L⁻¹ da forma enólica mais estável.

$$K_{eq} = e^{-\Delta_r G^\ominus / RT} \quad 5.1$$

É observada uma grande semelhança entre os métodos AM1, HF e B3lyp em relação à velocidade de transferência de próton no equilíbrio, onde os grupos, na sequência Ph> CH₃> CF₃, facilitam o processo. Isso é devido a concordância metodológica nos sistemas com R₁=R₂, onde o AM1, B3lyp e HF fornecem barreiras de mais alta energia na ordem: Hfac, Acac e Dbm. Dessa forma, o Dbm é reconhecido como a β -dicetona mais dinâmica, pois tem a menor barreira no estado de transição. Outro fato é que $\Delta^\ddagger E$ se comporta semelhante $\Delta^\ddagger G^\ominus$, logo, sistemas com estados eletrônicos em energia próxima, terão menor energia de Gibbs. Na tabela 5, também se destaca que o B3lyp fornece menores barreiras energéticas ($\Delta^\ddagger E$), enquanto o AM1 traz valores altos, porém não maiores que encontrados para o equilíbrio ceto-enol. Por fim, o quadro 9 compara a variação energética nas barreiras ($\Delta^\ddagger G^\ominus$) nos diferentes métodos e sistemas. No trabalho de Emsley (1984) foram agrupados diferentes valores teóricos de barreiras ($\Delta^\ddagger E$) para o malonaldeído. O maior conjunto de base (9s5p/4s2/4s) acusou uma energia de 8,6 Kcal mol⁻¹, estando acima do valor limite de eficiência de transferência obtido via R.M.N. de 5,9 Kcal mol⁻¹. Para os sistemas estudados, há alguns registros experimentais da barreira, mas são tratados como não confiáveis por Emsley.

Quadro 2: Valores crescentes de barreira de $\Delta^\ddagger G^\circ$ das β -dicetonas nos métodos AM1, B3lyp e HF

AM1	Dbm < Acac < Bzac < Btfa < Tfac < Hfac
B3lyp	Dbm < Bzac < Btfa < Acac < Hfac < Tfac
HF	Dbm < Bzac < Acac < Btfa < Tfac < Hfac

Fonte – Elaborado pelo autor.

Também é obtida a constante de equilíbrio entre E_1 e E_2 , e com isso se avalia se no estado padrão há uma preferência entre algum dos isômeros. Nos sistemas com $R_1=R_2$ o valor do $\Delta_r G^\circ$ é igual a zero, dando uma constante com valor igual a 1, logo não há preferência. Quando temos $R_1 \neq R_2$, as barreiras do $\Delta_r E$ trazem a hidroxila do Bzac e Tfac ao lado do CH_3 como a posição mais estável, no entanto, pelo valor de $\Delta_r G^\circ$ o método B3lyp indica um suposto deslocamento para fenil no Bzac. O Tfac tem ambas as variações favorecendo o OH no lado CH_3 , como a forma enólica preferencial. Para o composto Btfa, segundo os métodos AM1 e B3lyp, as barreiras $\Delta_r E$ e $\Delta_r G^\circ$ são favoráveis ao fenil, enquanto segundo o HF, favoráveis ao CF_3 .

Nos trabalhos de Bassetti (1988), a preferência pela forma enólica segue grupos mais eletronegativos na sequência $CF_3 > Ph > CH_3$, mas trabalhos teóricos sobre derivados de Btfa mostraram, em diferentes níveis de cálculos, entre eles o MP2/6-311++G**, o lado fenílico como o mais estável (DARUGAR et al., 2017). Partindo disso, os resultados descritos na tabela 5 concordam com os de Darugar, sendo a ordem $CH_3 > Ph > CF_3$ do mais estável para o menos. Mas, ao adicionar o fato de as barreiras serem baixas, aliado ao fato de os grupos fenílicos e metílicos terem maior facilidade de deslocarem o próton no equilíbrio, o Dbm e o Bzac mostram energias de Gibbs menores no $E^{\ddagger}H^+$, favorecendo o equilíbrio com TS, como demonstrado na figura 26. Então, há a possibilidade dos sistemas com maior barreira, como o Hfac, terem os mínimos favorecidos experimentalmente, pois têm menor interação de quase-equilíbrio com o TS.

Para avaliar essas deduções, foi preciso antes verificar se as estruturas de mínimo têm o comprimento da ligação (O-H), distância (O--O) próximos aos dados experimentais (tabela 6). Além disso, utilizando as frequências do campo magnético nas faixas do IR (infravermelho) e Uv-vis foi analisada a sua relação com a possível comprovação da existência do estado TS. Por fim, será realizado o estudo de orbitais, avaliando a presença de elétrons deslocalizados que comprove a teoria de ligação de hidrogênio assistida por ressonância.

Tabela 11: Estudo geométrico das estruturas E1, E2 e TS do equilíbrio ceto-enol.

		Enol (E ₁)		Enol (E ₂)		Experimental (guia)		Referência
		d(O-H)	d(O-O)	d(O-H)	d(O-O)	d(OH)	d(O-O)	
		[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	
Acac	Am1	0,9751	2,8195	0,9751	2,8197	1,03 ^[x]	2,53 ^[x]	Carmeman ⁽¹⁹⁸³⁾
	B3lyp	1,0190	2,5411	1,0190	2,5411	1,25 ^[e]	2,51 ^[e]	Andreassen ⁽¹⁹⁷²⁾
	HF	0,9643	2,6265	0,9643	2,6264	1,19 ^[e]	2,38 ^[e]	Lowrey ⁽¹⁹⁷¹⁾
Btfa	Am1	0,9750 ^(f)	2,8617	0,9777 ^(c)	2,8123	1,00 ^[t]	2,52 ^[t]	Darugar ⁽²⁰¹⁷⁾
	B3lyp	1,0065 ^(f)	2,5387	1,0213 ^(c)	2,5191			
	HF	0,9633 ^(c)	2,6107	0,9622 ^(f)	2,6385			
Bzac	Am1	0,9750 ^(m)	2,8080	0,9750 ^(f)	2,8149	1,18 ^[x]	2,49 ^[x]	Ernesley ⁽¹⁹⁸⁴⁾
	B3lyp	1,0224 ^(m)	2,5168	1,0280 ^(f)	2,5042	1,23 ^[n]	2,48 ^[n]	Jones ⁽¹⁹⁷⁵⁾
	HF	0,9652 ^(m)	2,5963	0,9656 ^(f)	2,6027			
Dbm	Am1	0,9748	2,8037	0,9748	2,8037	1,22 ^[x]	2,46 ^[x]	Ernesley ⁽¹⁹⁸⁴⁾
	B3lyp	1,0277	2,4929	1,0277	2,4934	1,16 ^[n]	2,46 ^[n]	Jones ⁽¹⁹⁷⁶⁾
	HF	0,9666	2,5774	0,9666	2,5774			
Hfac	Am1	0,9777	2,8790	0,9778	2,8776	1,27 ^[e]	2,55 ^[e]	Andreassen ⁽¹⁹⁷⁰⁾
	B3lyp	1,0090	2,5736	1,0090	2,5736			
	HF	0,9592	2,6972	0,9592	2,6974			
Tfac	Am1	0,9745 ^(m)	2,8705	0,9779 ^(c)	2,8258	1,25 ^[e]	2,51 ^[e]	Andreassen ⁽¹⁹⁷²⁾
	B3lyp	1,0127 ^(m)	2,5611	1,0176 ^(c)	2,5451			
	HF	0,9609 ^(m)	2,6716	0,9624 ^(c)	2,6445			

[t]= teórico; [e]= elétron; [n]= nêutron; [x]= raio X; (c) = CF₃ (m) = CH₃ (f) = Ph. Fonte - Elaborado pelo autor

Os dados da tabela 6 fazem um comparativo de resultados experimentais e teóricos de outros trabalhos. Dos sistemas, o Btfa tem seu valor baseado por modelo teórico, sendo esse obtido pelo B3lyp/6-311++G**. Os demais têm seus valores descritos por difração de raios-X, de nêutrons ou de elétrons. Antes de avaliar os resultados, é necessário ressaltar que os dados de referência se diferenciam quanto aos valores das distâncias O--O e OH obtidas. Portanto, tenha-se precaução pois, até na área experimental há bastante variação nos resultados, dificultando a determinação correta da estrutura. É demonstrada uma relação do aumento de

temperatura com o afastamento do hidrogênio segundo método de raios-X, indicando uma variação da densidade eletrônica (THOMAS et al, 2009).

Avaliando os métodos utilizados, o B3lyp apresentou os resultados mais próximos quando tem como base a distância O--O, tendo uma diferença que varia de 0,05 a 0,01 Å nos sistemas. Em relação à ligação OH existe algumas β -dicetonas, como o Acac, para o qual se obteve um valor concordante ao da referência, mas nos demais casos os valores descritos pelos métodos ficam abaixo dos valores experimentais. A diferença chega a 0,26 Å no Hfac. Nas referências bibliográficas, é encontrado dois comportamentos distintos em sistemas com $R_1=R_2$, um que indica comprimentos ligações OH centralizadas, o outro que descreve distâncias diferentes do hidrogênio aos oxigênios. Além disso, a hidroxila é que traz os valores mais variantes.

Quadro 3: Compostos com maior distância O--O no AM1, B3lyp e HF de forma crescente

	Estado mínimo (E_1 ou E_2)	Estado de transição (TS)
AM1	Dbm<Bzac<Btfa<Acac<Tfac<Hfac	Dbm<Bzac<Acac<Btfa<Tfac<Hfac
B3lyp	Dbm<Bzac<Btfa<Acac<Tfac<Hfac	Dbm<Hfac<Btfa<Bzac<Tfac<Acac
HF	Dbm<Bzac<Btfa<Acac<Tfac<Hfac	Hfac<Dbm<Btfa<Bzac<Tfac<Acac

Fonte – Elaborado pelo autor.

O quadro 10 traz as distâncias O--O do estado de mínimo e de transição das β -dicetonas. É observado que os métodos concordam em como a forma enólica descreve os sistemas de menor e maior distância, sendo seus dados semelhantes à teoria do RAHB. Para o estado de transição ocorre um desordenamento, que traz diferenças nas metodologias. Nesse caso, a diminuição da distância entre os átomos de oxigênio tem contribuição dos efeitos indutivos, onde o fenômeno de doação de elétrons promove a aproximação dos oxigênios, pelo método AM1, enquanto para os métodos HF e B3lyp o efeito retirador é que facilita a aproximação, já que esses reduzem a carga de Muliken dos oxigênios.

A geometria do TS tem as distâncias O--O com um valor fixo de 2,3 Å independente se se trata de sistemas com $R_1=R_2$ ou $R_1\neq R_2$, (tabela 7). Esse valor de distância é referente ao caso de uma ligação de hidrogênio muito forte, e tem um valor muito próximo à distância O--O num quelato de Acac encontrado por Lowrey (1971). Em relação ao ângulo OHO, é observado um

comportamento distinto, onde o hidrogênio não se situa alinhado entre os oxigênios. Os métodos AM1, B3lyp e HF fornecem a média de 145°, 152° e 150° respectivamente. O B3lyp traz valores mais próximos às formas enólicas em relação ao ângulo OHO e à distância O—O, obtidas por difração, nas referências.

Tabela 12: Estudo geométrico das estruturas TS do equilíbrio enol-enol.

		Estado de transição (TS)				
		d(O-H) [Å]	d(O-H) [Å]	A(OHO) [°]	d(O-O) [Å]	D [D]
Acac	Am1	1,2328	1,2338	144°	2,3528	2,9361
	B3lyp	1,2217	1,2221	153°	2,3768	3,5423
	HF	1,2029	1,2029	150°	2,3257	4,1674
Bifa	Am1	1,2386 ^(f)	1,2355 ^(c)	144°	2,3546	4,9852
	B3lyp	1,2336 ^(f)	1,2068 ^(c)	152°	2,3704	5,9141
	HF	1,1933 ^(f)	1,2099 ^(c)	149°	2,3191	6,8410
Bzac	Am1	1,2312 ^(m)	1,2316 ^(f)	145°	2,3502	3,0150
	B3lyp	1,2272 ^(m)	1,2099 ^(f)	153°	2,3720	3,7793
	HF	1,2058 ^(m)	1,1935 ^(f)	150°	2,3216	4,3837
Dbm	Am1	1,2289	1,2293	145°	2,3473	3,0062
	B3lyp	1,2146	1,2146	153°	2,3663	3,7833
	HF	1,1964	1,1964	151°	2,3173	4,3341
Hfac	Am1	1,2465	1,2467	142°	2,3627	0,2654
	B3lyp	1,2242	1,2242	150°	2,3700	1,1493
	HF	1,2069	1,2069	147°	2,3170	1,4678
Tfac	Am1	1,2417 ^(m)	1,2381 ^(c)	143°	2,3579	3,9650
	B3lyp	1,2440 ^(m)	1,2035 ^(c)	151°	2,3747	4,3986
	HF	1,2021 ^(m)	1,2070 ^(c)	149°	2,3217	5,2396

Fonte: Elaborado pelo autor.

As distâncias do hidrogênio ao oxigênio na hidroxila são apresentadas na tabela 11, e nela é percebido que sistemas com $R_1 \neq R_2$ podem ter o próton mais próximo de determinado grupo, dando uma assimetria no anel quelato. Os dados descrevem que a metila promove o

afastamento O-H, enquanto o trifluormetílico tem o hidrogênio mais perto de sua forma de mínimo. Em sistemas com $R_1=R_2$, os métodos AM1, B3lyp e HF descrevem uma distância O-H maior na sequência Hfac > Acac > Dbm. Ambos os sistemas têm o distanciamento mais atrelado a efeitos indutivos dos grupos. O intrigante é que os valores experimentais mostram as formas enol com as distâncias do hidrogênio aos oxigênios, equivalentes ou superiores aos obtidos no estado TS calculados pelas presentes metodologias.

Na tabela 11 é mostrado também a geometria do TS com seus respectivos momentos de dipolo. É observado que menores momentos de dipolos fazem o próton mais deslocado pelo grupo CF_3 e para grupos Ph e CH_3 , os momentos de dipolo são maiores em magnitude. Para estruturas com $R_1 \neq R_2$ é verificado que seus dipolos tendem ser mais influenciados pelo substituinte fenílico e metílico, gerando um maior momento dipolo. Nos dados experimentais de Bassetti (1988) foi descrito que sistemas β -dicetonas têm sua conversão para forma cetônica mais potencializada na ordem $CH_3 > Ph > CF_3$, quando diluído em solvente polar. Esse fato experimental é relacionado aos dados teóricos obtidos neste trabalho. É avaliada a existência de uma relação dos dipolos com suas barreiras energéticas, onde sistemas que apresentam CH_3 e Ph têm maior facilidade de deslocar para a forma ceto, com a mudança da constante dielétrica do meio.

Na literatura, alguns dados experimentais de espectro no estado gasoso descreveram a frequência I de forma detalhada. Seus valores são agrupados por Emsley (1984) para os sistemas Acac, Bzac, Dbm, Tfac e Hfac, sendo eles 2750, 2650, 2620, 2900 e 3000 cm^{-1} respectivamente. Na análise dessas referências é visualizado que a ordem $CF_3 > CH_3 > Ph$ aumenta a energia da vibração da ligação O-H. Experimentalmente, a vibração I é de baixa intensidade. Dentre os métodos computacionais usados, o AM1 e o HF fornecem frequências altas, chegando a ultrapassar 3200 cm^{-1} para o Acac. Esses métodos preveem a vibração I mais energética que a III. O B3lyp tem o comportamento inverso, dando resultados mais adequados aos reais. Seus dados foram compilados na tabela 8. O fato interessante é que, de acordo com os métodos, as vibrações IV não estão presentes na forma enólica e a vibração I, ausente no TS. A figura 27 traz as vibrações das estruturas TS e de mínimo.

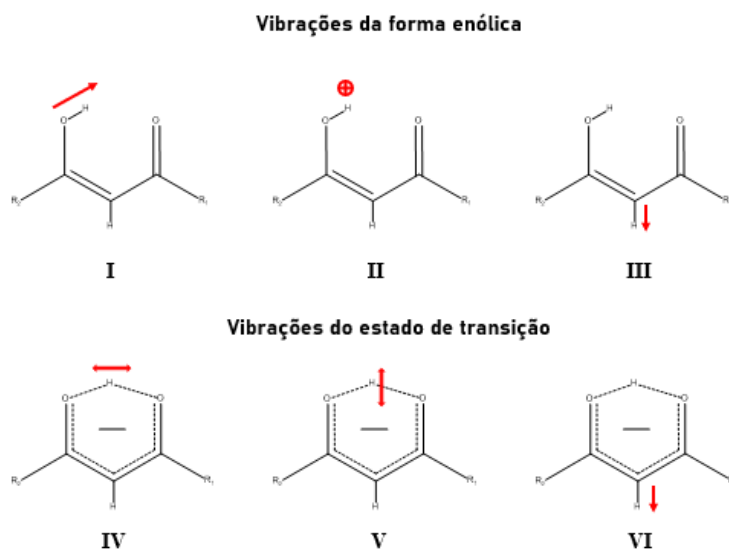


Figura 27: Principais vibrações do hidrogênio nas estruturas TS e enólica (E_1 e E_2) dos sistemas. Fonte - Autor.

Esse comportamento concordante nos métodos traz vibrações específicas para a forma enólica e o estado de transição, atribuindo a elas frequências que as identificam, sendo o oposto da descrição de Emsley (1984) da vibração $\bar{\nu}_{(IV)}$ na forma enólica. Ao considerar o B3lyp como guia, é entendido que a baixa barreira do TS, com a forma enólica, permite vibrações sobrepostas entre as espécies. Além disso, estudos da distribuição eletrônica teórica e da densidade eletrônica e cargas parciais do Bzac (SCHIOTT et al,1998), apontam a ligação de hidrogênio OHO estabilizada por ação covalente e eletrostática de forma simultânea.

Tabela 13: Cargas e vibrações dos sistemas β -dicetonas no método B3lyp

	Enol (E_1)			Enol (E_2)			Estado de transição (TS)			
	H(q)	$\bar{\nu}_{(I)}$ [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}_{(II)}$ [cm ⁻¹]	H(q)	$\bar{\nu}_{(I)}$ [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}_{(II)}$ [cm ⁻¹]	H(q)	O(q)	$\bar{\nu}_{(IV)}$ [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}_{(V)}$ [cm ⁻¹]
Acac	0,41	2914	989	-	-	-	0,44	-0,58	1500	1910
Btfa	0,42 ^c	2887	957	0,42 ^f	2934	962	0,45	-0,58 ^f	1624	1906
Bzac	0,41 ^f	2745	1014	0,41 ^m	2857	1002	0,44	-0,60 ^f	1593	1911
Dbm	0,42	2749	1008	-	-	-	0,44	-0,61	1585	1911
Hfac	0,43 ^c	3096	892	-	-	-	0,46	-0,53	1618	1884

Tfac	0,42 ^c	2959	947	0,42 ^m	3020	956	0,45	-0,56	1624	1900
------	-------------------	------	-----	-------------------	------	-----	------	-------	------	------

Fonte – Elaborado pelo autor. (c) = trifluormetílico; (m) = metil; (f) = fenil.

Partindo disso, foi avaliado se pela análise populacional de Mulliken pode ser avaliado o efeito eletrostático na ligação de hidrogênio. Por unanimidade, todos os sistemas têm as cargas atômicas do oxigênio das carbonilas das formas enólicas diminuídas no afastamento do hidrogênio do OH. Essas variações de cargas foram mais intensas na sequência: Hfac > Tfac > Dbm > Acac = Btfa > Bzac. Observa-se que quanto maior for a distância percorrida pelo hidrogênio mais negativa será a carga do oxigênio da carbonila. Mas, nos sistemas com $R_1 \neq R_2$ são apresentados deslocamentos superiores aos do caso $R_1 = R_2$, todavia os seus valores são menos negativos no oxigênio. Acredita-se que o efeito competitivo dos grupos governe o processo. Em suma, pode-se afirmar que o CF_3 produz uma ligação mais forte para o hidrogênio, dando um caráter mais covalente. O Ph se comporta de modo inverso, favorecendo um comportamento mais iônico, resultando em $\bar{\nu}_{(1)}$ mais fraca. O CH_3 tem um caráter covalente somado a um efeito indutivo que desloca o próton de modo a aumentar a repulsão entre os átomos de oxigênio.

Tabela 14: Composição dos estados excitados e força do oscilador de transições para β -dicetonas na forma enol pelo método TDDFT

		λ [nm]	<i>f.o.</i>	Orbitais	Peso	λ [nm]	<i>f.o.</i>	Orbitais	Peso	Exp. [nm]
Acac	E ₁	309	4.10 ⁻⁴	26->28	0,49	244	0,27	27->28	0,49	294 _[1]
	TS	307	5.10 ⁻⁴	26->28	0,49	253	0,26	27->28	0,49	263 _[1]
Btfa	E ₁ ^c	291	0,49	54->56	0,02	263	0,02	53->56	0,43	297 ^c _[2]
				55->56	0,46			54->56	0,03	
	E ₂ ^f	308	0,48	54->56	0,06	255	0,01	52->56	0,46	327 ^f _[2]
				55->56	0,42			55->56	0,06	
TS	303	0,36	54->56	0,22	262	0,03	53->56	0,46		
			55->56	0,26			55->57	0,01		
Bzac	E ₁ ^f	295	0,55	41->44	0,44	243	0,05	40->44	0,45	305 _[3]
				43->45	0,03			43->46	0,02	246 _[3]

	E ₂ ^m	289	0,40	43->44	0,48	251	0,11	40->44	0,31	
								42->44	0,15	
	TS	298	0,46	43->44	0,48	248	0,10	40->44	0,43	
								41->44	0,02	
Dbm	E ₁	326	0,72	59->60	0,48	269	0,06	58->60	0,15	335 _[3]
								55->60	0,15	284 _[3]
	TS	332	0,72	59->60	0,49	259	0,05	54->60	0,46	250 _[3]
H _{fac}	E ₁	343	6.10 ⁻⁴	50->52	0,49	260	0,24	51->52	0,49	267 _[4]
								51<-52	0,01	
	TS	336	5.10 ⁻⁴	50->52	0,49	269	0,22	51->52	0,50	
								51<-52	0,01	
T _{fac}	E ₁ ^c	330	3.10 ⁻⁴	38->40	0,49	247	0,24	39->40	0,49	272 _[4]
	E ₂ ^m	325	6.10 ⁻⁴	38->40	0,49	258	0,27	39->40	0,49	
								39<-40	0,01	
	TS	323	6.10 ⁻⁴	38->40	0,49	261	0,24	39->40	0,49	
								39<-40	0,01	

Fonte: Elaborado pelo autor. (c) = trifluormetílico; (f) = fenil; (m) = metil; (f.O.) = Força do oscilador; [1] = (NAKANISHI et al, 1977); [2] = (DARUGAR et al., 2017); [3] = [MORITA, NAKANISHI, 1981]; [4] = (NAKANISHI, et al., 1978)

Por fim, são ilustradas na tabela 14 as características das transições responsáveis pelas bandas espectrais das β -dicetonas. Além disso, é avaliado se a ressonância do anel enólico descrito por segundo Gilli (1987) estabiliza e distribui as cargas no anel enólico. De início, é preciso ressaltar que as intensas bandas de absorção dos sistemas β -dicetonas são, a princípio, oriundas do isômero enólico devido sua maior abundância (KUSABA, TSUNAWAKI, 2007). Dessa maneira, o espectro UV-vis pode ser considerado um bom descritor do equilíbrio ceto-enol. Na tabela acima, é possível observar, em geral, que a estrutura do estado de transição (próxima da simetria C_{2v}) possui bandas intensas deslocadas para o vermelho, em relação às estruturas dos mínimos enol (E₁ e E₂). Para todas as estruturas são apresentadas as duas bandas de maior intensidade, dispostas nas faixas 340-290 e 270-240 nm. As bandas da primeira faixa têm suas forças de oscilador (f.O.) aumentadas quando o sistema tem o grupo fenílico no R₁ ou R₂, enquanto as da segunda faixa, reduzidas com o mesmo substituinte.

Os sistemas que possuem apenas substituintes saturados, CF_3 e CH_3 , apresentam picos pouco expressivos nas faixas próximas ao visível. Ao observar individualmente os sistemas têm-se que os dados teóricos se aproximam na maioria aos valores experimentais, permitindo analisar os efeitos do grupo e das espécies de equilíbrio.

O Acac, segundo referências, tem seu pico de maior intensidade a 263 nm, onde sua força de oscilador é 0,24, em 293 K (NAKANISHI et al, 1977). Apesar do método B3lyp prever bandas mais para o azul, sua força de oscilador é próxima ao valor experimental. Logo com este método é notado que o deslocamento do próton para o centro traz um processo batocrômico. Isso porque o gap entre os orbitais de fronteira é inferior no TS que o da forma enólica. O orbital Lumo de ambas as espécies representa uma sobreposição do tipo π^* e o orbital Homo comporta-se como π . É observado que no Homo não há uma sobreposição completa do anel nas espécies, e o TS apresenta o átomo de hidrogênio e os átomos de oxigênio sobrepostos no orbital π particular, o que causa um estado de maior energia se comparado ao enol. Em relação ao Lumo, o TS traz ao seu carbono alfa o plano nodal que retira a interação π do hidrogênio no Homo. Além disso, não propicia um acoplamento dos carbonos do anel com o grupo substituinte.

O Hfac tem sua banda mais expressiva em 267 nm, com uma força de oscilador de 0,20. Os dados teóricos se aproximam adequadamente da banda experimental. A transição eletrônica do estado excitado ao fundamental é via Homo-Lumo para ambas as espécies. Ele apresenta um comportamento próximo ao do Acac quando no TS, descrevendo uma sobreposição π particular entre OHO e entre os carbonos do anel, no orbital Homo. O orbital Lumo do TS tem o carbono alfa e hidrogênio situado no plano nodal, fazendo com que sua energia seja menor que na forma enólica. O carbono do grupo CF_3 se sobrepõe aos carbonos betas, conferindo a ele uma maior estabilidade.

O Dbm tem suas bandas calculadas com comprimento de onda e força de oscilador semelhante aos dados experimentais. Diferente dos dois sistemas anteriores, esse tem uma transição do estado excitado para o fundamental descrito por uma banda mais ao vermelho. De início analisou-se o anel enólico do TS, e foi observado uma sobreposição dos orbitais semelhante aos sistemas anteriores em relação aos carbonos, mas encontra-se divergência quanto ao hidrogênio sobreposto no orbital π . Nesse caso, o orbital Homo comporta-se de forma semelhante às espécies de mínimo de energia, gerando um estado mais desestabilizado energeticamente, se comparado ao descritos pelo TS do Acac e Hfac. O orbital Lumo, por sua

vez, tem um acoplamento entre os carbonos do anel enólico e fenil, mas sua estabilidade é menor que o Hfac. Quanto à banda de menor intensidade, o TS traz o orbital Homo-5 como um dos responsáveis pela transição, e nele está presente o acoplamento do orbital do anel aromático com a sobreposição de carbono do anel enólico. Junto a isso, tem a sobreposição π nos hidrogênios. Para espécie enólica, os orbitais Homo-1 e Homo-4 possuem uma sobreposição nos anéis aromáticos, participando de uma transição que contempla o acoplamento do anel aromático nas transições.

Nas β -dicetonas assimétricas, como o Btfa e Bzac, é encontrado um comportamento semelhante ao Dbm, em que suas bandas envolvem maior número de estados energéticos, que resultam em maior número de contribuintes nas transições. Como os outros sistemas, o pico de maior intensidade tem a excitação dos elétrons do orbital Homo para o Lumo. No Btfa, tem-se que o Homo é mais estável quando a hidroxila está disposta na carbonila vizinha ao grupo CF_3 , onde há uma redução da influência do oxigênio e do carbono da carbonila. Ao Homo-1 é atrelado os orbitais π do sistema aromático, sendo esse estabilizado no isômero fenílico. Entretanto sua contribuição é baixa para a banda de maior força de oscilador nos isômeros. Por sua vez, o TS se comporta de forma semelhante nas duas situações, sendo estável em ambas. Além disso, tem um orbital Lumo com menor energia por apresentar um plano radial no carbono alfa, reduzindo a energia do estado.

O Bzac é único sistema que traz em sua banda mais intensa uma transição com maior peso de um orbital molecular, sem ser um dos orbitais de fronteira. Esse comportamento é visualizado no isômero com hidroxila posicionado na carbonila vizinha ao grupo fenílico. O processo parte do Homo-2, que tem por característica a sobreposição π nos anéis aromáticos, sendo esse mais estável que o orbital tipo σ presente no Homo-1. O que intriga é que seu par isomérico conjugado tem o comportamento energético inverso, e realiza sua transferência pelo orbital Homo, que tem sua estabilidade aumentada com a menor contribuição da sobreposição no fenil. Quanto ao orbital Lumo, é visto que quando o plano nodal está no carbono alfa há o aumento na energia do estado. Em relação a banda de menor força de oscilador, têm-se que a sobreposição do carbono do anel aromático com o da carbonila estabiliza o Homo-3. Desta forma, é associada uma contribuição do grupo fenílico à banda mais energética.

O Tfac é um sistema que apresenta bandas teóricas não concordantes com as experimentais, mas tem sua força de oscilador que se adequa à intensidade registrada nos experimentos. A banda teórica representa a transição dos orbitais de fronteira Homo e Lumo, em que o primeiro é mais estável no isômero enólico que dispõe a hidroxila ao lado do CF_3 e o

segundo, por sua vez, tem seu par isomérico como o responsável por sua estabilidade, onde traz um plano nodal no carbono alfa. A espécie que fornece menor energia ao estado Lumo é o TS, isso é associado ao fato do grupo CF_3 ter seus efeitos favorecidos no próton mais deslocado. O seu orbital Homo tem uma sobreposição π particular entre o hidrogênio e os oxigênios.

Avaliando os resultados, são recolhidas as seguintes informações: é identificado que independente dos sistemas β -dicetonas, os estados energéticos responsáveis pelas transições não apresentam uma sobreposição completa no anel enólico. Esses a priori apenas tem a tríade de carbonos sobrepostos, onde os oxigênios não interagem com eles. Em sistemas com $\text{R}_1=\text{R}_2$, os grupos apresentam um efeito no estado fundamental e excitado, no qual quando acoplados aos orbitais π do carbono do anel permitem uma estabilização do estado Homo- n e Lumo+ n , onde “ n ” é um valor inteiro positivo próximo de 1, ou seja, descrevendo orbitais vizinhos aos orbitais de fronteira.

Os compostos que apresentam os grupos CH_3 e CF_3 , têm no seu estado de transição um orbital Homo com sobreposição π no grupo HOH. Esse comportamento faz com que sua energia venha a ser superior que a de isômeros enólicos. Apenas no Tfac, que representa uma exceção, a forma enol vizinha ao metil que não seguiu esta tendência. O grupo Ph não favorece essa sobreposição no TS, gerando um estado semelhante aos das espécies enólicas. Por fim, é notado que em sistemas com $\text{R}_1=\text{R}_2$ o grupo CF_3 estabiliza mais os orbitais Homo e Lumo. Onde, esse último tem sua maior estabilidade na espécie TS, por esse apresentar um plano radial no carbono alfa, provocando uma simetria no orbital. Em β -dicetonas com $\text{R}_1\neq\text{R}_2$, que apresentam o grupo fenílico, o orbital Homo é estabilizado na ordem $\text{CF}_3 > \text{Ph} > \text{CH}_3$, enquanto os antecessores (Homo- n) pelo fenil, isso porque esses apresentam grande contribuição do anel aromático. Por sua vez, o TS continua a descrever o Lumo como mais estável, porém sem a simetria do caso $\text{R}_1=\text{R}_2$. Os orbitais dos estados presentes nas transições dos sistemas β -dicetonas estão descritos na figura presente no anexo (Fig. 28).

CONCLUSÕES

No estudo dos rotâmeros das β -dicetonas na forma gasosa foi observado que os métodos quânticos utilizados se assemelham nos resultados em relação a estrutura de menor energia da forma enólica nos sistemas, estando de acordo com a encontrada experimentalmente por técnicas de difração. Porém diferem quanto aos demais confórmeros, tendo em alguns casos equivalência, principalmente no RC_M , com ângulo de 0° . Entre os métodos, o B3lyp/6-31G trouxe as distâncias e ângulos mais próximos ao experimental. É notado nos sistemas com $R_1=R_2$ que quando os oxigênios estão mais próximos maior é o seu momento de dipolo. Além disso, são registradas maiores diferenças de energia entre os estereoisômeros de maior e menor energia cetônicos, quando este possui o grupo fenílico como substituinte e no enólico, o grupo metil, indicando influência pelo impedimento estérico para a forma ceto e o efeito indutivo doador para a forma enol.

O equilíbrio ceto-enol descrito pelas metodologias utilizadas forneceu diferentes percursos para o processo de tautomerização, sendo o método B3lyp com maior número de rotas permitidas identificadas. Os métodos B3lyp, AM1 e HF e os diferentes sistemas caracterizam o tautômero cetônico (EC_R) no equilíbrio ceto-enol com menor energia que o enólico (EE_R). Logo, a preferência à forma enólica não está atrelada ao tautomerismo ceto-enol, mais ao fato de a forma *cis*-2-enol estar em equilíbrio enol-enol, já que este tem barreiras energéticas tão baixas quanto a de uma rotação de ângulo diedro. Além disso, a diminuição das barreiras de energia tem relação inversa entre EE_R e ETS, e direta no EC_R e ETS. O processo de cetonização (enol \rightarrow ceto) e enolização (ceto \rightarrow enol) tem suas barreiras maiores na sequência $CF_3 > Ph > CH_3$, onde o grupo CF_3 seleciona a rota com maior barreira para cetonização e enolização, enquanto o CH_3 e Ph as menores barreiras de energia permitidas. Esse comportamento mostra que o substituinte CF_3 tem maior preferência para a forma enólica se comparado aos outros grupos, estando de acordo com dados experimentais. Entre as metodologias é creditado que a constante de equilíbrio e as barreiras calculadas pelo B3lyp/6-31G são as mais adequadas para compreender o equilíbrio.

Os resultados de absorção eletrônica associados aos dados de infravermelho sugerem que a estrutura do TS (E^-H^+) não apresenta vibrações no átomo de hidrogênio, pelo fato deste estar vinculado a uma sobreposição π OHO no seu orbital Homo, nos sistemas β -dicetonas. Entre os grupos substituintes, o Ph tem um próton com menor influência da sobreposição, conferindo ao mesmo um caráter mais iônico. As bandas de absorção obtidas pelo método

B3lyp/6-31G do TS apresentaram forças de oscilador e comprimentos de onda próximos aos valores experimentais e em suas barreiras energéticas de Gibbs é observado que o D_{bm} e o B_{zac} têm valor relativo negativo no TS, caracterizando-o como mais estável que os mínimos E_1 e E_2 , portanto, sendo tido como o mínimo global.

REFERÊNCIAS

- ADENIYI, A.; CONRADIE, J. **The stability, kinetics and inter-fragment electron communication of the tautomers of twelve selected β -diketone molecules: A computational study.** Journal of Molecular Graphics and Modelling, v. 85, p. 25–39, 2018.
- ALKORTA, I.; ELGUERO, J.; MÓ, O.; YÁÑEZ, M.; BENE, J. **Are resonance-assisted hydrogen bonds “resonance assisted”? A theoretical NMR study.** Chemical Physics Letters, p. 411–415, 2005
- ALLEN, G.; DWEK, R. **An n.m.r. study of keto–enol tautomerism in β -diketones.** Journal of the Chemical Society, B, 161–163, 1966
- ANDREASSEN, A.; ZEBELMAN, D.; BAUER, S. **Hexafluoroacetylacetone and Hexafluoroacetic Anhydride.** Journal of the American Chemical Society, v. 93, n. 5, p. 1148–1152, 1971.
- ANDREASSEN, A. L.; BAUER, S. H. **The structures of acetylacetone, trifluoroacetyl-acetone and trifluoroacetone.** Journal of Molecular Structure, v. 12, n. 3, p. 381–403, 1972.
- ANTONOV, L. **Tautomerism: Methods and Theories.** Alemanha: Wiley-VCH, 2014.
- ANTONOV, L.; NEDELTCHEVA, D. **Resolution of overlapping UV-Vis absorption bands and quantitative analysis.** Chemical Society Reviews, v. 29, n. 3, p. 217–227, 2000.
- AROMÍ, G.; GAMEZ, P.; REEDIJK, J. **Poly beta-diketones: Prime ligands to generate supramolecular metaloclusters.** Coordination Chemistry Reviews v. 252, p. 946–989, 2007.
- BATISTA, H. J.; LONGO, R. L. **Improved Point-Charge Model Within the INDO/S-CI Method for Describing the Ligand Excited States of Lanthanide Coordination Compounds.** International Journal of Quantum Chemistry, v. 90, p. 924–932, 2002.
- BATISTA, H. J.; ITO, N. K.; THOMPSON, L. C.; SIMAS, A. M. ; LONGO, R. L.; ANDRADE, A. V. M.; SÁ, G. F. **Synthesis, X-ray Structure, Spectroscopic Characterization, and Theoretical Prediction of the Structure and Electronic Spectrum of Eu(btfa) ·bipy and an Assessment of the Effect of Fluorine as a beta-Diketone Substituent on the Ligand-Metal Energy Transfer Process.** Inorganic Chemistry, v. 37, p. 3542–3547, 1998.
- BELOVA, N. V., OBERHAMMER, H., TRANG, N. H., GIRICHEV, G. V. **Tautomeric Properties and Gas-Phase Structure of Acetylacetone.** Journal of Organic Chemistry, v. 79, p. 5412–5419, 2014.
- BURDETT, J.; ROGERS, M. **Keto-Enol Tautomerism in β -Dicarbonyls Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. I. Proton Chemical Shifts and Equilibrium Constants of Pure Compounds.** Journal of the American Chemical Society, v. 86, n. 11, p. 2105–2109, 1964.
- CAMINATI, W., GRABOW, J-U. **The C2V Structure of Enolic Acetylacetone.** Journal of the American Chemical Society, v. 128, p. 854–857, 2006.
- CAMERMAN, A.; MASTROPAOLO, D.; CAMERMAN, N. **Molecular Structure of Acetylacetone. A Crystallographic Determination.** Journal of the American Chemical Society, v. 105, n. 6, p. 1584–1586, 1983.
- CAMPEBELL, R.; GILOW, H. **β -Diketones. III. The Effect of Ring Size and Conjugation on Tautomerism.** Journal of the American Chemical Society, v. 84, n. 8, p. 1440, 1962.
- CLAISEN, L. **Beiträge zur Kenntniss der 1,3 - Diketone und verwandter Verbindungen.** Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin: Justus Liebig's Annalen der Chemie, 1896.

COELHO DE SOUZA, E. **Síntese , Caracterização e Propriedades Fotocrômicas de sais derivados do ácido N- (3 , 5-dinitrobenzoil) - α - fenilglicina. 78 F. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais).** Universidade Federal de Pernambuco Departamento de Química Fundamental Síntese , Caracterização e Propriedades Fotocrômicas,. 2008.

DANNENBERG, J. J.; RIOS, R. **Theoretical Study of the Enolic Forms of Acetylacetone. How Strong Is the H-Bond?** Journal of Physical Chemistry, v. 98, p. 6714–6718, 1994.

DARUGAR, V.; VAKILI, M; TAYYARI, S. **Tautomerism, molecular structure, intramolecular hydrogen bond, and enol-enol equilibrium of para halo substituted 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione; Experimental and theoretical studies.** Journal of Molecular Structure, v. 1150, p. 427–437, 2017.

DEWAR M.; ZOEBSCH, E.; HEALY, E.; STEWART, J. **AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model.** Journal of the American Chemical Society, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, 1985.

DIECKMANN, W. **Über Keto-Enol-Gleichgewichte und die Claisensche Regel.** Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin: Justus Liebig's Annalen der Chemie, 1922.

DUBOIS, J.; EI-ALAOUI, M.; TOULLEC, J. **Kinetics and Thermodynamics of Keto-Enol Tautomerism of Simple Carbonyl Compounds: An Approach Based on a Kinetic Study of Halogenation at Low Halogen Concentrations.** Journal of the American Chemical Society, v. 103, n. 18, p. 5393–5401, 1981.

EIGEN, M. **Immeasurably fast reactions.** Nobel Lecture, p. 34, 1967.

EISTERT, B.; REISS, W. **Über Keto-Enol-Gleichgewichte „trans-fixierter“ β -Dicarbonylverbindungen.** F. 16. Dissertação. Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt und dem Physikalisch Chemischen Institut der Universität Heidelberg, 1954.

EMSLEY, J. **The composition, structure and hydrogen bonding of the β -diketones.** Structure and Bonding - Complex Chemistry, v. 57, p. 147–191, 1984.

ENGEL, T. **Quantum Chemistry & Spectroscopy.** EUA: Pearson Education, 3ª edição, 201.

FERRARI, E. SALADINI, M.; PIGNEDOLI, F.; SPAGNOLO, F.; BENASSI, R. **Solvent effect on keto-enol tautomerism in a new β -diketone: A comparison between experimental data and different theoretical approaches.** New Journal of Chemistry, v. 35, n. 12, p. 2840–2847, 2011.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry.** Chichester: John Wiley e Sons, 2007.

GILLI, G. BELLUCCI, F.; FERRETTI, V.; BERTOALASI, V. **Evidence for Resonance-Assisted Hydrogen Bonding from Crystal-Structure Correlations on the Enol Form of the β -Diketone Fragment.** Journal of the American Chemical Society, v. 111, n. 3, p. 1023–1028, 1989.

GOODMAN, J. **Chemical Applications of Molecular Modelling.** Royal Society of Chemistry. 1ª edição, p. 350, 2004.

HAMMOND, G. **A Correlation of Reaction Rates.** A Contribution from the Chemical laboratory of Iowa State College, v. 77, p. 334-338, 1953.

HUBAUD, J.; BOMBARDA, I.; DECOME, L.; WALLET, J.; GAYDOU, E. **Synthesis and spectroscopic examination of various substituted 1,3-dibenzoylmethane, active agents for UVA/UVB photoprotection.** Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, v. 92, n. 2, p. 103–109, 2008.

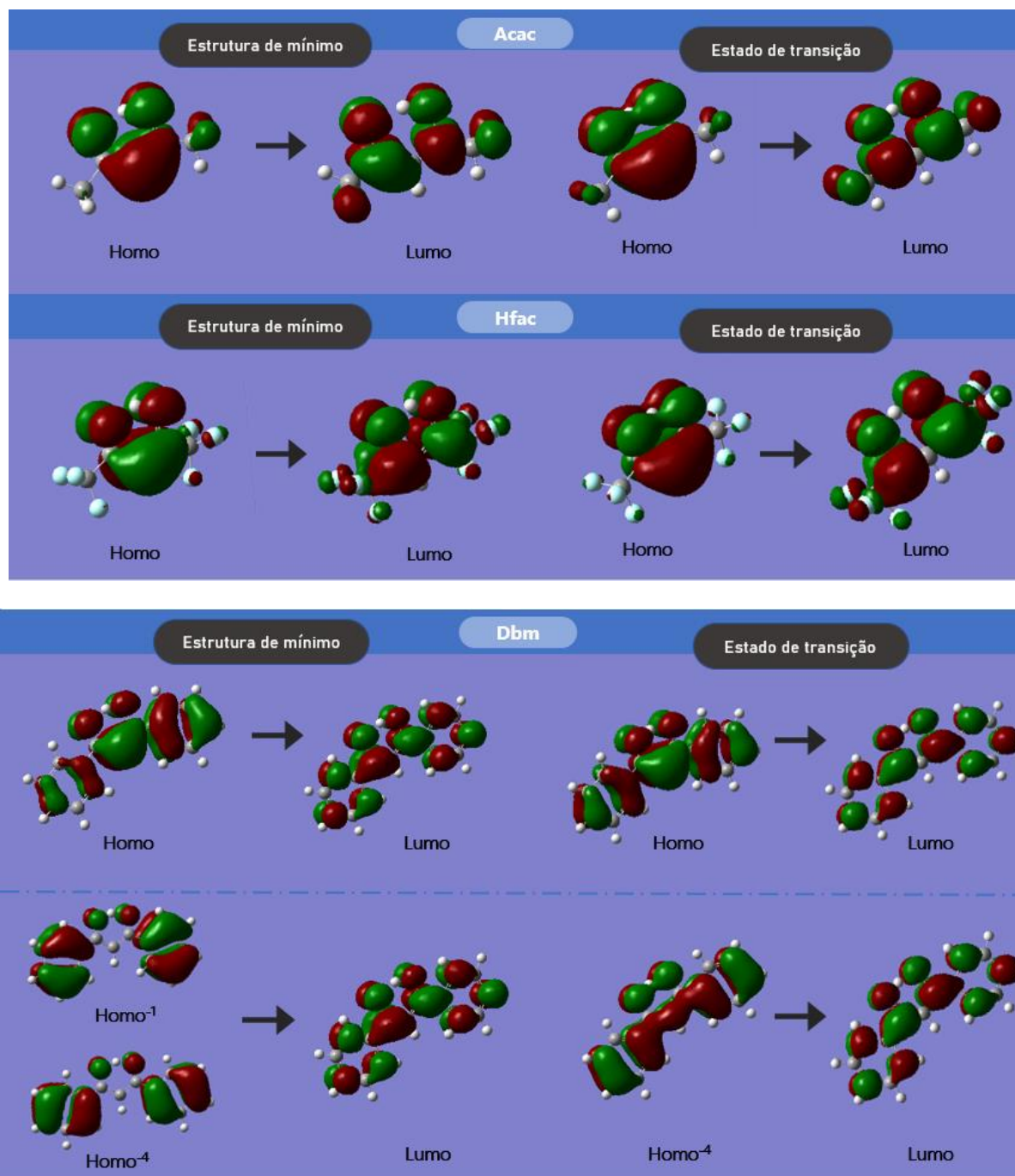
IJIMA, K.; OHNOGI, A.; SHIBATA, S. **The molecular structure of acetylacetone as studied by gas-phase electron diffraction.** Journal of Molecular Structure, v. 156, n. 1–2, p. 111–118, 1987.

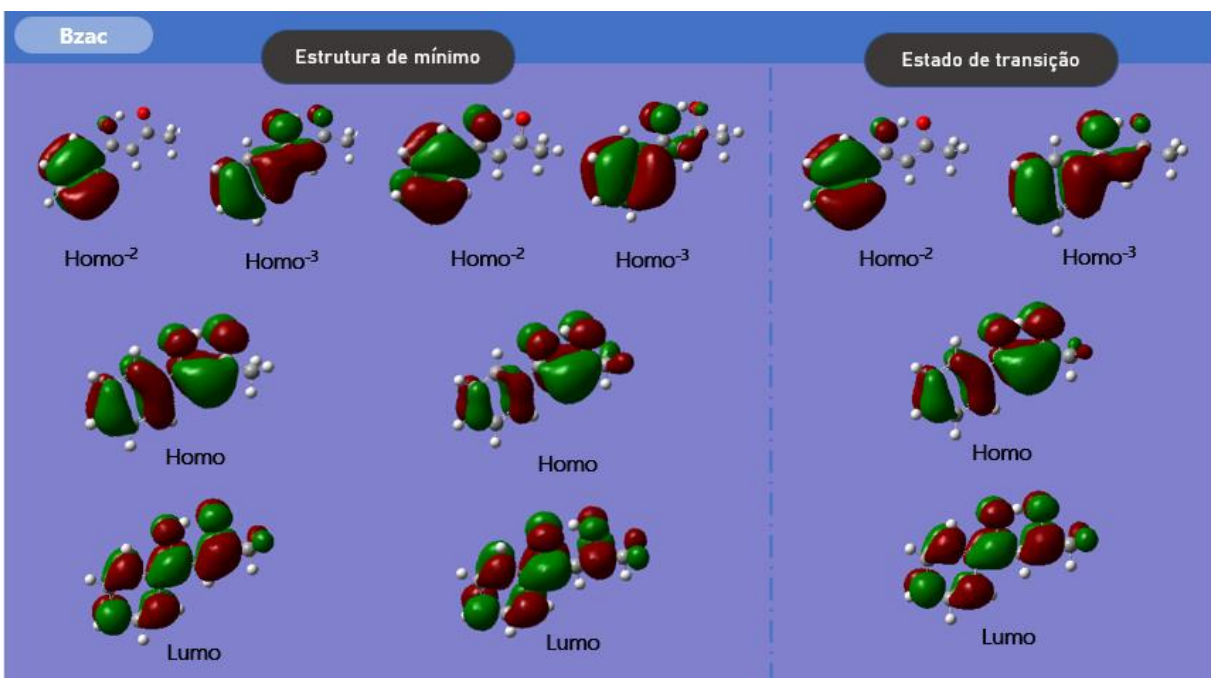
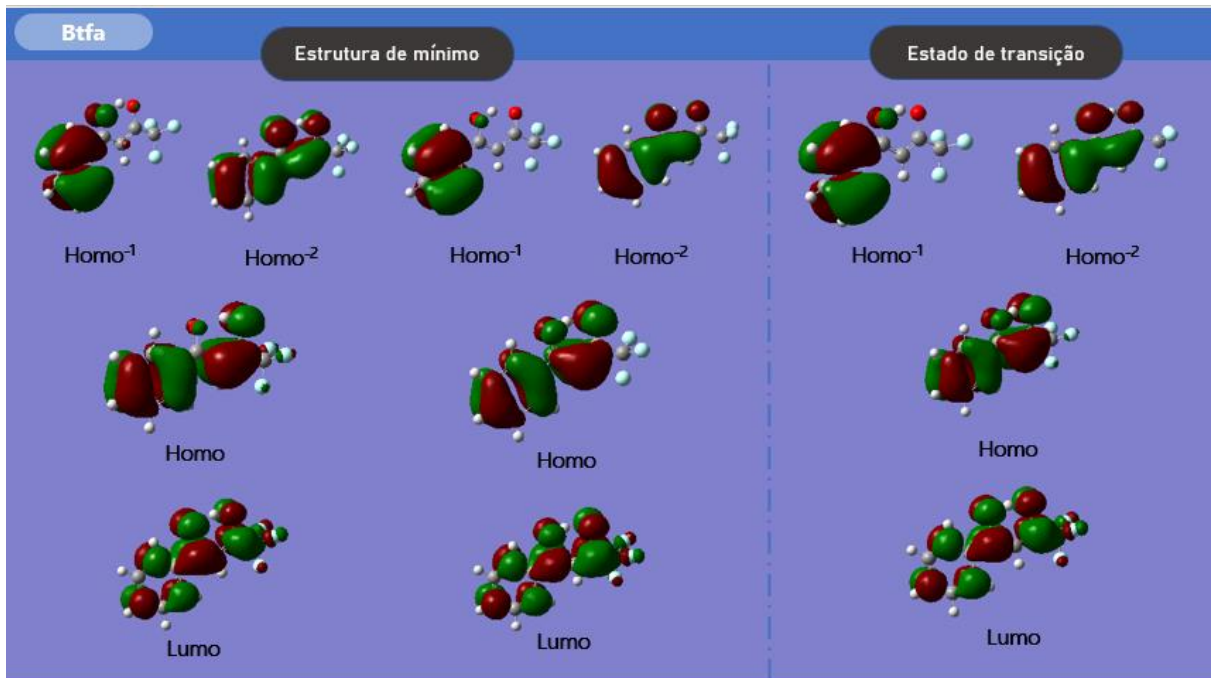
- IGLESIAS, E. **Enolization of Benzoylacetone in aqueous surfactante solutions: a Novel Method for determining enolization constants.** J. Phys, Chem, v. 100, p. 12392-12599, 1998.
- JABŁOŃSKI, M.; KACZMAREK, A.; SADLEJ, A. **Estimates of the energy of intramolecular hydrogen bonds.** Journal of Physical Chemistry A, v. 110, n. 37, p. 10890–10898, 2006.
- JARRETT, H.; SADLER, M.; SHOOLERY, J. **Nuclear magnetic resonance signals from a tautomeric mixture.** The Journal of Chemical Physics, v. 21, n. 11, p. 2092–2093, 1953.
- JONES, R. D. G. **The crystal and molecular structure of the enol form of 1-phenyl-1,3-butanedione (benzoylacetone) by neutron diffraction.** Acta Cryst., B32, p. 2133–2136, 1976a.
- JONES, R. D. G. **The crystal and molecular structure of the enol form of 1,3-Diphenyl-1,3-propanedione (Dibenzoylmethane) by neutron diffraction** Acta Cryst., B32, p. 1807-1811, 1976b.
- JUNIOR, J. **Continuum Solvation Models: Fundamentals.** Brasil: Quím. Nova, v. 29, n. 3, 2006.
- KNORR, L. **zum Gedächinis (1859 - 1921).** Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1927.
- KOHN, W.; SHAM, L. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.** Physical Review, v. 140, n. 4a, p. 1133, 1965.
- KUSABAR, M.; TSUNAWAKI, Y. **Production of CO by UV irradiation of acetylacetone.** Radiation Physics and Chemistry, v. 76, n. 8-9, p. 1447-1449, 2007.
- LAIDLER, K. J.; KING, M. C. **The development of transition-state theory.** Journal of Physical Chemistry, v. 87, n. 15, p. 2657–2664, 1983.
- LEWARS, E. **Computational Chemistry: Introduction on the Theroy and Applications of Molecular and Quantum Mechanics.** Springer Science, 2^o Edição, 2011.
- LIMA, F. **Modelagem Estrutural em solução por métodos contínuos de solvatação.** F. 69. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2016.
- LINGAFELTER, E.; BRAUN, R. **Interatomic Distances and Angles in Metal Chelates of Acetylacetone and Salicylaldimine.** J. Am. Chem. Soc., v. 88, n. 13, p. 2951–2956, 1966.
- LOWREY, A.; GEORGE, C.; D'ANTONIO, P.; KARLE, J. **Structure of Acetylacetone by Electron Diffraction.** Journal of the American Chemical Society, v. 93, n. 24, p. 6399–6403, 1971.
- MAHAJAN, D. D.; CHATURVEDI, R. K. **Studies on Prototropic Tautomerism: Kinetics of Reaction of Methine -bis-Barbiturate in Acidic Medium.** Zeitschrift für Physikalische Chemie, v. 2410, n. 1, p. 33–35, 1969.
- MCNAUGHT, A.; WILKINSON, A. **IUPAC, Compêndio de Terminologia Química, ("Gold Book").** Inglaterra: Blackwell Scientific Publications, 2^a edição, Oxford, 1997.
- MCQUARRIE, D. **Quantum Chemistry.** California University Science Books, 2^a edição, 2008.
- MEYER, K. H. **Über den zusammenhang zwischen Konstitution und Gleichgewicht bel keto-enol-demotropen Verbindugen. (Über Keto-enol-Tautomerie. VI).** Akademic der Wissenschaften zu Munchen, p. 2843-2864, 1912.
- MORITA, H.; NAKANISHI, H. **Electronic Structures and Spectra of the Enol Form of Some β -Diketones.** Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1981.

- NAGASHIMA, N.; KUDOH, S.; NAKATA, M. **Infrared and UV-visible absorption spectra of hexafluoroacetylacetone in a low-temperature argon matrix. I. Structure of a non-chelated enol-type isomer.** *Chemical Physics Letters*, v. 374, n. 1–2, p. 59–66, 2003.
- NAGASHIMA, N.; KUDOH, S.; NAKATA, M. **Infrared and UV-visible absorption spectra of hexafluoroacetylacetone in a low-temperature argon matrix. II. Detection of the $n\pi^*$ transition by monitoring IR spectral changes due to photoisomerization.** *Chemical Physics Letters*, v. 374, n. 1–2, p. 67–73, 2003.
- NAKANISHI, H.; MORITA, H.; NAGAKURA, S. **Charge-Transfer Character in the Intramolecular Hydrogen Bond: Vacuum Ultraviolet Spectra of Acetylacetone and Its Fluoro Derivatives.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1978.
- NAKANISHI, H.; MORITA, H.; NAGAKURA, S. **Electronic Structures and Spectra of the Keto and Enol Forms of Acetylacetone.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1977.
- PETKOVIC, M. ETINSKI, M. **Intramolecular OHO bonding in dibenzoylmethane: symmetry and spectral manifestations.** *RSC Advances*, v. 4, p. 38517, 2014.
- REEVES, L. **Nuclear Magnetic Resonance Measurements in solutions of acetylacetone: the effect of solvent interactions on the tautomeric equilibrium.** *Canadian Journal of Chemistry*, v. 35, n. 11, p. 1351-1365(15), 1957.
- ROBINSON, M.; ROSEN, K.; WORKMAN, J. **Hydrogen isotope effects in acetylacetone and its enol.** *Tetrahedron*, v. 33, p. 1655-1661, 1977.
- ROCHA, G.; FREIRE, R.; SIMAS, A.; STEWART, J. RM1: **A Reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I.** *Wiley InterScience*, v. 27, n. 10, p. 1101-1111, 2006.
- ROGERS, M.; BURDETT, J. **Keto-enol tautomerism in β -dicarbonyls studied by NMR.** *Canadian Journal of Chemistry*, v. 43, n. 1, 1964.
- ROUBIN, P.; CHIAVASSA, T.; VERLAQUE, P.; PIZZALA, L.; BODOT, H. **FT-IR study of UV-induced isomerization of intramolecular hydrogen-bonded carbonyl compounds isolated in xênon matrices.** *Chemical Physics Letters*, V. 175, n. 6, p. 655-659, 1990.
- SAKURAI, J.J. Napolitano, J. **Mecânica Quântica Moderna.** Porto Alegre, Bookman, 2º edição, 2013
- SCHEINER, S.; KAR, T.; CUMA, M. **Excited State Intramolecular Proton Transfer in Anionic Analogues of Malonaldehyde.** *J. Phys. Chem. A*, v. 101, n. 33, p. 5901–5909. 1997.
- SCHWARZENBACH, G; WITTEWER, Ch. **Über das Keto-Enol-Gleichgewicht bei eyelischen α -Diketonen.** *Chemisches Institut der Universitat. Zurich: Helvetica*, vol. 30, 453-700, 1947.
- SCHIOTT, B.; IVERSEN, B.; MADSEN, G.; LARSEN, F.; BRUICE, T. **On the electronic nature of low-barrier hydrogen bonds in enzymatic reactions.** *Proc Natl Acad Sci USA (PNAS)*, v. 95, n. 22, p. 12799-12802, 1998.
- SPENCER, J.; HOLMBOE, E.; KIRSHENBA, M. FIRTH, D.; PINTO, P. **Solvent effects on the tautomeric equilibrium of 2,4-pentanedione.** *Canadian Journal of Chemistry*, v. 60, n. 10, p. 1178–1182, 1981.
- STUEHR, J. **Proton Transfer and Tautomerism in Aqueous Diacetylacetone.** v. 1623, n. 7, p. 2826–2832, 1966.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory.** Canadá, Macmillan Publishing, McGraw-Hill, 1º Edição, p. 490, 1989.

- TAYYARI, S.F. RAHEMI, H. NEKOEI, A.R. ZAHEDI-TABRIZI M. WANG, Y. A. **Vibrational assignment and structure of dibenzoylmethane A density functional theoretical study.** *Spectrochimica Acta*, v. 66, p. 394-404, 2007.
- URBANIAK, W.; JUREK, K.; WITT, K.; GORACZKO, A. **Properties and application of diketones and their derivatives.** Faculty of Chemical Technology and Engineering UT & LS, Bydgoszcz, Polôna, 65, 4, 273-282, 2011.
- VERMA, P.; SHEINBACHER, A.; KOCH, F.; NUERNBERGER, P.; BRIXNER, T. **Monitoring ultrafast intramolecular proton transfer processes in an unsymmetric β -diketone.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 13, p. 8459–8466, 2015.
- WATARAI, H.; SUZUKI, N. **Keto-enol tautomerization rates of acetylacetone in mixed aqueous media.** *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 36, n. 8, p. 1815–1820, 1973.
- WATARAI, H.; SUZUKI, N. **Keto-enol tautomerization rates of acetylacetone in water-acetonitrile and water-dimethyl sulfoxide mixtures. Rate-partition relationship.** *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 38, n. 9, p. 1683–1686, 1975.
- WATARAI, H.; SUZUKI, N. **Partition kinetic studies of n-alkyl substituted β -diketones.** *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 40, n. 11, p. 1909–1912, 1978.
- WILLIAMS, D. E.; DUNKE, W. L.; RUNDLE, R. E. **The crystal structure of bis(m-bromobenzoyl)methane.** *Acta Crystallographica*, v. 15, n. 7, p. 627–635, 1961.
- WILLIAMS, J. M. **Diffraction Studies of Real Atoms and Real Crystals.** Abstract I K-3, Int. Crystallogr. Conf., Melbourne, 1974.
- YAN, W.; XUE, Y.; ZHU, H.; ZENG, J.; XIE, D. **A theoretical study of solvent effects on tautomerism and electronic absorption spectra of 3-hydroxy-2-mercaptopyridine and 2,3-dihydroxypyridine.** *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 15, p. 1833–1839, 2004.
- ZHAO, J.; JI, S.; CHEN, Y.; GUO, H.; YANG, P. **Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): From principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 25, p. 8803–8817, 2011.

Apêndice





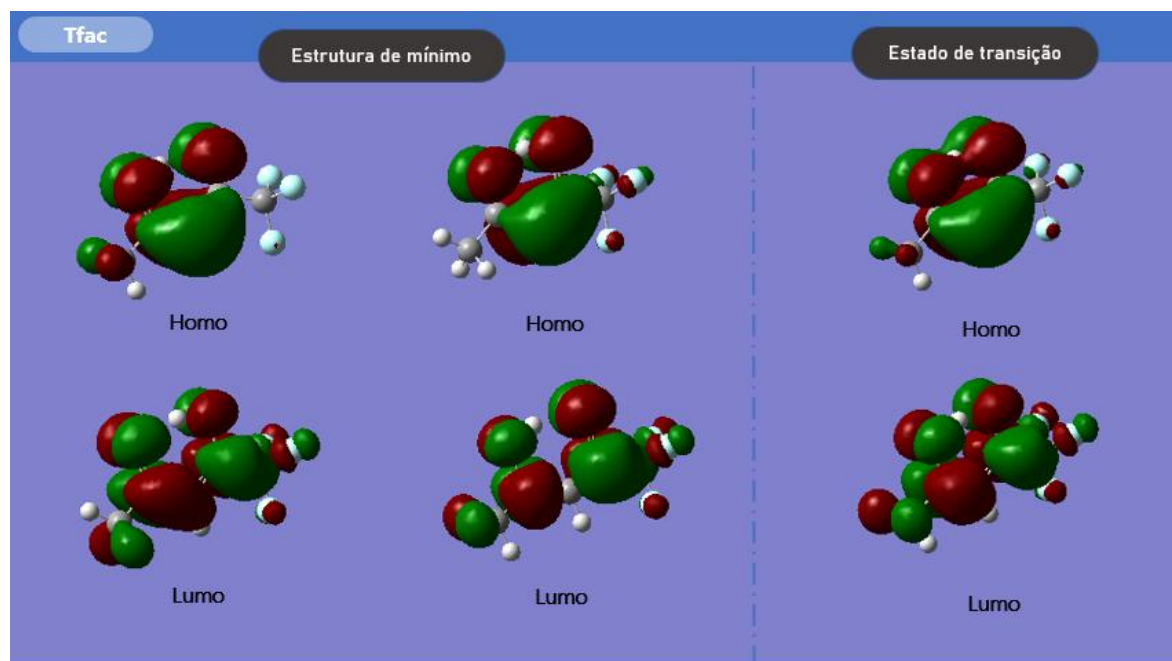


Figura 28: Orbitais desenvolvidos pelo método TDDFT nos sistemas β -dicetonas