U.PORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

PhD

3.º
CICLO

FCUP
2025

U.PORTO

Energética, estrutura e reatividade de tiadiazoles funcionalizados

Ana Catarina Magano Oliveira Lima

FC

U.PORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Energética, estrutura e reatividade de tiadiazoles funcionalizados

Ana Catarina Magano Oliveira Lima
Doutoramento em Química
Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
2025

PhD

Energética, estrutura e reatividade de tiadiazoles funcionalizados

Ana Catarina Magano Oliveira Lima

Tese realizada no âmbito do Doutoramento em Química
Departamento de Química e Bioquímica
2025

Orientador
Ana Luísa Ribeiro Silva, Investigadora, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador
Maria das Dores Melo Cruz Ribeiro da Silva, Professora Associada, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto



Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto



Institute of Molecular Sciences

À minha Mãe

Agradecimentos

À Doutora Ana Luísa Ribeiro da Silva agradeço o seu incansável apoio, a sua infindável paciência, a sua dedicação, o seu carinho e a sua amizade, tanto ao nível científico, quanto ao nível pessoal.

À Professora Doutora Maria das Dores da Ribeiro da Silva agradeço o acompanhamento e os conselhos, quer a nível científico, quer a nível pessoal.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pela atribuição da bolsa de Doutoramento SFRH/BD/08577/2020 e pelo apoio financeiro na divulgação científica do meu projeto em conferências nacionais e internacionais.

À Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e ao Centro de Investigação em Química (CIQUP) pelas condições disponibilizadas para a execução deste trabalho.

Ao Professor Jorge Gonçalves expresso o meu sincero agradecimento pela sua generosa disponibilidade e ajuda na resolução de problemas relacionados com o calorímetro de combustão de bomba rotativa.

Ao Professor Victor Morais agradeço a ajuda nos cálculos teóricos desenvolvidos.

À Dra. Ana Paula Carvalho e ao Sr. Carlos Torres agradeço a resolução de problemas técnicos. Uma palavra de agradecimento é devida também ao Professor Luís Santos, pela disponibilidade manifestada no apoio à resolução de problemas no funcionamento de equipamentos.

A todos os restantes membros da Química-Física, em particular à Doutora Ana Rita Figueira, à Doutora Vera Freitas, à Doutora Luísa Amaral e aos meus colegas Bruno Pinheiro e Carlos Silva pela disponibilidade em ajudar, incentivo, companheirismo e amizade.

Agradeço a todos os meus amigos, em particular ao Gastón León e ao Daniel Clemente os momentos de boa disposição, apoio, amizade e carinho manifestado. À Renata Matos agradeço por me ouvir e por me fazer sempre acreditar que seria capaz. Agradeço também os conselhos, a paciência, o apoio e a preocupação constantes ao longo destes anos.

Finalmente agradeço à minha família, com especial atenção à minha Mãe, a quem devo tudo aquilo que sou hoje e que me sempre apoiou em qualquer tipo de situação na minha vida. Agradeço todos os sacrifícios que fez por mim, pela infindável paciência, pela constante preocupação, por acreditar nas minhas capacidades e encorajar-me a ser sempre melhor.

Resumo

Esta dissertação apresenta um estudo termodinâmico e estrutural de derivados do tiadiazole e do triazole, por recurso a técnicas calorimétricas e/ou métodos de efusão, bem como a cálculos computacionais.

A nível experimental, determinaram-se as energias mássicas de combustão padrão dos compostos, por calorimetria de combustão, o que permitiu calcular as respetivas entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, à temperatura de 298,15 K. As entalpias molares de sublimação padrão, a T = 298,15 K, foram determinadas por dois métodos, a microcalorimetria Calvet de altas temperaturas e o método de efusão de Knudsen. A partir da conjugação dos resultados obtidos, calcularam-se os valores das entalpias molares de formação padrão dos compostos, na fase gasosa, a T = 298,15K. Por sua vez, o comportamento térmico de cada um dos compostos foi avaliado por calorimetria diferencial de varrimento, sendo também determinada a temperatura de fusão e a correspondente entalpia de fusão. Adicionalmente, a determinação de algumas propriedades óticas de alguns derivados do tipo oxadiazole, incluindo o rendimento quântico, foram determinadas por espetroscopia de fluorescência.

No que se refere ao estudo computacional, foram determinadas as entalpias molares de formação padrão dos compostos, em fase gasosa, a T = 298,15 K, utilizando o método G3(MP2)//B3LYP e selecionando várias reações de trabalho hipotéticas. A abordagem computacional desenvolvida foi alargada a outras moléculas afins necessárias para a análise e discussão de resultados.

Os resultados obtidos permitiram avaliar e discutir o efeito entálpico associado à presença de diferentes grupos substituintes em compostos heterocíclicos afins, bem como o estabelecimento de correlações energética *versus* estrutura molecular.

Palavras-chave: Azoles, entalpia de fusão, entalpia de sublimação, entalpia de formação, energia de Gibbs, rendimento quântico de fluorescência, calorimetria, pressão de vapor, equilíbrio tautomérico, análise conformacional.

Abstract

This thesis reports a thermodynamic and structural characterization of thiadiazole and triazole derivatives, using calorimetric techniques and/or effusion methods, as well as the development of computational calculations.

Experimentally, the standard massic energies of combustion of the compounds were measured by combustion calorimetry, allowing the calculation of the corresponding standard molar enthalpies of formation, in the crystalline phase, at T = 298.15 K. The standard molar enthalpies of sublimation, at T = 298.15 K were determined by two different methods, high temperature Calvet microcalorimetry and Knudsen-effusion method. Combining those data, the standard molar enthalpies of formation of the compounds, in the gaseous phase, at T = 298.15 K, were derived. The thermal behaviour of each one of the compounds was evaluated by differential scanning calorimetry, and the corresponding temperature of fusion and enthalpy of fusion were also determined. Additionally, some optical properties of oxadiazole derivatives, including the fluorescence quantum yield, were determined by fluorescence spectroscopy.

Regarding the computational study, the standard molar enthalpies of formation of the compounds, in the gaseous phase, at T = 298.15 K, were also determined using high-level ab initio molecular orbital calculations at the G3(MP2)//B3LYP level of theory and selecting several hypothetical working reactions.

The results obtained allowed the evaluation and discussion of the enthalpic contribution due to the presence of different substituent groups in similar heterocyclic compounds, as well as the establishment of correlations energy *versus* molecular structure.

Keywords: Azoles, enthalpy of fusion, enthalpy of sublimation, enthalpy of formation, Gibbs energy, fluorescence quantum yield, calorimetry, vapour pressure, tautomeric equilibrium, conformational analysis.

Índice

Lista de Tabelas……x

Lista de Figuras……xviii

Lista de Símbolos……xxiv

Lista de Abreviaturas……...xxx

1. Introdução……1

1.1 Âmbito do trabalho……..1

1.2 Considerações gerais sobre azoles……4

1.3 Revisão de literatura de propriedades termodinâmicas……...15

1.3.1 Derivados do tipo tiadiazole……15

1.3.2 Derivados do tipo triazole……17

1.4 Estudos desenvolvidos……...23

Referências……30

2. Técnicas experimentais……36

2.1 Purificação e controlo de pureza……36

2.2 Titulação coulométrica de Karl Fischer……...38

2.3 Calorimetria diferencial de varrimento……40

2.4 Calorimetria de combustão……...44

2.4.1 Considerações gerais……44

2.4.2 Cálculo da variação de temperatura……45

2.4.3 Calibração de um calorímetro……49

2.4.4 Energias de combustão e formação de reações laterais……52

2.4.4.1 Energia de combustão de um fio de algodão……..53

2.4.4.2 Energia de combustão de um saco de Melinex……..53

2.4.4.3 Energia de combustão do *n*-hexadecano……...53

2.4.4.4 Energia de combustão do carbono……..54

2.4.4.5 Energia de ignição……..54

2.4.5 Energia de combustão padrão……...54

2.4.6 Entalpia molar de formação padrão……..56

2.4.7 Cálculo das incertezas associadas……...57

2.4.8 Descrição dos sistemas calorimétricos……58

2.4.8.1 Sistema calorimétrico de bomba estática……...58

2.4.8.2 Sistema calorimétrico de bomba rotativa……60

2.4.9 Procedimento experimental……62

2.4.9.1 Experiência no sistema calorimétrico de bomba estática……62

2.4.9.2 Experiência no sistema calorimétrico de bomba rotativa……..64

2.5 Microcalorimetria Calvet……66

2.5.1 Considerações gerais……..66

2.5.2 Calibração do micorcalorímetro……67

2.5.2.1 Calibração de temperatura……..67

2.5.2.2 Ensaios dos brancos……..67

2.5.2.3 Ensaios de calibração……68

2.5.3 Entalpia molar de sublimação padrão……..69

2.5.4 Cálculo das incertezas associadas……72

2.5.5 Descrição do sistema calorimétrico……73

2.5.6 Procedimento experimental……75

2.6 Método de efusão de Knudsen……..76

2.6.1 Considerações gerais……..76

2.6.2 Entalpia de sublimação padrão……..80

2.6.3 Entropia e energia de Gibbs de sublimação padrão……82

2.6.4 Cálculo das incertezas associadas……82

2.6.5 Descrição do sistema de efusão……83

2.6.6 Procedimento experimental……86

2.7 Espectroscopia de fluorescência……..88

2.7.1 Considerações gerais……88

2.7.2 Rendimento quântico de fluorescência……89

2.7.3 Métodos de quantificação de emissão……90

2.7.4 Fatores que afetam a precisão dos resultados……...91

2.7.5 Equipamento……...92

2.7.6 Procedimento experimental……94

2.7.6.1 Fluorescência em solução……94

2.7.6.2 Fluorescência no estado sólido……95

Referências……96

3. Resultados Experimentais……...99

3.1 Titulação colométrica de Karl Fischer……100

3.2 Calorimetria diferencial de varrimento……103

3.3 Calorimetria de combustão……109

3.3.1 Calibração dos sistemas calorimétricos……...109

3.3.2 Energias de combustão padrão……..…...112

3.3.3 Entalpias molares de formação padrão, na fase cristalina……129

3.3.4 Tentativa de estudo do 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole……...130

3.4 Microcalorimetria Calvet……...132

3.4.1 Calibração do sistema calorimétrico……132

3.4.2 Entalpia molar de sublimação padrão……133

3.5 Método de efusão de Knudsen……137

3.6 Espectrofotometria de fluorescência……...154

3.6.1 Ensaios teste……...154

3.6.2 Propriedades óticas de derivados do tipo oxadiazole…….....167

3.6.3 Derivados do tipo tiadiazole……..173

Referências……..175

4. Química Computacional……177

4.1 Considerações gerais……177

4.2 Equação de Schrödinger……177

4.3 Aproximação de Born-Oppenheimer……178

4.4 Métodos *ab initio*……..179

4.4.1 Métodos Hartree-Fock……179

4.4.2 Métodos Pós-Hartree-Fock……180

4.5 Métodos Semi-Empíricos……180

4.6 Teoria do funcional de densidade……181

4.7 Métodos compostos……181

4.8 Cálculo da entalpia de uma reação……181

4.9 Estimativa da entalpia de formação padrão, em fase gasosa……183

4.10 Resultados para os derivados do tiadiazole……186

4.10.1 Análise conformacional e tautomérica……..……186

4.10.2 Reações de trabalho para a estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso……..196

4.11 Resultados para os derivados do tipo triazole……218

4.11.1 Análise conformacional……218

4.11.2 Reações de trabalho para a estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso……..224

Referências……..247

5. Discussão de resultados……248

5.1. Entalpias e entropias de fusão……248

5.2. Entalpias de sublimação……250

5.3. Entalpias de formação padrão……..250

5.4. Considerações sobre os resultados……252

5.4.1. Derivados do tipo 2-amino-5-R-tiadiazole……..252

5.4.2. Derivados do tipo tiadiazole-2(3*H*)-tiona……260

5.4.3. Derivados do tipo 1,2,4-triazole……265

5.4.4. Derivados do tipo 1*H*-1,2,3-triazole……..270

5.5. Estabilidade termodinâmica relativa……274

5.5.1. Derivados do tipo tiadiazole……...274

5.5.2. Derivados do tipo triazole……...279

5.6. Propriedades de fotoluminescência ……282

5.6.1. Substâncias de referência……....282

5.6.2. Derivados do tipo 1,3,4-oxadiazole……..284

5.7. Considerações finais……287

Referências……..288

Anexos……..290

A1. Capacidades caloríficas molares padrão……..290

A2. Calorimetria diferencial de varrimento……...293

A3. Análise termogravimétrica simultânea……..296

A4. Espetroscopia FT-IR……298

A5. Reações de trabalho e estimativa do valor da entalpia de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K de alguns compostos estudados……..299

A6. Entalpias calculadas pelo método G3(MP2)//B3LYP……..306

Lista de tabelas

Tabela 1.1 Valores da literatura de entalpias molares de combustão e de formação padrão e entalpias molares de sublimação para os derivados do tiadiazole, a 298,15 K.……...16
Tabela 1.2 Valores da literatura de entalpias molares de combustão e de formação padrão e entalpias molares de sublimação para os derivados do 1,2,4-triazole, a 298,15 K.……..19
Tabela 1.3 Valores da literatura de entalpias molares de combustão e de formação padrão e entalpias molares de sublimação para os derivados do 1,2,3-triazole, a 298,15 K.……..21
Tabela 1.4 Fórmulas estruturais e características gerais dos compostos estudados…23
Tabela 1.5 Resumo das técnicas experimentais utilizadas para cada um dos compostos estudados……...28
Tabela 2.1 Origem, purificação e análise de pureza dos compostos estudados……...37
Tabela 2.2 Substâncias padrão recomendadas para a medição de entalpias de sublimação…….68
Tabela 2.3 Área e fatores de Clausing dos orifícios de efusão……86
Tabela 3.1 Resultados obtidos na titulação coulométrica de Karl-Fisher……100
Tabela 3.2 Resultados experimentais de DSC para os compostos estudados no âmbito desta dissertação……105
Tabela 3.3 Resumo dos resultados experimentais obtidos por DSC e correspondente valor da temperatura de fusão de literatura dos compostos estudados……..107
Tabela 3.4 Equivalente energético do calorímetro da bomba estática…….110
Tabela 3.5 Equivalente energético do calorímetro da bomba rotativa……..……111
Tabela 3.6 Resultados de combustão em bomba estática a *T* = 298,15 K, para o 5-metil-1*H*-benzotriazole……113
Tabela 3.7 Resultados de combustão em bomba estática a *T* = 298,15 K, para o 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole…….114
Tabela 3.8 Resultados de combustão em bomba estática a *T* = 298,15 K, para o 1*H*-1,2,4-triazole-carboxilato de metilo……..……115
Tabela 3.9 Resultados de combustão em bomba estática a *T* = 298,15 K, para o 1-(4-aminobenzil)-1,2,4-triazole……116
Tabela 3.10 Resultados de combustão em bomba estática a *T* = 298,15 K, para o 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole…….117

Tabela 3.11 Resultados de combustão em bomba estática a *T* = 298,15 K, para o 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole……..118
Tabela 3.12 Resultados de combustão em bomba estática a *T* = 298,15 K, para o 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole……...119
Tabela 3.13 Resultados de combustão em bomba rotativa a *T* = 298,15 K, para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole……120
Tabela 3.14 Resultados de combustão em bomba rotativa a *T* = 298,15 K, para o 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole……...121
Tabela 3.15 Resultados de combustão em bomba rotativa a *T* = 298,15 K, para o 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole……..…122
Tabela 3.16 Resultados de combustão em bomba rotativa a *T* = 298,15 K, para o 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole……123
Tabela 3.17 Resultados de combustão em bomba rotativa a *T* = 298,15 K, para o 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole……124
Tabela 3.18 Resultados de combustão em bomba rotativa a *T* = 298,15 K, para o 5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona……..125
Tabela 3.19 Resultados de combustão em bomba rotativa a *T* = 298,15 K, para 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona……...126
Tabela 3.20 Resultados de combustão em bomba rotativa a *T* = 298,15 K, para o 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona……127
Tabela 3.21 Resultados de combustão em bomba rotativa a *T* = 298,15 K, para o 2-amino-5-*terc*-butil-1,3,4-tiadiazole……128
Tabela 3.22 Resultados de combustão sumarizados para os compostos estudados, por combustão em bomba estática, a *T* = 298,15 K……..129
Tabela 3.23 Resultados de combustão sumarizados para os compostos estudados, por combustão em bomba rotativa, a *T* = 298,15 K……...129
Tabela 3.24 Resultados provisórios de combustão, em bomba rotativa, a *T* = 298,15 K, para o 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole……131
Tabela 3.25 Sumários dos resultados provisórios de combustão para o 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole, por combustão em bomba rotativa, a *T* = 298,15 K……131
Tabela 3.26 Valores das constantes de calibração, à temperatura experimental *T*, usados no estudo de cada composto……..….132
Tabela 3.27 Entalpia molar de sublimação padrão do 2-amino-1,3,4-tiadiazole, a *T* = 298, 15 K……..……..133
Tabela 3.28 Entalpia molar de sublimação padrão do 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole, a *T* = 298, 15 K……134

Tabela 3.29 Entalpia molar de sublimação padrão do 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole, a *T* = 298, 15 K.……134
Tabela 3.30 Entalpia molar de sublimação padrão do 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole, a *T* = 298, 15 K.……..…134
Tabela 3.31 Entalpia molar de sublimação padrão do 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole, a *T* = 298, 15 K.……....135
Tabela 3.32 Entalpia molar de sublimação padrão do 5-metil-1H-benzotriazole, a *T* = 298, 15 K.……..……..135
Tabela 3.33 Entalpia molar de sublimação padrão do 1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo, a *T* = 298, 15 K.…….135
Tabela 3.34 Entalpia molar de sublimação padrão do 1-(4-aminobenzil)-1,2,4-triazole, a *T* = 298, 15 K.……136
Tabela 3.35 Resumo dos valores das entalpias molares de sublimação padrão dos compostos estudados, por microcalorimetria Calvet, a *T* = 298,15 K.……136
Tabela 3.36 Resultados de efusão para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole……137
Tabela 3.37 Resultados de efusão para o 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole……...138
Tabela 3.38 Resultados de efusão para o 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole……...138
Tabela 3.39 Resultados de efusão para o 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole……139
Tabela 3.40 Resultados de efusão para o 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole……139
Tabela 3.41 Resultados de efusão para o 5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona…..140
Tabela 3.42 Resultados de efusão para o 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona……...140
Tabela 3.43 Resultados de efusão para o 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona….141
Tabela 3.44 Resultados de efusão para o 2-amino-5-terc-butil-1,3,4-tiadiazole……141
Tabela 3.45 Resultados de efusão para o 5-metil-1*H*-benzotriazole……142
Tabela 3.46 Resultados de efusão para o 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole……142
Tabela 3.47 Resultados de efusão para o 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo….143
Tabela 3.48 Resultados de efusão para o 1-(4-aminobenzil)-1,2,4-triazole……143
Tabela 3.49 Resultados experimentais obtidos pelo método de efusão de Knudsen, em que *a* e *b* são derivados da equação de Clausius-Clapeyron (ln*p*/Pa = *a* − *b*(K/*T*)…….150
Tabela 3.50 Valores das entalpias molares de sublimação padrão, a *T* = 298,15 K…..153
Tabela 3.51 Valores das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão e pressões de vapor, a *T* = 298,15 K, para os compostos estudados……....153
Tabela 3.52 Literatura para os rendimentos quânticos de fluorescência do pireno, em diferentes solventes e no estado sólido, à temperatura ambiente……155
Tabela 3.53 Resultados espetroscópicos de fluorescência do pireno em solução de etanol absoluto anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente……156

Tabela 3.54 Literatura para os rendimentos quânticos de fluorescência do fluoreno, em diferentes solventes, à temperatura ambiente……157
Tabela 3.55 Resultados espetroscópicos de fluorescência do fluoreno, em solução de etanol absoluto anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente……158
Tabela 3.56 Literatura para os rendimentos quânticos de fluorescência do naftaleno, em diferentes solventes, à temperatura ambiente……...160
Tabela 3.57 Resultados espetroscópicos de fluorescência do naftaleno, em solução de etanol absoluto anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente……160
Tabela 3.58 Literatura para os rendimentos quânticos de fluorescência do antraceno, em diferentes solventes e em pó, à temperatura ambiente……...162
Tabela 3.59 Resultados espetroscópicos de fluorescência antraceno em etanol absoluto anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente……162
Tabela 3.60 Resultados espetroscópicos de fluorescência 9,10-difenilantraceno, em diferentes solventes, à temperatura ambiente……164
Tabela 3.61 Resultados espectroscópicos de fluorescência do 9,10-difenilantraceno em solução de etanol absoluto anidro, à temperatura ambiente……164
Tabela 3.62 Literatura para os rendimentos quânticos da fluorescência da fluoresceína, em solução de 0,1 mol·dm^{-3} de NaOH, à temperatura ambiente……166
Tabela 3.63 Resultados espetroscópicos de fluorescência da fluoresceína em solução de 0,1 mol·dm^{-3} de NaOH, à temperatura ambiente……...166
Tabela 3.64 Literatura para o rendimentos quântico de fluorescência do 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole, em solução de ciclohexano, à temperatura ambiente…167
Tabela 3.65 Resultados espetroscópicos de fluorescência do 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole em solução de etanol absoluto anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente……...168
Tabela 3.66 Literatura para o rendimentos quântico de fluorescência do 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole, em solução de ciclohexano, à temperatura ambiente……169
Tabela 3.67 Resultados espetroscópicos de fluorescência do 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole em solução de etanol absoluto anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente……...169
Tabela 3.68 Resultados espetroscópicos de fluorescência do 2-(4-*terc*-butilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole em solução de etanol absoluto anidro, à temperatura ambiente……...171
Tabela 3.69 Literatura para os rendimentos quânticos de fluorescência do 2,5-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole, em ciclohexano, à temperatura ambiente……172

Tabela 3.70 Resultados espetroscópicos de fluorescência do 2,5-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole em solução de etanol absoluto anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente……...172
Tabela 4.1 Resultados das energias de tautomerização dos derivados do tipo tiadiazole……..185
Tabela 4.2 Resultados do estudo da análise conformacional dos tiadiazoles estudados……190
Tabela 4.3 Reações de trabalho para 1,2,3-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……196
Tabela 4.4 Reações de trabalho para 1,2,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……197
Tabela 4.5 Reações de trabalho para 1,2,5-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……198
Tabela 4.6 Reações de trabalho para 1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……199
Tabela 4.7 Reações de trabalho para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……200
Tabela 4.8 Reações de trabalho para o 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……201
Tabela 4.9 Reações de trabalho para o 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……202
Tabela 4.10 Reações de trabalho para o 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……..203
Tabela 4.11 Reações de trabalho para o 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……204
Tabela 4.12 Reações de trabalho para o 5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……205
Tabela 4.13 Reações de trabalho para o 5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……...206
Tabela 4.14 Reações de trabalho para o 2-amino-5-*iso*-propil-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……..207
Tabela 4.15 Reações de trabalho para o 2-amino-5-*terc*-butil-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……..209
Tabela 4.16 Reações de trabalho para o 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……..211
Tabela 4.17 Reações de trabalho para o 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……..213

Tabela 4.18 Reações de trabalho para o 1,3,4-tiadiazole-2,5-ditiol e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……...214
Tabela 4.19 Reações de trabalho para o 1,3,4-tiadiazolidina-2,5-ditiona e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……215
Tabela 4.20 Reações de trabalho para o 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……..216
Tabela 4.21. Resultados do estudo da análise conformacional dos triazoles estudados……218
Tabela 4.22 Reações de trabalho para o 1,2,3-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……224
Tabela 4.23 Reações de trabalho para o 1,2,4-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……225
Tabela 4.24 Reações de trabalho para o 1,2,5-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……226
Tabela 4.25 Reações de trabalho para o 1,3,4-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……227
Tabela 4.26 Reações de trabalho para o 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……...228
Tabela 4.27 Reações de trabalho para o 4-metil-4*H*-1,2,4--triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……...229
Tabela 4.28 Reações de trabalho para o 4-amino-4*H*-1,2,4--triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……...231
Tabela 4.29 Reações de trabalho para o 4-metil-1*H*-benzotriazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……...233
Tabela 4.30 Reações de trabalho para o 5-metil-1*H*-benzotriazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……...235
Tabela 4.31 Reações de trabalho para o 6-metil-1*H*-benzotriazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……...236
Tabela 4.32 Reações de trabalho para o 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……237
Tabela 4.33 Reações de trabalho para o 1*H*-nafto[1,2-*d*][1,2,3]triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……239
Tabela 4.34 Reações de trabalho para o 1*H*-nafto[2,3-*d*][1,2,3]triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……241
Tabela 4.35 Reações de trabalho para o 1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……...242

Tabela 4.36 Reações de trabalho para o 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K…….243
Tabela 4.37 Reações de trabalho para o 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K……..244
Tabela 4.38 Reações de trabalho para o 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de etilo e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K…….245.
Tabela 5.1 Valores médios das temperaturas, entalpias e entropias de fusão para os compostos estudados…….249
Tabela 5.2 Valores das entalpias molares de sublimação padrão, a *T* = 298,15 K, para os compostos estudados por microcalorimetria Calvet (MC) e pelo método de efusão de Knudsen (MEK)……...250
Tabela 5.3 Resumo dos valores de $\Delta_f H_m^\circ$ (cr) e $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ usados no cálculo de $\Delta_f H_m^\circ(g)$, para os compostos estudados a *T* = 298,15 K…….251
Tabela 5.4 Entalpias de formação padrão, em fase gasosa, calculadas pelas vias experimental e computacional dos aminotiadiazoles estudados, a *T* = 298,15 K……..252
Tabela 5.5 Entalpias de formação padrão, em fase gasosa, obtidas por via experimental e computacional do 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole, a *T* = 298,15 K…….257
Tabela 5.6 Entalpias de formação padrão, em fase gasosa, calculadas por via experimental e computacional dos derivados do tipo tiadiazole-2(3*H*)-tiona estudados, a *T* = 298,15 K…….260
Tabela 5.7 Entalpias de formação padrão, em fase gasosa, calculadas por via experimental e computacional do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, a *T* = 298,15 K…….261
Tabela 5.8 Entalpias de formação padrão, em fase gasosa, obtidas por via experimental e computacional dos derivados do 1,2,4-triazole estudados, a *T* = 298,15 K.....266
Tabela 5.9 Entalpias de formação padrão, em fase gasosa, calculadas por via experimental e computacional dos derivados do 1*H*-1,2,3-triazole estudados, a *T* = 298,15 K…….271
Tabela 5.10 Entropias molares absolutas e de formação padrão de sublimação e das fases gasosa e cristalina dos tiadiazoles estudados, a *T* = 298,15 K……...275
Tabela 5.11 Energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão de sublimação e das fases gasosa e cristalina dos tiadiazoles estudados, a *T* = 298,15 K…….275
Tabela 5.12 Entropias molares absolutas e de formação padrão das fases gasosa e cristalina dos triazoles estudados, a *T* = 298,15 K……..279

Tabela 5.13 Energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão das fases gasosa e cristalina dos triazoles estudados, a T = 298,15 K…….279
Tabela 5.14 Sumário dos resultados espetroscópicos de fluorescência das substâncias de referência estudadas, em solução (1×10^{-4} mol·L^{-1}) e no estado sólido…….283
Tabela 5.15 Sumário dos resultados espetroscópicos de fluorescência dos oxadiazoles estudados, em solução de etanol anidro (1×10^{-4} mol·L^{-1}) e no estado sólido, à temperatura ambiente……...284

Lista de figuras

Figura 1.1 Fórmulas estruturais dos compostos base estudados: a) 1,3,4-tiadiazole, b) 1,2,4,-triazole e c) 1,3,4-oxadiazole……..2
Figura 1.2 Representação das fórmulas estruturais de isómeros do tiadiazole……..4
Figura 1.3 Estrutura molecular do 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazole……..6
Figura 1.4 Estrutura molecular (a) e cristalina (b) do 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole…..6
Figura 1.5 Empacotamento molecular do 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole……7
Figura 1.6 Empacotamento molecular do 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole……...7
Figura 1.7 Exemplos de equilíbrios tautoméricos na molécula de 1,3,4-tiadiazole, com grupos tiol, amina ou hidroxilo na posição C-2 do anel……...8
Figura 1.8 Fórmulas estruturais dos isómeros do triazole……..9
Figura 1.9 Complexo molecular do 1*H*-1,2,3-triazole e do 2*H*-1,2,3-triazole evidenciando a ponte de hidrogénio estabelecida entre os dois tautómeros……10
Figura 1.10 Empacotamento de moléculas de 1,2,3-triazole numa célula unitária……..10
Figura 1.11 Arranjo molecular da molécula 1*H*-1,2,4-triazole, evidenciado as possíveis ligações de hidrogénio que podem ser formadas……..11
Figura 1.12 Equilíbrio tautomérico entre as duas formas 1*H*- e 2*H*- para as moléculas 1,2,3-triazole e 1,2,4-triazole……12
Figura 1.13 Fórmulas estruturais dos quatros isómeros existentes da molécula oxadiazole……..13
Figura 1.14 Fórmulas estruturais dos derivados do tiadiazole estudados por via computacional……26
Figura 1.15 Fórmulas estruturais dos derivados do triazole estudados por via computacional……26
Figura 1.16 Fórmulas estruturais dos derivados do benzotriazole estudados por via computacional……27
Figura 2.1 Célula coulométrica……39
Figura 2.2 Representação esquemática de um calorímetro diferencial de varrimento de compensação de potência……40
Figura 2.3 Representação esquemática de um calorímetro diferencial de varrimento de fluxo de calor……..41
Figura 2.4 Representação esquemática de uma típica curva de DSC de compensação de potência……41
Figura 2.5 Curva típica de variação de temperatura da água do calorímetro em função do tempo, numa experiência de combustão……46

Figura 2.6 Ciclo termodinâmico para a determinação do equivalente energético numa experiência de calibração…….50
Figura 2.7 Ciclo termodinâmico para o cálculo da energia de combustão padrão, a *T* = 298,15 K……..55
Figura 2.8 Esquema de uma bomba estática de combustão……...59
Figura 2.9 Esquema de um calorímetro de bomba estática…….59
Figura 2.10 Esquema da bomba de combustão NPL……...61
Figura 2.11 Vaso calorimétrico com bomba de combustão NPL…….62
Figura 2.12 Tubo de absorção…….63
Figura 2.13 Esquema de ligação dos termopares em torno de uma célula calorimétrica……...66
Figura 2.14 Ciclo termodinâmico correspondente à relação entre as entalpias de transição de fase a uma dada temperatura, para diferentes pressões……..69
Figura 2.15 Ciclo termoquímico para o cálculo da entalpia de sublimação padrão, à *T* = 298,15 K……..71
Figura 2.16 Representação esquemática do micorcalorímetro Calvet……...73
Figura 2.17 Esquema de uma célula calorimétrica……...74
Figura 2.18 Curva típica obtida numa experiência de microcalorimetria Calvet……...75
Figura 2.19 Ciclo termodinâmico da dependência da entalpia de sublimação com a temperatura……81
Figura 2.20 Representação esquemática do sistema de efusão de Knudsen……..84
Figura 2.21 Representação esquemática da câmara de sublimação……85
Figura 2.22 Representação esquemática de uma célula de efusão……...86
Figura 2.23 Diagrama simplificado de Jablonski……...88
Figura 2.24 Espetro de emissão exemplificativo para o cálculo do rendimento quântico absoluto……..90
Figura 2.25 Representação esquemática do espetrómetro de fluorescência usado…...92
Figura 2.26 Representação esquemática de uma esfera integradora de um espetrómetro de rendimento quântico absoluto……93
Figura 2.27 Cuvete de quartzo e disco de quartzo utilizados no estudo da fluorescência de soluções e amostras sólidas ……93
Figura 2.28 Demonstração da colocação da cuvete de quartzo, com solvente ou solução, na parte de cima da esfera integradora……...94
Figura 2.29 Demonstração da inserção do disco de quartzo vazio no suporte interno da esfera integradora e das amostras estudadas em pó ou sob a forma de pastilha……..95

Figura 3.1 Termograma obtido para o 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole pela técnica de DSC……...101
Figura 3.2 Termograma obtido para o 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona pela técnica de DSC……104
Figura 3.3 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole……144
Figura 3.4 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole……...144
Figura 3.5 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole……...145
Figura 3.6 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole……145
Figura 3.7 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole……146
Figura 3.8 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona……...146
Figura 3.9 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona……...147
Figura 3.10 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona……147
Figura 3.11 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 2-amino-5-*terc*-butil-1,3,4-tiadiazole……148
Figura 3.12 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 5-metil-1*H*-benzotriazole……148
Figura 3.13 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole……149
Figura 3.14 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo……149
Figura 3.15 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 1-(4-aminobenzil)-1,2,4-triazole……150
Figura 3.16 Espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência normalizados do pireno……156
Figura 3.17 Espetro de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência normalizados do fluoreno, em solução de ciclohexano……158
Figura 3.18 Espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência normalizados do naftaleno……161
Figura 3.19 Espetro de emissão de fluorescência normalizado do antraceno……163

Figura 3.20 Espetro de emissão de fluorescência normalizado do 9,10-difenilantraceno, em solução de etanol absoluto anidro……..165
Figura 3.21 Espetro de emissão de fluorescência normalizado da fluoresceína em solução de 0,1 mol·L^{-1} de NaOH, a diferentes concentrações……..166
Figura 3.22 Espetros de UV-Vis de absorção e emissão de fluorescência normalizados do 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole……..168
Figura 3.23 Espetros de UV-Vis de absorção e emissão de fluorescência normalizados do 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole…….170
Figura 3.24 Espetros UV-Vis de absorção e emissão de fluorescência normalizados do 2-(4-tercbutilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole…….171
Figura 3.25 Espetros de UV-Vis de absorção e emissão de fluorescência normalizados do 2-(1-naftil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole……..172
Figura 3.26 Espetros de UV-Vis de absorção e emissão de fluorescência normalizados do 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole……...174
Figura 4.1 Fórmulas estruturais dos tiadiazoles estudados por via computacional…...184
Figura 4.2 Fórmulas estruturais dos triazoles estudados por via computacional……...184
Figura 4.3 Equilíbrios tautoméricos amino/imino dos tiadiazoles e respetivas energias de tautomerização……..187
Figura 4.4 Equilíbrios tautoméricos tiol/tiona dos tiadiazoles e respetivas energias de tautomerização……188
Figura 4.5 Equilíbrio tautomérico misto do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona e do 5-amino-1,3,4-tiadiazole2(3*H*)-tiona e respetivas energias de tautomerização…….188
Figura 5.1 Correlação entre os resultados experimentais e computacionais obtidos para os aminotiadiazoles……253
Figura 5.2 Incrementos entálpicos associados à presença de diferentes grupos substituintes na posição 5 da estrutura do 2-amino-1,3,4-tiadiazole……...254
Figura 5.3 Incrementos entálpicos associados à entrada de um grupo metilo/etilo nas posições 2 ou 5 do heterociclo……..255
Figura 5.4 Incrementos entálpicos associados à presença de um grupo isopropilo na estrutura do 2-amino-1,3,4- tiadiazole, benzimidazole e fenol…….256
Figura 5.5 Geometria otimizada da conformação global de energia mínima do 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole,obtida ao nível B3LYP/6-31G(*d*)…….257
Figura 5.6 Incrementos entálpicos associados à presença de um grupo tercbutilo na estrutura do ácido benzóico e do tolueno…….258
Figura 5.7 Incrementos entálpicos associados à presença de um grupo fenilo nas estruturas do 1*H*-imidazole e do 1*H*-indole……..258

Figura 5.8 Incrementos entálpicos associados à presença de um grupo metiltio/etiltio na posição 5 do 2-amino-1,3,4- tiadiazole e na molécula de benzeno……..259
Figura 5.9 Geometrias otimizadas dos três tautómeros mais estáveis do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, obtidas ao nível B3LYP/6-31G(*d*)……...260
Figura 5.10 Geometria otimizada do dímero do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, ao nível B3LYP/6- 311+G(2df,2p)…….262
Figura 5.11 Correlação entre os resultados experimentais e computacionais obtidos para os tiadiazoles do tipo tiona…….263
Figura 5.12 Incrementos entálpicos associados à presença de um grupo tiona no benzoxazole, benzotiazole, 1,3,4- tiadiazole e 2-amino-1,3,4-tiadiazole……264
Figura 5.13 Incrementos entálpicos associados à presença de um grupo metiltio/etiltio no 2-amino-1,3,4-tiadiazole, no 1,3,4-tiadizole-2(3*H*)-tiona e no benzeno…….265
Figura 5.14 Correlação entre os resultados experimentais e computacionais obtidos para os derivados do tipo 1,2,4- triazole……..266
Figura 5.15 Geometria otimizada do confórmero mais estável do 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, obtida ao nível B3LYP/6-31G(*d*)…….267
Figura 5.16 Incrementos entálpicos associados à substituição de um hidrogénio por um grupo metilo e amino na estrutura do 1*H*-1,2,4-triazole……268
Figura 5.17 Incrementos entálpicos associados à adição de um grupo benzilo e aminobenzilo na posição 1 do 1*H*-1,2,4- triazole e de um grupo amino na posição 4 do 1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole……..269
Figura 5.18 Incrementos entálpicos associados à adição de um grupo carboxilato de metilo/etilo em diferentes heterociclos…….270
Figura 5.19 Incrementos entálpicos associados à adição de um e dois grupos metilo na estrutura do 1*H*-benzotriazole……...272
Figura 5.20 Entalpias de isomerização do naftotriazole, naftotiazole e naftoxazole…273
Figura 5.21 Relação entre $\Delta_f H^\circ_m$ (g), $T\,\Delta_f S^\circ_m$ (g) e $\Delta_f G^\circ_m$ (g) para os para os derivados dos tiadiazoles estudados…….277
Figura 5.22 Relação entre $\Delta_f H^\circ_m$ (cr), $T\,\Delta_f S^\circ_m$ (cr) e $\Delta_f G^\circ_m$ (cr) para os para os derivados dos tiadiazoles estudados……..278
Figura 5.23 Relação entre $\Delta_f H^\circ_m$ (g), $T\,\Delta_f S^\circ_m$ (g) e $\Delta_f G^\circ_m$ (g) para os para os derivados dos triazoles estudados…….280
Figura 5.24 Relação entre $\Delta_f H^\circ_m$ (cr), $T\,\Delta_f S^\circ_m$ (cr) e $\Delta_f G^\circ_m$ (cr) para os para os derivados dos triazoles estudados……..280
Figura 5.25 Espetros de emissão de fluorescência normalizados do naftaleno (linha azul) e do pireno (linha laranja), em fase sólida…….283

Figura 5.26 Perspetiva da estrutura cristalina do DFO……..285
Figura 5.27 Geometrias otimizadas dos oxadiazoles estudados, obtidas ao nível B3LYP/6-31G(d)……..286

Lista de símbolos

A_0	Área de orifício de efusão
u	Calor de agitação de um calorímetro de combustão
$C^{\circ}_{p,\mathrm{m}}$ (g)	Capacidade calorífica molar
$\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} C^{\circ}_{p,\mathrm{m}}$	Capacidade calorífica molar de sublimação padrão
C°_{p} (cr)	Capacidade calorífica padrão na fase cristalina
C°_{p} (g)	Capacidade calorífica padrão na fase gasosa
K	Coeficiente de calibração
A_0, A_1, A_2, A_3	Coeficientes de correção de energia
B_0, B_1	Coeficientes de correção de temperatura
k	Constante de proporcionalidade
R	Constante dos gases
ΔT_{corr}	Correção da temperatura para condições de adiabaticidade
ΔH_{corr} (brancos)	Correção entálpica dos brancos
σ	Desvio-padrão da média de uma série de determinações
$\Delta_{\mathrm{r}} E_{\mathrm{el}}$(0 K)	Diferença entre as energias eletrónicas totais dos produtos e reagentes à T = 0 K
$\Delta_{\mathrm{r}} E_{\mathrm{rot}}$(298,15 K)	Diferença entre as energias rotacionais dos produtos dos reagentes, à temperatura T = 298,15 K
$\Delta_{\mathrm{r}} E_{\mathrm{trans}}$(298,15 K)	Diferença entre as energias translacionais dos produtos e dos reagentes, à temperatura T = 298,15 K
$\Delta_{\mathrm{r}} E_{\mathrm{ZP}}$	Diferença entre as energias vibracionais do ponto zero de produtos e reagentes
Q	Energia (calor) de um sistema
$\hat{T}_{\mathrm{eletrões}}$	Energia cinética dos eletrões
$\hat{T}_{\mathrm{núcleos}}$	Energia cinética dos núcleos
$\hat{T}$	Energia cinética o sistema
$\Delta_{\mathrm{r}} E^{\circ}$(298,15 K)	Energia da reação à temperatura de 298,15 K

ΔU(carb)	Energia de combustão de carbono
ΔU(ac)	Energia de combustão de um auxiliar de combustão
ΔU(Melinex)	Energia de combustão de um saco de Melinex
ΔU(AB)	Energia de combustão do ácido benzoico
ΔU(alg)	Energia de combustão do fio de algodão
ΔU (*n*-hex)	Energia de combustão do *n*-hexadecano
$\Delta_c U^\circ$	Energia de combustão padrão
E_{corr}	Energia de correlação eletrónica
$\Delta U(HNO_3)$	Energia de formação de uma solução de ácido nítrico
$\Delta U_m^\circ(HNO_3)$	Energia de formação padrão do ácido nítrico
G_m°	Energia de Gibbs absoluta molar padrão
$\Delta_{cr}^g G_m^\circ$	Energia de Gibbs molar de formação padrão
ΔU(ign)	Energia de ignição
E_{taut}	Energia de tautomerização
E (0 K)	Energia de um tautómero a 0 K
E_{HF}	Energia determinada pelo método Hartree-Fock
E	Energia do sistema
$E_{eletrónica}$	Energia eletrónica
E_{exa}	Energia exata do sistema
$\Delta_c u$	Energia mássica de combustão
$\Delta_c u^\circ$(carb)	Energia mássica de combustão padrão de carbono formado numa experiência de combustão incompleta
$\Delta_c u^\circ$(*n*-hex)	Energia mássica de combustão padrão de saco de *n*-hexadecano
$\Delta_c u^\circ$(alg)	Energia mássica de combustão padrão de um fio algodão
$\Delta_c u^\circ$(Melinex)	Energia mássica de combustão padrão de um saco de Melinex
$\hat{V}_{núcleo\text{-}eletrão}$	Energia potencial das interações atrativas núcleo-eletrão

$\widehat{V}_{\text{eletrão-eletrão}}$	Energia potencial das interações repulsivas eletrão-eletrão
$\widehat{V}$	Energia potencial do sistema
$E_{\text{rotacional}}$	Energia rotacional
E_{total}	Energia total de um sistema molecular
$E_{\text{translacional}}$	Energia translacional
$E_{\text{vibracional}}$	Energia vibracional
H°_{m}	Entalpia absoluta molar padrão
$\Delta_{\text{r}}H^{\circ}(298{,}15\ \text{K})$	Entalpia da reação à temperatura de 298,15 K
$\Delta^{\text{g},T}_{\text{cr, 298,15 K}}H^{\circ}_{\text{m}}$	Entalpia de sublimação a uma dada temperatura T
$\Delta^{\text{g}}_{\text{cr}}H^{\circ}_{\text{m}}$	Entalpia de sublimação molar padrão
$\Delta_{\text{f}}H^{\circ}_{\text{m}}$ (cr)	Entalpia molar de formação padrão no estado cristalino
$\Delta_{\text{f}}H^{\circ}_{\text{m}}$ (g)	Entalpia molar de formação padrão no estado gasoso
$\Delta^{\text{l}}_{\text{cr}}H^{\circ}_{\text{m}}$	Entalpia molar de fusão padrão
$\Delta^{\text{g}}_{\text{cr}}S_{\text{m}}$	Entropia molar de sublimação
$\Delta^{\text{g}}_{\text{cr}}S^{\circ}_{\text{m}}$	Entropia molar de sublimação padrão
E_{f}	Equivalente energético de um calorímetro no estado final
E_{i}	Equivalente energético de um calorímetro no estado inicial
ε_{cal}	Equivalente energético de um calorímetro vazio
ε_{f}	Equivalente energético dos conteúdos finais da bomba
ε_{i}	Equivalente energético dos conteúdos iniciais da bomba
l	Espessura do orifício de efusão
S_{n}	Estado excitado
S_0	Estado fundamental
w_0	Fator de Clausing

χ	Fração molar
Ψ	Função de onda
t_r	Instante em que se inicia a rotação da bomba
t_f	Instante final do período principal
t_i	Instante inicial do período principal
m	Massa
m(carb)	Massa de carbono formada numa experiência de combustão incompleta
m(*n*-hex)	Massa de *n*-hexadecano
m(alg)	Massa de um fio de algodão
m(Melinex)	Massa de um saco de Melinex
m_{exp}	Massa do capilar de amostra
m_{ref}	Massa do capilar de referência
m_{cp}	Massa do composto
M	Massa molar
$\bar{x}$	Média aritmética
v	Nível de energia vibracional
n	Número de determinações independentes
$\widehat{H}$	Operador hamiltoniano
μ	Potencial químico
p	Pressão
p_v	Pressão de saturação do vapor
p°	Pressão no estado padrão
S_1	Primeiro estado excitado
$n(HNO_3)$	Quantidade de ácido nítrico formada numa experiência de combustão
Q_{cal}	Quantidade de calor associada à sublimação de um calibrante

Δn	Quantidade de substância em fase gasosa numa reação de combustão
r	Raio do orifício de efusão
ϕ_{F}	Rendimento quântico de fluorescência
T_{∞}	Temperatura de convergência
$T_{\infty,\mathrm{f}}$	Temperatura de convergência do período final
$T_{\infty,\mathrm{i}}$	Temperatura de convergência do período inicial
T_{fus}	Temperatura de fusão
T_{fus}(onset)	Temperatura de fusão experimental *onset*
T_{fus}(lit.)	Temperatura de fusão na literatura
T_{v}	Temperatura do banho termostatizado
θ_{G11}	Temperatura do sensor de temperatura Setaram G11
T_{f}	Temperatura final do período principal
T_{i}	Temperatura inicial do período principal
$\langle T \rangle$	Temperatura média
T_{m}	Temperatura média do período principal
θ_{real}	Temperatura real em °C
$\Delta_{298,15\ \mathrm{K}}^{T} H_{\mathrm{m}}^{\circ}$	Termo entálpico de correção
ΔH_{corr}	Valor entálpico corrigido
$\Delta H_{\mathrm{total}}$	Valor entálpico total
ΔG_{rel}	Variação da energia de Gibbs relativa
$\Delta U_{\Sigma,\mathrm{f}}$	Variação da energia do conteúdo de bomba dos produtos
$\Delta U_{\Sigma,\mathrm{i}}$	Variação da energia do conteúdo de bomba dos reagentes
ΔU	Variação da energia interna
ΔU(PBI)	Variação da energia interna associada ao processo de bomba isotérmico
$\Delta_{\mathrm{c}} U_{\mathrm{m}}^{\circ}$	Variação da energia interna molar de combustão padrão

ΔU_{Σ}	Variação de energia interna associada às correções de Washburn
ΔT_{ad}	Variação de temperatura em condições adiabáticas
ΔT	Variação de temperatura
$\Delta_{cr}^{g} V_m$	Variação do volume molar entre as fases cristalina e gasosa
$\Delta_{0\ K}^{298,15\ K}(\Delta_r E_{vib})$	Variação entre T = 0 K e T = 298,15 K da diferença entre as energias vibracionais totais de produtos e reagentes
$\Delta_{0\ K}^{298,15\ K}(\Delta_r E_{el})$	Variação entre T = 0 K e T = 298,15 K da diferença entre as energias eletrónicas totais dos produtos e reagentes
V_i^2	Voltagem registada antes da ignição
V_f^2	Voltagem registada após a ignição
V_m	Volume molar

Lista de abreviaturas

AB	Ácido benzóico
ac	Auxiliar de combustão
alg	Algodão
BFFO	2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole
BNO	2,5-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole
c.d.o.	Comprimento de onda
carb	Carbono
CAS	*Chemical abstracts service*
cr	Estado cristalino
DFO	2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole
DFT	Teoria functional de densidade
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento;
FTIR	Espetroscopia de infravermelho
g	Estado gasoso
HF	Método de Hartree-Fock
ign	Ignição
OLED	Díodo orgânico emissor de luz
pós-HF	Métodos pós-Hartree-Fock
RMN	Ressonância magnética nuclear
STA	Análise termogravimétrica simultânea
TBFBFO	2-(4-tercbutilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole
UV-Vis	Espetroscopia ultravioleta/visível

1. Introdução

1.1. Âmbito do trabalho

O conhecimento de propriedades associadas ao estudo da energia envolvida em reações químicas, bem como de propriedades relativas às transformações físicas dos compostos nelas envolvidos, é essencial para a compreensão da energética molecular. Deste modo, é possível investigar a estabilidade termodinâmica das moléculas isoladas e as respetivas ligações químicas. Assim, esta informação contribui para um estudo pormenorizado da estrutura e da dinâmica moleculares e das suas correlações, bem como da síntese química.[1] Dados termodinâmicos, como as entalpias e energias de Gibbs de formação de compostos e a energia das ligações químicas nas moléculas, permitem estabelecer correlações energético-estruturais e aferir sobre as respetivas reatividade/estabilidade molecular. Em particular, as propriedades termofísicas fornecem informações sobre a pressão de vapor e a volatilidade de compostos, o que é de grande utilidade no caso de poluentes, pois contribui para o estabelecimento de métodos mais eficazes para a sua prevenção/eliminação.

Apesar da sua importância, o conhecimento de propriedades energéticas de algumas classes de compostos continua a ser limitado, dado que, por um lado a determinação experimental de propriedades relevantes não acompanha o ritmo de síntese e, por outro lado, a falta de fiabilidade de alguns dados disponibilizados na literatura. Deste modo, há necessidade de continuar a desenvolver estudos termoquímicos experimentais para compostos selecionados, com base nos quais possam ser efetuadas estimativas fiáveis para moléculas homólogas. Estes esquemas permitem também a estimativa de valores de propriedades de compostos que não é possível estudar experimentalmente, devido às próprias características (por exemplo, reatividade, decomposição) ou mesmo devido à dificuldade da sua purificação.

A evolução dos métodos de cálculo computacional tem permitido uma análise mais alargada na previsão de estruturas moleculares, bem como de energias de ligação, entalpias de reação e de formação de compostos. Dados termoquímicos experimentais de compostos continuam, assim, a ser indispensáveis, como base de dados para aferir os cálculos computacionais. Existe, portanto, uma relação de complementaridade entre a informação obtida por via experimental e por via teórica, potenciando frequentemente a sua validação recíproca.

O principal objetivo do projeto que conduziu à presente dissertação focou-se na determinação de propriedades termodinâmicas e estruturais de compostos do tipo tiadiazole (figura 1.1 a), recorrendo a técnicas calorimétricas diversas e/ou métodos de efusão, bem como ao desenvolvimento de cálculos computacionais complementares.

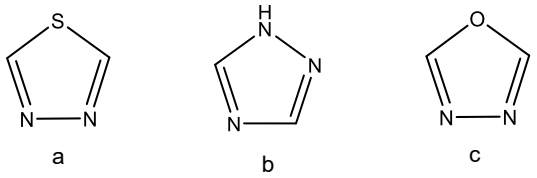


Figura 1.1 Fórmulas estruturais base dos compostos estudados: a) 1,3,4-tiadiazole, b) 1,2,4,-triazole e c) 1,3,4-oxadiazole.

No que se refere aos métodos utilizados nas determinações experimentais realizadas neste trabalho utilizaram-se as técnicas de calorimetria de combustão, a microcalorimetria Calvet, a calorimetria diferencial de varrimento e o método de efusão de Knudsen. As energias de combustão padrão e os correspondentes valores das entalpias de formação padrão, no estado cristalino dos compostos estudados foram determinados por calorimetria de combustão. Através da técnica de microcalorimetria Calvet de altas temperaturas determinaram-se as entalpias de sublimação padrão dos compostos. A calorimetria diferencial de varrimento permitiu detetar a presença de transições de fase sólido-sólido, possíveis decomposições e, determinar as temperaturas de fusão e respetivas entalpias de fusão padrão dos compostos estudados. As pressões de vapor, a diferentes temperaturas, medidas pelo método de efusão de Knudsen permitiram calcular, por aplicação da equação de Clausius-Clapeyron, as respetivas entalpias de sublimação padrão, à temperatura média do intervalo de temperaturas estudados.

A combinação dos valores das entalpias de sublimação padrão dos compostos estudados com os correspondentes valores das entalpias de formação padrão, na fase cristalina, permitiu o cálculo dos valores das respetivas entalpias de formação padrão, em fase gasosa.

Por sua vez, estudos computacionais desenvolvidos permitiram obter informações sobre as estruturas otimizadas das conformações mais estáveis dos compostos em estudo, bem como do equilíbrio tautomérico e das correspondentes energias de tautomerização. Estes estudos permitiram também estimar as entalpias de formação padrão dos tiadiazoles, no estado gasoso. Assim, foi possível realizar-se um estudo comparativo entre os valores estimados e os determinados experimentalmente, com avaliação da adequação da metodologia computacional utilizada.

A combinação de dados experimentais e computacionais permitiu ainda o cálculo das energias de Gibbs de formação padrão, nas fases cristalina e gasosa, contribuindo para avaliar a estabilidade termodinâmica relativa dos compostos estudados, nas respetivas fases.

No grupo de investigação – *Termodinâmica Molecular para a Sustentabilidade*, do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto, no qual este trabalho se insere, tem sido desenvolvido um extenso estudo termoquímico de compostos heterocíclicos, contendo nitrogénio, enxofre ou oxigénio como heteroátomos, com o objetivo de estabelecer possíveis relações energético-estruturais para estas famílias de compostos. Neste contexto, alargou-se este estudo termodinâmico a alguns derivados do tipo triazole (figura 1.1.b) e oxadiazole (figura 1.1.c), de modo a colmatar dificuldades surgidas no âmbito de trabalhos anteriormente desenvolvidos ou em progresso.

Adicionalmente, iniciou-se a determinação de algumas propriedades óticas de alguns compostos, nomeadamente os comprimentos de onda de absorção e de emissão e o rendimento quântico. De referir que este estudo incidiu, essencialmente, em alguns derivados do oxadiazole, por estes apresentarem interessantes propriedades óticas e eletrónicas, visando assim, avaliar a possível relação entre as propriedades de fluorescência dos diferentes derivados e as características estruturais e eletrónicas dos diferentes substituintes.

1.2. Considerações gerais sobre azoles

Azoles são uma classe de compostos orgânicos heterocíclicos formados por um anel pentagonal contendo pelo menos um átomo de nitrogénio, podendo conter outros heteroátomos[2] (oxigénio e enxofre, por exemplo). Dependendo do número e da posição dos átomos de nitrogénio, os azoles podem constituir diferentes classes, como a do pirrole (um átomo de nitrogénio), do imidazole (dois átomos de nitrogénio nas posições 1 e 3), do triazole (três átomos de nitrogénio), entre outros.

Este estudo termoquímico experimental e computacional envolveu essencialmente diazoles do tipo tiadiazole, triazole e oxadiazole, seguindo-se uma breve revisão bibliográfica das suas propriedades estruturais e correspondentes aplicações mais relevantes.

Tiadiazoles

Os tiadiazoles são compostos pentacíclicos, apresentando um átomo de enxofre, na posição 1 do anel, e dois átomos de nitrogénio que, dependendo das suas posições relativas no anel, correspondem a diferentes isómeros estruturais (1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- e 1,3,4-tiadiazole), como está representado na figura 1.2.

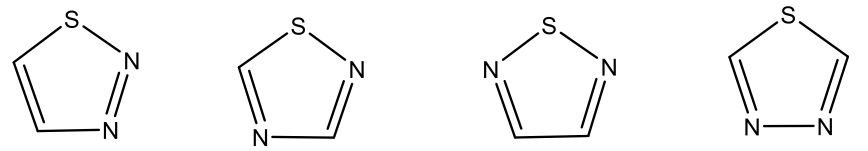


Figura 1.2 Representação das fórmulas estruturais de isómeros do tiadiazole.

O interesse pelas propriedades físico-químicas e farmacocinéticas destes compostos engloba várias áreas de aplicação, como a área farmacêutica, a agroquímica[3,4], a química dos materiais[5,6] e de coordenação[7-9], entre outras. É, assim, de salientar a sua vasta versatilidade inerente à atividade biológica[10-13].

Este tipo de compostos exibe também propriedades óticas, sendo importante destacar a sua aplicabilidade como semicondutores orgânicos em OLEDs, células solares orgânicas, sensores e lasers[14,15]. Adicionalmente, novos corantes constituídos por grupos fotoativos, baseados em derivados do tipo tiadiazole têm sido desenvolvidos no âmbito da criação de interruptores oticamente ativos[16-18].

A aromaticidade, estando associada à deslocalização eletrónica de eletrões π em sistemas moleculares cíclicos, é uma propriedade importante na determinação das estruturas moleculares, como também na avaliação da reatividade e estabilidade destes sistemas. O grau de aromaticidade de uma molécula pode ser avaliado por vários métodos quantitativos, sendo estes classificados como energéticos, magnéticos e eletrónicos[19-21].

O estudo da aromaticidade de tiadiazoles isoméricos e respetivos óxidos tem sido alvo de um progressivo interesse, sendo evidente a existência de alguma controvérsia na literatura. Friedman *et al.*[22] estudou o carácter aromático de derivados de 1,1-dióxidos, através de uma metodologia computacional e concluiu que estes são aromáticos. No entanto, um estudo comparativo de aromaticidade em anéis pentacíclicos contendo enxofre com diferentes números de oxidação (S, SO e SO_2), realizado por Rozas[23], corroborado por determinações experimentais, chegou a uma conclusão oposta. Posteriormente, Glossman-Mitnik[19] determinou, por via teórica, o carácter aromático de quatro isómeros estruturais do tiadiazole (figura 1.2) e seus derivados monóxidos e dióxidos, comparando os resultados com heterociclos análogos, nomeadamente o tiofeno, o furano e o pirrole. Este estudo demonstrou que os tiadiazoles possuem um carácter aromático mais acentuado, quando comparados com os outros heterociclos.

Também Erdem *et al.*[24] estudaram a aromaticidade do 1,3,4-tiadiazole-2-tiona e seus análogos oxadiazoles, recorrendo a uma abordagem computacional. Os referidos autores observaram que os compostos heterocíclicos que contêm enxofre apresentam um carácter aromático mais acentuado do que os seus análogos contendo oxigénio, de acordo com os critérios geométricos determinados neste estudo.

A análise de estruturas cristalinas de mercaptotiadiazoles funcionalizados é um tópico bastante descrito na literatura. Estudos sobre a estrutura cristalina do 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazole, apresentada na figura 1.3, demonstram que a molécula é praticamente planar. No estado sólido, esta molécula forma um tautómero do tipo tioamida, confirmado por espetroscopia FTIR e Raman, bem como por cristalografia de raios X e métodos teóricos. Também, as moléculas formam ligações de hidrogénio entre um átomo de nitrogénio e enxofre, envolvidos nas ligações N−H···S, com uma distância de 328,3 pm[25].

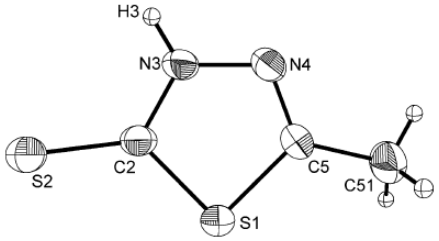


Figura 1.3 Estrutura molecular do 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazole [25].

A estrutura cristalina do 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole[26] (figura 1.4a), é caracterizada pela formação de um dímero de duas moléculas independentes, através de ligações de hidrogénio N−H···N simétricas, numa célula unitária. Os dímeros estão ligados através das ligações de hidrogénio intermoleculares N−H···N, envolvendo um hidrogénio do grupo amino e um nitrogénio do anel tiadiazole que não participa na formação do dímero (figura 1.4b). As moléculas constituintes do dímero sofrem transformações de simetria em relação ao plano e formam bicamadas infinitas, que consistem em monocamadas alternadas e consecutivas de cada molécula.

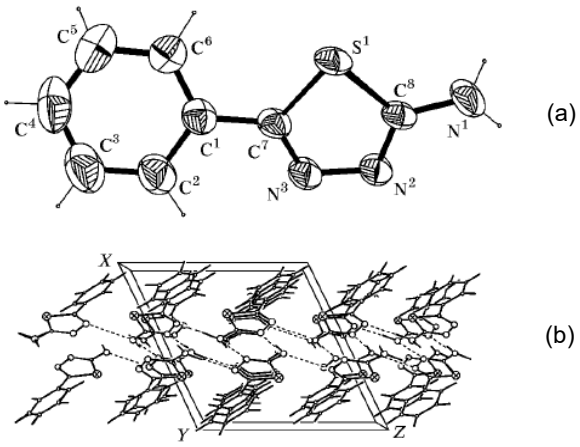


Figura 1.4 Estrutura molecular (a) e cristalina (b) do 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole[26].

O estudo das moléculas 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole e do 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole [27] demonstra que estas cristalizam em grupos espaciais monocíclicos e ortorrômbicos, respetivamente, no entanto, o empacotamento molecular resultante é semelhante (figuras 1.5 e 1.6). A formação de dímeros em ambas as moléculas através de uma interação N−H···N é um comportamento partilhado com a molécula parental 2-amino-1,3,4-tiadiazole[28]. No caso do dímero referente ao 2-amino-1,3,4-tiadiazole, este associa-se a outros semelhantes a si, enquanto os dímeros formados pelas

estruturas cristalinas do 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole e do 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole são dois rearranjos diferentes do mesmo dímero associado.

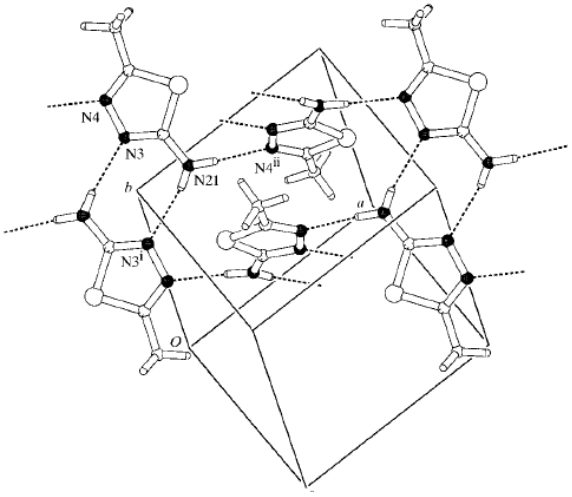


Figura 1.5 Empacotamento molecular do 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole[27].

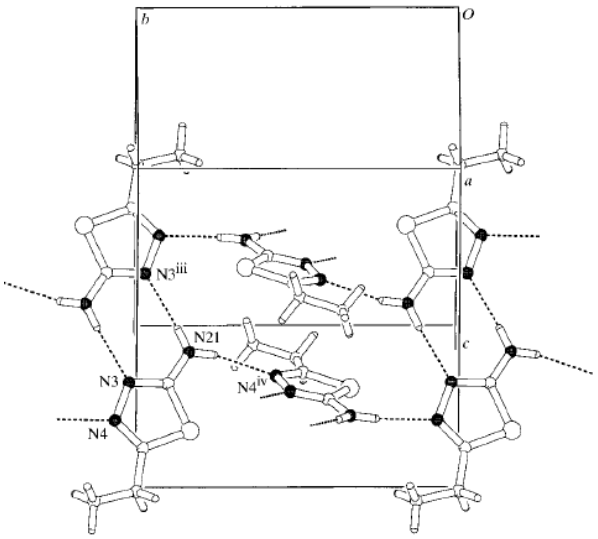


Figura 1.6 Empacotamento molecular do 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole[27].

A funcionalização de 1,3,4-tiadiazoles com grupos tiol, amina ou hidroxilo nas posições C-2 e C-5 do anel pode resultar num equilíbrio tautomérico tiol-tiona, amino-imino e ceto-enol, acompanhado por uma transferência protónica (figura 1.7). Assim, vai ocorrer uma modificação da distribuição eletrónica e, consequentemente da reatividade, que se vai refletir nas suas propriedades energéticas[4,29-31]. As estruturas tautoméricas e as correspondentes estabilidades relativas deste tipo de derivados, em fase gasosa e em solução fornecem informação essencial para o esclarecimento dos mecanismos de reação e da reatividade dos sistemas onde estão envolvidos.

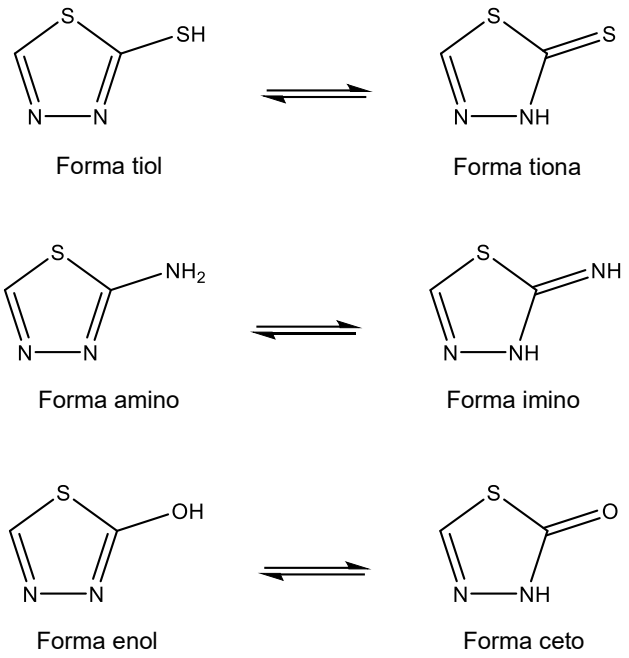


Figura 1.7 Exemplos de equilíbrios tautoméricos na molécula de 1,3,4-tiadiazole, com grupos tiol, amina ou hidroxilo na posição C-2 do anel.

No que se refere ao equilíbrio tiol-tiona, alguns estudos de espetroscopia vibracional, nomeadamente do 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazole e seus derivados[32,33], demonstraram a forma tiona como a espécie predominante na fase cristalina. Relativamente ao 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazole[33,34], verificou-se a presença de um tautómero misto tiol-tiona como a forma mais estável, anteriormente prevista por estudos de raios-X e métodos *ab initio*, em fase gasosa, aos níveis de teoria STO-3G e 4-31G* [35].

Silva *et al.*[31] também desenvolveram um estudo computacional, usando o método G3(MP2)//B3LYP, para estudar o tautomerismo de dois mercaptotiadiazoles, o 2-mercapto-1,3,4-tiadiazole e o 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazole. Esta abordagem teórica permitiu confirmar a forma tiona como predominante, na fase gasosa. Adicionalmente, a energética associada ao equilíbrio tiol-tiona (cálculo da respetiva energia de Gibbs de ativação) e o efeito de solventes polares no equilíbrio tautomérico foram avaliados. Os autores concluíram que a interconversão tiol-tiona não é termodinamicamente favorável, nas fases gasosas e aquosa e em dimetilsulfóxido.

Relativamente ao equilíbrio amino-imino, a forma amino é a predominante na fase gasosa para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole e seus derivados[36]. Este equilíbrio foi também avaliado em diferentes solventes, nomeadamente em água, tetraidrofurano e dimetilsulfóxido, observando-se o mesmo comportamento. Desta forma, os autores

concluíram que os diferentes substituintes presentes nas moléculas e os solventes não possuem qualquer efeito nas preferências tautoméricas.

Triazoles

Outros compostos heterocíclicos estudados neste trabalho foram os triazoles, cuja estrutura é constituída por um anel pentacíclico, apresentando três átomos de nitrogénio, cujas posições relativas podem originar diferentes isómeros estruturais, como está esquematizado na figura 1.8.

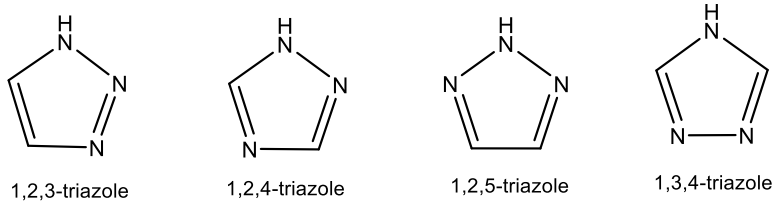


Figura 1.8 Fórmulas estruturais dos isómeros do triazole.

Os derivados do tipo triazole apresentam uma variada gama de aplicações, particularmente nas indústrias farmacêutica, metalúrgica e agrícola. Na indústria farmacêutica, estes compostos exibem propriedades farmacológicas favoráveis e um espectro de atividade biológica contra um conjunto de agentes patogénicos sistémicos [37-44]. No caso da indústria metalúrgica, estes compostos são usualmente utilizados como inibidores de corrosão de aço, cobre e de outros metais[45-48]. Quanto à indústria agrícola, estes são usados como fungicidas[49-51]. Adicionalmente, na literatura existem alguns estudos sobre a sua aplicabilidade no armamento militar, no entanto devido à imprevisibilidade das suas propriedades explosivas, esta classe de compostos está a ser alvo de estudos direcionados à sua performance energética[52-55]. Por outro lado, Roux e seus colaboradores[56] sugerem o 1,2,4-triazole como uma substância de referência para calorimetria de combustão, para compostos orgânicos constituídos maioritariamente por nitrogénio, em comparação com o carbono e o hidrogénio. Esta sugestão é justificada não só pela estabilidade do composto, bem como pelo seu elevado grau de pureza e por não ser higroscópico.

Em relação aos estudos cristalográficos sobre os isómeros estruturais do triazole, Goddard, Heinemann e Kroger[57] determinaram a estrutura cristalina do 1,2,3-triazole (figura 1.9). Conforme se pode observar na figura, este cristaliza num complexo molecular constituído por dois tautómeros (1*H*-1,2,3-triazole e 2*H*-1,2,3-triazole), numa

proporção de 1:1, estando ligados através de uma ponte de hidrogénio N−H···N. Os estudos cristalográficos revelaram que no empacotamento de moléculas de 1,2,3 triazole (figura 1.10), ocorre também a formação de ligações de hidrogénio entre a forma 1*H*-tautomérica adjacente (distância N···N de 277,9 pm) e entre as formas 1*H*-tautomérica e 2*H*-tautomérica (distância N−H···N de 293,5 pm).

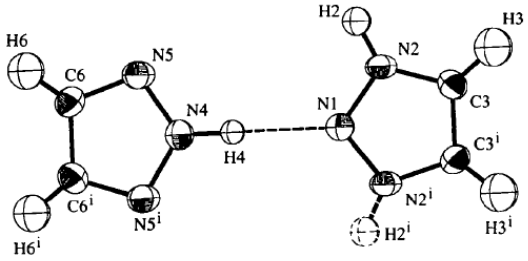


Figura 1.9 Complexo molecular do 1*H*-1,2,3-triazole e do 2*H*-1,2,3-triazole, evidenciando a ponte de hidrogénio estabelecida entre os dois tautómeros [57].

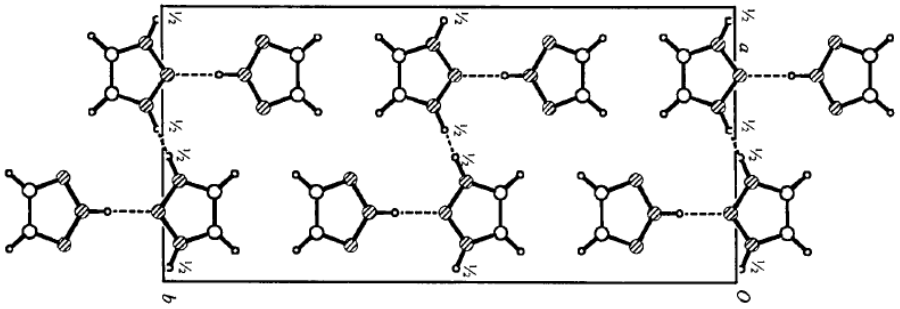


Figura 1.10 Empacotamento de moléculas de 1,2,3-triazole numa célula unitária [57].

Para o 1,2,4-triazole existem duas formas tautoméricas, o 1*H*-1,2,4-triazole (estrutura assimétrica) e o 2*H*-1,2,4-triazole (estrutura simétrica). A sua estrutura cristalográfica foi redeterminada por Goldstein, Ladell e Abowitz[58], baseando-se em microscopia 3D de raios X, tendo em consideração métodos difratométricos automáticos de baixa temperatura. Este estudo demonstrou que a forma tautomérica predominante é a 1*H*-1,2,4-triazole e identificou ligações de hidrogénio intermoleculares N−H···N (figura 1.11), com um comprimento de N···N de 282,1 pm. Outras interações intermoleculares do tipo C−H···N foram também identificados, devido à menor distância entre os átomos C···N, 330,0 pm, que é um pouco menor que a soma dos raios de Van der Waals de um grupo −CH (185 pm) e de um átomo de nitrogénio (150 pm), o que pode representar uma ponte de hidrogénio C−H···N fraca.

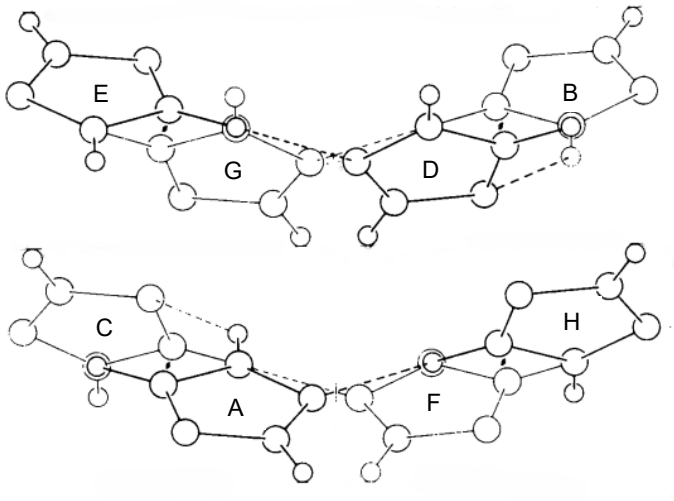


Figura 1.11 Arranjo molecular da molécula 1*H*-1,2,4-triazole, evidenciado as possíveis ligações de hidrogénio que podem ser formadas [58].

Baev [59] acrescentou que as interações intermoleculares específicas do 1*H*-1,2,4-triazole são um total de seis interações vizinhas, que formam uma estrutura de rede em cadeia, nas fases líquida e cristalina, por meio de duas ligações de hidrogénio N−H···N e quatro interações específicas C−H···N.

O tautomerismo característico das moléculas do tipo triazole, na fase cristalina, corresponde a um processo de tautomerismo prototrópico anelar, onde ocorre a migração de um protão de hidrogénio entre dois ou mais centros anelares constituídos por nitrogénio, levando a uma mudança da estrutura e da distribuição de densidade eletrónica e, consequente alteração das propriedades químicas desses heterocíclicos[56,60,61]. A tendência do equilíbrio tautomérico depende dos grupos substituintes presentes no anel e do meio em que se encontra. O tautomerismo anelar das moléculas 1,2,3- e 1,2,4-triazoles envolve um equilíbrio entre as duas formas tautoméricas possíveis, 1*H*- e 2*H*-, representado na figura 1.12. As formas tautoméricas 3*H*- e 4*H*- não são consideradas, dado que não possuem aromaticidade[62]. Em particular, no caso do 1,2,3-triazole, este tipo de tautomerismo é objeto de vários de estudos e consequentes análises, envolvendo diversas técnicas de espetroscopia[63,64], difração gasosa de eletrões[65] e cálculos *ab initio*[62,64,66,67]. Ambas as abordagens experimental e teórica, identificam o tautómero 2*H*- como a forma predominante.

A análise tautomérica experimental e computacional do 1,2,4-triazole reconhecem a forma 1*H*- como predominante, nas fases cristalina e gasosa [62,63,68].

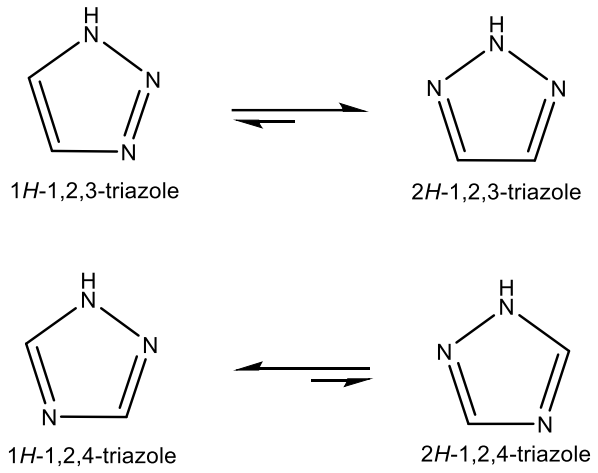


Figura 1.12 Equilíbrio tautomérico entre as duas formas 1*H*- e 2*H*- para as moléculas 1,2,3-triazole e 1,2,4-triazole.

Também é de destacar o trabalho desenvolvido por Freitas e Ribeiro da Silva[62], que mostram algumas correlações entre propriedades e características estruturais dos triazoles acima descritos, fazendo uma análise sistemática da informação existente na literatura. Uma das análises desenvolvidas visou a estimativa de entalpias de dissociação de ligação, pelo método compósito G3(MP2)//B3LYP[69] e a comparação com os correspondentes dados experimentais existentes na literatura. De uma forma geral, os valores estimados são 10 kJ·mol^{-1} superiores aos determinados experimentalmente.

Oxadiazoles

Para além do estudo dos compostos anteriormente referidos, também se estudaram alguns os oxadiazoles, compostos pentacíclicos com três heteroátomos no anel, um átomo de oxigénio na posição 1 e dois nitrogénios. Dependo da posição destes dois nitrogénios, o oxadiazole pode apresentar quatro isómeros estruturais (figura 1.13).

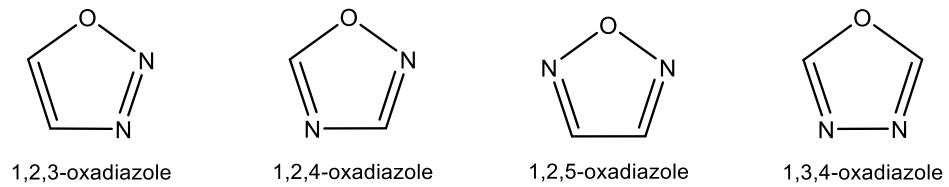


Figura 1.13 Fórmulas estruturais dos quatros isómeros existentes do oxadiazole.

Os derivados do tipo oxadiazole, tal como as famílias de compostos anteriormente referidas, também apresentam uma variada gama de aplicações biológicas e farmacêuticas, incluindo atividade antimicrobiana[70], antifúngica[71], anti-inflamatória[72], anticonvulsiva[73], anticancerígena[74], antioxidante[75] e antiproliferativa[76]. Adicionalmente, também podem ser aplicados como pesticidas[77]. São utilizados como materiais de partida para novas sínteses, originando estruturas com propriedades físico-químicas melhoradas, tais como a lipofilicidade, a solubilidade e a biodisponibilidade, favorecendo assim a correspondente atividade biológica e a diminuição da toxicidade[78,79].

Relativamente aos estudos existentes na literatura sobre propriedades óticas dos materiais, inicialmente foram mais orientados para compostos inorgânicos, devido não só à sua elevada estabilidade, bem como à sua resistência mecânica e não toxicidade[80,81]. No entanto, as suas limitações, como um tempo de resposta lento e o custo elevado, desencadearam uma mudança de paradigma para o desenvolvimento de materiais orgânicos, que ultrapassassem essas limitações e, ao mesmo tempo, proporcionassem vantagens adicionais, tais como uma excecional não linearidade ótica, tempo de resposta rápido e flexibilidade estrutural para o ajuste de propriedades óticas[80,82] .

O comportamento não linear de sistemas orgânicos é maioritariamente devido ao ajuste de interações inter- e intramoleculares, de modo a se obter uma estrutura de banda pretendida[83-85]. Sistemas com grupos dadores e aceitadores de eletrões fortes, originam uma transferência de carga intramolecular eficiente, após a fotoexcitação, e exibem valores de absorção altos[86]. A presença deste tipo de grupos também provoca um aumento significativo da hiperpolarizabilidade molecular, através da extensa deslocalização de eletrões π. Adicionalmente, a coplanaridade do sistema, também aumenta a extensão da deslocalização, o que por sua vez melhora a polarizabilidade do sistema[87,88].

Os materiais orgânicos apresentam inúmeras aplicações na fotónica, tais como processamento e armazenamento de dados óticos e *switches* de comunicação ótica [81,89,90]. Esta classe de compostos também pode ser aplicada em semicondutores, sendo utilizados em *OLEDs*, transístores de película fina, células solares, sensores, oxímetros de pulso, entre outros[91,92].

Os derivados do tipo oxadiazole e, em particular, do 1,3,4-oxadiazole, tem sido alvo de um progressivo interesse da sua utilização como materiais com propriedades óticas, visto que possuem uma boa estabilidade térmica, mobilidade eletrónica

apropriada e um rendimento quântico de fluorescência elevado[93,94]. A título de exemplo, Deshapande *et al.*[95], utilizaram derivados do tipo 1,3,4-oxadizole para sintetizar compostos fluorescentes com aplicações em optoelectrónica. Também Paun *et al.*[96], usaram pequenas moléculas e polímeros à base de 1,3,4-oxadiazole, como materiais de partida, para *OLEDs.* Ainda, Westphal *et al.*[97], investigaram cristais líquidos, derivados de 1,3,4-oxadiazole, para possível aplicação em ótica não linear e Liu *et al.*[98] aplicaram derivados do 1,3,4-oxadiazole na captura de iões Cu^{2+}. A deficiência em eletrões do núcleo do 1,3,4-oxadiazole, a boa estabilidade térmica, os níveis favoráveis das orbitais HOMO/LUMO e o amplo intervalo de banda dos seus derivados, promovem a sua utilização em dispositivos de eletroluminescência e eletrofosforescência[91].

É importante referir que as propriedades óticas de uma determinada série de compostos são afetadas pela sua estrutura molecular e fatores do meio envolvente, nomeadamente a acidez, a basicidade, a polaridade do solvente e as variações de temperatura[99]. Uma ferramenta bastante útil poderá ser a utilização da Química Computacional no design de novas moléculas e na obtenção das respetivas propriedades, isto é, proporcionando informações sobre as características vibracionais, eletrónicas, óticas, entre outros. Moléculas com possíveis aplicações em ótica não linear, são simuladas em *software*, antes de serem sintetizadas em laboratório[81,91,100-103].

1.3. Revisão de literatura de propriedades termodinâmicas

1.3.1. Derivados do tipo tiadiazole

Os estudos termoquímicos existentes na literatura referentes ao tiadiazole e seus derivados são escassos. Na tabela 1.1 estão registados os valores das entalpias molares de combustão padrão, $\Delta_c H^\circ_m$ (cr), os valores das entalpias molares de formação padrão, $\Delta_f H^\circ_m$ (cr), ambos para o estado cristalino, os valores das entalpias molares de sublimação padrão, $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$, e os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (g), existentes na literatura.

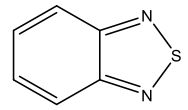
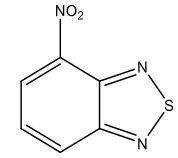
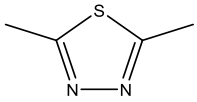
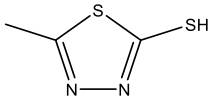
Sabbah *et al.*[104], em 1998, realizaram um estudo termodinâmico do 2,1,3-benzotiadiazole, recorrendo a três técnicas experimentais: análise térmica diferencial e calorimetrias de sublimação e de combustão. Através deste estudo foi possível a determinação dos seguintes dados termodinâmicos: $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$, $\Delta_f H^\circ_m$ (cr) e $\Delta_f H^\circ_m$ (g). Posteriormente, em 2012, Miranda *et al.*[105] recalcularam o valor de $\Delta_f H^\circ_m$ (g), redeterminando experimentalmente os valores de $\Delta_f H^\circ_m$ (cr) e de $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$. Os valores de $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$ determinados nos dois trabalhos são concordantes. No entanto, os resultados obtidos por calorimetria de combustão apresentam uma diferença muito significativa, cerca de 89 kJ·mol^{-1}, em que os autores não encontraram uma razão para a discrepância observada. O estudo computacional desenvolvido permitiu corroborar o valor experimental de $\Delta_f H^\circ_m$ (g).

Ribeiro da Silva *et al.*[106] desenvolveram um estudo energético do 4-nitro-2,1,3-benzotiadiazole, utilizando técnicas experimentais aliadas a abordagens computacionais. O valor de $\Delta_f H^\circ_m$ (cr), foi determinado a partir da energia molar de combustão padrão, por calorimetria de combustão de bomba rotativa. A entalpia molar de sublimação padrão, foi determinada por microcalorimetria Calvet. O valor de $\Delta_f H^\circ_m$ (g) determinado experimentalmente, é concordante com o valor estimado pelo método G3(MP2)//B3LYP. É ainda de referir, que neste trabalho foram calculados os incrementos entálpicos associados à presença de um grupo nitro na posição 4 do anel benzénico de três diazoles.

Recentemente, Silva *et al.*[31], publicaram um estudo termoquímico experimental e computacional do 2-mercapto-1,3,4-tiadiazole, 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazole e 2,5-dimetil-1,3,4-tiadiazole. O valor de $\Delta_f H^\circ_m$ (cr) dos três derivados foi determinado por calorimetria de combustão em bomba rotativa. O valor $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$ dos mercaptotiadiazoles foi determinado pelo método de efusão de Knudsen. Complementarmente, no caso do

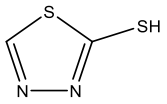
2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazole, este parâmetro foi também determinado, recorrendo à técnica de microcalorimetria Calvet, tendo sido obtidos valores concordantes entre si. O valor de $\Delta_f H^\circ_m$ (g) foi calculado e comparado com os dados obtidos pela abordagem G3(MP2)//B3LYP. A avaliação do equilíbrio tiol/tiona confirmou a forma tiona como os tautómeros predominantes dos dois mercaptotiadiazoles estudados, em fase gasosa. Adicionalmente, a estabilidade termodinâmica dos três tiadiazoles foi avaliada, concluindo-se que o 2,5-dimetil-1,3,4-tiadiazole é o derivado mais estável, tanto na fase sólida quanto na fase gasosa.

Tabela 1.1 Valores da literatura de entalpias molares de combustão e de formação padrão e entalpias molares de sublimação padrão, para os derivados do tiadiazole, a 298,15 K.

Composto	$\Delta_c H^\circ_m$ (cr) / kJ·mol^{-1}	$\Delta_f H^\circ_m$ (cr) / kJ·mol^{-1}	$\Delta^g_{cr} H^\circ_m$ / kJ·mol^{-1}	$\Delta_f H^\circ_m$ (g) / kJ·mol^{-1}
 2,1,3-benzotiadiazole	-3646,5 ± 4,1 [104] -3735,3 ± 1,6 [105]	111,8 ± 4,1 [104] 200,6 ± 1,8 [105]	70,73 ± 0,22 [104,a] 76,0 ± 1,8 [105,b]	182,5 ± 4,1 [104] 276,6 ± 2,5 [105]
 4-nitro-2,1,3-benzotiadiazole	-3574,3 ± 1,3 [106]	181,9 ± 2,3 [106]	101,8 ± 4,3 [106,b]	283,7± 4,9 [106]
 2,5-dimetil-1,3,4-tiadiazole	-3122,4 ± 1,6 [31]	88,9 ± 1,7 [31]	72,2 ± 2,1 [31]	161,1 ± 2,7 [31]
 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazole	-3070,0 ± 1,5 [31]	110,2 ± 1,7 [31]	101,0 ± 1,7 [31,b] 100,0 ± 0,4 [31,c]	210,3 ± 1,7 [31]

…/…

Tabela 1.1 (continuação)

Composto	$\Delta_c H^\circ_m$ (cr) / kJ·mol^{-1}	$\Delta_f H^\circ_m$ (cr) / kJ·mol^{-1}	$\Delta^g_{cr} H^\circ_m$ / kJ·mol^{-1}	$\Delta_f H^\circ_m$ (g) / kJ·mol^{-1}
 2-mercapto-1,3,4-tiadiazole	-2436,4 ± 1,1 [31]	159,6 ± 1,4 [31]	96,0 ± 0,4 [31,c]	255,6 ± 1,5 [31]

[a] Valor obtido por um microcalorímetro Tian-Calvet combinado com um conjunto diferencial equipado com células de efusão de Knudsen;
[b] valor obtido por microcalorimetria Calvet;
[c] Valor obtido pelo método e efusão de Knudsen.

1.3.2. Derivados do tipo triazole

No caso do 1,2,4-triazole, os primeiros estudos termoquímicos publicados remetem para 1961, tendo Zirmmerman e Geisenfelder[107] determinado os valores de $\Delta_c H^\circ_m$ e $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$, usando a técnica de calorimetria de combustão em bomba estática e o método de efusão de Knudsen, respetivamente. Aleksandrov *et al.*[108], em 1982, redeterminaram estes valores, associando-lhes uma incerteza. Posteriormente, Faour e Akasheh[109] confirmaram a sua fiabilidade, reproduzindo resultados concordantes com os obtidos inicialmente. Jimenez *et al.*[110] determinaram o valor de $\Delta_f H^\circ_m$ (g), considerando os valores de $\Delta_c H^\circ_m$ e $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$, determinados por calorimetria de combustão e pelo método de efusão de Knudsen, respetivamente.

Sabbah e Perez[111] publicaram vários estudos, nas décadas de 80 e 90 do século passado, sobre a determinação de propriedades termodinâmicas de vários heterociclos, estando interessados na energética associada às interações intra- e intermoleculares e ao estabelecimento de correlações energia-estrutura para os compostos estudados. Em particular, apresentaram o estudo termodinâmico do 1*H*-1,2,4-triazole e 1*H*-benzotriazole. Os valores de $\Delta_c H^\circ_m$ e $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$ são concordantes com os anteriormente publicados.

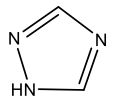
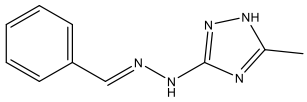
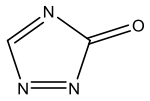
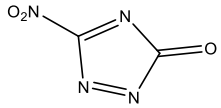
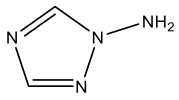
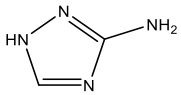
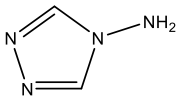
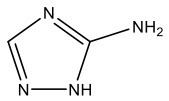
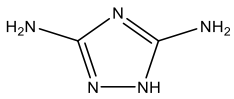
Williams *et al.*[112] determinaram experimentalmente as energias de combustão de uma série de compostos ricos em nitrogénio, da família dos triazoles, tetrazoles e outros compostos afins. Na tabela 1.2. encontram-se registados valores de $\Delta_f H^\circ_m$ (cr) para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole e o 3-benzalhidrazino-5-metil-1,2,4-triazole. Finch *et al.*[113], desenvolveram um estudo termoquímico, com o objetivo de determinar os valores de

$\Delta_f H_m^\circ$ (cr) e $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$, de dois tiadiazoles funcionalizados com um grupo carbonilo, nomeadamente do 1,2,4-triazole-5-ona e do 3-nitro-1,2,4-triazole-5-ona.

Recentemente, Amaral *et al.*[114] determinaram a entalpia de formação de derivados do amino-1,2,4-triazole. Experimentalmente, os valores de $\Delta_f H_m^\circ$ (cr) e $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$, do 3-amino-1*H*- e do 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole, foram obtidos por calorimetria de combustão em bomba estática e microcalorimetria Calvet e/ou pelo método de efusão de Knudsen, respetivamente. No que se refere ao estudo de combustão desenvolvido para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole, os resultados obtidos são discrepantes dos valores determinados inicialmente por Williams *et al.* [112], para o qual os autores não encontraram uma justificação. No caso do 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, apenas o valor de $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ foi determinado por microcalorimetria Calvet, pois a quantidade de composto purificado não era suficiente para a sua realização. Os valores de $\Delta_f H_m^\circ$ (g) foram também estimados, utilizando uma abordagem teórica ao nível G3(MP2). A concordância entre as metodologias experimental e computacional valida a abordagem computacional, pelo que os autores estimaram o valor de $\Delta_f H_m^\circ$ (g) para o 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole. Também este estudo permitirá estimar esta propriedade para compostos estruturalmente semelhantes, não estudados experimentalmente.

Os estudos descritos na literatura, referidos anteriormente, estão resumidos na tabela 1.2.

Tabela 1.2 Valores da literatura de entalpias molares de combustão e de formação padrão e entalpia de sublimação padrão para os derivados do 1,2,4-triazole, a 298,15 K.

Composto	$\Delta_c H^\circ_m$ (cr) / kJ·mol^{-1}	$\Delta_f H^\circ_m$ (cr) / kJ·mol^{-1}	$\Delta^g_{cr} H^\circ_m$ / kJ·mol^{-1}	$\Delta_f H^\circ_m$ (g) / kJ·mol^{-1}
 1,2,4-triazole	-1325 [107] -1324,9 ± 0,9 [108] -1328,9 ± 1,2 [109] -1324,4 ± 0,3 [110] -1322,4 ± 1,0 [111]	109,2 ± 0,9 [108] 113,1 ± 1,4 [109] 108,7 ± 0,4 [110]	84,1 [107,*a*] 80,7 ± 0,5 [111,*a*] 84,0 ± 0,7 [110,*a*]	192,7 ± 0,8 [110]
 3-benzalhidrazino-5-metil-1,2,4-triazole	-5765,0 ± 1,0 [112]	—	—	—
 1,2,4-triazole-5-ona	-1073,3 ± 0,6 [113]	-142,4 ± 0,7 [113]	—	—
 3-nitro-1,2,4-triazole -5-ona	-943,4 ± 1,0 [113]	-129,4 ± 1,1 [113]	—	—
 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole	—	—	—	[291,5 ± 0,8] [114]
 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole	-1435,5 ± 3,9 [112]	76,8 ± 3,9 [112] 69,1 ± 0,8 [114]	112,0 ± 0,7 [114,*a*]	181,1 ± 1,1 [114]
 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole	—	—	109,3 ± 1,5 [114,*b*]	[335,5 ± 0,8] [114]
 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole	—	—	—	[186,8 ± 0,8] [114]
 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole	-1544,1± 0,7 [114]	42,5 ± 0,8 [114]	136,4 ± 3,0 [114,*a*]	178,9 ± 3,1 [114]

[a] Valor obtido pelo método de efusão de Knudsen;
[b] Valor obtido por microcalorimetria Calvet.

No que se refere ao 1,2,3-triazole e seus derivados encontraram-se publicados poucos estudos relativos à sua caraterização termodinâmica, estando os dados existentes na literatura registados na tabela 1.3.

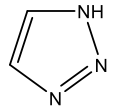
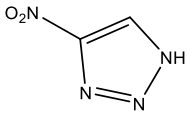
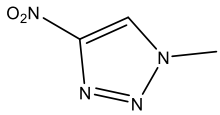
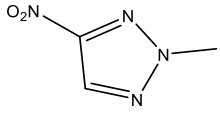
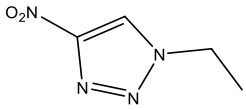
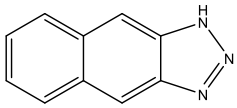
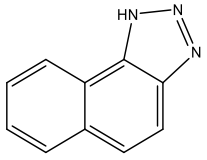
Matulis *et al.*[115] desenvolveram um estudo teórico com o objetivo de determinar os valores de $\Delta_f H^\circ_m$ (g) e estudar o isomerismo do 4(5)-nitro-1,2,3-triazole e seus derivados *N*-aquilo, bem como determinar, por via experimental, a entalpia de formação do 2-metil-4-nitro-1,2,3-triazole. Os valores calculados de $\Delta_f H^\circ_m$ (g) dos *N*-alquil-4(5)-nitrotriazoles diminuem de uma forma regular com o aumento do número de carbonos no grupo alquílico, em cerca 25-35 kJ·mol^{-1}. Estimaram também computacionalmente os valores de $\Delta_f H^\circ_m$ (g) do 1,2,3-triazole e três derivados, nomeadamente do 4-nitro-1,2,3-triazole, do 1-metil-4-nitro-1,2,3-triazole e do 2-metil-4-nitro-1,2,3-triazole.

Para o 1-etil-4-nitro-1,2,3-triazole, Blokhin *et al.*[116] determinaram o valor de $\Delta_f H^\circ_m$ (cr), através de calorimetria de combustão em bomba estática. O valor de $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$ foi determinado através do método de efusão de Knudsen. O valor de $\Delta_f H^\circ_m$ (g), foi calculado usando os valores obtidos experimentalmente, 222,4 ± 1,2 kJ·mol^{-1} e estimado, recorrendo ao método teórico G3B3, [223 ± 6] kJ·mol^{-1}, demonstrando uma excelente concordância.

Fries, Walter e Schilling[117], em 1935, determinaram o valor de $\Delta_c H^\circ_m$ (cr) do 1*H*-nafto[2,3-d][1,2,3]triazole e do 1*H*-nafto[1,2-d][1,2,3]triazole. Em 1970, esta parâmetro foi redeterminado por Cox e Pilcher[118], sendo estes concordantes com os obtidos inicialmente. Pedley [119], em 1994, determinou o respetivo valor de $\Delta_f H^\circ_m$ (cr), para ambos os compostos.

Relativamente ao 1*H*-benzotriazole, a sua caraterização termodinâmica foi efetuada por Fagley *et al.*[120], pela primeira vez em 1953. Posteriormente, Cox e Pilcher[118], Zimmerman e Geisenfelder[107] confirmaram a sua fiabilidade, reproduzindo resultados concordantes com os determinados inicialmente. Os valores de $\Delta_f H^\circ_m$ (g) determinados experimentalmente por Jiménez *et al.*[110] e, estimado por Dorofeeva *et al.*[121], usando o método G4, são concordantes.

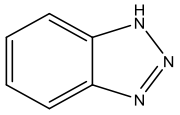
Tabela 1.3 Valores da literatura de entalpias molares de combustão e de formação padrão e entalpias de sublimação padrão para os derivados do 1,2,3-triazole, a 298,15 K.

Composto	$\frac{\Delta_c H^\circ_m\ (cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\circ_m\ (cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta^g_{cr} H^\circ_m}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\circ_m\ (g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
 1,2,3-triazole	—	—	—	[264,5] [115]
 4-nitro-1,2,3-triazole	—	—	—	[271,5] [115]
 1-metil-4-nitro-1,2,3-triazole	—	—	—	[251,4] [115]
 2-metil-4-nitro-1,2,3-triazole	-1906,2 ± 1,6 [115]	154,0 ± 1,7 [115]	74,7 ± 3,1 [115,*a*]	228,7 ± 3,5 [115] [233,5] [115]
 1-etil-4-nitro-1,2,3-triazole	-2559,1 ± 0,7 [116]	127,5 ± 0,9 [116]	94,9 ± 0,8 [116,*a*]	222,4 ± 1,2 [116] [223 ± 6] [116]
 1*H*-Naphtho[2,3-d][1,2,3]triazole	-5209,7 ± 2,0 [117] -5213,3 [118]	274,2 ± 2,0 [119]	—	—
 1*H*-Naphtho[1,2-d][1,2,3]triazole	-5196,0 ± 2,0 [117] -5199,0 [118]	260,5 ± 2,0 [119]	—	—

[a] Valor obtido pelo método de efusão de Knudsen.

…/…

Tabela 1.3 (continuação)

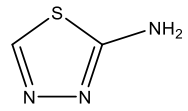
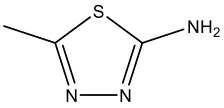
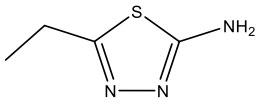
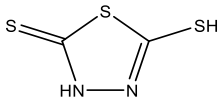
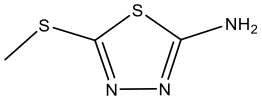
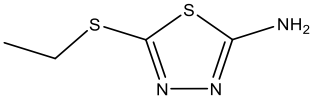
Composto	$\Delta_c H^\circ_m$ (cr) / kJ·mol^{-1}	$\Delta_f H^\circ_m$ (cr) / kJ·mol^{-1}	$\Delta^g_{cr} H^\circ_m$ / kJ·mol^{-1}	$\Delta_f H^\circ_m$ (g) / kJ·mol^{-1}
 1*H*-benzotriazole	-3315 [107] -3312,2 ± 0,8 [110] -3318,1 ± 0,8 [111] -3325,5 ± 1,0 [118] -3326,2 ± 0,9 [120]	236,5 ± 1,2 [109,110] 246,9 [118] 250,0 ± 1,1 [120]	97,9 [107,*a*] 99,0 ± 0,5 [110] 98,2 ± 0,7 [111,*a*]	335,5 ± 1,3 [110] [329,5] [121]

[a] Valor obtido pelo método de efusão de Knudsen.

1.4. Estudos desenvolvidos

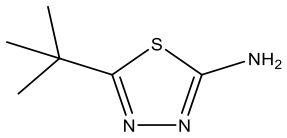
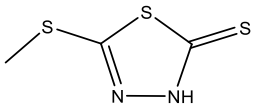
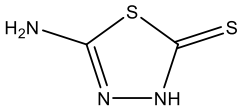
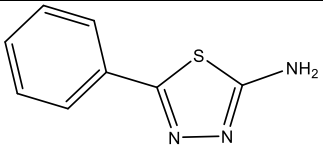
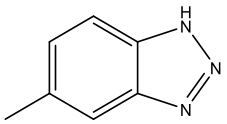
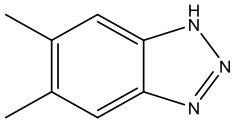
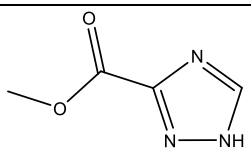
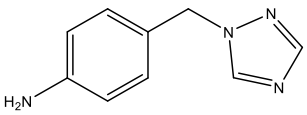
As famílias de compostos heterocíclicos estudadas podem ser agrupadas em três conjuntos, nomeadamente tiadiazoles, triazoles e oxadiazoles, dependendo da natureza do heteroátomo presente na posição 1 do anel pentacíclico (S, N ou O). Na tabela 1.4 estão apresentados os compostos estudados experimentalmente, no âmbito deste trabalho, bem como algumas das suas características gerais.

Tabela 1.4 Fórmulas estruturais e características gerais dos compostos estudados.

Fórmula estrutural / Nome	Características gerais
 2-amino-1,3,4-tiadiazole	Fórmula molecular: $C_2H_3N_3S$ Massa Molar: 101,13 g·mol^{-1} CAS: 4005-51-0 Densidade: 1,385 g·cm^{-3} [122] Ponto de fusão: 458-462 K
 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	Fórmula molecular: $C_3H_5N_3S$ Massa Molar: 115,16 g·mol^{-1} CAS: 108-33-8 Densidade: 1,416 g·cm^{-3} [27] Ponto de fusão:496-501 K
 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	Fórmula molecular: $C_4H_7N_3S$ Massa Molar: 129,18 g·mol^{-1} CAS: 14068-53-2 Densidade: 1,418 g·cm^{-3} [27] Ponto de fusão: 473-746 K
 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	Fórmula molecular: $C_2H_2N_2S_3$ Massa Molar: 150,25 g·mol^{-1} CAS: 1072-71-5 Densidade: 1,575 g·cm^{-3} [122] Ponto de fusão: 435 K
 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	Fórmula molecular: $C_3H_5N_3S_2$ Massa Molar: 147,22 g·mol^{-1} CAS: 5319-77-7 Densidade: 1,402 g·cm^{-3} [122] Ponto de fusão: 451-454 K
 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	Fórmula molecular: $C_4H_7N_3S_2$ Massa Molar: 161,25 g·mol^{-1} CAS: 25660-70-2 Densidade: 1,328 g·cm^{-3} [122] Ponto de fusão: 408-410 K

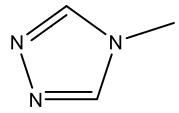
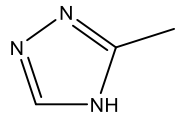
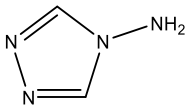
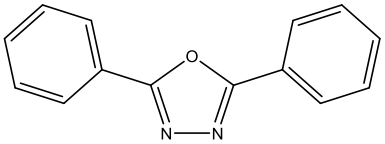
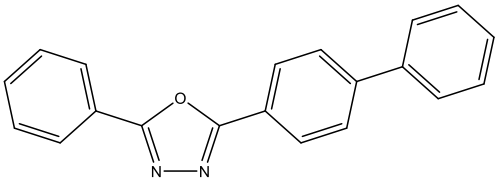
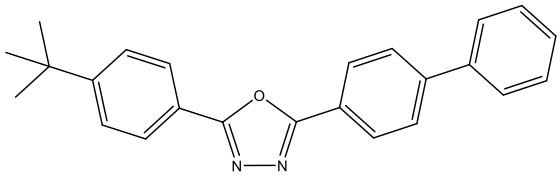
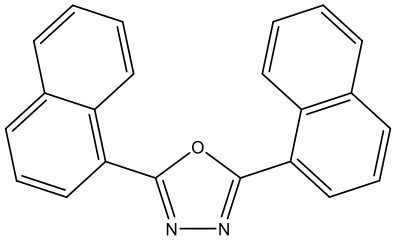
…/…

Tabela 1.4 (continuação)

Fórmula estrutural / Nome	Características gerais
 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	Fórmula molecular: $C_6H_{11}N_3S$ Massa Molar: 157,24 g·mol^{-1} CAS: 39222-73-6 Densidade: 1,170 g·cm^{-3} [123] Ponto de fusão: 456-460 K
 5-metiltio-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	Fórmula molecular: $C_3H_4N_2S_3$ Massa Molar: 164,27 g·mol^{-1} CAS: 6264-40-0 Densidade: 1,67 g·cm^{-3} [123] Ponto de fusão: 407-409 K
 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	Fórmula molecular: $C_2H_3N_3S_2$ Massa Molar: 133,19 g·mol^{-1} CAS: 2349-67-9 Densidade: 1,503 g·cm^{-3} [122] Ponto de fusão: 505 K
 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole	Fórmula molecular: $C_8H_7N_3S$ Massa Molar: 177,23 g·mol^{-1} CAS: 2002-03-1 Densidade: 1,404 g·cm^{-3} [123] Ponto de fusão: 496-500 K
 5-metil-1*H*-benzotriazole	Fórmula molecular: $C_7H_7N_3$ Massa Molar: 133,15 g·mol^{-1} CAS: 136-85-6 Densidade: 1,064 g·cm^{-3} [122] Ponto de fusão: 353-355 K
 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	Fórmula molecular: $C_8H_9N_3$ Massa Molar: 147,18 g·mol^{-1} CAS: 4184-79-6 Densidade: 1,217 g·cm^{-3} [123] Ponto de fusão: 429 K
 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	Fórmula molecular: $C_4H_5N_3O_2$ Massa Molar: 127,10 g·mol^{-1} CAS: 4928-88-5 Densidade: 1,464 g·cm^{-3} [124] Ponto de fusão: 469-472 K
 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,3,4-triazole	Fórmula molecular: $C_9H_{10}N_4$ Massa Molar: 174,21 g·mol^{-1} CAS: 119192-10-8 Densidade: 1,260 g·cm^{-3} [123] Ponto de fusão: 399-403 K

…/…

Tabela 1.4 (continuação)

Fórmula estrutural / Nome	Características gerais
 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole	Fórmula molecular: $C_3H_5N_3$ Massa Molar: 83,09 g·mol^{-1} CAS: 10570-40-8 Densidade: 1,170 g·cm^{-3} [123] Ponto de fusão: 363-365 K
 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole	Fórmula molecular: $C_3H_5N_3$ Massa Molar: 83,09 g·mol^{-1} CAS: 7170-01-6 Densidade: 1,178 g·cm^{-3} [123] Ponto de fusão: 317 K
 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole	Fórmula molecular: $C_2H_4N_4$ Massa Molar: 84,08 g·mol^{-1} CAS: 584-13-4 Densidade: 1,269 g·cm^{-3} [123] Ponto de fusão: 357-259 K
 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole	Fórmula molecular: $C_{14}H_{10}N_2O$ Massa Molar: 222,25 g·mol^{-1} CAS: 725-12-2 Densidade: 1,240 g·cm^{-3} [123] Ponto de fusão: 411-413 K
 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole	Fórmula molecular: $C_{20}H_{14}N_2O$ Massa Molar: 298,34 g·mol^{-1} CAS: 852-38-0 Densidade: 1,235 g·cm^{-3} [123] Ponto de fusão: 440-442 K
 2-(4-tercbutilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole	Fórmula molecular: $C_{24}H_{22}N_2O$ Massa Molar: 354,44 g·mol^{-1} CAS: 15082-28-7 Densidade: 1,103 g·cm^{-3} [123] Ponto de fusão: 410-412 K
 2-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole	Fórmula molecular: $C_{22}H_{14}N_2O$ Massa Molar: 322,36 g·mol^{-1} CAS: 905-62-4 Densidade: 1,251 g·cm^{-3} [123] Ponto de fusão: 395-397 K

A par do trabalho experimental, foi desenvolvido um estudo computacional para a obtenção das geometrias e das energias dos compostos anteriormente mencionados, usando o método G3(MP2)//B3LYP. Recorrendo a reações de trabalho e às respetivas $\Delta_f H^\circ_m$ (g) das moléculas auxiliares utilizadas nessas mesmas reações, estimou-se a $\Delta_f H^\circ_m$ (g) para os compostos estudados experimentalmente e outros complementares, para os quais não foi possível realizar o estudo experimental (fórmulas estruturais apresentadas da figura 1.14 a 1.16).

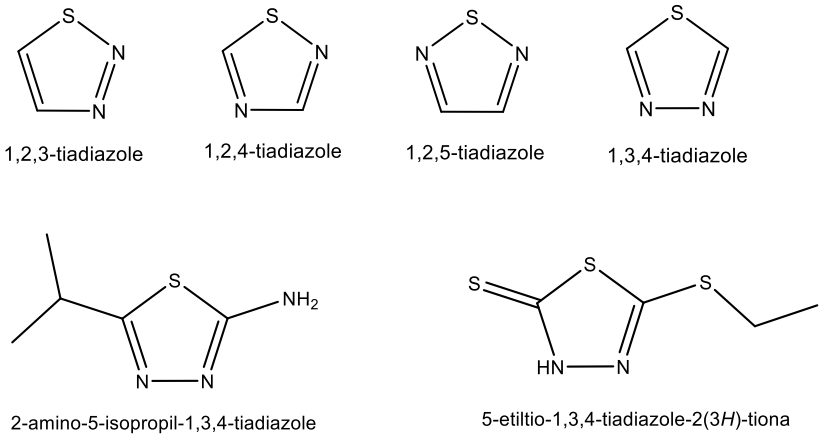


Figura 1.14 Fórmulas estruturais dos derivados do tiadiazole estudados por via computacional.

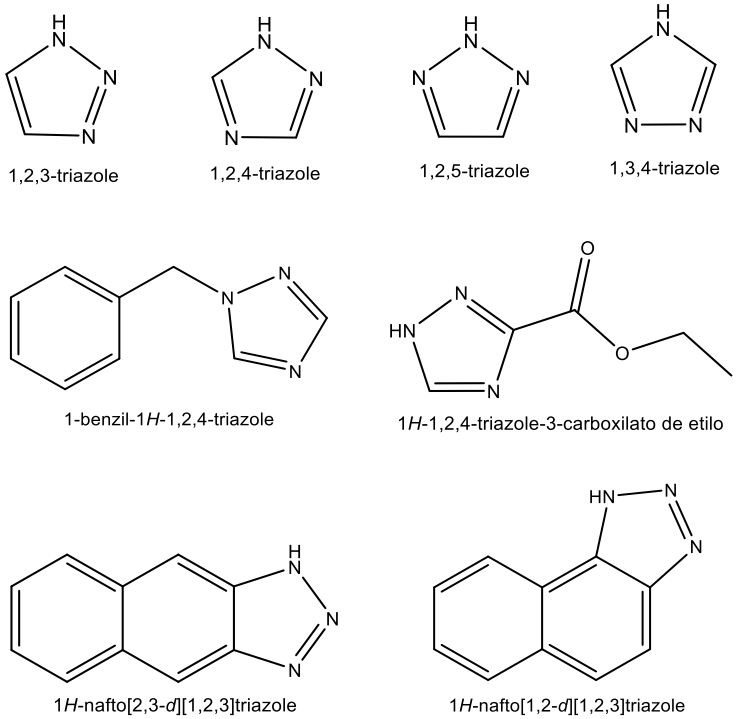
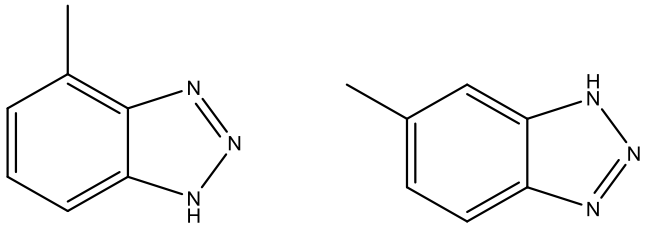


Figura 1.15 Fórmulas estruturais dos derivados do triazole estudados por via computacional.



4-metil-1*H*-benzotriazole 6-metil-1*H*-benzotriazole

Figura 1.16 Fórmulas estruturais dos derivados do benzotriazole estudados por via computacional.

A caraterização termodinâmica dos compostos experimentalmente estudados baseou-se no seguinte plano de trabalho:

a) Purificação e controlo de pureza, por sublimação sob pressão reduzida e cromatografia gasosa, respetivamente;
b) Determinação da quantidade de água existente nas amostras em estudo, por titulação coulométrica de Karl Fisher;
c) Medição da temperatura de fusão, $T_{\text{fusão}}$, e da entalpia de fusão, $\Delta^{\text{l}}_{\text{cr}}H^{\circ}_{\text{m}}$, por calorimetria diferencial de varrimento;
d) Medição de energias de combustão, por calorimetria de combustão em bomba estática ou em bomba rotativa e, consequente cálculo de $\Delta_{\text{c}}H^{\circ}_{\text{m}}$ (cr), a 298,15 K;
e) Determinação da variação das pressões de vapor em função da temperatura, pelo método de efusão de Knudsen;
f) Determinação das $\Delta^{\text{g}}_{\text{cr}}H^{\circ}_{\text{m}}$ por microcalorimetria Calvet e/ou pelo método de efusão de Knudsen.

Adicionalmente, procedeu-se à determinação das propriedades de fluorescência de alguns compostos em estudo, com o objetivo de estabelecer relações entre a sua estrutura cristalina, propriedades termodinâmicas e características eletrónicas dos seus substituintes.

Na tabela 1.5 estão resumidas as técnicas experimentais utilizadas no estudo de cada um dos compostos.

Tabela 1.5 Resumo das técnicas experimentais utilizadas para cada um dos compostos estudados.

Composto	CC	MC	MEK	DSC	KF	F
2-amino-1,3,4-tiadiazole	●	●	●	○	●	
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	●	●	●	○	●	
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	●	●	●	○	●	
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	●	○	●	○	●	
5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	●		●	○	●	
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	●	●	●	●	●	
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	●	●	●	●	●	
5-metiltio-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	●	○	●	●	●	
2-amino-5-terc-butil-1,3,4-tiadiazole	●		●	●	●	
2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole	○			●	●	○
5-metil-1*H*-benzotriazole	●	●	●	●	●	
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	●	○	●	●	●	
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	●	●	○	●	●	
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,3,4-triazole	●	●	●	●	●	
4-metil-4*H*-1,2,4-triazole	●	○		●	●	
3-metil-1*H*-1,2,4-triazole	●	○		●	●	
4-amino-4*H*-1,2,4-triazole	●	○		●	●	
2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole				●		●
2,5-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole				●		●
2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole				●		●
2-(4-tercbutilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole				●		●

● – Estudo concluído;

○ – Tentativa de estudo;

Abreviaturas para os métodos utilizados: CC–calorimetria de combustão; MC–microcalorimetria de Calvet; MEK–método de efusão de Knudsen; DSC–calorimetria diferencial de varrimento; KF– titulação Karl Fisher; F–fluorescência.

Em termos organizacionais, esta dissertação divide-se em seis capítulos, estando de seguida sumarizados os respetivos conteúdos:

- No capítulo 1 é feita uma contextualização do trabalho, bem como uma revisão do estado de arte associada aos azoles e seus derivados;
- No capítulo 2 faz-se uma descrição das diferentes técnicas experimentais utilizadas;
- No capítulo 3 apresentam-se os resultados experimentais obtidos no estudo dos compostos;

- O capítulo 4 é referente ao estudo computacional realizado e os correspondentes resultados obtidos;
- O capítulo 5 inclui um resumo dos resultados finais, juntamente com a sua discussão global.

Esta dissertação apresenta também uma secção de anexos, que inclui informações adicionais sobre os estudos realizados, de forma a complementar o trabalho desenvolvido.

Referências

[1] J.A. Martinho Simões, M.E. Minas da Piedade (Eds.), *Molecular Energetics – Condensed-Phase Thermochemical Techniques*, Oxford University Press, New York (2008).

[2] S.A. Ibrahim, H.F. Rizk, *Azoles: Synthesis, Properties, Applications and Perspectives*. Reino Unido: IntechOpen (2021).

[3] Z. Wu, J. Shi, J. Chen, D. Hu, B. Song, J. Agric. Food Chem. 69 (2021) 8660-8670.

[4] Y. Hung, C.-Y. Li, X.-M. Wang, Y.-H. Yang, H.-L. Zhu, Chem. Rev. 114 (2014) 5572-5610.

[5] L.M.T. Frija, A.J.L. Pombeiro, M.N. Kopylovich, Coord. Chem. Rev. 308 (2016) 32-55.

[6] G. Mercuri, G. Giambastiani, A. Rossin, Inorganics 7 (2019) 144.

[7] N.A. Wazzan, I.B. Obot, S. Kaya, J. Mol. Liq. 221 (2016) 579-602.

[8] A. Attou, M. Tourabi, A. Benikdes, O. Benali, H.B. Ouici, F. Benhiba, A. Zarrouk, C. Jama, F. Bentiss, Colloids Surf. A. 604 (2020) 125320.

[9] K. Vinothkumar, G. Rajkumar M.G. Sethuraman, Mater. Chem. Phys. 259 (2021) 123987.

[10] Y. Li, J. Geng, Y. Liu, S. Yu, G. Zhao, Chem. Med. Chem. 8 (2013) 27-41.

[11] S. Haider, M.S. Alam, H. Hamid, Eur. J. Med. Chem. 92 (2015) 156-177.

[12] A. Irfan, S. Ullah, A. Anum, N. Jabeen, A.F. Zaoor, H. Kanwal, K. Kotwica-Mojzych, M. Mojzych, Appl. Sci. 11 (2021) 5742.

[13] S. Pal, V. Singh, R. Kumar, R. Gogoi, J. Mol. Struct. 1219 (2020) 128507.

[14] E. Yabaş, E. Bicer, R. Katlrcl, Opt. Mater. 122 (2021) 111808.

[15] J.M. Granadino-Roldán, A. Garzón, G. García, M. Moral, A. Navarro, M.P. Fernández-Liencres, T. Peña-Ruiz, M. Fernández-Gómez, J. Phys. Chem. C, 15 (2011) 2865-2873.

[16] G. Selivanova, A. Skolyapova, J. Wang, E. Karpova, I. Shundrina, I. Bagryanskaya, E. Amosov, New J. Chem. 46 (2022) 1929-1942.

[17] A. Kudelko, M. Olesiejuk, M. Luczynski, M. Swiatkowski, T. Sieranski, R. Kruszynski, Molecules 25 (2020) 2822.

[18] M. Olesiejuk, A. Kudelko, M. Świątkowski, Dyes and Pigments 220 (2023) 111721.

[19] D. Glossman-Mitnik, J. Mol. Struct.: (Theochem) 549 (2001) 285-288.

[20] M.K. Cyranski, T.M. Krygowski, *Aromaticity in Heterocyclic Compounds*, Springer (2009).

[21] T.M. Krygowski, M.K. Cyranski, Chem. Rev. 101 (2001) 1385-1419.

[22] P. Friedman, K.F. Ferris, J. Mol. Struct.: (Theochem) 418 (1997) 119-126.

[23] I. Rozas, J. Phys. Org. Chem. 5 (1992) 74-82.

[24] S.S. Erdem, G.A. Özpinar, M.T. Saçan, J. Mol. Struct.: (726 (2005) 233-243.

[25] F. Hipler, M. Winter, R.A. Fischer, J. Mol. Struct.: (Theochem) 658 (2003) 179-191.

[26] M.M. Ishankhodzhaeva, Sh.A. Kadyrova, M.D. Surazhskaya, N.A. Parpiev, P.A. Koz'min, Russ. J. Org. Chem. 37 (2001) 721-723.

[27] D.E. Lynch, Acta Cryst. C57 (2001) 1201-1203.

[28] K.S. Khusenov, B.B. Umarov, M.M. Ishankhodzhaeva, N.A. Parpiev, S.A.Talipov, B.T. Ibragimov, Russ. J. Coord. Chem. 23(8) (1997) 555-559.

[29] S.J. Mohammed, A.K. Salih, M.A.M. Rashid, K.M. Omer, K.A. Abdalkarim, Molecules 25 (2020) 5441.

[30] F. Liu, L. Chen, J. Mol. Liq. 390 (2023) 122904.

[31] A.L.R. Silva, J.M. Gonçalves, V.M.F. Morais, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 165 (2022) 106644.

[32] E.M. Coyanis, R. Boese, J.C. Autino, R.M. Romano, C.O.D. Védova, J. Phys. Org. Chem. 16 (2003) 1-8.

[33] F. Hipler, R.A. Fischer, J. Müller, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (2002) 1620-1626.

[34] M.H. Esmaiel, H.A. Basuony, M.K. Al-Nawasany, M.M. Shulkamy, I.A. Shaaban, A.M. Abuelela, W.M. Zoghaib, T.A. Mohamed, Z. Phys. Chem. 234 (2020) 415-440.

[35] S. Millefiori, A. Millefiori, J. Mol. Struct. 151 (1987) 373-377.

[36] M. Yoosefian, Z.J. Chermahini, H. Raissi, A. Mola, M. Sadeghi, J. Mol. Liq. 203 (2015) 137-142.

[37] C.-H. Zhou, Y. Wang, Curr. Med. Chem. 19 (2012) 239-280.

[38] J.A. Sabo, S.M. Abdel-Rahman, Ann. Pharmacother 34 (2000) 1032-1043.

[39] A. Almasirad, S.A. Tabatabai, M. Faizi, A. Kebriaeezadeh, N. Meharabi, A. Davvandi, A. Shafiee, Bioorg. Med. Chem. Lett. 14 (2004) 6057-6059.

[40] W.S. El-Serwy, N.A. Mohamed, E.M. Abbas, R.F. Abdel-Rahman, Res. Chem. Intermed. 39 (2013) 2543-2554.

[41] J.K. Sahu, S. Ganguly, A. Kaushik, Chin. J. Nat. Med. 11 (2013) 456-465.

[42] S.-J. Yan, Y. Liu, Y. Chen, L. Liu, J. Lin, Bioorg. Med. Chem. Lett. 20 (2010) 5225-5228.

[43] M. Asif, Int. J. Adv. Res. Chem. Sci. 6 (2014) 22-28.

[44] S. Zhang, Z. Xu, C. Gao, Q.-C. Ren, L. Chang, Z.-S. Lv, L.S. Feng, Eur. J. Med. Chem. 138 (2017) 501-513.

[45] N.P. Swathi, V.D.P. Alva, S. Samshuddin, J. Bio. Tribo. Corros. (2017) 3-12.

[46] M. Faisal, A. Saeed, D. Shahzad, N. Abbas, F.A. Larik, P. A. Channar, T.A. Fattah, D.M. Khan, S.A. Shehzadi, Corros. Rev. 36 (2018) 507-545.

[47] Y.F. Bian, W.J. Zhai, B.Q. Zhu, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23 (2013) 2431-2438.

[48] J. Liu, L. Jiang, H. Wu, T. Zhao, L. Qian, J. Electrochem. Soc. 13 (2020) 167.

[49] K.M. Crofton, Toxicol. Lett. 84 (1996) 155-159.

[50] L.T.M. Van der Ven, E. Rorije, R.C. Sprong, D. Zink, R. Derr, G. Hendriks, L.-H. Loo, M. Luijten, Chem. Res. Toxicol. 3 (2020) 834-848.

[51] S.C. Machado, B.M. Souza, L.P.A. Marciano, A.F.S. Pereira, MR.P.L. Brigagão, A.L.M. Viana, M.R. Rodrigues, I. Martins, Environ. Toxicol. Pharmacol. 87 (2021) 103703.

[52] J. Tang, H. Xiong, G. Zhang, Y. Tang, H. Yang, G. Cheng, Chem. Commun. 58 (2022) 11847-11850.

[53] W. Yao, Y. Xue, L. Qian, H. Yang, G. Cheng, Energ. Mater. Front. 2 (2021) 131-138.

[54] N. Kommu, V.D. Ghule, A.S. Kumar, A.K. Sahoo, Chem. Asian J. 9 (2014)166-178.

[55] Z. Yan, T. Lu, Y. Liu, W. Liu, B. Zhao, Y. Wang, Z. Ge, ACS Omega, 6 (2021) 18591-18597.

[56] M.V. Roux, L.A. Torres, J.Z. Dávalos, J. Chem. Thermodyn. 33 (2000) 949-957.

[57] R. Goddard, O. Heinemann, C. Kroger, Acta Crystallogr. C, 53 (1997) 1846-1850.

[58] P. Goldstein, J. Ladell, G. Abowitz, Acta Crystallogr. B, 25 (1969) 135-143.

[59] A.K. Baev, *Specific Intermolecular Interactions of Nitrogenated and Bioorganic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2014).

[60] V.I. Minkin, A.D. Garnovskii, J. Elguero, A.R. Katritzky, O.V. Denisko, *Tautomerism in Heterocycles: Five-Membered Rings with Two or More Heteroatoms*, Advances in Heterocyclic Chemistry, (2000) 76: P157-P323.

[61] L. Antonov, *Tautomerism, Methods and Theories*, Wiley-VCH, Bulgaria (2014).

[62] V.L.S. Freitas, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, *Thermochemical insights on small nitrogen heterocyclic compounds*, PATAI's Chemistry of Functional Groups, John Wiley & Sons, Ltd. (2017).

[63] M.H. Palmer, I. Simpson, J.R. Wheeler, Z. Naturforsch. A (1981) 36 1246-1252.

[64] A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flammang, J. Elguero, Org. Mass. Spectrom. 7 (1973) 271-276.

[65] M. Begtrup, C.J. Nielsen, L. Nygaard, S. Samdal, C.E. Sjogren, G.O. Sorensen, Acta Chem. Scand. Ser. A 42 (1988) 500-514.

[66] C. Tornkvist, J. Bergman, B. Liedberg, J. Phys. Chem. 95 (1991) 3119-3123.

[67] M.W. Wong, R. Leung-Toung, C. Wentrup, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 2465-2472.

[68] K. Bolton, R.D. Brown, F.R. Burden, A. Mishra, J. Chem. Soc. D (15) (1971) 873.

[69] A.G. Baboul, L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, J. Chem. Phys. 110 (1999) 7650-7657.

[70] D.S. Musmade, S.R. Pattan, M.S. Yalgatti, Int. J. Pharm. Chem. 5 (2015) 166-171.

[71] M.Y. Wani, A. Ahmad, R.A. Shiekh, K.J. Al-Ghamdi, A.J.F.N. Sobral, Bioorg. Med. Chem. 2 (2015) 34172-4180.

[72] B.M. Sahoo, B.V. Ravi Kumar, K.B. Prasanna, Int. J. Pharm. Sci. Res. 2 (2011) 344-350.

[73] A. Singh, A.C. Rana, J. Chem. Pharm. Res. 2 (2010) 505-511.

[74] N.A. Khalil, A.M. Kamal, S.H. Emam, Biol. Pharm. Bull. 38 (2015) 763-773.

[75] A. Padmaja, C. Rajasekhar, A. Muralikrishna, V. Padmavathi, J. Chem. Pharm. Res. 4 (2012) 294-302.

[76] M.M.G. El-Din, M.I. El-Gamal, M.S. Abdel-Maksoud, K.H. Yoo, C.H. Oh, Eur. J. Med. Chem. 90 (2015) 45-52.

[77] Z. Yang, P. Li, Y. He, J. Luo, J. Zhou, Y. Wu, L. Chen, J. Heterocycl. Chem. 57 (2020) 51-58.

[78] J. Boström, A. Hogner, A. Llinàs, E. Wellner, A.T. Plowright, J. Med. Chem. 55(5) (2012) 1817-1830.

[79] H.-Z. Zhang, Z.-L. Zhao, C.-H. Zhou, Eur. J. Med. Chem. 144 (2018) 444-492.

[80] T.M. Reyma, E. Shiju, P.P. Shandev, K. Chandrasekharan, S. Haridas, P.A. Unnikrishnan, J. Mater. Sci. 56 (2021) 3035-3048.

[81] B. Waddar, S. Gandi, S.R. Parne, V.R. Chari, G.R. Prasanth, J. Mol. Model. 30 (2024) 118.

[82] A. Mahmood, S. Khan, U. Rhana, M. Janjuaa, M. Tahira, M. Songd, J. Phys. Org. Chem. 28 (2015) 348.

[83] M.S.S. Oliveira, A.B.S. Santos, T.V.B. Ferraz, G.LC. Moura, E.H.L. Falcão, Chem. Phys. Impact 6 (2023) 100162.

[84] N.K.S. Narendran, R. Soman, P. Sankar, C. Arunkumar, K. Chandrasekharan, Opt. Mater. 49 (2015) 59-68.

[85] R. Barbosa-Silva, M.S.S. Oliveira, R.C. Ferreira, V. Manzoni, E.H.L. Falcão, C.B. de Araújo, Opt. Mater. 146 (2023) 114536.

[86] S. Sasaki, P. Gregor, C. Drummen, G. Konishi, J. Mater. Chem. C 4 (2016)2731-2743.

[87] D. Jiang, S. Chen, Z. Xue, Y. Li, H. Liu, W. Yang, Y. Li, Dyes Pigm. 125 (2016) 100-105.

[88] S. Alías, R. Andreu, M.J. Blesa, M.A. Cerdán, S. Franco, J. Garín, C. López, J. Orduna, J. Sanz, R. Alicante, B. Villacampa, M. Allain, J. Org. Chem. 73 (2008) 5890-5898.

[89] C. Koos, P. Vorreau, T. Vallaitis, P. Dumon, W. Bogaerts, R. Baets, B. Esembeson, I. Biaggio, T. Michinobu, F. Diederich, Nat. Photon. 3 (2009) 216-219.

[90] M.S. Najare, M.K. Patil, T.S. Tilakraj, M. Yaseen, A.A. Nadaf, S. Mantur, S.R. Inamdar, I.A.M. Khazi, J. Fluoresc. 31 (2021) 1645-1664.

[91] L. Naik, M.S. Thippeswamy, V. Praveenkumar, G.H. Malimath, D. Ramesh, S. Sutar, H.M. Savanur, S.B. Gudennavar, S.G. Bubbly, J. Mol. Graphics Modell. 118 (2023) 108367.

[92] J.A. Rivera, A.C. Castillo, M.L.M. González, Organic Semiconductors. In: Pech-Canul, M., Ravindra, N. (eds) Semiconductors. Springer, Cham. (2019).

[93] S.H. Mashraqui, R.S. Kenny, S.G. Ghadigaonkar, A. Krishnan, M. Bhattacharya, P.K. Das, Opt. Mater. 27 (2004) 257.

[94] M. Homocioanu, A. Airinei, J. Fluoresc., 26 (2016) 1617-1635.

[95] N. Deshapande, N.S. Belavagi, M.G Sunagar, S. Gaonkar, G.H. Pujar, M.N. Wari, S.R. Inamdar, I.A.M. Khazi, RSC Adv. 5 (2015) 86685-86696.

[96] A. Paun, N.D. Hadade, C.C. Paraschivescu, M.J. Matache, J. Mater. Chem. C 4 (2016) 8596.

[97] E. Westphal, H. Gallardo, N. Sebastian, A. Eremin, M. Prehm, M. Alaasar, C. Tschierske, J. Mater.Chem. C 7 (2019) 3064.

[98] S. Liu, Q. Wu, T. Zhang, H. Zhan, J. Han, Org. Biomol. Chem. 19 (2021) 1287.

[99] M. Homocianu, A. Airinei, J. Mol. Liq. 209 (2015) 549-556.

[100] S.H. Dhannur, A.H. Shridhar, S. Suresh, B.A. Al-Asbahi, N.M. Al-Hada, V.M. Shelar, L. Naik, J. Opt. (2024) 1-11.

[101] L. Gong, C. Ma, T. Liu, J. Lv, X. Xun, J. Chem. 44 (2020) 19623.

[102] A. Karakas, M. Karakaya, Y. Ceylan, Y. El Kouari, S. Taboukhat, Y. Boughaleb, Z. Sofiani, Opt. Mater. 56 (2016) 8.

[103] S. Altürk, D. Avcı, O. Tamer, Y. Atalay, Comput. Theor. Chem. 1100 (2017) 34.

[104] R. Sabbah, D.N. Kuakuvi, L. Perez, Thermochim. Acta 316 (1998) 137-143.

[105] M.S. Miranda, M.A.R. Matos, V.M.F. Morais, J.F. Liebman, J. Chem. Thermodyn. 50 (2012) 30-36.

[106] M.D.M.C. Ribeiro da Silva, V.L.S. Freitas, M.A.A. Vieira, M.J. Sottomayor, W.E. Acree Jr., J. Chem. Thermodyn. 49 (2012) 146.

[107] H. Zimmerman, H. Geisenfelder, Z. Electrochem. 65 (1961) 368-371.

[108] Y.I. Aleksandrov, T.R. Osipova, V.F. Yushkevich, Thermodin. Org. Soedin. (1982) 42-45.

[109] M. Faour, T.S. Akasheh, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1985) 811-813.

[110] P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrion, J. Chem. Thermodyn. 21 (1989) 759-764.

[111] R. Sabbah, L. Perez, Aust. J. Chem. 52 (1999) 235-240.

[112] M.M. Williams, W.S. McEwan, R.A. Henry, J. Phys. Chem. 61 (1957) 261-267.

[113] A. Finch, P.J. Gardner, A.J. Head, H.S. Majdi, J. Chem. Thermodyn. 23 (1991) 1169-1173.

[114] L.M.P.F. Amaral, T.M.T. Carvalho, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Therm. Anal. Calorim. (2024) 1-9.

[115] V.E. Matulis, O.A. Ivashkevicha, P.D. Elkinda, G.T. Sukhanovb, A.B. Bazylevac, D.H. Zaitsauc J. Mol. Struct.: THEOCHEM 854 (2008) 18-25.

[116] A.V. Blokhin, S.V. Kohut, G.J. Kabo, E.N. Stepurko, Y. U. Paulechka, O.V. Voitkevich Thermochim. Acta 565 (2013) 221-226.

[117] K. Fries, R. Walter, K. Schilling, Ann. Chim. 516 (1935) 248-285.

[118] J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds* 1 (1970) 636.

[119] J.B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds* 1 (1994) 571.

[120] T.F. Fagley, E. Klein, Jr. Albrecht J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 3104-3131.

[121] O.V. Dorofeeva, I.N. Kolesnikova, I.I. Marochkin, O.N. Ryzhova, Struct. Chem. 22 (2011) 1303-1314.

[122] C.L. Yaws, D.H. Chen, in: C.L. Yaws (Ed.), *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*; William Andrew Inc. (2008), Chapter 5.

[123] https://www.chemicalbook.com/ consultado a Setembro de 2023.

[124] X.-H. Guo, Q.-X. Wang, Acta Cryst. E61 (2005) o3217-o3218.

2. Técnicas experimentais

2.1. Purificação e controlo de pureza

A presença de impurezas afeta a exatidão dos resultados obtidos num estudo termodinâmico, sendo necessário eliminá-las, recorrendo-se a um tratamento de purificação apropriado.

Neste trabalho os compostos estudados encontravam-se à temperatura ambiente, no estado sólido e foram adquiridos comercialmente, com graus de pureza compreendidos entre 98,0 % e 99,9 %. Assim, antes de se dar início ao estudo calorimétrico, todos os compostos foram sujeitos a uma confirmação do seu grau de pureza. Alguns destes tiveram de ser submetidos a purificação por sublimação sob pressão reduzida, de modo a obter-se um grau de pureza adequado para a realização das experiências calorimétricas.

No armazenamento e manuseamento de determinadas amostras foram necessários cuidados acrescidos para manter o seu estado de pureza, como foi o caso de 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole, 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole, 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole e 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole que tiveram de ser mantidos em atmosfera de nitrogénio por serem sensíveis ao ar ou higroscópicos.

O grau de pureza de cada um dos compostos foi avaliado por cromatografia gás-líquido, com um detetor de ionização de chama (GC-FID, Agilent 4890D), equipado com uma coluna semi-capilar HP5 (15 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 1,5 μm de espessura), cuja fase estacionária é constituída por 5% de bifenilo e 95% de dimetilpolisiloxano (percentagens molares). A fase móvel é constituída por uma mistura de nitrogénio (gás de arraste) e ar comprimido (gás auxiliar). O hidrogénio é o gás de alimentação do detetor. Na tabela 2.1, encontram-se resumidas informações relativas aos compostos estudados, no que se refere à sua origem, lote e graus de pureza inicial e após sujeitos a purificação.

Tabela 2.1. Origem, purificação e análise de pureza dos compostos estudados.

Composto	Origem	Lote	Grau de pureza inicial (%)[a]	Técnica de purificação	Grau de pureza CG (%)[b]
2-amino-1,3,4-tiadiazole	Alfa Aesar®	A27W006	98,0	Sublimação sob pressão reduzida	99,99
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	Sigma-Aldrich®	MKCM8863	99,9	Sublimação sob pressão reduzida	99,99
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	Sigma-Aldrich®	MKCJ1557	99,9	—	99,99
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	Sigma-Aldrich®	BCBW3412	99,9	—	99,99
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	Sigma-Aldrich®	STBH2115	99,9	—	99,99
5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	Alfa Aesar®	10220925	98,6	Sublimação sob pressão reduzida	99,99
2-amino-(5-metiltio)-1,3,4-tiadiazole	Sigma-Aldrich®	STBD4855V	99,9	—	99,99
2-amino-(5-etiltio)-1,3,4-tiadiazole	Sigma-Aldrich®	MCKCC1401	99,9	—	99,99
5-metiltio-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	Sigma-Aldrich®	MKCQ1648	99,9	—	99,99
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	Sigma-Aldrich®	MKBZ7654V	99,9	—	99,99
5-metil-1*H*-benzotriazole	TCI Europe	FMJME	99,9	—	99,99
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	TCI Europe	7CZWJ	99,9	—	99,99
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	TCI Europe	G8EPK	98,8	Sublimação sob pressão reduzida	99,99
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,3,4-triazole	Alfa Aesar®	81400538	99,7	Sublimação sob pressão reduzida	99,99
4-metil-4*H*-1,2,4-triazole	abcr®	1467696	99,9	—	99,99

…/…

Tabela 2.1. (continuação)

Composto	Origem	Lote	Grau de pureza inicial (%)[a]	Técnica de purificação	Grau de pureza CG (%)[b]
3-metil-1*H*-1,2,4-triazole	abcr®	1467610	99,9	–	99,99
4-amino-4*H*-1,2,4-triazole	Sigma-Aldrich®	STBJ2710	99,9	–	99,99

[a] Certificado de análise; [b] Análise por cromatografia gasosa (CG).

2.2. Titulação coulométrica de Karl Fisher

A determinação do teor de água em amostras é essencial para a determinação rigorosa das respetivas propriedades termoquímicas e termofísicas. No presente trabalho quantificou-se o teor de água presente em todas as amostras, por titulação coulométrica de Karl Fisher (KF), utilizando um coulómetro Metrohm 831 KF.

A quantificação do teor de água ocorre numa célula coulométrica (figura 2.1.) constituída por um elétrodo indicador e gerador, um septo de injeção e um agitador magnético no seu interior. A célula é dividida pelo ânodo e pelo cátodo, em que no ânodo, o iodo é gerado através da oxidação do iodeto existente no reagente de KF (equação 2.1)[1].

A reação global que ocorre durante a titulação de uma amostra hidratada é traduzida pela equação (2.2), na qual uma molécula de iodo, formado na reação (2.1), reage quantitativamente com uma molécula de água. Na reação global, RN representa uma base.

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \quad (2.1)$$

$$H_2O + I_2 + [RNH]SO_3CH_3 + 2\ RN \rightarrow [RNH]SO_4CH_3 + 2\ [RNH]I \quad (2.2)$$

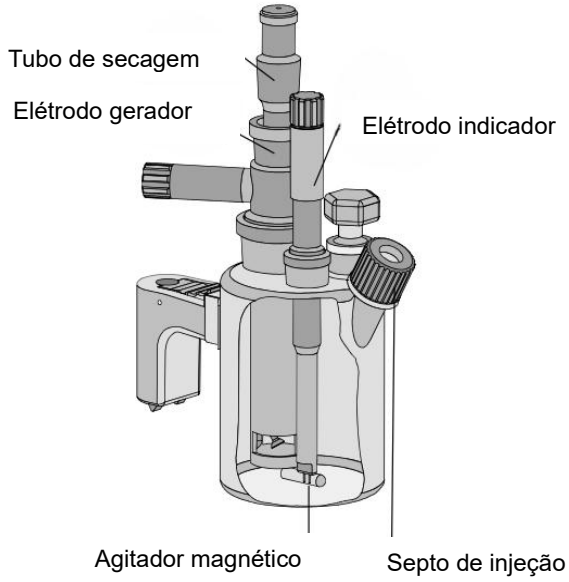


Figura 2.1 Célula coulométrica[2].

O elétrodo gerador pode ou não possuir um diafragma (separador entre o ânodo e o cátodo), dependendo do tipo de composto a ser estudado. Um elétrodo sem diafragma requer apenas um reagente anólito, logo a divisão do cátodo não existe. Os elétrodos com diafragma são recomendados para amostras azotadas ou constituídas por cetonas e aldeídos[1].

No início de uma análise, são realizados ensaios com uma substância padrão. Adicionalmente, são também realizados brancos, de modo a conhecer a quantidade de vapor de água existente na atmosfera, para se descontar em cada análise realizada.

Neste trabalho, as amostras sólidas com ponto de fusão inferior a 100 ºC foram dissolvidas em etanol e recorreu-se a um elétrodo gerador com diafragma. O anólito e católito usados foram o *Hydranal Coulomat AG* e o *Hydranal Coulomat CG*, respetivamente. Para a calibração do equipamento, o teor de água de uma âmpola de *Hydranal Water Standard* 1.0 (lote: K1050, cat. 34828) foi quantificado. Para as restantes amostras estudadas, recorreu-se ao método *Oven*, uma vez que estas apresentavam pontos de fusão superiores a 100 ºC. Neste método, utilizou-se um elétrodo sem diafragma e, apenas o *Hydranal Coumolat AG-Oven*, foi utilizado como anólito. No caso das experiências de calibração, foi determinado o teor de água do *Hydranal Water Standard* KF-Oven 220ºC-230ºC (lote: H038A, cat. 34748).

2.3. Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica que permite medir a diferença de potencial entre uma amostra e uma referência, em função do tempo, quando ambas são submetidas a um mesmo programa de temperatura. No estudo de um determinado composto, esta técnica permite medir a(s) temperatura(s) e a(s) entalpia(s) de transição de fase, determinar a capacidade calorífica, avaliar a decomposição térmica ou oxidativa, identificar possível polimorfismo, entre outros[3].

Os calorímetros diferenciais de varrimento podem dividir-se, quanto ao modo de funcionamento, em calorímetros de compensação de potência e de fluxo de calor[4]. Um equipamento de DSC de compensação de potência (figura 2.2) possui duas células inseridas em fornos diferentes, uma para a amostra e outra para a referência, equipadas individualmente com um sensor de temperatura. Quando é detetada uma diferença de temperatura entre as células, a potência fornecida às resistências de aquecimento é ajustada, de forma a compensar esta diferença, mantendo assim a temperatura programada. A diferença de temperatura entre as duas células é detetada pela diferença de potencial, sendo esta proporcional ao calor envolvido no processo[5].

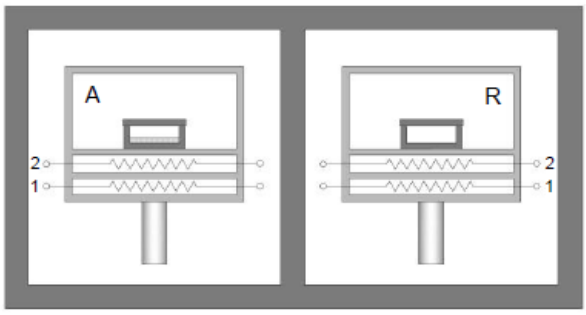


Figura 2.2 Representação esquemática de um calorímetro diferencial de varrimento de compensação de potência (retirado de [4], A – célula e respetivo cadinho referentes à amostra, B – célula e respetivo cadinho referentes à referência, 1 – resistências de aquecimento, 2 – sensores de temperatura).

Num equipamento de DSC de fluxo de calor (figura 2.3), o sinal resulta da medição da diferença de temperatura, entre a amostra e a referência que se encontram no mesmo forno, através de termopares. Esta diferença é convertida numa diferença de potencial, que por sua vez é proporcional ao fluxo de calor entre as duas células[5].

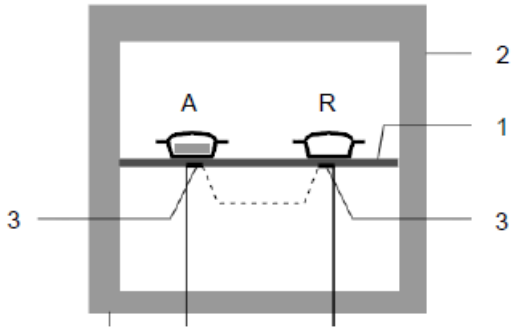


Figura 2.3 Representação esquemática de um calorímetro diferencial de varrimento de fluxo de calor (retirado de [5], A – cadinho de amostra, B – cadinho de referência, 1 – célula, 2 – forno, 3 – termopares).

Numa experiência neste tipo de DSC, uma amostra é colocada num cadinho de alumínio hermeticamente fechado. A referência consiste num cadinho de alumínio vazio, idêntico ao que contém a amostra. Estes são sujeitos a variações de temperatura, sob atmosfera de nitrogénio, originando uma curva de análise térmica. No tratamento dessa mesma curva, determina-se a temperatura *onset*, $T_{onset,}$ definida como a temperatura de interseção entre a linha de base do período inicial e a tangente do pico relativo à fusão (figura 2.4), uma vez que é menos afetada pela velocidade de varrimento.

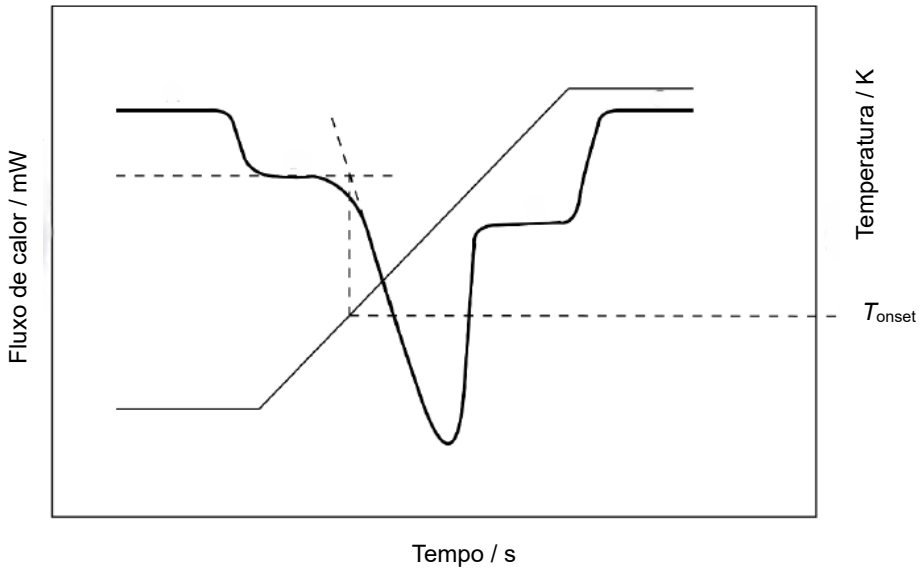


Figura 2.4 Representação esquemática de uma típica curva de DSC de compensação de potência (adaptado de [5]).

Neste trabalho, utilizaram-se dois equipamentos de DSC de fluxo de calor, um Hitachi DSC 7020 e um DSC 204 F1 Phoenix da Netzsch para analisar o comportamento

térmico dos compostos estudados desde a temperatura ambiente até cerca de 20 K acima da temperatura de fusão. A análise térmica e a determinação da temperatura de fusão, T_{fus}, da entalpia de fusão padrão, $\Delta_l^g H_m^\circ$, e da entropia de fusão padrão, $\Delta_l^g S_m^\circ$, dos dois derivados do benzotriazole estudados e do 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo foram realizadas no equipamento Hitachi DSC 7020, do FCUP|DQB − Lab&Services. Na calibração foram utilizadas três substâncias de referência de elevada pureza: o índio (Sigma-Aldrich, fração molar > 0,99999; o estanho (Sigma-Aldrich, fração molar > 0,99999) e o ácido benzóico (NIST SRM 39j)[6]. O estudo do comportamento térmico dos restantes compostos realizou-se no DSC 204 F1 Phoenix da Netzsch, disponível no nosso laboratório numa fase posterior do trabalho. Este foi calibrado recorrendo a diferentes substâncias de referência, de modo a garantir um intervalo de temperaturas alargado, tendo sido utilizados como calibrantes o índio (NETZSCH, fração molar 0,99999), o estanho (NETZSCH, fração molar 0,99999), o bismuto (NETZSCH, fração molar 0,99999), adamantano (NETZSCH, fração molar >0,99), ácido benzóico (NIST SRM 39j), *o*-terfenilo (Sigma-Aldrich, fração molar 0,9991), naftaleno (Sigma-Aldrich, fração molar 0,9999), ciclohexano (Merck, fração molar 0,9992), trifenileno (Sigma-Aldrich, fração molar 0,9983) e bifenilo (Sigma-Aldrich, fração molar 0,9988).

Na calibração da escala de temperatura, realizada por outros investigadores, foram determinadas as temperaturas de fusão das substâncias padrão, acima referidas. Para cada um dos ensaios, foi calculada a diferença entre a temperatura de fusão da substância obtida experimentalmente, T_{fus}(exp.), e a correspondente temperatura de fusão, recomendada na literatura, T_{fus}(lit,), de acordo com a equação (2.3).

$$\Delta T = T_{fus}(\text{exp}) - T_{fus}(\text{lit.}) \tag{2.3}$$

Para uma velocidade de varrimento constante, os coeficientes de correção da temperatura são determinados por regressão linear, a partir da equação (2.4).

$$\Delta T = B_0 + B_1 \cdot T_{fus}(\text{exp}) \tag{2.4}$$

A partir da representação gráfica da diferença de temperatura em função da temperatura de fusão obtida para as diferentes experiências é possível determinar os coeficientes de correção a, b e c, de acordo com a função de ajuste aos resultados (2.5).

$$K = A_0 + A_1 \cdot T_{fus} + A_2 \cdot T_{fus}^2 + A_3 \cdot T_{fus}^3 \quad (2.5)$$

A partir dos resultados experimentais obtidos para as substâncias padrão, os coeficientes de correção da temperatura obtidos foram $B_0 = 0{,}0814$ K e $B_1 = 0{,}99614$. Para a energia, obtiveram-se os parâmetros de correção $A_0 = -0{,}042$ $\mu V \cdot mW^{-1}$, $A_1 = 0{,}028$ $\mu V \cdot mW^{-1}$, $A_2 = -6{,}62 \times 10^{-5}$ $\mu V \cdot mW^{-1}$ e $A_3 = 4{,}70 \times 10^{-5}$ $\mu V \cdot mW^{-1}$.

Numa fase mais avançada deste estudo, foi necessário efetuar uma nova calibração às escalas da temperatura e da energia do calorímetro, na sequência da limpeza do sistema após contaminação do forno por uma amostra. Deste modo, os coeficientes de correção a considerar são os seguintes: $B_0 = 0{,}1357$ K, $B_1 = 0{,}99609$, $A_0 = 1{,}725$ $\mu V \cdot mW^{-1}$, $A_1 = 0{,}018$ $\mu V \cdot mW^{-1}$, $A_2 = -4{,}41 \times 10^{-5}$ $\mu V \cdot mW^{-1}$ e $A_3 = 3{,}04 \times 10^{-8}$ $\mu V \cdot mW^{-1}$.

A entalpia de fusão padrão, $\Delta_{cr}^{l} H_m^{\circ}$, de cada composto estudado é calculada pela equação (2.6), em que A representa a área do pico, M corresponde à massa molar do composto estudado e K é o coeficiente de calibração associado à energia (obtido através da equação 2.5). No caso do valor de $\Delta_{cr}^{l} S_m^{\circ}$, este é calculado através da equação (2.7), considerando os valores de $\Delta_{cr}^{l} H_m^{\circ}$ e de T_{fus} obtidos numa experiência de DSC.

$$\Delta_{cr}^{l} H_m^{\circ} = \frac{A \times M}{K} \quad (2.6)$$

$$\Delta_{cr}^{l} S_m^{\circ} = \frac{\Delta_{cr}^{l} H_m^{\circ}}{T_{fus}} \quad (2.7)$$

Os valores obtidos para as T_{fus} e as $\Delta_{cr}^{l} H_m^{\circ}$ para os compostos estudados são apresentados na forma ($\overline{x} \pm k\sigma$), onde $\overline{x}$ é a média aritmética de n ($n = 4$) determinações independentes e σ corresponde ao desvio-padrão da média (equação 2.8), expandido para um grau de confiança de 95 %, considerando o fator $k = 3{,}182$.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \overline{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2.8)$$

2.4. Calorimetria de combustão

2.4.1. Considerações gerais

A calorimetria de combustão baseia-se na medição da energia (a volume constante) de uma reação, na qual a estrutura carbonada de um composto é totalmente quebrada, quando queimada numa atmosfera de oxigénio. Numa experiência de combustão determina-se a variação de energia associada à combustão de um dado composto, quando realizada em condições rigorosamente conhecidas[7]. Para compostos orgânicos sólidos e líquidos com baixa reatividade, a calorimetria de combustão em bomba, em ambiente de oxigénio, é a técnica mais utilizada para obter entalpias de formação, no estado condensado[8].

Os sistemas calorimétricos de combustão são, muitas vezes, do tipo isoperibol, sendo constituídos pelo calorímetro (onde ocorre a transformação química em estudo) e a "vizinhança", a uma temperatura, T_v, constante e independente do decorrer da experiência. A "vizinhança", isto é, o banho termostatizado, tem uma capacidade calorífica elevada e a resistência térmica entre este e o vaso calorimétrico é bem estabelecida. Assim, as trocas de calor existentes entre estes dois meios são devidamente controladas, sendo a quantidade de calor permutado entre os mesmos conhecida e proporcional à diferença das respetivas temperaturas (lei de arrefecimento de Newton).

Neste trabalho, utilizaram-se dois sistemas calorimétricos de combustão, um de bomba estática (CCBE) e outro de bomba rotativa (CCBR), dependendo a sua utilização da composição dos compostos em estudo. Se o composto em estudo apresenta na sua constituição átomos de carbono, hidrogénio, oxigénio e/ou nitrogénio, a calorimetria de combustão em bomba estática é a técnica experimental utilizada, uma vez que os produtos finais obtidos estão bem definidos. A reação que ocorre durante a combustão deste tipo de compostos, em seio de oxigénio, é representada pela equação química geral (2.9).

$$C_aH_bO_cN_d(cr,l) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) O_2\,(g) \rightarrow a\ CO_2(g) + \frac{b}{2} H_2O(l) + \frac{d}{2}\ N_2(g) \qquad (2.9)$$

Na sequência da reação de combustão, aproximadamente 90% do nitrogénio presente no composto surge como nitrogénio molecular nos produtos de combustão, o restante aparece na forma de ácido nítrico[9]. A formação de ácido nítrico (equação

química 2.10), deve-se à presença de vestígios de nitrogénio atmosférico no interior da bomba e/ou ao nitrogénio que compõe a estrutura de uma molécula em estudo.

$$\frac{1}{2}\,N_2(g) + \frac{5}{4}\,O_2(g) + \frac{1}{2}\,H_2O(l) \rightarrow HNO_3(aq) \qquad (2.10)$$

No caso da combustão de compostos sulfurados ou halogenados, os átomos de enxofre ou de halogéneos encontram-se em diferentes estados de oxidação e em concentrações variáveis na solução ácida obtida, pelo que têm de ser estudados por CCBR. Neste trabalho, para se definir rigorosamente o estado final de uma experiência de combustão de compostos sulfurados, adicionou-se à bomba um volume adequado de água desionizada que, após a rotação da bomba, originou uma mistura final homogénea. O estado final do processo de combustão, inclui a formação de ácido sulfúrico e uma quantidade menos significativa de dióxido de enxofre. Para se definir rigorosamente o estado final, todo o enxofre tem de ser convertido em ácido sulfúrico, logo não se efetua o desarejamento da bomba, promovendo assim que os óxidos de nitrogénio formados catalisem a oxidação do dióxido de enxofre a ácido sulfúrico. A adição de uma quantidade adequada de água desionizada, juntamente com a rotação da bomba, contribuem para a obtenção de uma solução de ácido sulfúrico hidratado de concentração conhecida (neste trabalho, $H_2SO_4 \cdot 115H_2O$). A reação que traduz a combustão de compostos sulfurados é descrita pela equação química (2.11).

$$C_aH_bO_cN_dS_e(cr) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3e}{2}\right)O_2(g) + \left[e(n+1) - \frac{b}{2}\right]H_2O(l) \rightarrow a\,CO_2(g) + \frac{d}{2}\,N_2 + e\,[H_2SO_4 \cdot nH_2O](l) \qquad (2.11)$$

2.4.2. Cálculo da variação de temperatura (ΔT_{ad})

A variação de temperatura, em condições adiabáticas de uma experiência de combustão, $\Delta T_{ad,}$, corresponde à variação da temperatura associada à combustão de um composto, corrigida relativamente às contribuições associadas às trocas de calor entre o vaso calorimétrico e a vizinhança e ao calor produzido pela agitação.

A curva típica da variação da temperatura em função do tempo, para uma experiência de combustão está representada na figura 2.5, onde se podem identificar três períodos distintos: os períodos inicial e final, correspondentes à variação de temperatura associada ao calor de agitação e à transferência de calor entre o vaso

calorimétrico e a vizinhança e, o período principal, que está associado ao aumento de temperatura, essencialmente, da combustão do composto. T_v e T_∞ representam, respetivamente, a temperatura a que se encontra a vizinhança e a temperatura de convergência.

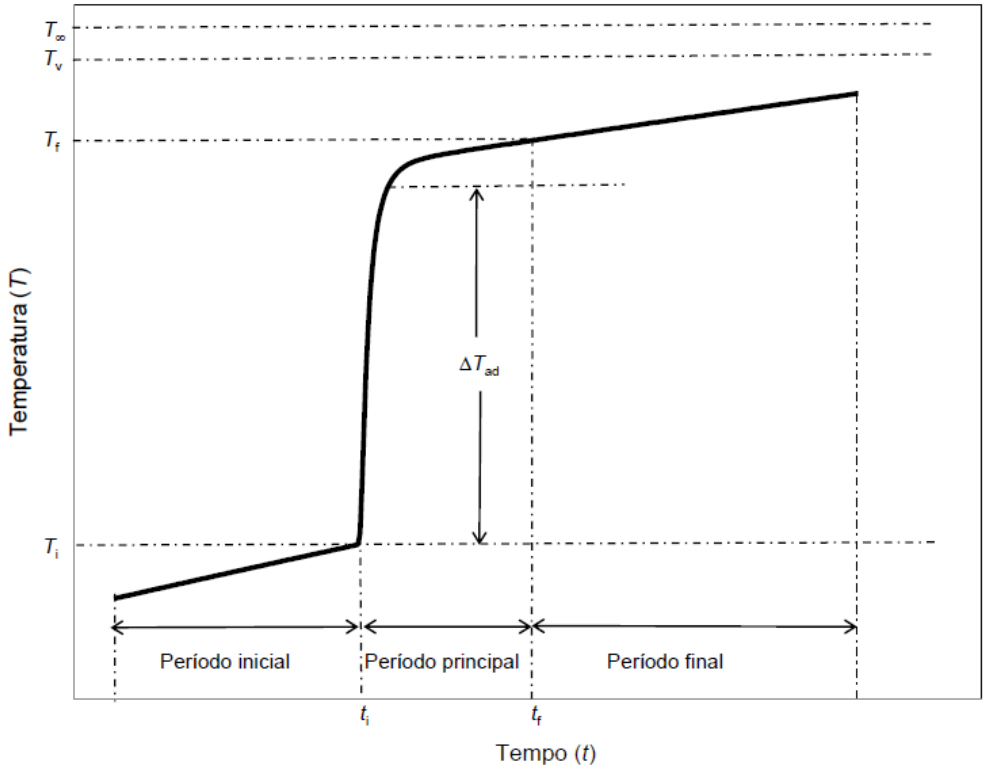


Figura 2.5 Curva típica de variação de temperatura da água do calorímetro em função do tempo, numa experiência de combustão.

No período principal observa-se um aumento de temperatura ($T_f - T_i$), sendo T_i e T_f as temperaturas observadas nos instantes inicial e final do período mencionado. Para o cálculo de ΔT_{ad}, é necessário adicionar um fator de correção, ΔT_{corr}, de acordo com a equação (2.12), considerando as contribuições da transferência de calor entre o calorímetro e a vizinhança e o calor produzido pela agitação. Este fator de correção pode ser calculado pelo método descrito por Coops *et al.*[10], assumindo que estes efeitos térmicos são constantes durante a experiência.

$$\Delta T_{ad} = (T_f - T_i) + \Delta T_{corr} \qquad (2.12)$$

A variação de temperatura de um calorímetro de bomba estática durante os períodos inicial e final, pode ser descrita pela equação (2.13), em que u representa o calor de agitação e a $k\,(T_v - T)$ a lei de arrefecimento de Newton.

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = u + k\,(T_\mathrm{v} - T) \tag{2.13}$$

Quando $T = T_\infty$, $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t = 0$, a equação (2.13) pode ser descrita na forma (2.14).

$$T_\mathrm{v} = T_\infty - \frac{u}{k} \tag{2.14}$$

Substituindo esta equação para T_v na equação (2.13.), obtém-se a equação (2.15):

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = k\,(T_\infty - T) \tag{2.15}$$

O termo corretivo, ΔT_corr, para os efeitos de transferência de calor acima mencionados, pode ser obtido por integração de uma das expressões (2.13) ou (2.15). Por integração da equação (2.15) resulta a equação (2.16), T_m é a temperatura média do período principal, calculada através do método de Regnault-Pfaundler[10], definida pela equação (2.17).

$$\Delta T_\mathrm{corr} = -k \int_{t_\mathrm{i}}^{t_\mathrm{f}} (T_\infty - T)\,\mathrm{d}t = -k\,(T_\infty - T_\mathrm{m})(t_\mathrm{f} - t_\mathrm{i}) \tag{2.16}$$

$$T_\mathrm{m} = \left[(T_1 + \cdots + T_\mathrm{n}) + \left(\frac{T_\mathrm{f} + T_\mathrm{i}}{2}\right)\right] \cdot \frac{1}{\mathrm{n} - 1} \tag{2.17}$$

No caso da calorimetria de combustão em bomba rotativa, a variação de temperatura nos períodos inicial e final é diferente, pois no período final, além dos dois efeitos térmicos acima referidos, contabiliza-se também o efeito térmico associado à rotação da bomba, *r*. Assim sendo,

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_\mathrm{i} = u + k\,(T_\mathrm{v} - T) \tag{2.18}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{f}} = u + r + k\,(T_{\mathrm{v}} - T) \tag{2.19}$$

os índices "i" e "f" correspondem aos períodos inicial e final, respetivamente. Tendo em consideração, $T = T_{\infty,\mathrm{i}}$ e $T = T_{\infty,\mathrm{f}}$, para os períodos inicial e final, respetivamente, obtém-se $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t = 0$, o que permite calcular u e r, recorrendo às expressões (2.20) e (2.21).

$$u = k\left(T_{\infty,\mathrm{i}} - T_{\mathrm{v}}\right) \tag{2.20}$$

$$r = k\left(T_{\infty,\mathrm{f}} - T_{\infty,\mathrm{i}}\right) \tag{2.21}$$

Substituindo os valores de u e r nas expressões (2.18) e (2.19):

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{i}} = k\left(T_{\infty,\mathrm{i}} - T\right) \tag{2.22}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{f}} = k\left(T_{\infty,\mathrm{f}} - T\right) \tag{2.23}$$

Nestas condições, ΔT_{corr} pode ser traduzido pela equação (2.24), em que t_{r} representa o instante em que se inicia a rotação da bomba.

$$\Delta T_{\mathrm{corr}} = -\left[k\int_{t_{\mathrm{i}}}^{t_{\mathrm{r}}}\left(T_{\infty,\mathrm{i}} - T\right)\mathrm{d}t + k\int_{t_{\mathrm{r}}}^{t_{\mathrm{f}}}\left(T_{\infty,\mathrm{f}} - T\right)\mathrm{d}t\right] \tag{2.24}$$

De acordo com Good *et al.*[11], a variação de temperatura do calorímetro, engloba correções para o calor gerado pela rotação da bomba, desde que esta seja iniciada no instante em que o aumento da temperatura do período principal alcance 63% do seu valor final. Assim sendo, o valor de T_{m} pode ser calculado pela equação (2.25).

$$T_{\mathrm{m}} = 0{,}63\,(T_{\mathrm{f}} - T_{\mathrm{i}}) \tag{2.25}$$

Neste trabalho, o valor da ΔT_{ad}, para cada experiência foi calculado através do programa Labtermo[12].

2.4.3. Calibração de um calorímetro

A calibração de um sistema calorimétrico permite determinar o seu equivalente energético, *E,* sendo este definido pela quantidade de energia necessária para provocar a variação de uma unidade na temperatura do sistema. Atendendo a esta definição, a equação (2.26), relaciona a quantidade de energia do sistema, *Q*, com o respetivo valor de ΔT_{ad}.

$$E = \frac{Q}{\Delta T_{ad}} \tag{2.26}$$

A calibração de um calorímetro de combustão pode ser efetuada de forma química ou elétrica. No âmbito deste trabalho, realizou-se uma calibração química, baseada na reação de combustão de ácido benzóico, padrão termoquímico certificado, cuja energia mássica de combustão, $\Delta_c u$, é conhecida com elevada precisão e exatidão.

O ácido benzóico é considerado uma substância padrão, pois apresenta as seguintes conjunto de características:

- é obtido numa forma sólida estável;
- é facilmente purificado;
- não é significativamente volátil à temperatura ambiente;
- não é higroscópico;
- é possível ser queimado quantitativamente na bomba em atmosfera de oxigénio;
- pode ser facilmente prensado sob a forma de pastilha.

O equivalente energético do calorímetro, *E*, pode ser definido como a soma do equivalente energético do calorímetro vazio (ε_{cal}) com o equivalente energético dos conteúdos da bomba. É possível definir dois tipos de conteúdo de bomba, conforme se considere a bomba contendo os reagentes (ε_i, estado inicial) ou os produtos (ε_f, estado final). Deste modo, o equivalente energético do calorímetro pode ser referido ao estado inicial, E_i, ou final, E_f, segundo as equações (2.27) e (2.28).

$$E_i = \varepsilon_{cal} + \varepsilon_i \tag{2.27}$$

$$E_f = \varepsilon_{cal} + \varepsilon_f \tag{2.28}$$

O cálculo do equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia, ε_{cal}, para as experiências de calibração, baseia-se no ciclo termodinâmico definido na figura 2.6. e, é efetuado através da equação (2.29). Nesta equação, ΔU(PBI) é o valor da variação de energia interna associada ao processo de bomba isotérmico, a T = 298,15 K.

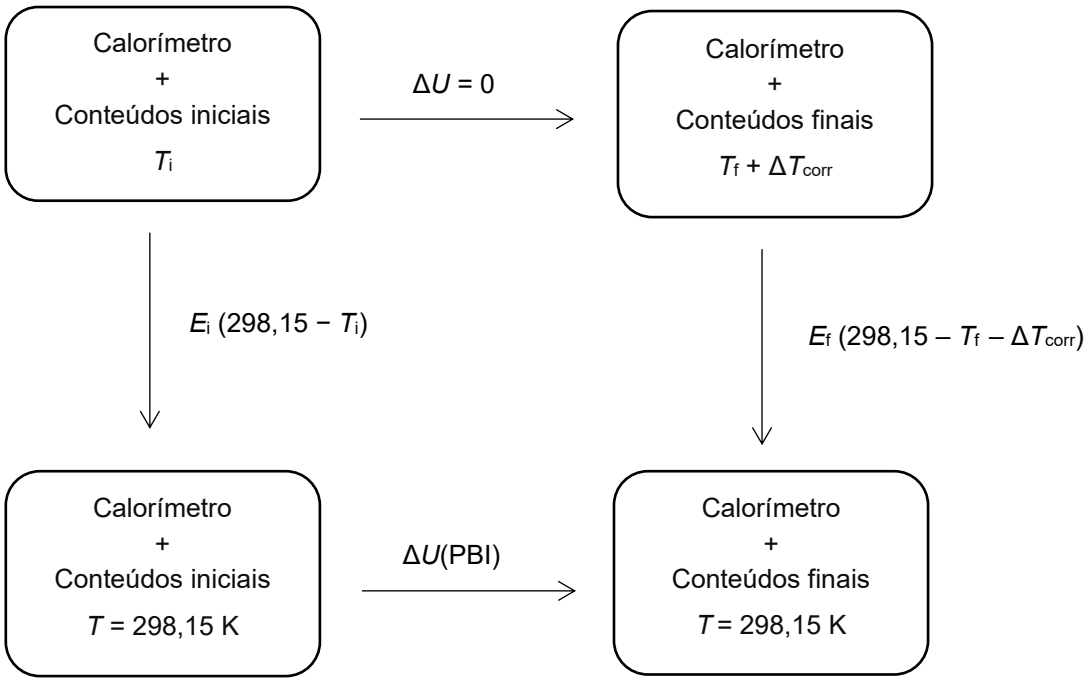


Figura 2.6 Ciclo termodinâmico para a determinação do equivalente energético numa experiência de calibração.

$$\varepsilon_{cal} = \frac{-\Delta U(\text{PBI}) + \varepsilon_i(T_i - 298{,}15) + \varepsilon_f(298{,}15 - T_f - \Delta T_{corr})}{\Delta T_{ad}} \tag{2.29}$$

O termo ΔU(PBI), a T = 298,15 K, engloba as contribuições energéticas relativas à combustão da amostra de ácido benzóico, das substâncias auxiliares e das reações laterais, de acordo com a equação (2.30).

$$\Delta U(\text{PBI}) = \Delta U(\text{AB}) + \Delta U(\text{alg}) + \Delta U(HNO_3) + \Delta U(\text{ign}) + \Delta U(\text{ac}) - \Delta U(\text{carb}) \tag{2.30}$$

Na equação (2.30),

ΔU(AB) representa a energia de combustão do ácido benzoico nas condições de bomba;

ΔU(alg) energia de combustão do fio de algodão;

$\Delta U(HNO_3)$ corresponde à energia de formação de uma solução de ácido nítrico 0,1 mol·dm^{-3},

ΔU(ign) energia de ignição;

ΔU(ac) representa a energia de combustão associada ao auxiliar de combustão (definição no ponto 2.4.4), caso seja utilizado numa experiência de combustão;

ΔU(carb) é a energia de combustão do carbono formado em combustões incompletas.

Para uma experiência de calibração com ácido benzóico, os conteúdos iniciais ε_i e finais ε_f de uma bomba são determinados através de um somatório das capacidades caloríficas dos conteúdos da bomba, respetivamente, antes e depois da reação de combustão, pelas expressões (2.31) e (2.32),

$$\varepsilon_i = C_V(O_2)n_i(O_2) + c_p(H_2O,l)m(H_2O,l) + C_V(H_2O,g)n_i(H_2O,g) + c_p(AB)m(AB) + c_p(alg)m(alg) + c_p(Pt)m_i(Pt) \quad (2.31)$$

$$\varepsilon_f = C_V(O_2)n_f(O_2) + C_V(CO_2)n(CO_2) + C_V(H_2O,g)n_f(H_2O,g) + c_p(Pt)m_f(Pt) + c_p(sol)m(sol) \quad (2.32)$$

em que,

$C_V(O_2)$, $C_V(H_2O,g)$ e $C_V(CO_2)$ representam a capacidade calorífica molar, a volume constante do oxigénio molecular, do vapor de água e do dióxido de carbono, respetivamente;

$c_p(H_2O,l)$, c_p(AB), c_p(alg), $c_p(H_2O,l)$, c_p(AB) representam a capacidade calorífica mássica, a pressão constante, da água no estado líquido, do

	ácido benzóico, do algodão, da platina e da solução final da bomba, respetivamente;
$n_i(O_2)$ e $n_i(H_2O,g)$	representam, a quantidade inicial de oxigénio molecular e de vapor de água, respetivamente;
$m(H_2O,l)$, m(AB), m(alg) e m_i(Pt)	representam a massa inicial de água no estado líquido, de ácido benzóico, de algodão e de platina, respetivamente;
$n_f(O_2)$, $n(CO_2)$ e $n_f(H_2O,g)$	representam a quantidade final de oxigénio molecular, de dióxido de carbono e de vapor de água;
m_f(Pt) e m(sol)	representam a massa final de platina e da solução final da bomba.

Neste trabalho, os calorímetros de bomba estática e de bomba rotativa foram calibrados por combustão de um padrão termoquímico, ácido benzóico (NIST SRM 39j), cujo valor certificado para a energia de combustão é (26434 ± 3) $J \cdot g^{-1}$ [13].

2.4.4. Energias de combustão e formação de reações laterais

As experiências de calorimetria de combustão correspondem não só à determinação da energia associada à combustão de uma amostra de composto, bem como à contabilização de quantidades de energia correspondentes a reações laterais, tais como a energia de formação padrão da solução de ácido nítrico e as energias de combustão do fio de algodão, do auxiliar de combustão, da ignição e do carbono formado, caso a combustão seja incompleta.

Neste trabalho, por vezes, foi necessário recorrer a auxiliares de combustão, de modo a promover combustões completas, evitando a formação de produtos de combustão indesejados. Deste modo, utilizaram-se *n*-hexadecano anidro (Sigma-Aldrich, grau de pureza > 0,999) e sacos de Melinex®, como auxiliares de combustão.

No caso da calorimetria de combustão em bomba estática, a quantidade de ácido nítrico formada (referente à equação 2.10) é determinada por volumetria ácido-base, sendo o titulante usado uma solução padrão de hidróxido de sódio. Na calorimetria de combustão em bomba rotativa, a quantidade de ácido nítrico formada é determinada pelo método de Devarda[14] (descrição no ponto 2.4.9.2).

A energia de formação de uma solução de ácido nítrico 0,1 mol·dm^{-3} é traduzida pela equação (2.33), em que o valor da energia molar de formação padrão é $\Delta U^{\circ}_{m}(HNO_3) = -59{,}7$ kJ·mol^{-1} [15].

$$\Delta U(HNO_3) = \Delta U^{\circ}_{m}(HNO_3) \times n(HNO_3) \quad (2.33)$$

2.4.4.1. Energia de combustão de um fio de algodão

A energia de combustão do fio de algodão, ΔU (alg), é calculada pela equação (2.34), cuja fórmula empírica é $CH_{1.686}O_{0.843}$ e a energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c u^{\circ}$ (alg) = − 16240 J·g^{-1} [10].

$$\Delta U(\text{alg}) = m(\text{alg}) \times \Delta_c u^{\circ}(\text{alg}) \quad (2.34)$$

2.4.4.2. Energia de combustão de um saco de Melinex

A energia de combustão de um saco de Melinex, ΔU (Melinex), é determinada pela equação (2.35), considerando o valor da respetiva energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c u^{\circ}$ (Melinex) = − (22902 ± 5) J·g^{-1} [16].

$$\Delta U(\text{Melinex}) = m(\text{Melinex}) \times \Delta_c u^{\circ}(\text{Melinex}) \quad (2.35)$$

2.4.4.3. Energia de combustão do *n*-hexadecano

A energia de combustão do *n*-hexadecano, ΔU (*n*-hex), é obtida pela equação (2.36), tendo em conta o valor da respetiva energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c u^{o}$ (*n*-hex), cuja determinação experimental é efetuada no nosso laboratório. Neste trabalho, o valor de energia mássica do primeiro lote de *n*-hexadecano utilizado apresentava um valor de $\Delta_c u^{\circ} = -(47136{,}7 \pm 2{,}3)$ J·g^{-1}, enquanto o novo lote apresenta um valor de $\Delta_c u^{\circ} = -(47140{,}5 \pm 5{,}7)$ J·g^{-1}.

$$\Delta U(n\text{-hex}) = m(n\text{-hex}) \times \Delta_c u^{\circ}(n\text{-hex}) \quad (2.36)$$

2.4.4.4. Energia de combustão do carbono

A energia de combustão do carbono, ΔU(carb), formado por uma combustão incompleta é calculado pela equação (2.37), em que o valor da energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c u^o$ (carb) = − 33 J·g^{-1} [16].

$$\Delta U(\text{carb}) = m(\text{carb}) \times \Delta_c u^\circ(\text{carb}) \tag{2.37}$$

2.4.4.5. Energia de ignição

A energia de ignição, ΔU(ign), é determinada a partir da variação de potencial provocada pela descarga de um condensador, sendo o seu valor calculado a partir da equação (2.38), em que a capacidade do condensador, C = 1400×10^{-6} F.

$$\Delta U(\text{ign}) = \frac{1}{2} C \cdot (V_i^2 - V_f^2) \tag{2.38}$$

2.4.5. Energia de combustão padrão

O cálculo da energia associada ao processo de bomba isotérmico, ΔU(PBI), à temperatura de referência de 298,15 K, para uma experiência de calorimetria de combustão em bomba estática ou bomba rotativa, baseia-se na equação (2.39). O termo $\Delta m(H_2O)$ representa a diferença entre a massa de água adicionada ao calorímetro e a massa de água de referência (3116,3 g para o calorímetro de bomba estática e 3965,0 g para o calorímetro de bomba rotativa).

$$\Delta U(\text{PBI}) = -\left[\varepsilon_{\text{cal}} + \Delta m(H_2O) c_p(H_2O,l)\right]\Delta T_{\text{ad}} + \varepsilon_i(T_i - 298{,}15) + \varepsilon_f(298{,}15 - T_f - \Delta T_{\text{corr}}) \tag{2.39}$$

Nas experiências de combustão realizadas num calorímetro de bomba estática, a ignição da amostra é efetuada à temperatura T_i = 298,15 K, logo é suficiente conhecer apenas ε_f, já que o termo $\varepsilon_i(T_i - 298{,}15)$ da equação (2.39) anula-se. Por outro lado, num calorímetro de bomba rotativa, as experiências são planeadas de modo que a temperatura final seja o mais próxima possível de 298,15 K. O termo $\varepsilon_f(298{,}15 - T_f - \Delta T_{\text{corr}})$ é minimizado.

O termo ΔU(PBI) traduz o valor da variação de energia associada à reação de combustão, bem como as contribuições energéticas relativas a reações de combustão de substâncias auxiliares, a reações laterias e à formação de eventuais resíduos de carbono. Também, quer os reagentes quer os produtos de reação necessitam de ser corrigidos para os respetivos estados padrão, sendo as correções energéticas aplicadas, ΔU_{Σ}, designadas por correções de Washburn, tornando o valor da energia interna do processo (referente a condições padrão), $\Delta_c U^{\circ}$, independente das condições de bomba utilizadas. A figura 2.7 representa um esquema que demonstra as correções que se devem aplicar, neste caso para a temperatura de referência, T = 298,15 K.

A partir do ciclo termodinâmico é possível definir, a T = 298,15 K, a equação (2.40), onde $\Delta U_{\Sigma,i}$ e $\Delta U_{\Sigma,f}$ são as variações de energia dos conteúdos de bomba, entre os estados padrão e os estados "reais" na bomba, respetivamente para os reagentes e produtos da reação. Deste modo, a correção para o estado padrão, pode ser então obtida pela equação (2.41).

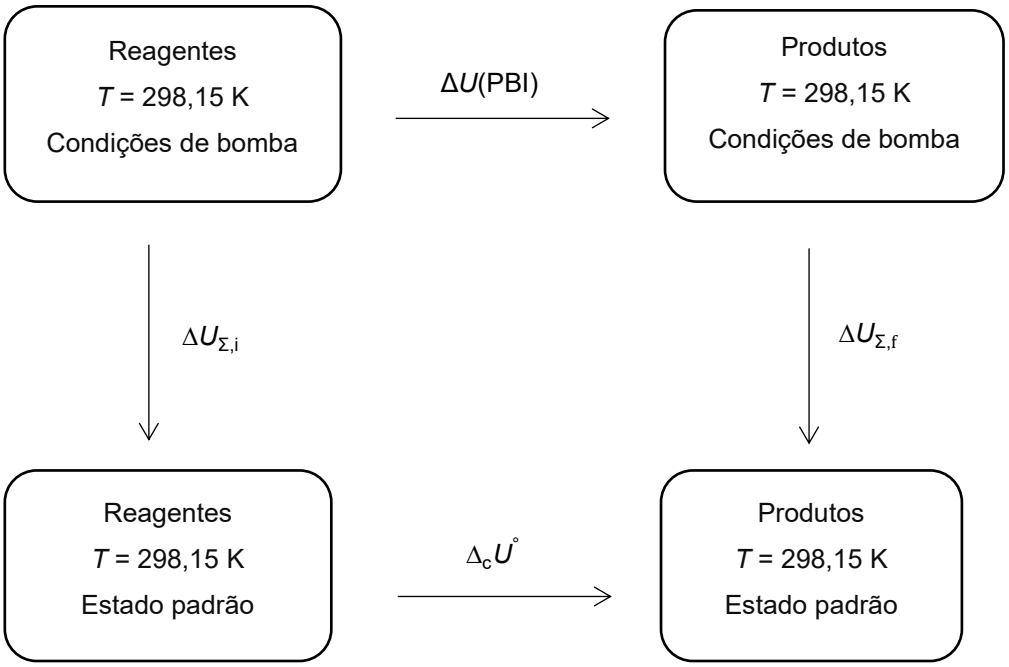


Figura 2.7 Ciclo termodinâmico para o cálculo da energia de combustão padrão, a T = 298,15 K.

$$\Delta_c U^{\circ} = \Delta U(\text{PBI}) + \left\{\Delta U_{\Sigma,i} + \Delta U_{\Sigma,f}\right\} \tag{2.40}$$

$$\Delta U_{\Sigma} = \left\{\Delta U_{\Sigma,i} + \Delta U_{\Sigma,f}\right\} \tag{2.41}$$

O método de cálculo das correções de Washburn[17], para o estado padrão, considera as contribuições energéticas dos seguintes processos:

- antes da combustão: vaporização da água adicionada na bomba, até saturação da fase gasosa; compressão das fases gasosa, líquida e sólida de 0,10 a 3,04 MPa; dissolução dos gases (oxigénio e nitrogénio moleculares) na fase líquida (água ou solução aquosa);
- após a combustão: descompressão das fases gasosa, líquida e sólida até à pressão de 0,10 MPa; condensação do vapor de água formado; (remoção de gases (dióxido de carbono; oxigénio e nitrogénio moleculares) da fase líquida; diluição da fase líquida até se obter uma solução com uma concentração de referência.

Assim, o valor da energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c u^\circ$, a T = 298,15 K, para todos os compostos estudados, foi calculado a partir da equação:

$$\Delta_c u^\circ = \frac{\Delta U(\text{PBI}) - [\Delta U(\text{alg}) + \Delta U(\text{ac}) + \Delta U(\text{ign}) + \Delta U(\text{HNO}_3) + \Delta U_\Sigma - \Delta U(\text{carb})]}{m} \quad (2.42)$$

Sabendo a $\Delta_c u^\circ$ determinada para cada composto e, conhecendo a respetiva massa molar, M, é possível calcular a energia molar de combustão padrão, $\Delta_c U_m^\circ$, como demonstrado pela equação (2.43),

$$\Delta_c U_m^\circ = \Delta_c u^\circ \cdot M \quad (2.43)$$

2.4.6. Entalpia molar de formação padrão

O valor da entalpia de combustão molar padrão, $\Delta_c H_m^\circ$, para um composto é calculado a partir da respetiva $\Delta_c U_m^\circ$, baseado na equação (2.44).

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta nRT \quad (2.44)$$

R representa a constante dos gases e Δn a variação da quantidade de substância, em fase gasosa, durante a reação de combustão.

Aplicando a Lei de Hess e, considerando o valor da $\Delta_c H^\circ_m$ e das entalpias molares de formação padrão dos produtos de combustão (equações 2.45 a 2.47), é possível calcular a entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, para cada composto estudado,

$$\Delta_f H^\circ_m(CO_2,g) = -(393{,}51 \pm 0{,}13)\,kJ\cdot mol^{-1}\ ^{18} \quad (2.45)$$

$$\Delta_f H^\circ_m(H_2O,l) = -(285{,}830 \pm 0{,}040)\,kJ\cdot mol^{-1}\ ^{18} \quad (2.46)$$

$$\Delta_f H^\circ_m(H_2SO_4 \text{ em } 115\ H_2O,l) = -(887{,}81 \pm 0{,}42)\,kJ\cdot mol^{-1}\ ^{19} \quad (2.47)$$

2.4.7. Cálculo das incertezas associadas

Neste trabalho o desvio-padrão da média, σ, do conjunto de resultados, relativos ao equivalente energético do calorímetro, ε_{cal}, e aos valores determinados para a energia mássica de combustão padrão dos compostos estudados, $\Delta_c u^\circ$, foram calculados através da equação (2.48), em que n representa o conjunto de resultados obtidos para a energia mássica de combustão padrão, x_i, e a média dos resultados obtidos para a energia mássica de combustão padrão, $\bar{x}$.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2.48)$$

O desvio-padrão a média da energia molar de combustão padrão, $\Delta_c U^\circ_m$, é calculado pela equação (2.49). Para este cálculo considerou-se o dobro do desvio-padrão da média, o que permite obter um grau de confiança de 95 %, de acordo com o proposto por Rossini[8].

$$\sigma_{\Delta_c U^\circ_m} = \pm \Delta_c U^\circ_m \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\varepsilon_{cal}}}{\varepsilon_{cal}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta_c u(AB)}}{\Delta_c u(AB)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta_c u^\circ(ac)}}{\Delta_c u^\circ(ac)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta_c u^\circ(cp)}}{\Delta_c u^\circ(cp)}\right)^2} \quad (2.49)$$

sendo,

$\sigma_{\varepsilon_{cal}}$ representa o desvio-padrão da média dos valores do equivalente energético do calorímetro;

$\sigma_{\Delta_c u(\mathrm{AB})}$ representa o desvio-padrão da média dos valores da energia de combustão mássica do ácido benzóico, usado na calibração;

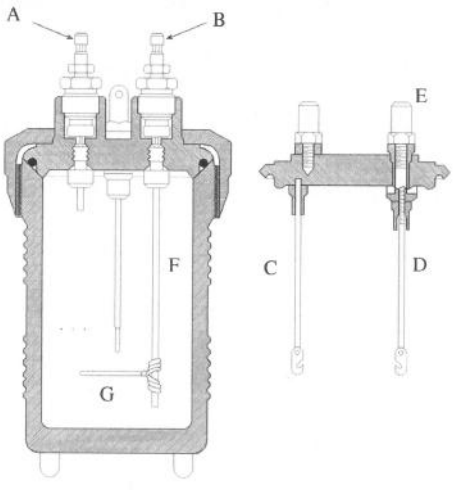
$\sigma_{\Delta_c u^{\circ}(\mathrm{ac})}$ representa o desvio-padrão da média dos valores da energia de combustão mássica padrão do auxiliar de combustão

2.4.8. Descrição dos sistemas calorimétricos

As determinações das energias de combustão foram realizadas em dois sistemas calorimétricos, um com uma bomba estática, essencialmente utilizado para compostos constituídos por carbono, hidrogénio, oxigénio e/ou azoto e, outro com uma bomba rotativa, utilizado no estudo de compostos contendo enxofre. Ambos os sistemas podem ser divididos em três partes distintas: bomba de combustão, vaso calorimétrico e banho termostatizado.

2.4.8.1. Sistema calorimétrico de bomba estática

O calorímetro de combustão utilizado neste trabalho, foi desenvolvido na Universidade do Porto[20,21] com base no modelo de Dickinson[22]. O modelo de bomba estática de combustão utilizado foi o Parr 1105 e está representado na figura 2.8. É construída em aço inoxidável e tem um volume interno de 0,340 dm^3. A cabeça da bomba possui duas válvulas, uma de entrada (B) e outra de saída de gases (A), e dois elétrodos, um deles encontra-se em contacto elétrico com a bomba (C) e outro isolado (D). A amostra é colocada num cadinho de platina, suspenso no respetivo suporte (G). À válvula de entrada está adaptado um tubo (F), através do qual se adiciona oxigénio molecular no fundo da bomba, minimizando assim possíveis perturbações ao conteúdo do cadinho, durante o processo de enchimento e desarejamento. Em cada experiência, os dois elétrodos são ligados por um fio de platina que, aquando da passagem de corrente elétrica, provoca a combustão das amostras, através de um rastilho de algodão a ele ligado.



A – Válvula de saída

B – Válvula de entrada

C – Elétrodo de ignição

D – Elétrodo isolado

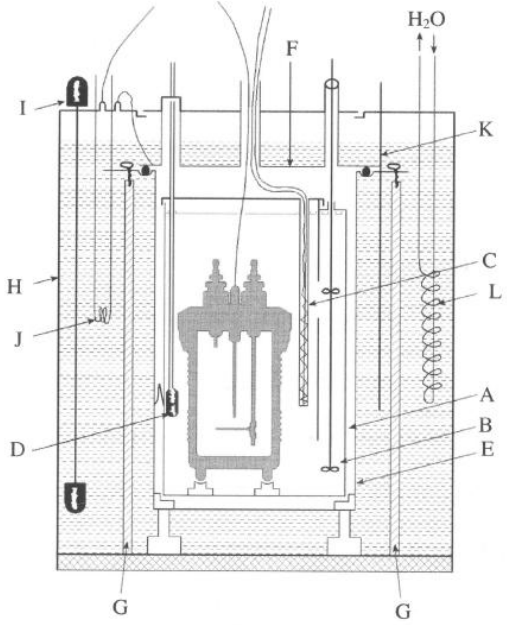
E – Terminal externo

F – Tubo de entrada de O_2

G – Suporte do cadinho

Figura 2.8 Esquema de uma bomba estática de combustão[20].

O calorímetro utilizado neste trabalho encontra-se representado na figura 2.9. Este é constituído por um vaso calorimétrico de cobre cromado (A), que possui uma forma cilíndrica e, tem anexado um agitador de pás (B), A sua tampa detém dois orifícios, que permitem a ligação de um sensor de temperatura (D),com uma precisão superior a $\pm 10^{-4}$ K, (Hewlett-Packard, *Quartz Thermometer Probe*, serial No. 2120) e de um circuito de ignição e, ainda possui anexada uma resistência de aquecimento (C).



A – Vaso calorimétrico

B – Agitador

C – Resistência interna de aquecimento

D – Sensor de temperatura

E – Vaso isotérmico

F – Tampa do vaso isotérmico

G – Pilares de metal

H – Banho termostatizado

I – Bomba centrífuga

J – Resistência auxiliar

K – Sensor de temperatura

L – Serpentina de refrigeração

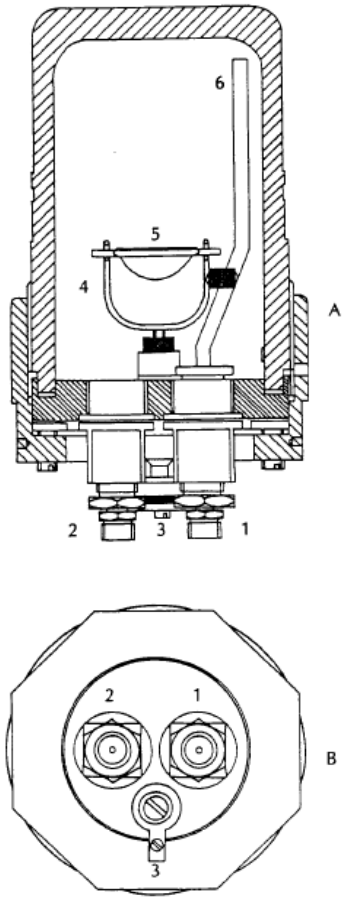
Figura 2.9 Esquema de um calorímetro de bomba estática[20].

O vaso calorimétrico é rodeado de um vaso isotérmico (E), com a mesma forma do calorímetro, mas com uma dimensão global 2 cm superior, de forma a permitir um interespaço uniforme, para toda a sua superfície. Este é colocado num banho termostatizado (H) com 40 dm^3 de água, onde a temperatura é controlada (~ 301 K), com um controlador de temperatura, Tronac PTC 41, por meio de um sensor (K), existindo também uma resistência auxiliar de aquecimento (J) e uma serpentina de refrigeração (L). Uma bomba centrífuga (I) permite a circulação de água termostatizada entre o vaso isotérmico e o banho.

2.4.8.2. Sistema calorimétrico de bomba rotativa

O calorímetro de combustão de bomba rotativa utilizado neste trabalho foi anteriormente construído em Teddington (Reino Unido), no *National Physical Laboratory* (NPL)[23,24].

A bomba rotativa (figura 2.10) construída em aço inoxidável e revestida internamente com tântalo, tem um volume interno de 0,329 dm^3. A cabeça da bomba (B) possui duas válvulas, uma para a entrada (1) e outra para a saída de gases (2) e um contacto elétrico (3), que permite o contacto elétrico do elétrodo isolado com o exterior. No interior da cabeça da bomba situam-se dois elétrodos, um isolado e outro que funciona como suporte para o aro de platina (4), onde se coloca o cadinho de platina (5). Em cada experiência, os dois elétrodos são ligados por um fio de platina que, por descarga de um condensador, provoca a combustão da amostra e do fio de algodão colocados no interior do cadinho. Entre a cabeça da bomba e o respetivo corpo (B) é colocado um *O-ring*, de forma a selar a bomba, sendo as duas peças ajustadas através de um colar metálico. No exterior do corpo da bomba, encontra-se um mecanismo que permite a rotação axial e longitudinal da bomba.



A – Corpo da Bomba

B – Cabeça da bomba (vista de topo)

1 – Válvula de entrada

2 – Válvula de saída

3 – Contacto elétrico

4 – Suporte do cadinho

5 – Cadinho

6 – Tubo de entrada de O_2

Figura 2.10 Esquema da bomba de combustão NPL[25].

A bomba de combustão é colocada dentro de um vaso calorimétrico (figura 2.11.), que possui um mecanismo de rotação (B), que permite que esta rode de forma axial e longitudinal. O vaso é fechado com uma tampa, que pertence ao banho termostatizado, onde existem uma série de orifícios que permitem a introdução dos veios dos motores de agitação da água (D) e de rotação da bomba, assim como do termómetro de quartzo (E), cuja sensibilidade é 1×10^{-4} K.

O banho termostatizado contém um volume de água cuja temperatura é mantida constante (~ 300 K), por um controlador de temperatura Tronac, PTC41. A homogeneidade de temperatura em todo o banho é garantida por um sistema de agitação que faz circular a água, inclusive pela tampa que cobre o vaso calorimétrico.

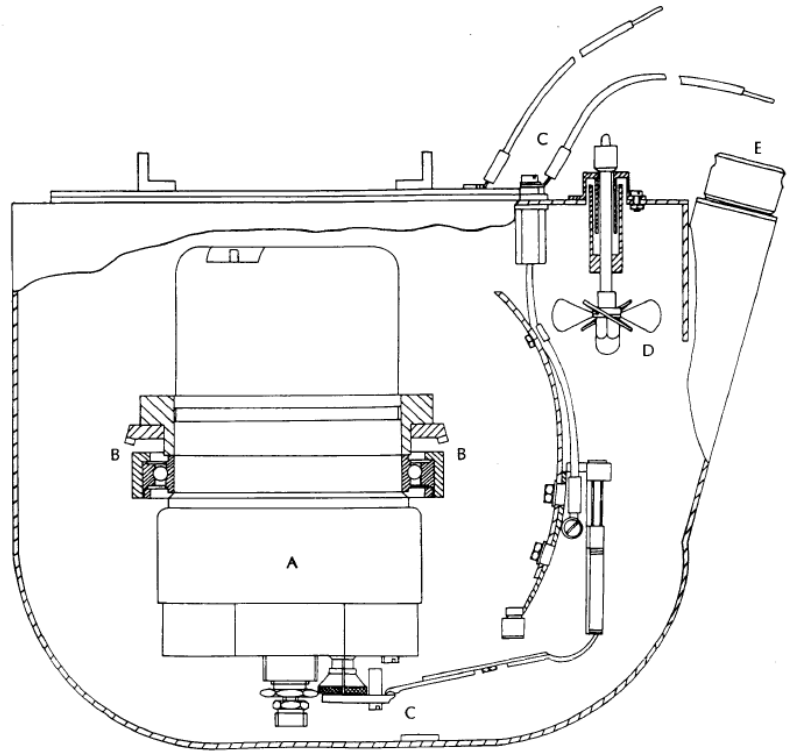


Figura 2.11 Vaso calorimétrico com bomba de combustão NPL[25]; A – Bomba de combustão; B – Mecanismo de rotação; C – Contactos elétricos; D – Agitador; E – Entrada para termómetro,

2.4.9. Procedimento experimental

2.4.9.1. Experiência no sistema calorimétrico de bomba estática

As experiências de combustão dos compostos sólidos estudados iniciam-se com a preparação das amostras e com a montagem da bomba. As amostras sólidas são pulverizadas e prensadas sob a forma de pastilha. Posteriormente, estas são colocadas dentro de um cadinho e pesadas rigorosamente (balança *Mettler* AE 240, precisão ± 10^{-5} g). O cadinho é previamente pesado para se determinar, por diferença, a massa rigorosa da amostra. Um fio de algodão, pesado rigorosamente, é preso por um dos extremos, ao fio de platina, enquanto o outro extremo é colocado debaixo da pastilha do composto. Depois da adição de 1,00 cm^3 de água desionizada no fundo da bomba, esta é fechada e desarejada duas vezes com oxigénio (molecular) à pressão de 1,04 MPa e, de seguida, adiciona-se, mais uma vez, oxigénio, até à pressão de 3,04 MPa, à temperatura ambiente.

Anteriormente à colocação da bomba no vaso calorimétrico, adiciona-se uma massa de 3116,3 g de água destilada no vaso, aquecida a uma temperatura próxima de 297 K. Após a ligação entre a bomba e um condensador elétrico, o vaso calorimétrico é mergulhado no banho termostatizado. Posteriormente, efetua-se a ligação entre a agitação interna do sistema com o motor externo e, por fim, coloca-se um sensor de temperatura, para o registo da temperatura em intervalos de 10 s. Após a aquisição do período inicial, faz-se a ignição das amostras a (298,150 ± 0,002) K, por descarga do condensador através do fio de platina, que funciona como fusível, iniciando-se assim o registo do período principal da experiência. Os registos de temperatura mantêm-se até se atingir o período final de cada experiência.

No fim de cada experiência calorimétrica, o sistema é desmontado e a bomba retirada do interior do calorímetro, para posterior análise dos produtos de combustão.

A extensão de uma reação de combustão de um determinado composto é determinada pela massa total de dióxido de carbono produzida, por um método gravimétrico, usando dois tubos de absorção, contendo ascarite e perclorato de magnésio.

Após cada experiência de combustão, a bomba é ligada a um sistema de recolha de dióxido de carbono, constituído por um tubo de vidro em forma de U, que contém perclorato do magnésio anidro, para reter o vapor de água proveniente do interior da bomba, seguido de dois tubos de absorção (figura 2.12), também de vidro, contendo hidróxido de sódio (principal constituinte da ascarite) e perclorato de magnésio anidro, para reagir com o dióxido de carbono (CO_2), de acordo com a equação química (2.50) e, reter o vapor de água formado na reação.

$$CO_2\,(g) + 2NaOH\,(s) \rightarrow Na_2CO_3\,(s) + H_2O\,(g) \qquad (2.50)$$

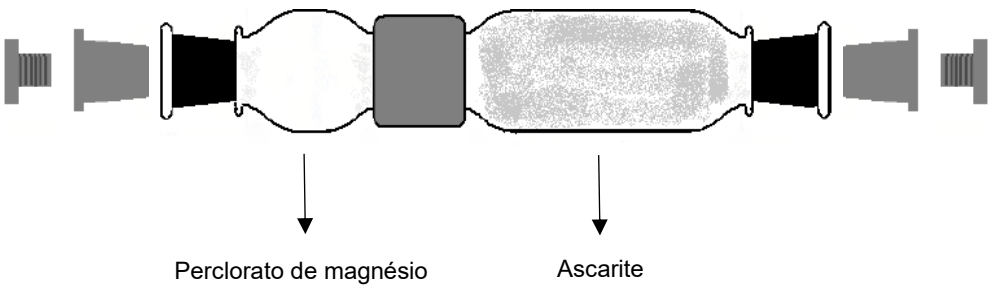


Figura 2.12 Tubo de absorção[26].

Os tubos de absorção estão ligados em série a um manómetro que permite controlar a velocidade de saída dos gases. Antes de serem usados, estes têm de ser desajerados com oxigénio e rigorosamente pesados. A libertação dos gases do interior da bomba deve ser realizada lentamente, até que a pressão do interior da bomba iguale a pressão atmosférica. De seguida, a bomba é pressurizada com 1,5 MPa de oxigénio e, esvaziada novamente. Para garantir que todo o dióxido de carbono formado é totalmente removido do interior da bomba, este procedimento é repetido duas vezes.

Os tubos de absorção são fechados, após um período de estabilização térmica (cerca de 24 h), são pesados e a massa total de CO_2 formada é calculada.

Numa combustão completa, a razão entre as massas de CO_2 formada e a esperada (calculada com a base na massa da amostra queimada) permite confirmar a pureza do composto.

Após a abertura da bomba, a cabeça e a parede interna do seu corpo são lavadas com água desionizada. A solução resultante é analisada por volumetria ácido--base, usando uma solução padrão de hidróxido de sódio como titulante e vermelho de metilo como indicador, permitindo, assim, determinar a quantidade de ácido nítrico formada, traduzida pela equação química (2.10).

Se após a recolha de CO_2, se observar a formação de resíduos referentes a composto não queimado ou resíduos de carbono (m > 1 mg), a experiência é rejeitada.

2.4.9.2. Experiência no sistema calorimétrico de bomba rotativa

O procedimento experimental utilizado neste sistema calorimétrico é semelhante ao adotado no sistema calorimétrico de bomba estática. Após a pesagem do fio de algodão, do cadinho e da amostra de composto, o conjunto cadinho e amostra é colocado no respetivo suporte. O fio de algodão, previamente preso por uma das extremidades ao fio de platina, é colocado em contacto com a amostra.

No caso dos compostos sulfurados estudados, adiciona-se um volume adequado de água desionizada à bomba, atendendo ao teor de enxofre nos compostos. A bomba é fechada e pressurizada com 3,04 MPa de oxigénio, à temperatura ambiente, não sendo realizado o seu desarejamento. De seguida, a mesma é colocada no respetivo suporte no vaso calorimétrico, em posição invertida. Estabelecido o contato elétrico entre o vaso e a bomba, o conjunto é colocado na cavidade existente no banho termostatizado. Ao vaso calorimétrico adiciona-se uma massa de água destilada de aproximadamente 3965,0 g. Fecha-se a tampa do banho termostatizado, fixam-se os contactos elétricos para o aquecimento e ignição, adaptam-se os veios dos motores

para rotação da bomba e agitação da água do calorímetro e introduz-se a sonda do termómetro de quartzo. Aquece-se a água do calorímetro, com a ajuda da resistência interna de aquecimento, até um determinado valor, previamente calculado, de modo a permitir que a temperatura final do período principal seja o mais próxima possível de 298,15 K. Atingido o equilíbrio térmico, inicia-se o registo dos valores de temperatura do sistema, em intervalos de 10 s. Após a definição do período inicial, faz-se a ignição da amostra, por descarga de um condensador. A rotação da bomba é iniciada 70 segundos após a ignição, instante em que o valor da temperatura corresponde a cerca de 63% da variação da temperatura do período principal[11], e é mantida até ao fim da experiência.

No final de cada experiência, desliga-se a rotação da bomba, desmonta-se todo o sistema calorimétrico, retirando-se a bomba do interior do vaso calorimétrico, para posterior análise dos produtos de combustão.

Após a libertação dos gases de combustão, a bomba é aberta e verifica-se a eventual existência de resíduos. Caso a experiência de combustão seja incompleta e, ocorra a formação de uma massa de carbono superior a 1 mg, esta é rejeitada. Se a massa for inferior a este valor e, se o resíduo se situar exclusivamente no cadinho, realiza-se a correção energética correspondente.

A quantidade de ácido nítrico foi determinada pelo método de Devarda[14], considerando as águas de lavagem do interior da bomba. Este método baseia na redução do ião nitrato a amoníaco, por reação com a liga de Devarda (50% de cobre, 45% de alumínio e 5% de zinco), em meio muito alcalino. A reação de oxidação-redução ocorrida é traduzida pela equação química (2.51).

$$3NO_3^-(aq) + 8Al\ (cr) + 5HO^-\ (aq) + 2H_2O\ (l) \rightarrow 8AlO_2^-\ (aq) + 3NH_3\ (g) \qquad (2.51)$$

As águas de lavagem da bomba são recolhidas para um balão de fundo redondo de 500 cm^3, adicionando-se 3 g de liga de Devarda e uma solução saturada de hidróxido de potássio. O amoníaco formado durante a destilação é recolhido num matraz, que contém 50,00 cm^3 de ácido clorídrico 0,1 $mol \cdot dm^{-3}$. A esta solução adicionam-se 30,00 cm^3 de hidróxido de sódio 0,2 $mol \cdot dm^{-3}$, sendo de seguida titulada por uma titulação de retorno ácido-base, onde o excesso de hidróxido de sódio é titulado com ácido clorídrico padrão 0,1000 $mol \cdot dm^3$. A quantidade de ácido nítrico formada numa experiência de combustão é determinada pela diferença de volume de titulante gasto na titulação anterior e o necessário na realização de um ensaio a branco.

2.5. Microcalorimetria Calvet

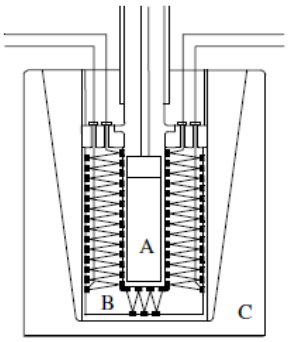
2.5.1. Considerações gerais

A entalpia molar de sublimação padrão traduz a ordem de grandeza das interações intermoleculares dos compostos estudados, podendo ser determinada experimentalmente por métodos direto ou indireto. No método direto, a determinação é efetuada usando um calorímetro para a medição da energia necessária para sublimar, isotermicamente, uma quantidade de composto, rigorosamente conhecida. No método indireto procede-se à medição de uma propriedade, como por exemplo a pressão de vapor de um composto, a diferentes temperaturas, que permite o cálculo da entalpia molar de sublimação padrão, através da equação de Clausius-Clapeyron.

Neste trabalho, a técnica de microcalorimetria Calvet de alta temperatura utilizada é idêntica à microcalorimetria de sublimação em alto-vácuo, descrita por Skinner *et al.*[27], para a sublimação de sólidos. O princípio de funcionamento do microcalorímetro encontra-se descrito detalhadamente na literatura[28,29].

A designação de microcalorímetro deriva da grande sensibilidade que o equipamento possui, o que permite que este seja usado em processos envolvendo a medição precisa de quantidades de calor muito pequenas e no estudo de fenómenos muito lentos, associados a processos tais como a adsorção, a dissolução, processos biológicos, capacidades caloríficas e mudanças de fase[28].

O microcalorímetro Calvet, em termos funcionais, caracteriza-se por ser do tipo fluxo diferencial, uma vez que esta técnica se baseia na medição da diferença entre os fluxos térmicos gerados em duas células calorimétricas idênticas, dispostas simetricamente num bloco isotérmico, através de um sistema de termopares, distribuídos de forma contínua e ligados em série, formando uma termopilha (figura 2.13).



A – Célula calorimétrica

B – Termopilha (conjunto de termopares)

C – Bloco isotérmico

Figura 2.13 Esquema de ligação dos termopares em torno de uma célula calorimétrica[28].

As termopilhas estão ligadas de forma oposta, de modo a eliminar quaisquer perturbações térmicas no calorímetro. Não ocorrendo nenhuma perturbação no sistema, a diferença de temperatura entre elas é nula.

O fluxo de calor entre a célula de amostra e a célula de referência é proporcional à diferença de temperatura entre ambas, que por sua vez é proporcional à diferença de potencial gerada nas duas termopilhas. Por integração do fluxo de calor medido ao longo do tempo, é possível determinar a quantidade de calor envolvida num determinado processo.

2.5.2. Calibração do microcalorímetro

2.5.2.1. Calibração de temperatura

A calibração da temperatura é traduzida pela relação entre a temperatura real das células calorimétricas, detetada por um mini sensor de temperatura Pt 100, e a respetiva temperatura indicada no controlador de temperatura, apresentada pela equação (2.52), onde θ_{corr} corresponde à temperatura corrigida para as células calorimétricas e θ_{G11} à temperatura indicada no controlador de temperatura.

$$\theta_{corr} = 1{,}0 \cdot \theta_{G11} - 3{,}5 \qquad (2.52)$$

2.5.2.2. Ensaios dos brancos

Em cada ensaio experimental é necessário considerar o efeito energético associado quer às diferenças de massa dos capilares introduzidos nas células de amostra e de referência, quer às diferentes sensibilidades de ambas as células a perturbações térmicas. Para se contabilizar esses efeitos efetuam-se ensaios a branco, introduzindo pares de capilares vazios, com massas próximas, nas células calorimétricas, registando-se o fluxo de calor resultante.

Para este sistema calorimétrico, os ensaios a branco foram realizados por outros investigadores, utilizando capilares de massas compreendidas entre os 20 e 30 mg. Com base nos resultados obtidos, a energia determinada foi ajustada a uma função dependente da diferença de temperatura, ΔT, entre as células calorimétricas e a temperatura ambiente ($T \approx 298{,}15$ K), da massa do capilar de experiência, m_{exp} , e da massa do capilar de referência, m_{ref} . A função obtida é representada pela equação (2.53).

$$\Delta H_{corr}\,(\text{brancos})\,(\text{mJ}) = a + b \cdot m_{exp} \cdot \Delta T + c \cdot m_{ref} \cdot \Delta T + d \cdot \Delta T \qquad (2.53)$$

Em que a = 23,3, b = − 0,716, c = 0,702, d = 0,443.

2.5.2.3. Ensaios de calibração

O microcalorímetro Calvet pode ser calibrado eletricamente ou quimicamente. Neste trabalho foi usada a calibração química, que consistiu na sublimação de uma substância padrão cujo valor da entalpia molar de sublimação é rigorosamente conhecido. A escolha do calibrante vai depender do intervalo de temperaturas para o qual o composto é utilizado como calibrante. Neste trabalho foram usados os seguintes calibrantes: ácido benzóico, naftaleno e antraceno em diferentes gamas de temperatura. Todos os calibrantes usados são recomendados como padrões primários[30], encontrando-se na tabela 2.2 um resumo das suas características.

Tabela 2.2 Substâncias padrão recomendadas para a medição de entalpias de sublimação.

Substância	Intervalo de temperatura / K	$\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ}$(literatura, 298,15 K) / kJ·mol^{-1}
Ácido benzóico	298 ─ 383	89,7 ± 1,0 [30]
Naftaleno	250 ─ 353	72,6 ± 0,6 [30]
Antraceno	338 ─ 360	100,4 ± 0,4 [31]

O valor da entalpia de sublimação de um calibrante, a uma temperatura T, $\Delta_{cr,\,298,15\,K}^{g,T} H_m^{\circ}$(calibrante), é calculado a partir da seguinte equação:

$$\Delta_{cr,\,298,15\,K}^{g,T} H_m^{\circ}(\text{calibrante}) = \frac{Q_{cal} \cdot M}{m} \qquad (2.54)$$

Q_{cal}, representa a quantidade de calor associada à sublimação de um calibrante, depois de aplicada a correção dos brancos. M e m são, respetivamente, a massa molar e a massa de calibrante. Deste modo, é possível calcular a constante de calibração, k, à temperatura T a que se realizam as experiências:

$$k = \frac{\Delta_{cr,\,298,15\,K}^{g,T} H_m^{\circ}(\text{literatura})}{\Delta_{cr,\,298,15\,K}^{g,T} H_m^{\circ}(\text{calibrante})} \qquad (2.55)$$

2.5.3. Entalpia molar de sublimação padrão

A entalpia molar de sublimação padrão à temperatura T, $\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{\circ}$, de um determinado composto, corresponde à variação entálpica do processo isotérmico representado na equação (2.56).

Sólido (estado padrão) → Vapor (estado padrão) (2.56)

O estado padrão referido no processo isotérmico (2.58), à temperatura T, pode ser definido por:

- para um sólido puro, como o estado referente à sua forma cristalina mais estável à pressão de 10^5 Pa, a essa temperatura;
- para um líquido puro, como o estado referente à sua forma cristalina mais estável à pressão de 10^5 Pa, a essa temperatura;
- para um gás, como o estado correspondente ao do gás ideal à pressão de 10^5 Pa e a essa temperatura, sendo o seu conteúdo entálpico equivalente ao do estado do gás real a pressão nula, à temperatura T.

A relação existente entre a entalpia molar de sublimação padrão, a uma dada temperatura, T, com a entalpia molar de sublimação medida à pressão de saturação do vapor, p_v, à mesma temperatura, pode ser representada através do ciclo termodinâmico apresentado na figura 2.14.

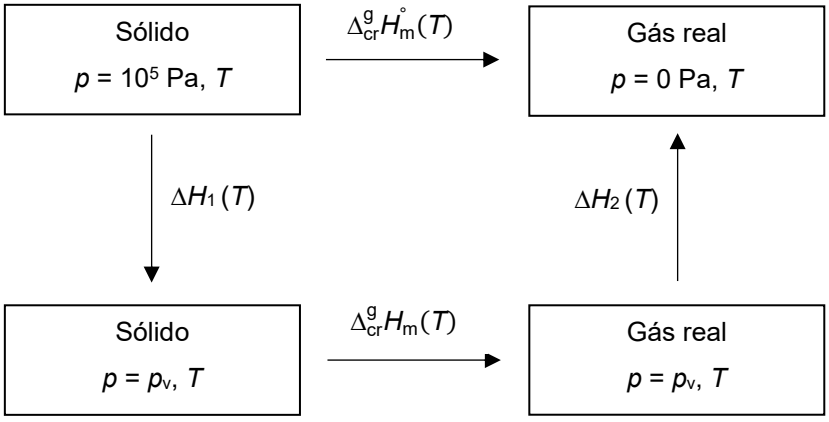


Figura 2.14 Ciclo termodinâmico correspondente à relação entre as entalpias de transição de fase a uma dada temperatura, para diferentes pressões.

Aplicando a Primeira Lei da Termodinâmica e com base no ciclo termodinâmico representado na figura 2.14., é possível estabelecer a equação (2.57), podendo os valores das entalpias ΔH_1 e ΔH_2 ser calculados pelas equações (2.58) e (2.59),

respetivamente, sendo V o volume da fase sólida na equação (2.60) e da fase gasosa na equação (2.61).

$$\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ} (T) = \Delta H_1 (T) + \Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ} (T) + \Delta H_2 (T) \quad (2.57)$$

$$\Delta H_1 (T) = \int_{10^5}^{p_v} \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp \quad (2.58)$$

$$\Delta H_2 (T) = \int_{p_v}^{0} \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp \quad (2.59)$$

Inicialmente, uma experiência de sublimação consiste no aquecimento do capilar e da amostra de composto, desde a temperatura ambiente (≈ 298 K) até à temperatura T do calorímetro. A energia envolvida neste aquecimento é traduzida pela equação (2.60).

$$X (cr, 298{,}15\ K) \rightarrow X (cr, T) \quad (2.60)$$

Após alcançada a termoestabilidade entre as duas células calorimétricas, o processo de sublimação da amostra do composto ocorre, a uma dada temperatura T.

$$X (cr, T) \rightarrow X (g, T) \quad (2.61)$$

A área correspondente à integração do termograma obtido em cada ensaio experimental, é proporcional à energia envolvida no processo total (aquecimento da amostra de 298,15 K até à temperatura T e respetiva sublimação à temperatura T), baseando-se no processo traduzido na equação (2.62).

$$X (cr, 298{,}15\ K) \xrightarrow{\Delta_{cr,\,298,15\,K}^{g,T} H_m^{\circ}} X (g, T) \quad (2.62)$$

Atendendo ao que foi referido anteriormente, a contribuição da diferença de massa dos capilares usados em cada ensaio experimental e a contribuição das diferentes respostas de sensibilidade das duas células de medição, perante

perturbações térmicas, têm de ser consideradas no valor entálpico total, ΔH_{total}. Assim, o valor da correção entálpica dos brancos, ΔH_{corr} (brancos), obtido a partir da equação (2.63), é considerado no valor entálpico total medido, obtendo-se o valor de ΔH_{corr}.

$$\Delta H_{\text{corr}} = \Delta H_{\text{total}} - \Delta H_{\text{corr}}\,(\text{brancos}) \tag{2.63}$$

O valor da entalpia de sublimação observada é calculado a partir da equação definida em (2.64), onde *k* é a constante de calibração, *M* e *m* são, respetivamente, a massa molar e a massa de amostra de composto e ΔH_{corr} o valor entálpico corrigido.

$$\Delta^{\text{g},T}_{\text{cr, 298,15 K}} H^{\circ}_{\text{m}} = \frac{k \cdot M \cdot \Delta H_{\text{corr}}}{m} \tag{2.64}$$

A determinação da entalpia molar de sublimação à temperatura de 298,15 K, pode ser efetuada com base no ciclo termodinâmico apresentado na figura 2.15, do qual resulta a equação (2.65).

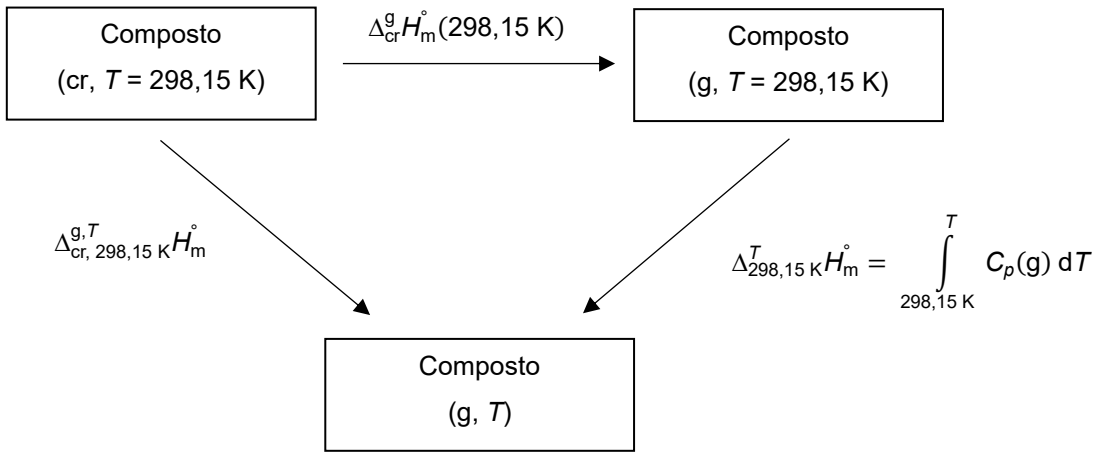


Figura 2.15 Ciclo termodinâmico usado no cálculo da entalpia de sublimação padrão, à *T* = 298,15 K.

$$\Delta^{\text{g}}_{\text{cr, l}} H^{\circ}_{\text{m}}(298{,}15\text{ K}) = \Delta^{\text{g},T}_{\text{cr, 298,15 K}} H^{\circ}_{\text{m}} - \Delta^{T}_{298,15\text{ K}} H^{\circ}_{\text{m}} \tag{2.65}$$

Neste trabalho, os valores do termo entálpico de correção, $\Delta^{T}_{298,15\text{ K}} H^{\circ}_{\text{m}}$, para cada composto foi calculado a partir do cálculo das frequências vibracionais, usando o método B3LYP/6-31G(d), com um fator de escala de 0,9600[32].

2.5.4. Cálculo das incertezas associadas

Os resultados de calibração e dos compostos estudados são apresentados na forma ($\overline{x} \pm \sigma$) , onde $\overline{x}$ é a média aritmética de n ($n \geq 6$) determinações independentes e σ representa o desvio-padrão da média dessa série de determinações, calculado através da equação (2.66).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \overline{x})^2}{n(-1)}} \tag{2.66}$$

O intervalo de incerteza associado ao valor da entalpia molar de sublimação padrão, a T = 298,15 K, $\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ}(298{,}15\ \mathrm{K})$, é o dobro do desvio-padrão da média e inclui as incertezas associadas à calibração e ao calibrante, sendo calculada pela equação (2.67).

$$\frac{\sigma\left(\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ}(298{,}15\ \mathrm{K})\right)}{\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ}(298{,}15\ \mathrm{K})} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_k}{k}\right)^2 + \left(\frac{\sigma\left(\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ}(\mathrm{cal},\ 298{,}15\ \mathrm{K})\right)}{\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ}(\mathrm{cal},\ 298{,}15\ \mathrm{K})}\right)^2 + \left(\frac{\sigma\left(\Delta^{T}_{298{,}15\ \mathrm{K}} H_m^{\circ}\right)}{\Delta^{T}_{298{,}15\ \mathrm{K}} H_m^{\circ}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma\left(\Delta^{g,T}_{cr,\ 298{,}15\ \mathrm{K}} H_m^{\circ}\right)}{\Delta^{g,T}_{cr,\ 298{,}15\ \mathrm{K}} H_m^{\circ}}\right)^2} \tag{2.67}$$

em que,

σ_k	representa o desvio-padrão da média dos valores obtidos nos ensaios de calibração, à temperatura T;
k	representa a constante de calibração à temperatura T;
$\sigma\left(\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ}(\mathrm{cal},\ 298{,}15\ \mathrm{K})\right)$	representa o desvio-padrão da média da entalpia molar de sublimação do calibrante;
$\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ}(\mathrm{cal},\ 298{,}15\ \mathrm{K})$	representa a entalpia molar de sublimação do calibrante;
$\sigma\left(\Delta^{T}_{298{,}15\ \mathrm{K}} H_m^{\circ}\right)$	representa o desvio-padrão da média do termo entálpico de correção;
$\Delta^{T}_{298{,}15\ \mathrm{K}} H_m^{\circ}$	representa o termo entálpico de correção, obtido a partir das capacidades caloríficas molares dos compostos em fase gasosa, usando as frequências vibracionais

calculadas através do método B3LYP com a base 6-31G(d);

$\sigma\,(\Delta^{g,T}_{cr,\,298,15\,K}H^{\circ}_{m})$ representa o desvio-padrão da média da entalpia de sublimação à temperatura *T;*

$\Delta^{g,T}_{cr,\,298,15\,K}H^{\circ}_{m}$ representa a entalpia de sublimação à temperatura *T*.

2.5.5. Descrição do sistema calorimétrico

O microcalorímetro Calvet usado neste trabalho é comercializado pela Setaram, modelo HT1000D (figura 2.16), tendo sido instalado, testado e calibrado por Santos e colaboradores[31]. Este sistema calorimétrico é constituído por um bloco calorimétrico, por duas células calorimétricas e um sistema de vácuo.

O bloco calorimétrico (E) de grandes dimensões é revestido por um material cerâmico, no qual se encontram duas cavidades idênticas, dispostas de forma simétrica, onde encaixam duas células calorimétricas (F). Ambas as células se encontram envolvidas por termopares ligados em série e distribuídos de forma uniforme.

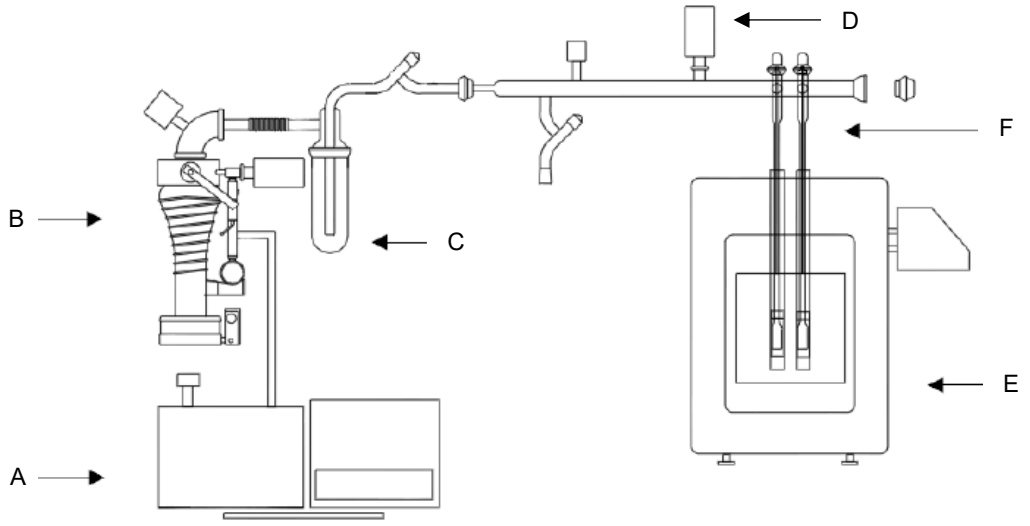


Figura 2.16 Representação esquemática do micorcalorímetro Calvet[31]: A – bomba rotativa; B – bomba difusora; C – *trap* de vidro; D – manómetro *Pirani* e *Penning*; E – bloco calorimétrico; F – células calorimétricas).

As células calorimétricas (figura 2.17) são de vidro *pyrex*, apresentam uma forma cilíndrica, que se prolongam até ao exterior do calorímetro, através da qual se introduzem os capilares de amostra e de referência e é estabelecida a ligação das

células ao sistema de vácuo. Ambas as células estão inseridas num cilindro de *Kanthal* (F), de forma a promover um bom contato térmico com o interior do calorímetro.

O estudo de compostos menos voláteis promove uma cristalização ou condensação das amostras na parte superior da parede do prolongamento da célula, onde a temperatura é inferior à do calorímetro, o que impediria a realização de medições consecutivas. Deste modo, no prolongamento das células, encontra-se um segundo tubo de vidro *pyrex* (E), mais fino, de modo a possibilitar as medições consecutivas deste tipo de compostos, podendo este ser retirado e limpo, em cada experiência, sem introduzir qualquer perturbação térmica nas células calorimétricas.

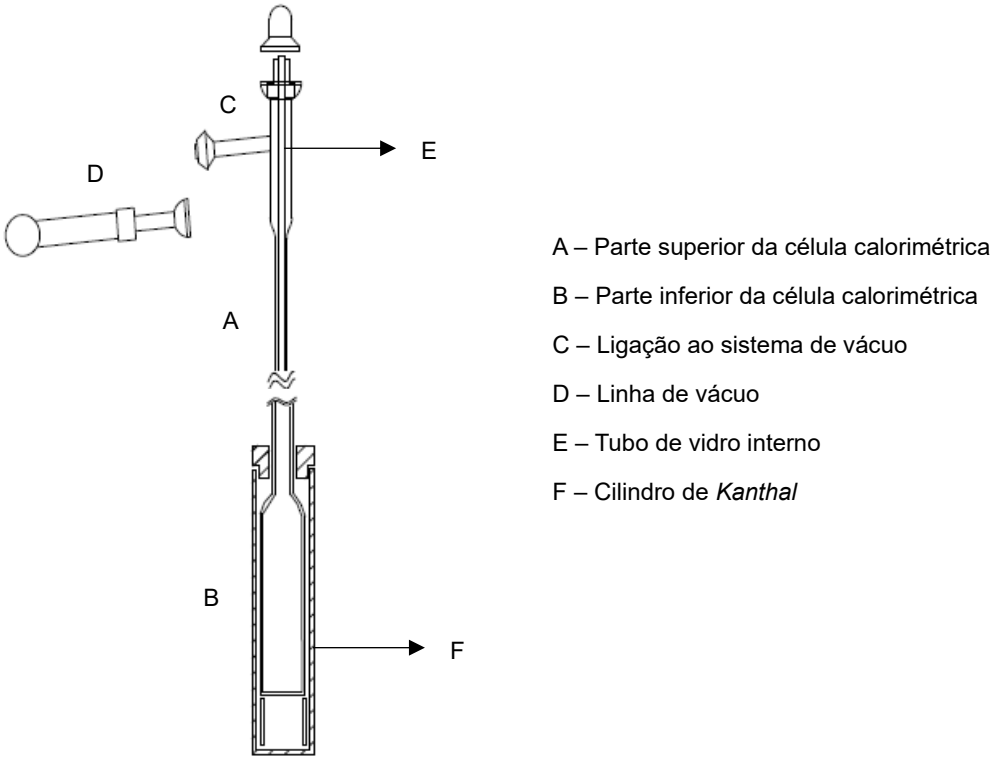


Figura 2.17 Esquema de uma célula calorimétrica[33].

A temperatura do bloco calorimétrico é regulada e controlada por um sensor de temperatura Setaram G11, que também regista o sinal amplificado de diferença de potencial nas termopilhas.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba rotativa, que promove um vácuo primário em todo o sistema e, por uma bomba difusora, usada para fazer um vácuo mais eficiente. A medição do vácuo primário do sistema é efetuada por uma manómetro *Pirani*, enquanto o vácuo no decorrer de uma experiência é medido por um manómetro *Penning*.

2.5.6. Procedimento experimental

Em cada experiência seleciona-se um par de capilares com massas compreendidas entre 20 e 25 mg, não devendo diferir entre si mais do que 0,1 mg, de modo que as correções térmicas associadas a esta diferença seja muito pequena. Após a sua pesagem rigorosa, introduz-se a amostra sólida a estudar (3 a 5 mg) num dos capilares, sendo a massa determinada por diferença entre a massa do conjunto (capilar + amostra) e a massa do capilar vazio.

Depois do início da aquisição de dados e da definição de uma linha de base associada ao equilíbrio térmico estabelecido entre as células e o bloco calorimétrico, são introduzidos, simultaneamente, nas duas células calorimétricas, os dois capilares, um com a amostra em estudo e o outro vazio, à temperatura ambiente ($T \approx 298{,}15$ K). Um primeiro pico é registado, correspondendo ao aquecimento dos capilares e da amostra, desde a temperatura ambiente até à temperatura T selecionada. Quando os capilares e a amostra atingem a termoestabilidade, efetua-se vácuo no sistema, começando-se por fazer um vácuo primário com a bomba rotativa e, depois, um vácuo mais eficiente, com a bomba difusora. À medida que o composto vai sublimando, o fluxo de calor resultante da sublimação é medido e registado no termograma, correspondendo ao segundo pico.

A experiência dá-se por concluída quando é atingida novamente a linha de base, no termograma, ou seja, quando o equilíbrio térmico entre as duas células for atingido, de novo, para a temperatura predefinida, como está representado na figura 2.18.

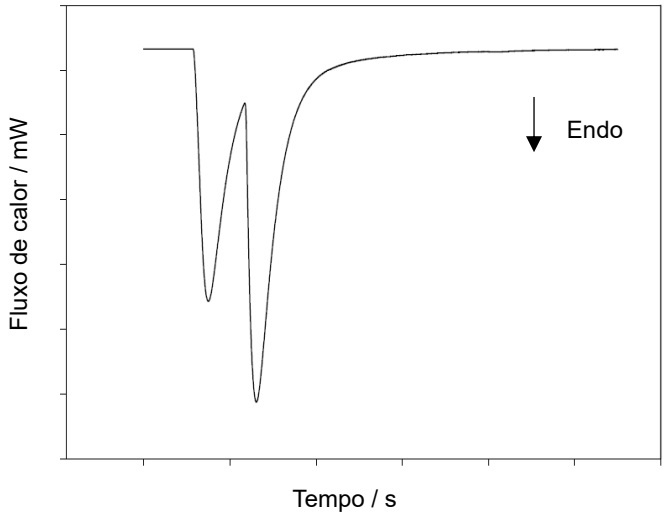


Figura 2.18 Curva típica obtida numa experiência de microcalorimetria Calvet[31].

2.6. Método de efusão de Knudsen

2.6.1. Considerações gerais

O conhecimento da dependência da pressão de vapor de um composto com a temperatura permite calcular as respetivas entalpias e as entropias de sublimação. Os métodos de efusão, que permitem a medição de pressões de vapor a diferentes temperaturas, são métodos indiretos para a determinação de entalpias de sublimação.

O método de efusão de Knudsen admite que o vapor se encontra em equilíbrio com a sua fase cristalina, no interior de uma célula de efusão. Esta célula possui um pequeno orifício na sua tampa, que permite a efusão do vapor para um espaço a pressão reduzida. Se o orifício for suficientemente pequeno, o vapor no interior da célula poderá considerar-se saturado. Embora o método possa ser aplicado à medição de pressões de vapor de amostras cristalinas ou líquidas, a sua aplicação tem sido, exclusivamente, na determinação de pressões de vapor referentes ao processo de sublimação.

Knudsen[34] estabeleceu uma relação entre a pressão de vapor de saturação de uma amostra com a quantidade de vapor que atravessa o orifício, durante um intervalo de tempo conhecido, traduzida pela equação de Knudsen (2.68). Nesta equação, m representa a massa de amostra sublimada durante um período de efusão t, realizado a uma temperatura T, A_0 representa a área do orifício, M a massa molar do composto e R a constante dos gases.

$$p = \frac{m}{t A_0}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \tag{2.68}$$

A equação (2.68) só é aplicável a um sistema de célula-amostra, em que se verifiquem algumas das seguintes condições de idealidade[35]:

- vapor saturado em toda a célula;
- orifício de efusão de espessura nula;
- célula isotérmica em equilíbrio térmico com a amostra;
- regime de fluxo molecular através do orifício
- inexistência de reações químicas entre a amostra e a célula;
- inexistência de fenómenos de difusão superficial.

Contudo, algumas das condições apresentadas são difíceis de reproduzir a nível experimental, o que afeta de forma significativa os valores de pressão de vapor

calculados pela equação (2.70). Para a aplicação deste método em condições “reais”, é necessário considerar, que os orifícios têm espessura finita e que as moléculas de vapor ao passarem podem chocar nas suas paredes. Após a colisão, estas podem seguir para o exterior da célula, ou poderão regressar ao seu interior, o que originará um valor de pressão calculado inferior ao valor real. Contudo, Clausing[36] desenvolveu um fator corretivo, que considera a probabilidade de transmissão das moléculas de vapor através de um orifício. Esta correção, denominada fator de Clausing, w_0, considera o raio do orifício, r, e a sua espessura, l, sendo traduzida pela equação (2.69).

$$w_0 = \frac{1}{1 + \frac{l}{2r}} \tag{2.69}$$

Introduzindo w_0 na equação de Knudsen (2.69) obtém-se a equação (2.71), que permite o cálculo das pressões de vapor, incluindo uma fração de moléculas de vapor $(1-w_0)$, que colidem com as paredes do orifício e voltam ao interior da célula, devido à espessura finita da célula.

$$p = \left(\frac{1}{w_0}\right)\left(\frac{m}{t\,A_0}\right)\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \tag{2.71}$$

Relativamente à área do orifício de efusão, esta tem de ser suficientemente pequena de modo a garantir uma fase de vapor saturada em toda a célula de efusão. Caso tal não ocorra, fenómenos de auto-arrefecimento da amostra poderão ocorrer, devido à rápida sublimação da amostra.

Moléculas de vapor a baixas pressões apresentam um livre percurso médio superior ao diâmetro do orifício de efusão. Nestas condições, as colisões entre as moléculas gasosas são praticamente inexistentes e o fluxo é só limitado pelas colisões moleculares com as paredes do orifício. Para pressões inferiores a 1 Pa, o fluxo definido é o molecular.

A reflexão das moléculas de vapor, pelas superfícies sólidas com que colidem, ocorre por um mecanismo de difusão superficial. Em consequência das colisões, as moléculas são adsorvidas pela superfície e a desadsorção só ocorre depois de um período de tempo. Assim, qualquer superfície, independentemente da rugosidade, refletirá aleatoriamente as moléculas de vapor que com ela colidem.

Um sistema constituído por um composto cristalino X em equilíbrio com o seu vapor, à pressão p e à temperatura T, apresenta potenciais químicos iguais, μ, em ambas as fases cristalina e gasosa.

$$\mu\,(\mathrm{cr}, p, T) = \mu\,(\mathrm{g}, p, T) \tag{2.72}$$

Para uma mole de um composto cristalino X, a equação (2.63) é equivalente à equação (2.64), onde G_m representa a energia de Gibbs para uma mole de X.

$$G_m\,(\mathrm{cr}, p, T) = G_m\,(\mathrm{g}, p, T) \tag{2.73}$$

Considerando uma variação infinitesimal da pressão, dp, e da temperatura, dT, resulta um novo estado de equilíbrio entre as duas fases, originando,

$$G_m\,(\mathrm{cr}, p + \mathrm{d}p, T + \mathrm{d}T) = G_m\,(\mathrm{g}, p + \mathrm{d}p, T + \mathrm{d}T) \tag{2.74}$$

e, consequentemente,

$$\mathrm{d}G_m\,(\mathrm{cr}) = \mathrm{d}G_m\,(\mathrm{g}) \tag{2.75}$$

Usando a relação de Gibbs-Duhem,

$$\mathrm{d}G\mathrm{m} = -S_m\,\mathrm{d}T + V_m\,\mathrm{d}p \tag{2.76}$$

onde S_m representa a entropia molar e V_m representa o volume molar.

A condição de equilíbrio entre as duas fases, equação (2.77), implica que se verifique a relação:

$$-S_m\,(\mathrm{cr})\,\mathrm{d}T + V_m\,(\mathrm{cr})\,\mathrm{d}p = -S_m\,(\mathrm{g})\,\mathrm{d}T + V_m\,(\mathrm{g})\,\mathrm{d}p \tag{2.77}$$

que reorganizada conduz à equação de Clapeyron, onde $\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}}S_m$ é a entropia molar de sublimação e, $\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}}V_m$ é variação do volume molar entre as fases cristalina e gasosa equação (2.78).

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} S_{\mathrm{m}}}{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} V_{\mathrm{m}}} \tag{2.78}$$

A uma dada temperatura T, a entropia molar de sublimação pode relacionar-se com a entalpia molar de sublimação pela equação (2.79), cuja substituição em (2.78) permite deduzir a equação (2.80).

$$\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} S_{\mathrm{m}} = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} H_{\mathrm{m}}}{T} \tag{2.79}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} H_{\mathrm{m}}}{T\,\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} V_{\mathrm{m}}} \tag{2.80}$$

Para valores de pressões de vapor inferiores a 10^5 Pa e da aproximação expressa em (2.81), resulta a equação (2.82), denominada por equação de Clausius-Clapeyron.

$$\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} V_{\mathrm{m}} \cong V_{\mathrm{m}}\,(\mathrm{g}) = \frac{RT}{p} \tag{2.81}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} H_{\mathrm{m}}}{RT^2} \tag{2.82}$$

Para um intervalo de temperatura igual ou inferior a 20 K, considera-se que a entalpia de sublimação é aproximadamente constante (independente da temperatura), $\mathrm{d}\left(\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} H_{\mathrm{m}}\right) / \mathrm{d}T \approx 0$. Deste modo, a equação (2.82) pode ser integrada, originando a equação (2.83), equação integrada de Clausius-Clapeyron, onde p° representa a pressão e a e b são constantes, dadas pelas expressões (2.84) e (2.85).

$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = a - \left(\frac{b}{T}\right) \tag{2.83}$$

$$a = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} S_{\mathrm{m}}(< p >,< T >)}{R} \tag{2.84}$$

$$b = \frac{\Delta_{cr}^{g} H(< T >)}{R} \tag{2.85}$$

A representação gráfica de ln $p = f(1/T)$ origina uma reta, cujo declive permite a determinação do parâmetro *b,* que se relaciona com o valor da entalpia molar de sublimação à temperatura média, $< T >$.

2.6.2. Entalpia de sublimação padrão

A entalpia molar de sublimação padrão, à temperatura média do intervalo de temperaturas das determinações experimentais, $< T >$, corresponde à variação entálpica do processo traduzido por (2.86).

Composto cristalino (estado padrão, $< T >$) → Vapor (estado padrão, $< T >$) (2.86)

A relação entre a entalpia molar de sublimação padrão à $< T >$ do intervalo de temperatura experimental, com a entalpia molar de sublimação medida à pressão de saturação do vapor, p_v, à referida temperatura, é praticamente a mesma, de acordo com a equação (2.87).

$$\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ}(< T >) \cong \Delta_{cr}^{g} H_m\ (< T >) \tag{2.87}$$

Atendendo ao ciclo termodinâmico representado na figura 2.19, é possível relacionar a entalpia molar de sublimação padrão, determinada experimentalmente, $\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ}(< T >)$, com a entalpia de sublimação padrão à temperatura de referência, $\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ}(T = 298{,}15\ \text{K})$. As capacidades caloríficas padrão nas fases cristalina e gasosa, a pressão constante, são representadas por C_p° (cr) e C_p° (g), respetivamente.

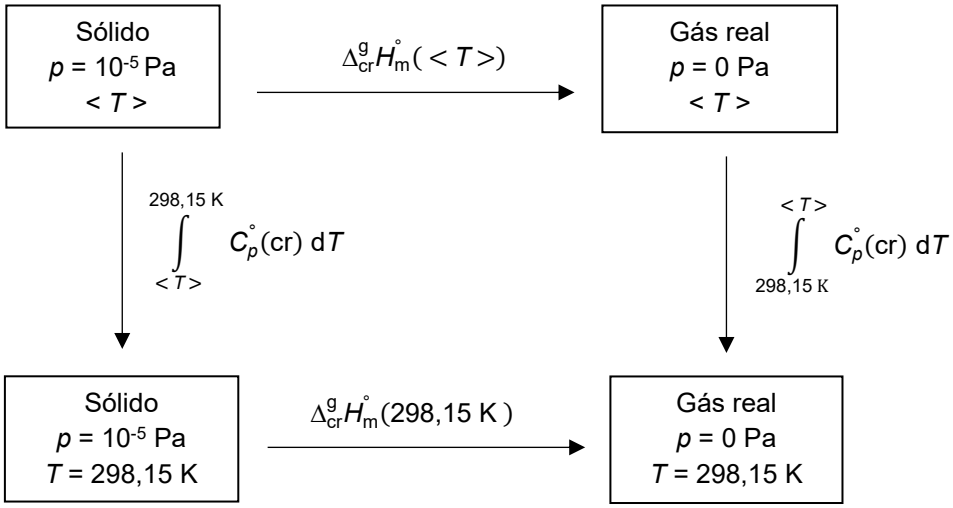


Figura 2.19 Ciclo termodinâmico da dependência da entalpia de sublimação com a temperatura.

A análise deste esquema permite estabelecer a equação (2.88), a equação de Kirchhoff, onde $\Delta_{cr}^{g} C^{\circ}_{p,m}$ é a diferença entre as capacidades caloríficas molares padrão, entre as fases gasosa e cristalina.

$$\Delta_{cr}^{g} H^{\circ}_{m}(\,298{,}15\ \mathrm{K}\,) = \Delta_{cr}^{g} H^{\circ}_{m}(<T>) + \int_{<T>}^{298{,}15\ \mathrm{K}} \Delta_{cr}^{g} C^{\circ}_{p,m}\, \mathrm{d}T \qquad (2.88)$$

Neste trabalho, os valores das capacidades caloríficas, na fase gasosa, $C^{\circ}_{p,m}$ (g, 298,15 K), para cada composto foram estimados a partir do cálculo das frequências vibracionais, usando o método B3LYP/6-31G(d) com um fator de escala de 0,9600[32]. O valor de $\Delta_{cr}^{g} C^{\circ}_{p,m}$ a T = 298, 15 K foi calculado através da equação (2.89) proposta por Monte e colaboradores[37], sendo um rearranjo de uma equação proposta por Chickos e colaboradores[38].

$$\Delta_{cr}^{g} C^{\circ}_{p,\,m} = -\{\,0{,}9 + 0{,}176 \cdot C^{\circ}_{p,\,m}\,(\mathrm{g})\,\} \qquad (2.89)$$

2.6.3. Entropia e energia de Gibbs de sublimação padrão

A entropia molar de sublimação, à temperatura média e à pressão a essa mesma temperatura, $\Delta_{cr}^{g}S_m(< T >, p\ (< T >))$, pode ser calculada através da entalpia molar de sublimação, à temperatura média do intervalo experimental, de acordo com a equação (2.90).

$$\Delta_{cr}^{g}S_m(< T >, p\ (< T >)) = \frac{\Delta_{cr}^{g}H_m(< T >)}{< T >} \tag{2.90}$$

A relação existente entre a entropia molar de sublimação padrão, à $< T >$, do intervalo experimental e à $p\ (< T >)$, $\Delta_{cr}^{g}S_m(< T >, p\ (< T >))$ com a entropia molar de sublimação medida à pressão padrão, p°, e a temperatura de referência, T = 298,15 K, pode ser traduzida pela equação (2.91), considerando o valor de $\Delta_{cr}^{g}C_{p,m}^{\circ}$ calculado constante.

$$\Delta_{cr}^{g}S_m^{\circ}\ (298{,}15\ \text{K}) = \Delta_{cr}^{g}S_m(< T >, p\ (< T >)) + \overline{\Delta_{cr}^{g}C_{p,m}^{\circ}} \cdot \ln\left(\frac{298{,}15}{< T >}\right) - R\cdot\ln\left(\frac{p^{\circ}}{p\ (< T >)}\right) \tag{2.91}$$

A energia de Gibbs molar de sublimação padrão, $\Delta_{cr}^{g}G_m^{\circ}$, à temperatura de referência de T = 298,15 K é calculada a partir dos valores da entalpia e entropia molares de sublimação padrão, à mesma temperatura, utilizando a equação (2.92).

$$\Delta_{cr}^{g}G_m^{\circ}\ (298{,}15\ \text{K}) = \Delta_{cr}^{g}H_m^{\circ}(298{,}15\ \text{K}) - T\cdot\Delta_{cr}^{g}S_m^{\circ}\ (298{,}15\ \text{K}) \tag{2.92}$$

2.6.4. Cálculo das incertezas associadas

O valor das incertezas associadas aos vários parâmetros termodinâmicos de sublimação mencionados anteriormente, obteve-se por aplicação da equação de propagação de erros, resultando as expressões (2.93) a (2.97).

$$\sigma\left[\Delta_{cr}^{g}S_{m}(<T>,\ p(<T>))\right]=\frac{\sigma\left[\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{\circ}(<T>)\right]}{<T>} \tag{2.93}$$

$$\sigma\left[\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{\circ}(<T>)\right]=\sigma(b)\cdot R \tag{2.94}$$

$$\sigma\left(\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{\circ}\right)=\sqrt{\left\{\sigma\left[\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{\circ}(<T>)\right]\right\}^{2}+\left\{(298{,}15\ -(<T>))\cdot\sigma\left[\overline{\Delta_{cr}^{g}C_{p,\,m}^{\circ}}\right]\right\}^{2}} \tag{2.95}$$

$$\sigma\left(\Delta_{cr}^{g}S_{m}^{\circ}\right)=\sqrt{\left\{\sigma\left[\Delta_{cr}^{g}S_{m}(<T>,\ p(<T>))\right]\right\}^{2}+\left\{\ln\left(\frac{<T>}{298{,}15}\right)\cdot\sigma\left[\overline{\Delta_{cr}^{g}C_{p,\,m}^{\circ}}\right]\right\}^{2}} \tag{2.96}$$

$$\sigma\left(\Delta_{cr}^{g}G_{m}^{\circ}\right)=\sqrt{\left\{\sigma\left[\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{\circ}\right]\right\}^{2}+\left\{\sigma\left[\Delta_{cr}^{g}S_{m}^{\circ}\right]\right\}^{2}} \tag{2.97}$$

2.6.5. Descrição do sistema de efusão

O sistema de efusão de Knudsen utilizado neste trabalho[39], desenhado, construído e testado no nosso laboratório, permite a medição de pressões de vapor, entre 0,1 a 1,0 Pa, para intervalos de temperaturas de 20 K. Este equipamento possibilita a operação simultânea de nove células de efusão em três fornos independentes. As células de efusão possuem orifícios de tamanhos diferentes e são mantidas a uma dada temperatura, para cada um dos fornos. Assim, numa única medição, são determinadas as pressões de vapor de cada composto, a três temperaturas diferentes.

Este sistema de efusão, que pode ser dividido em quatro partes constituintes (figura 2.20): o sistema de vácuo, a câmara de sublimação, os controladores e medidores de temperatura e as células de efusão.

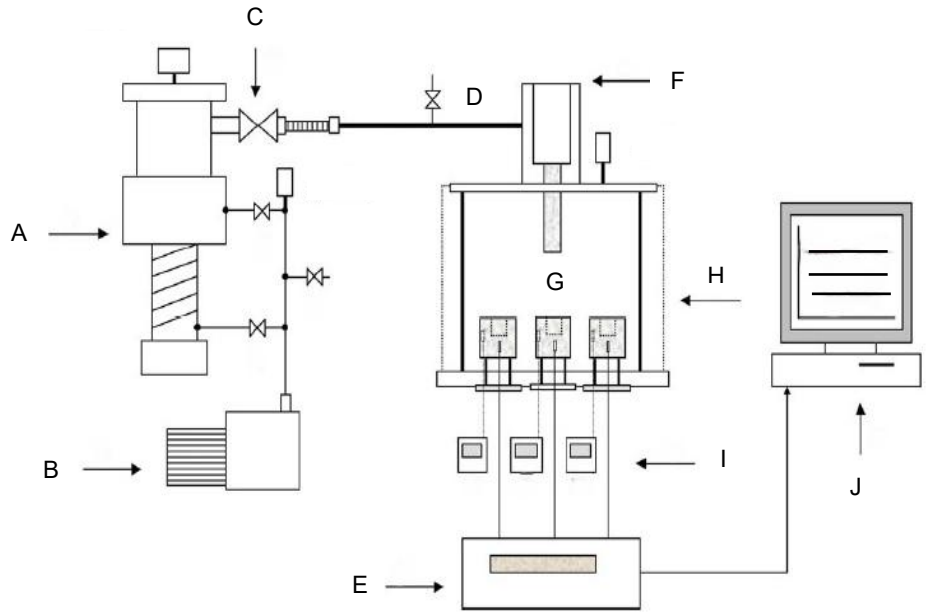


Figura 2.20 Representação esquemática do sistema de efusão de Knudsen[39]; A – Bomba difusora, B – Bomba rotativa, C – Válvula isoladora, D – Válvula de teflon de admissão de ar, E – Sistema de aquisição de dados, F – *Cold-finger* para o azoto líquido, G – Blocos de alumínio (fornos), H – Câmara de sublimação, I – Controladores de temperatura, J – Computador.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba rotativa (B) e uma bomba difusora (A). A bomba rotativa realiza um vácuo primário do sistema e auxilia a bomba difusora a efetuar um vazio mais eficiente. O vácuo primário é medido por um manómetro *Pirani*, enquanto para o vazio mais eficiente é através de um manómetro *Inverted Magneton*. Este sistema permite alcançar um intervalo de pressões de (5×10^{-4} a 5×10^{-5}) Pa.

A câmara de sublimação (figura 2.21) é constituída por um tubo cilíndrico de vidro (F) constituído por borossilicatos e possui uma tampa de alumínio no topo, estando apoiada sobre uma base deslizante de alumínio (B), para facilitar a montagem e desmontagem do sistema. Para evitar a contaminação das bombas com vapor das amostras, a ligação de vidro, entre o sistema de vácuo e a câmara de sublimação, inclui um *cold-finger* (C), onde se coloca aproximadamente 400 cm^3 de azoto líquido, de modo a condensar o vapor da amostra sublimada. As junções alumínio-vidro (E) são asseguradas com *O-ring* de neopreno.

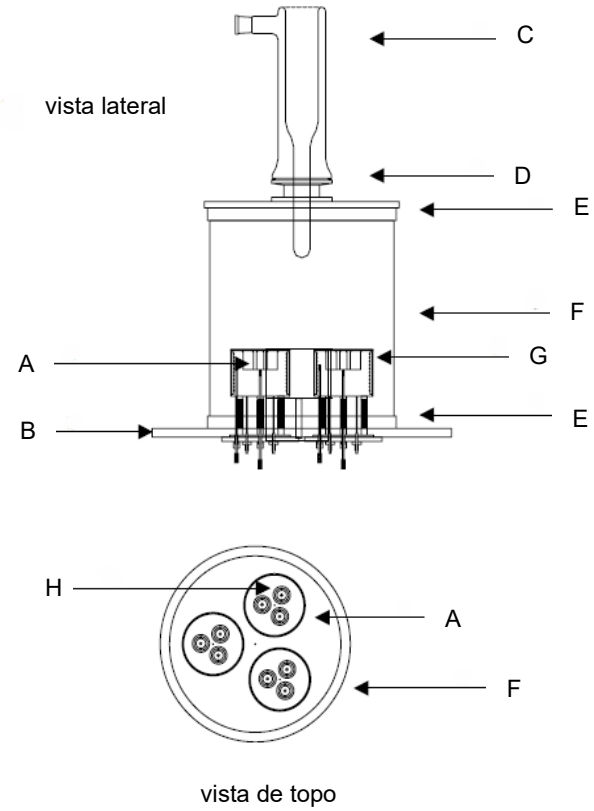


Figura 2.21 Representação esquemática da câmara de sublimação[39].

Os blocos de alumínio são aquecidos por duas resistências elétricas circulares, ligadas em paralelo a uma fonte de tensão de alimentação. A temperatura de cada bloco é mantida constante por um controlador PID (proporcional, integral e diferencial) Omron, ao qual está ligado a um sensor de temperatura de platina Pt-100. A temperatura das três células de efusão, existentes em cada bloco, também é medida por um sensor de platina Pt-100. Este sensor está ligado a um computador que faz o registo contínuo das temperaturas, ao longo da experiência, com uma resolução 10^{-3} K. Cada bloco está suspenso em três pilares de cerâmica, de modo a minimizar a condução de calor para a base da câmara de sublimação, evitando perturbações na termostatização das células de efusão.

As células de efusão (figura 2.22), em alumínio, apresentam uma forma cilíndrica, com dimensões internas de 20 mm de diâmetro e 23 mm de altura. No topo de cada célula enrosca uma tampa de alumínio com um orifício central de 10 mm de diâmetro. Por sua vez, em cada tampa é colocada uma lâmina de platina muito fina, de 21 mm de diâmetro e espessura 0,0125 mm, com um orifício de efusão no centro. Na tabela 2.3, são apresentados os valores dos diâmetros e das áreas dos orifícios das células de efusão, utilizadas neste trabalho, bem como os respetivos fatores de Clausing, calculados a partir da equação (2.69).

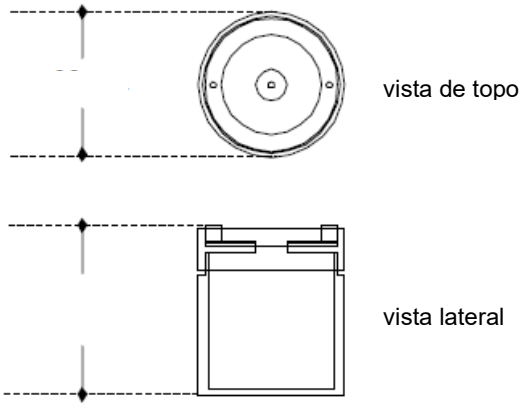


Figura 2.22 Representação esquemática de uma célula de efusão[39].

Tabela 2.3 Área e fatores de Clausing dos orifícios de efusão.

Orifícios	Célula	A_o / mm^2	w_o
Pequenos	A_1	0,636	0,986
	A_2	0,636	0,986
	A_3	0,636	0,986
Médios	B_4	0,785	0,988
	B_5	0,785	0,988
	B_6	0,785	0,988
Grandes	C_7	0,985	0,989
	C_8	0,985	0,989
	C_9	0,985	0,989

2.6.6. Procedimento experimental

A determinação de pressões de vapor de um dado composto, utilizando o método de efusão de Knudsen, exige uma preparação prévia das células de efusão e algumas operações preliminares ao processo de sublimação.

O composto antes de ser introduzido nas células é devidamente pulverizado. São colocadas diferentes quantidades de composto nas células de efusão, aproximadamente 200, 250 e 350 mg para células com os orifícios pequenos, médios e grandes, respetivamente. A amostra é, então, comprimida dentro da célula, utilizando um pistão de latão, de modo a obter uma superfície uniforme. De seguida, as células são devidamente fechadas e pesadas rigorosamente.

Antes de iniciar o processo de sublimação é necessário programar o sistema de termostatização, para a temperatura desejada e ligar o sistema de bombas (figura 2.20 A e B). A base das células é revestida exteriormente com uma fina camada de Apiezon L, de modo a garantir um bom contacto térmico com os blocos de alumínio.

As células de efusão são colocadas nas respetivas cavidades dos fornos (figura 2.21 G), sendo de seguida adaptado o tubo cilíndrico de vidro de borossilicatos (figura 2.21 F), a tampa de alumínio e o *cold-finger* (figura 2.21 C). Quando as células atingem a estabilidade térmica à temperatura desejada é feita ligação da câmara de sublimação (figura 2.20 H) com o sistema de vácuo, usando a válvula de diafragma (figura 2.20 C), para uma vácuo primário do sistema. Quando as células atingem novamente a termoestabilidade, liga-se o sistema à bomba difusora, imediatamente após se ter enchido o *cold-finger* com azoto líquido, iniciando-se a contagem do tempo de efusão.

Após terminar o período de tempo de efusão estabelecido, a válvula de diafragma (figura 2.20 C) é fechada e permitida a entrada de ar dentro da câmara de sublimação, utilizando a válvula de teflon (figura 2.20 D). O sistema é desmontado, as células de efusão são cuidadosamente limpas e, quando atingirem a temperatura ambiente, são pesadas novamente.

2.7. Espetroscopia de fluorescência

2.7.1. Considerações gerais

A luminescência é a emissão de luz por uma substância e ocorre a partir de estados eletronicamente excitados. Esta pode ser dividida em duas categorias, a fluorescência e a fosforescência, dependo da natureza do estado excitado[40].

Uma molécula, ou uma parte constituinte de uma molécula, que é capaz de reemitir luz após a absorção de fotões é denominada fluoróforo. Um fluoróforo pode existir em vários níveis de energia vibracional (v = 0, 1, 2...), em qualquer nível de energia eletrónica, S_n . À temperatura ambiente, a maioria dos fluoróforos ocupa o nível de energia vibracional mais baixo do estado eletrónico fundamental, S_0. Após a absorção de luz, um fluoróforo é excitado para qualquer um dos níveis energéticos vibracionais mais elevados de um estado eletrónico excitado. Quando parte da energia do fluoróforo se dissipa, este regressa a S_0, como ilustrado no diagrama simplificado de Jablonski, na figura 2.23. A emissão de radiação ocorrerá sempre a uma energia inferior à da absorção, isso é, a comprimentos de onda maiores, devido à perda de energia vibracional[41].

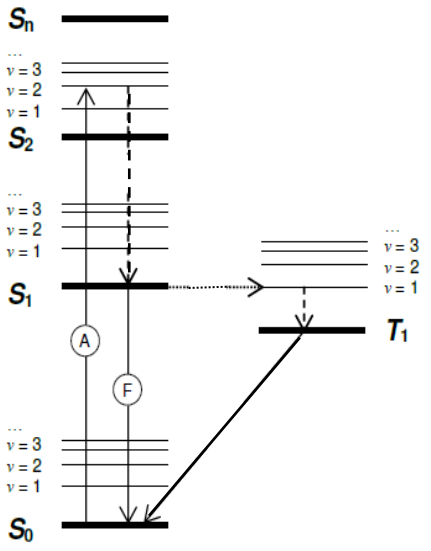


Figura 2.23 Diagrama simplificado de Jablonski (adaptado de [41] S_0 – estado fundamental; S_n – estado excitado; A – Absorção; F – Fluorescência).

O estado fundamental e o primeiro estado excitado, S_1 têm um espaçamento de energia semelhante entre níveis de energia vibracional e, consequentemente, os espectros de absorção e de fluorescência são imagens idênticas aproximadas um do

outro[42]. No entanto, este comportamento é alterado consoante as interações do fluoróforo, no estado excitado com o meio circundante.

A emissão de fluorescência ocorre a partir do nível vibracional mais baixo de S_1 para qualquer um dos níveis vibracionais do estado fundamental[43]. O máximo de emissão e o espetro de emissão são independentes do comprimento de onda de excitação. Contudo, diferentes comprimentos de onda de excitação originam variações na intensidade da emissão de fluorescência[40,41].

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu \tag{2.98}$$

O comprimento de onda de absorção e de emissão de fluorescência, geralmente, não são coincidentes, devido a uma pequena perda de energia resultante da interação do fluoróforo com o meio circundante. A dissipação de energia leva a uma diminuição da energia do fotão emitido e, um consequente aumento do respetivo comprimento de onda, quando comparado com o de absorção. Esta diferença entre comprimentos de onda é conhecida como desvio de Stokes[42,43].

2.7.2. Rendimento quântico de fluorescência

A radiação emitida por um fluoróforo, em solução ou fase sólida, pode ser caracterizada pelos respetivos espetros de emissão e rendimentos quânticos, ϕ_F. Estas propriedades dependem da estrutura e do ambiente químico em que o fluoróforo se encontra inserido.

O rendimento quântico de fluorescência é um parâmetro que permite medir diretamente a eficiência da conversão da luz absorvida em luz emitida, através da razão entre os fotões emitidos e os fotões absorvidos de uma amostra, representado pela equação (2.99)[44]. O número de fotões absorvidos é calculado através da diferença entre a intensidade da luz de excitação incidente da referência e da amostra, representada a azul na figura 2.24.

Neste trabalho, para o estudo de propriedades óticas dos compostos estudados, utilizou-se um espetrómetro de rendimento quântico absoluto Hamamatsu Quantaurus-QY C11347-11. O controlo automático dos comprimentos de onda de excitação, a medição da intensidade de fluorescência e a determinação do rendimento quântico absoluto são realizados através do programa U6039-05 Quantaurus-QY, que está incorporado no *software* do espetrómetro utilizado.

$$\phi_F = \frac{\text{número de fotões emitidos}}{\text{número de fotões absorvidos}} \quad (2.99)$$

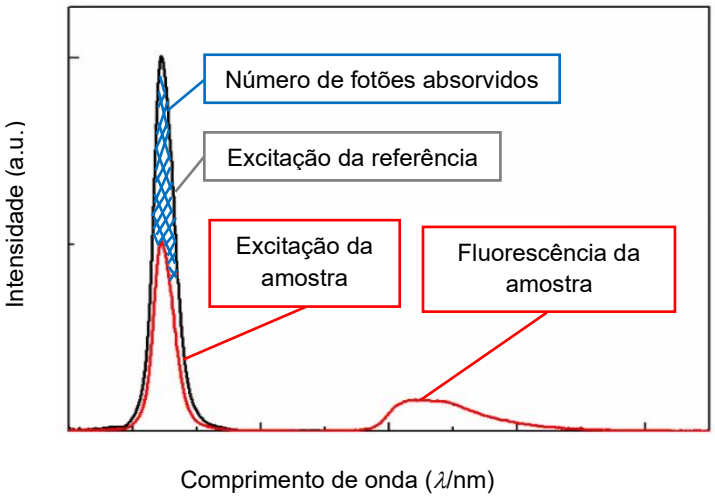


Figura 2.24 Espetro de emissão exemplificativo para o cálculo do rendimento quântico absoluto.

2.7.3. Métodos de quantificação de emissão

Os espetros de emissão são representados por uma curva de intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão (ou número de onda). O espaçamento de energia entre os níveis vibracionais deste tipo de espetro é ilustrado por diferentes bandas correspondentes aos níveis vibracionais do estado fundamental[45]. De uma forma geral, os rendimentos quânticos de fluorescência podem ser determinados por dois métodos[44]:

- Método comparativo: a determinação do rendimento quântico baseia-se na comparação da intensidade de fluorescência de uma substância padrão com a da amostra em estudo[46];
- Método absoluto: a eficiência quântica é determinada diretamente por métodos óticos[47].

Neste trabalho, os rendimentos quânticos foram diretamente determinados por um método absoluto com esfera integradora.

A esfera integradora é uma cavidade esférica, constituída por uma superfície interna altamente refletora (difusa), que permite a integração espacial do fluxo de luz[47].

A sua utilização elimina praticamente o fenómeno de anisotropia ótica (dependência da direção de propagação da radiação), por reflexões sucessivas na superfície interna da mesma[48]. No entanto, um efeito inevitável associado à sua utilização é a reabsorção.

2.7.4. Fatores que afetam a precisão dos resultados

O estudo da fluorescência de um fluoróforo, em solução ou no estado sólido, depende das condições experimentais a que este está sujeito, podendo ocorrer uma distorção dos espetros de emissão e consequente alteração do rendimento quântico.

A temperatura a que as determinações óticas são efetuadas é um dos parâmetros que influencia a precisão dos resultados. Um aumento da temperatura resulta numa diminuição do rendimento quântico de fluorescência e, consequentemente os espectros de absorção e emissão tornam-se mais amplos[43]. Por outro lado, a temperaturas mais baixas, a largura espetral é reduzida e o espetro apresenta uma estrutura vibracional melhorada[42].

No caso de ocorrerem alterações do pH das amostras em estudo, estas podem afetar a intensidade e as características espetrais da fluorescência, originando espetros de absorção e emissão distintos em solução aquosa[40].

Num estudo de fluorescência em solução, é necessário considerar a polaridade do solvente e o efeito de *quenching* do oxigénio. O aumento da polaridade do solvente resulta numa deslocação da emissão da fluorescência para comprimentos de onda mais longos[40]. O efeito *quenching* diminui a intensidade da fluorescência[49,50].

Por outro lado, a sobreposição de ambos os espetros de absorção e emissão de uma amostra, em solução ou no estado sólido, é indicativo da existência do efeito de reabsorção, provocando assim uma diminuição da intensidade de fluorescência e valores de rendimento quântico imprecisos[51].

A presença de impurezas fluorescentes numa amostra e/ou solvente (se estiver em solução), a formação de excímeros e a dispersão da radiação de excitação originam resultados de emissão imprecisos[45,52].

2.7.5. Equipamento

Os estudos de espetrofotometria de fluorescência foram realizados num espetrómetro de rendimento quântico absoluto de fotoluminescência, modelo Hamamatsu Quantaurus-QY C11347.

Na figura 2.25 está uma representação esquemática deste equipamento, que é constituído por uma fonte de luz (lâmpada de xénon e monocromador), uma esfera de integração e um detetor multicanal (efetua medições simultâneas de múltiplos comprimentos de onda).

O espectrómetro está equipado com uma lâmpada de xénon de 150 W e permite a deteção da emissão e de fotoluminescência de uma amostra, em comprimentos de onda de 250 a 280 nm e de 300 a 950 nm, respetivamente.

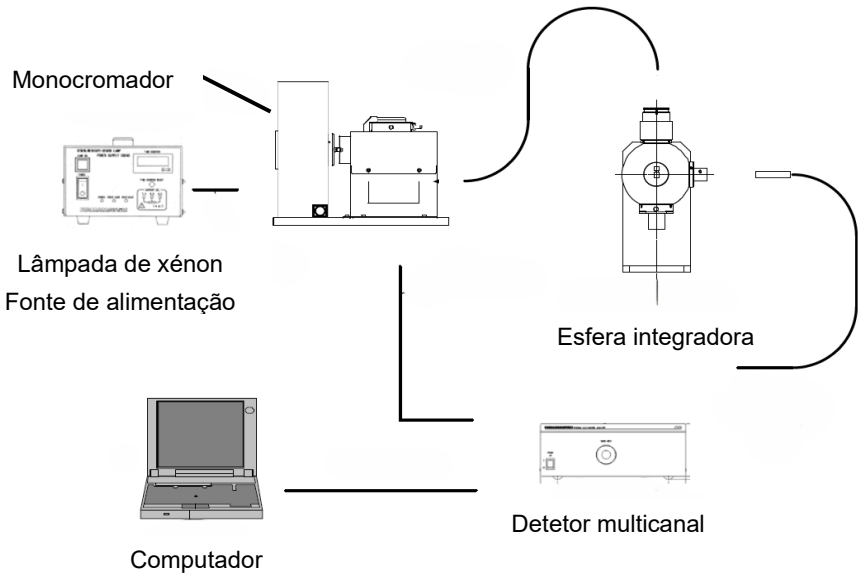
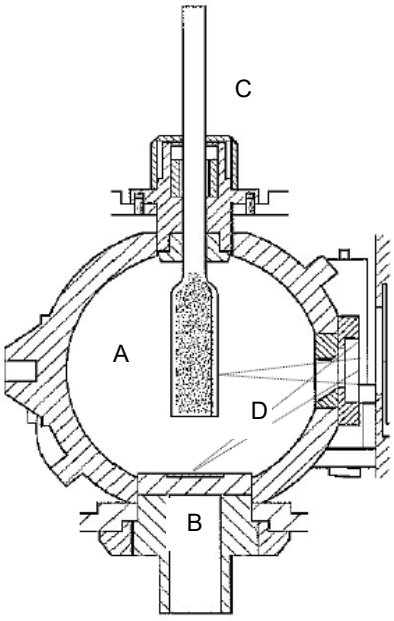


Figura 2.25 Representação esquemática do espetrómetro de fluorescência usado (adaptado de [53]).

A esfera integradora (figura 2.26) é equipada com dois suportes. Um suporte encontra-se no seu interior e é indicado para o estudo de amostras sólidas (B). O outro situa-se na parte de cima da esfera é utilizado no estudo de amostras líquidas (C), através da introdução de uma cuvete de quartzo com a solução.



A – Cavidade da esfera integradora

B – Suporte para amostras sólidas

C – Cuvete para amostras líquidas

D– Radiação emitida

Figura 2.26 Representação esquemática de uma esfera integradora de um espetrómetro de rendimento quântico absoluto (adaptado de [41]).

O estudo da fluorescência de uma amostra líquida é realizada através de uma cuvete de quartzo (figura 2.27 a), enquanto no estudo de uma amostra sólida, utilizam-se discos de quartzo fechados (figura 2.27 b).



(a) (b)

Figura 2.27 Cuvete de quartzo (a) e disco de quartzo (b) utilizados no estudo da fluorescência de soluções e amostras sólidas, respetivamente.

2.7.6. Procedimento experimental

2.7.6.1. Fluorescência em solução

Inicialmente, preparam-se soluções padrão dos compostos estudados, com concentrações entre (1×10^{-6} a 1×10^{-3}) mol·dm^{-3}, tendo sido utilizado como solvente o etanol anidro (Carlos Erba Reagents®, lote: VV22073092M). De seguida, estudaram-se as soluções por espetroscopia UV/Vis (sistema de díodos UV-Vis Agilent 8453), de modo a se determinar o valor máximo de absorvância e o correspondente comprimento de onda. Por sua vez, este valor de comprimento de onda é usado como referência na seleção do comprimento de onda de excitação, λ_{exc}, no estudo da fluorescência das amostras estudadas.

Após a seleção do comprimento de onda de excitação, inicia-se o estudo da fluorescência das soluções das amostras, efetuando-se primeiro uma análise de referência, que consiste na introdução da cuvete com o solvente, na parte de cima da esfera integradora. Em seguida, determinam-se as respetivas propriedades óticas das amostras, colocando a cuvete com as soluções na esfera integradora.

Na figura 2.28, está demonstrado o modo como a cuvete de quartzo, com solvente ou solução de, é colocada na parte de cima da esfera integradora.

Neste trabalho, previamente à medição, todas as soluções estudadas foram sujeitas a uma desoxigenação da sua atmosfera, ao serem borbulhadas com nitrogénio, durante 15 min, de modo a reduzir/eliminar o efeito de *quenching* do oxigénio.

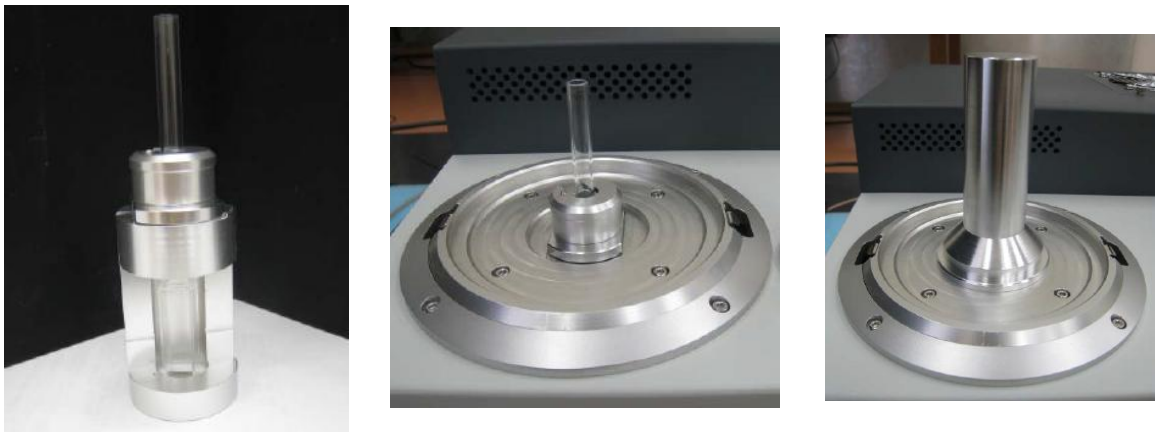


Figura 2.28 Demonstração da colocação da cuvete de quartzo, com solvente ou solução na parte de cima da esfera integradora[53].

2.7.6.2. Fluorescência no estado sólido

Antes de se iniciar o estudo de fluorescência no estado sólido, de cada composto, foi necessário selecionar o valor de λ_{exc}, recorrendo a um modo de medição disponível no *software* do espetrofotómetro, denominado de modo *scan*.

De seguida, recorrendo ao modo de medição *single*, realizou-se um ensaio de referência, consistindo este na inserção do disco de quartzo vazio no suporte interno da esfera integradora (figura 2.29). Em seguida, foi determinado o rendimento quântico absoluto das amostras, posicionando o disco de quartzo com a amostra em pó ou sob a forma de pastilha no suporte interno da esfera integradora.

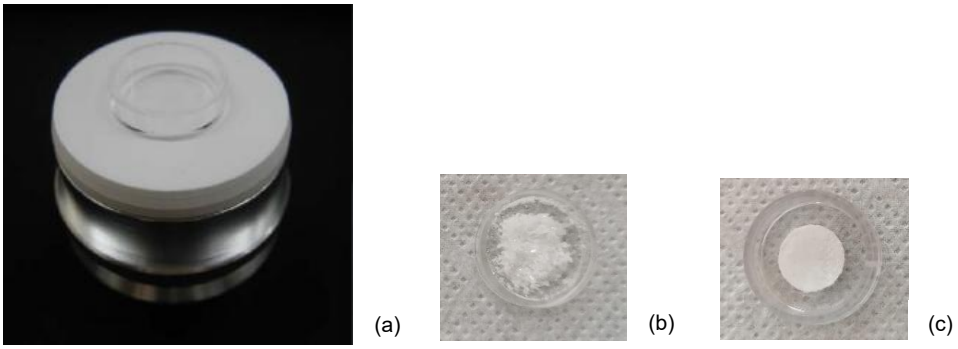


Figura 2.29 Demonstração da inserção do disco de quartzo vazio no suporte interno da esfera integradora (a) e das amostras estudadas em pó (b) ou sob a forma de pastilha (c)[53].

Referências

[1] P. Bruttel, R. Schlink, *Water Determination by Karl Fischer Titration*, Metrohm Monogr. 8.026.503 (2003).

[2] 756/831 KF Coulometer, Manual 8.831.1003, Metrohm.

[3] M. Wagner, *Thermal Analysis in Practice – Fundamental Aspects*, capítulo 7, Hanser, 2017.

[4] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim (Eds.), *Differential Scanning Calorimetry – An Introduction for Pratitioners*, Springer-Verlag, Berlim (1996).

[5] J.A. Martinho Simões, M.E. Minas da Piedade (Eds.), *Molecular Energetics – Condensed-Phase Thermochemical Techniques*, Oxford University Press, New York (2008).

[6] R. Sabbah, A. Xu-wu, J.S. Chickos, M.L. Planas Leitão, M.V. Roux, L.A. Torres, Thermochim. Acta 331 (1999) 93.

[7] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.M. Gonçalves, G. Pilcher, J. Chem. Thermodyn. 29 (1997) 253-260.

[8] P.A.G. O'Hare, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.V. Ribeiro da Silva, Combustion Calorimetry, *Characterization of Material*s, editado por Elton N. Kaufmann, John Wiley & Sons, Inc. (2012).

[9] E.J. Prosen, *Combustion in a Bomb of Compounds Containing Carbon, Hydrogen*, *Oxygen and Nitrogen*, em F.D. Rossini (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Vol. 1; Interscience, New York (1956) Capítulo 6.

[10] J. Coops, R.S. Jessup, K. Van Nes, *Calibration of Calorimeters for Reactions in a Bomb at Constant Volume*, em F.D. Rossini (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Vol. 1, Interscience, New York (1956) Capítulo 3.

[11] W.D. Good, D.W. Scott, G. Waddington, J. Phys. Chem. 60 (1956) 1080.

[12] L.M.N.B.F. Santos, M.T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, J. Therm. Anal. Cal. 89 (2007) 175.

[13] *Certificate of Analysis*, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid Calorimetric Standard, N.I.S.T., Gaithersburg (1995).

[14] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Brooks/Cole-Thomson, Nelson (2004).

[15] D.D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (1982) Suppl. 2.

[16] H. A. Skinner, A. Snelson, Trans. Faraday S oc.56 (1960) 1176.

[17] E.W. Washburn, J. Res. Nat. Bur. Stand. 10 (1933) 525.

[18] J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev (Eds.), *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere, New York (1989).

[19] G.K. Johnson, P.N. Smith, W.N. Hubbard, J. Chem. Thermodyn. 5 (1973) 793.

[20] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, Rev. Port. Quím. 26 (1984) 163-172.

[21] M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.V. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, J. Chem. Thermodyn. 16 (1984) 1149-1155.

[22] H. C. Dickinson, Bull. Bur. Standards, 11 (1915) 189.

[23] J.D. Cox, H.A. Gundry, A. J. Head, Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 653-655.

[24] H.A. Gundry, A. J. Head, J. Chem. Thermodyn. 10 (1978) 195.

[25] J.M. Gonçalves, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (1996).

[26] V.L.S. Freitas, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (2011).

[27] F.A. Adedeji, D.L.S. Brown, J.A. Connor, M. Leung, M.I. Paz Andrade, H.A. Skinner, J. Organometallic Chem. 97 (1975) 221-228.

[28] E. Calvet, *Microcalorimetry of Slow Phenomena*, em F.D. Rossini (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Vol. 1, Interscience, New York (1956) Capítulo 12.

[29] E. Calvet, *Recent Progress in Microcalorimetry*, em H.A. Skinner (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Vol. 2, Interscience, New York (1962) Capítulo 17.

[30] A. Xu-Wu, J.S. Chickos, M.L. Planas Leitão, M.V. Roux, L.A Torres, Thermochim. Acta 331 (1999) 93-204.

[31] L.M.N.B.F. Santos, B. Schröder, O.O.P. Fernandes, M.A.V. Ribeiro da Silva, Thermochim. Acta, 415 (2004) 15-20.

[32] J.P. Merrick, D. Moran, L. Radom, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 11683-11700.

[33] O.O.P. Fernandes, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (2007).

[34] M. Knudsen, Ann. Phys. 29 (1909) 179.

[35] M.J.S. Monte, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (1990).

[36] P. Clausing, Ann. Physik. 12 (1932) 961.

[37] M.J.S. Monte, A.R.R.P. Almeida, M.A.R. Matos, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 419-423.

[38] J.S. Chickos, S. Hosseini, D.G. Hesse, J.F. Liebman, Struct. Chem. 4 (1993) 271-278.

[39] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos, J. Chem. Thermodyn. 38 (2006) 778-787.

[40] J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy* (3rd Ed.), Springer, New York (2006).
[41] J.R. Albani, *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*, Blackwell Publishing, Oxford, UK (2007).
[42] M. Sauer, J. Hofkens, Jörg Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging* - From Single Molecules to Ensembles, Wiley-VCH Verlag & Co., Weinheim, Germany (2011).
[43] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag & Co., Weinheim, Germany (2001).
[44] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, Nat Protoc. 8 (2013) 1535-1550.
[45] B. Wardle, *Principles and Applications of Photochemistry*, John Wiley & Sons, West Sussex, UK (2009).
[46] A.M. Brouwer, Pure Appl. Chem. 83 (2011) 2213-2228.
[47] J. Valenta, Nanosci. Methods 3 (2014) 11-27.
[48] K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishi, S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 9850-9860.
[49] I.B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (2nd Ed.), Academic Press, New York (1971).
[50] T. Pagano, A.J. Biacchi, J.E. Kenny, Appl. Spectrosc. 62 (2008) 333-336.
[51] T.-S. Ahn, R.O. Al-Kaysi, A.M. Müller, K.M. Wentz, C.J. Bardeen, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 086105.
[52] R. Katoh, K. Suzuki, A. Furube, M. Kotani, K. Tokumaru, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 2961-2965.
[53] Hamamatsu Photonics, Absolute PL Quantum Yield Spectrometer Instruction Manual, V1.12E (May 2012); Hamamatsu Photonics, PLQY Measurement Software U6039-05 Instruction Manual, V3.7.0.E (April 2014).

3. Resultados experimentais

Os resultados experimentais obtidos no estudo dos compostos no âmbito desta dissertação são apresentados neste capítulo, sendo referentes às propriedades seguintes:

- **Teor de água:** quantificação do teor de água por titulação coulométrica de Karl Fisher;
- **Fusão:** temperaturas, entalpias e entropias de fusão determinadas por calorimetria diferencial de varrimento;
- **Sublimação:** pressões de vapor a diferentes temperaturas determinadas pelo método de efusão de Knudsen e, as entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação, a T = 298,15 K; entalpias molares de sublimação padrão diretamente determinada por microcalorimetria Calvet, a T = 298,15 K;
- **Combustão:** energias mássicas de combustão padrão, determinadas por calorimetria de combustão e cálculo das correspondentes entalpias molares de formação padrão, na fase cristalina, a T = 298,15 K;
- **Propriedades de fluorescência:** comprimentos de onda de excitação e emissão, espetros de absorção e de emissão e determinação do rendimento quântico absoluto dos compostos em solução e no estado cristalino, à temperatura ambiente.

3.1. Titulação coulométrica de Karl Fisher

A titulação coulométrica de Karl Fisher foi utilizada para quantificar o teor de água existente nos compostos estudados. Os resultados obtidos nestas análises, para todas as amostras estudadas, estão apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Resultados obtidos na titulação coulométrica de Karl-Fisher.

Composto	Experiência	$\frac{m_{amostra}}{g}$	$\frac{\text{teor de } H_2O}{ppm}$	% H_2O[a]
2-amino-1,3,4-tiadiazole	1	0,66426	58,3	0,0058
	2	0,66438	47,1	0,0047
	3	0,69640	44,4	0,0044
			Média	0,005 ± 0,002
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	1	0,60546	53,7	0,0054
	2	0,63925	34,6	0,0035
	3	0,62498	92,3	0,0092
			Média	0,006 ± 0,007
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	1	0,61187	244,5	0,0244
	2	0,61416	111,9	0,0112
	3	0,60242	120,0	0,0120
			Média	0,02 ± 0,02
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	1	0,61805	175,2	0,0175
	2	0,62597	110,7	0,0111
	3	0,63295	127,8	0,0128
			Média	0,01 ± 0,01
5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	1	0,51250	325,5	0,0326
	2	0,53255	315,4	0,0315
	3	0,53038	321,1	0,0321
			Média	0,032 ± 0,002

…/…

Tabela 3.1 (continuação)

Composto	Experiência	$\frac{m_{amostra}}{g}$	$\frac{\text{teor de } H_2O}{ppm}$	% H_2O[a]
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	1	0,60805	97,2	0,0097
	2	0,61785	68,9	0,0069
	3	0,61775	90,5	0,0090
			Média	0,009 ± 0,004
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	1	0,56187	95,6	0,0096
	2	0,55603	82,0	0,0082
	3	0,55549	92,7	0,0093
			Média	0,009 ± 0,002
5-metiltio-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	1	0,61373	555,5	0,0556
	2	0,60479	483,6	0,0484
	3	0,61048	483,2	0,0483
			Média	0,05 ± 0,01
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	1	0,60878	155,6	0,0156
	2	0,62354	139,5	0,0140
	3	0,60645	120,4	0,0120
			Média	0,014 ± 0,004
2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole	1	0,30961	288,1	0,0288
	2	0,30244	252,1	0,0252
	3	0,3011	265,5	0,0266
			Média	0,027 ± 0,006
5-metil-1*H*-benzotriazole	1	0,34305	239,4	0,0239
	2	0,29458	212,7	0,0213
	3	0,39974	224,9	0,0225
			Média	0,022 ± 0,004

…/…

Tabela 3.1 (continuação)

Composto	Experiência	$\frac{m_{amostra}}{g}$	$\frac{\text{teor de } H_2O}{ppm}$	% H_2O[a]
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	1	0,05364	3050,0	0,3050
	2	0,05844	2051,7	0,2052
	3	0,05724	3039,5	0,3040
			Média	0,27 ± 0,13
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	1	0,50690	515,7	0,0516
	2	0,49503	272,5	0,0273
	3	0,50448	258,1	0,0258
			Média	0,04 ± 0,04
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	1	0,05615	122,9	0,0123
	2	0,06275	114,7	0,0115
	3	0,33584	98,1	0,0981
			Média	0,011 ± 0,004
4-metil-4*H*-1,2,4-triazole	1	0,78139	303,9	0,0304
	2	0,83276	299,9	0,0300
	3	0,76650	310,7	0,0311
			Média	0,031 ± 0,002
3-metil-1*H*-1,2,4-triazole	1	0,75523	82,2	0,0082
	2	0,76928	64,5	0,0065
	3	0,65400	83,5	0,0084
			Média	0,008 ± 0,003
4-amino-4*H*-1,2,4-triazole	1	0,66586	163,5	0,0164
	2	0,67421	154,3	0,0154
	3	0,77050	146,7	0,0147
			Média	0,015 ± 0,002

[a] As incertezas apresentadas correspondem ao desvio-padrão da média de três experiências, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 4,303).

3.2. Calorimetria diferencial de varrimento

Antes de se dar início ao estudo do comportamento térmico das amostras por DSC, realizaram-se testes numa mufla, onde as amostras foram colocadas em cadinhos hermeticamente fechados e estes foram sujeitos a um aquecimento até cerca de 20 K acima do ponto de fusão descrito na literatura. No caso do 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, o cadinho empolou e babou, quando sujeito a um aquecimento até 525 K, não se dando seguimento ao seu estudo pela técnica de DSC. Também não foi possível estudar os compostos 2-amino-1,3,4-tiadiazole, 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole e 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo. Os termogramas obtidos (anexo A2, figuras A2.1, A2.2 e A2.3) mostram que as amostras sofrem decomposição após a fusão. No entanto, não foram observadas transições de fase desde a temperatura ambiente até à fusão das três amostras estudadas, o que permitiu avançar nos estudos termoquímicos.

Relativamente ao estudo térmico do 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole, este foi realizado no intervalo de temperatura de (298 a 493) K. O termograma obtido (figura 3.1) apresenta dois picos, estando o primeiro pico associado à presença de uma transição sólido-sólido (~ 442 K) e o segundo pico relativo à fusão da amostra (~ 467 K) e, posterior, decomposição.

No que se refere à análise térmica do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, obteve-se um termograma (figura 3.2) com dois picos de fusão, tendo um de maior intensidade a ~ 421 K, e outro de menor intensidade a ~ 425 K, correspondente à decomposição da amostra.

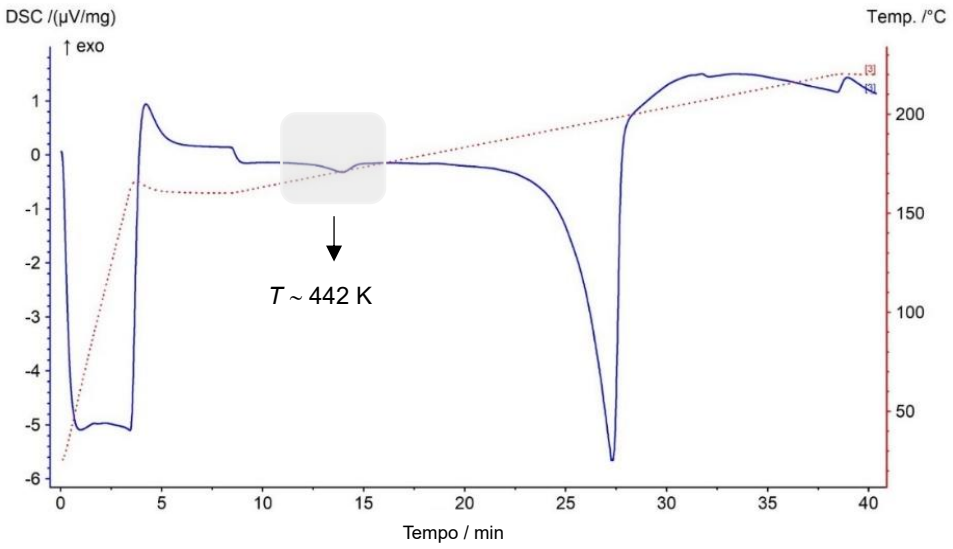


Figura 3.1 Termograma obtido para o 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole pela técnica de DSC.

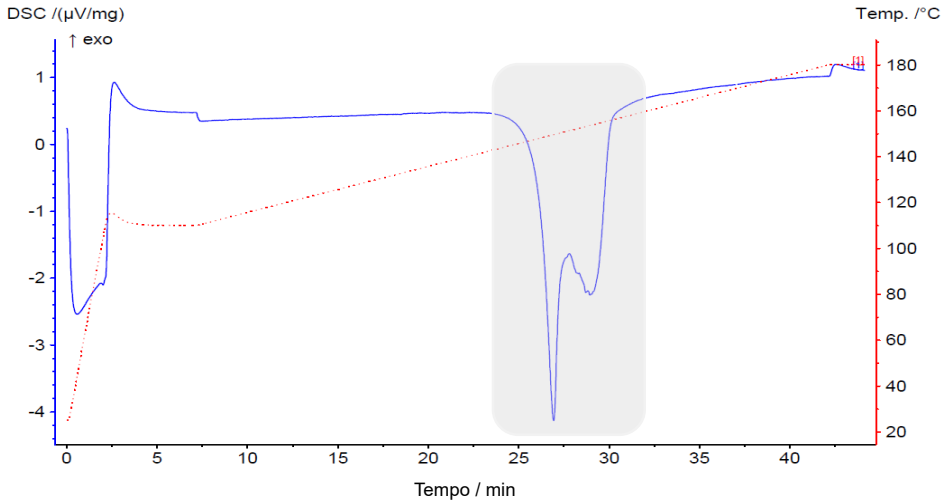


Figura 3.2 Termograma obtido para o 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona pela técnica de DSC.

Para os compostos 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole, 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole e 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, a avaliação térmica desenvolvida no intervalo de temperatura (273 a 383) K permitiu obter termogramas semelhantes (anexo A2, figuras A2.4, A2.5 e A2.6), em que os picos correspondentes ao processo de fusão não se encontram bem definidos. Este comportamento poderá estar relacionado com a presença de água nas suas estruturas. Realizaram-se mais alguns ensaios, nos quais se observou uma perda de massa das amostras, que pode estar relacionada com um processo de decomposição.

Os restantes compostos foram estudados pela técnica de DSC, utilizando uma velocidade de aquecimento de 2 K·min^{-1}. O estudo térmico desenvolvido permitiu determinar os valores de T_{fus}, $\Delta_{cr}^{l} H_m^{\circ}$ e da entropia molar de sublimação padrão, $\Delta_{cr}^{l} S_m^{\circ}$, estando os valores destas propriedades apresentados na tabela 3.

Tabela 3.2 Resultados de DSC para os compostos estudados no âmbito desta dissertação.[a]

Composto	Ensaios	$\frac{T_{fus}}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{l}H_{m}^{\circ}(T_{fus})}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^{l}S_{m}^{\circ}(T_{fus})}{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	1	451,55	26,07	57,72
	2	451,57	26,12	57,84
	3	451,60	25,55	56,58
	4	451,66	25,75	57,02
	Média	451,6 ± 1,4	25,9 ± 0,6	57,3 ± 1,1
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	1	407,35	30,36	74,52
	2	407,35	30,52	74,93
	3	407,36	30,39	74,61
	4	407,36	30,09	73,87
	Média	407,4 ± 1,4	30,3 ± 0,5	74,5 ± 0,5
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	1	455,61	27,19	59,68
	2	455,76	27,28	59,85
	3	455,81	27,16	59,59
	4	455,70	27,52	60,38
	Média	455,7 ± 1,4	27,3 ± 0,5	59,9 ± 0,7
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	1	406,57	23,11	56,62
	2	406,17	22,28	54,65
	3	406,05	23,04	56,55
	4	406,36	23,01	56,41
	Média	406,3 ± 1,4	22,9 ± 0,7	56,1 ± 1,7
2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole	1	499,65	31,21	62,47
	2	500,20	29,45	58,87
	3	500,58	30,84	61,60
	4	500,58	30,55	61,02
	Média	500,3 ± 1,6	30,5 ± 1,4	61,0 ± 2,8

…/…

Tabela 3.2 (continuação)

Composto	Ensaios	$\frac{T_{fus}}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{l}H_{m}^{\circ}(T_{fus})}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^{l}S_{m}^{\circ}(T_{fus})}{J \cdot K^{-1} mol^{-1}}$
5-metil-1*H*-benzotriazole	1	349,63	14,88	42,27
	2	349,80	14,11	40,35
	3	350,23	14,74	42,07
	4	349,43	14,65	41,92
	Média	349,8 ± 1,4	14,6 ± 1,4	41,7 ± 2,0
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	1	425,20	19,82	46,61
	2	424,90	19,43	45,72
	3	424,80	18,64	43,89
	4	424,90	18,50	43,53
	Média	425,0 ± 1,3	19,1 ± 4,1	44,9 ± 4,8
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	1	400,45	32,27	80,29
	2	400,36	32,29	80,35
	3	400,51	32,51	80,87
	4	400,51	31,62	78,66
	Média	400,5 ± 1,4	32,2 ± 0,7	80,0 ± 1,7
2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole	1	412,04	24,04	58,13
	2	411,9	24,09	58,27
	3	411,94	24,32	58,82
	4	412,00	24,10	58,28
	Média	412,0 ± 1,2	24,1 ± 1,0	58,4 ± 1,1
2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole	1	440,88	32,14	72,63
	2	441,08	32,47	73,35
	3	441,00	32,77	74,03
	4	441,07	32,40	73,19
	Média	441,0 ± 1,2	32,4 ± 1,1	73,3 ± 1,4

…/…

Tabela 3.2 (continuação)

Composto	Ensaios	$\frac{T_{fus}}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{l}H_{m}^{\circ}(T_{fus})}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^{l}S_{m}^{\circ}(T_{fus})}{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$
2-(4-tercbutilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole	1	409,76	28,33	68,88
	2	409,20	27,84	67,80
	3	408,12	27,85	68,00
	4	409,07	28,71	69,94
	Média	409,0 ± 1,6	28,0 ± 1,2	68,2 ± 2,0
2,5-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole	1	393,63	27,38	69,32
	2	393,57	27,76	70,27
	3	393,53	27,60	69,89
	4	393,82	27,52	69,64
	Média	393,6 ± 1,3	27,6 ± 1,0	69,8 ± 1,2

[a] As incertezas apresentadas correspondem ao desvio-padrão da média de quatro experiências, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 3,182).

Na tabela 3.3 encontram-se resumidos os valores experimentais das temperaturas de fusão, T_{fus}, e das entalpias molares de fusão à temperatura de fusão, $\Delta_{cr}^{l}H_{m}^{\circ}(T_{fus})$ dos compostos estudados. Até ao momento, não existem na literatura, valores das entalpias molares de fusão para estes compostos.

Tabela 3.3 Resumo dos resultados obtidos por DSC e correspondente valor da temperatura de fusão de literatura dos compostos estudados.

Composto	$\frac{T_{fus}}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{l}H_{m}^{\circ}(T_{fus})}{kJ\cdot mol^{-1}}$
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	451,6 ± 1,4	25,9 ± 0,6
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	407,4 ± 1,4	30,3 ± 0,5
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	455,7 ± 1,4	27,3 ± 0,5
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	406,3 ± 1,4	22,9 ± 0,7
2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole	500,3 ± 1,6	30,5 ± 1,4
5-metil-1*H*-benzotriazole	349,8 ± 1,4	14,6 ± 1,4
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	425,0 ± 1,3	19,1 ± 4,1

…/…

Tabela 3.3 (continuação)

Composto	$\frac{T_{fus}}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{l} H_{m}^{\circ}(T_{fus})}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	400,5 ± 1,4	32,2 ± 0,7
2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole	412,0 ± 1,2	24,1 ± 1,0
2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole	441,0 ± 1,2	32,4 ± 1,1
2-(4-tercbutilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole	409,0 ± 1,6	28,0 ± 1,2
2,5-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole	396,3 ± 1,3	27,6 ± 1,0

3.3. Calorimetria de combustão

3.3.1. Calibração dos sistemas calorimétricos

O equivalente energético de ambos os calorímetros, ε_{cal}, foi determinado através da realização de ensaios de combustão de um padrão termoquímico, ácido benzóico (NIST, Standard Reference Material 39j), cujo valor de energia mássica de combustão, nas condições de certificação é de $\Delta_c u = -(26434 \pm 3)\ \mathrm{J \cdot g^{-1}}$. As experiências de calibração basearam-se na combustão de ~0,7 g de ácido benzoico, em atmosfera de oxigénio, sob uma pressão de p = 3,04 MPa. No interior da bomba, também se adiciona 1,00 cm^3 de água desionizada, enquanto no vaso calorimétrico é adicionada uma massa de referência de água destilada de 3116,3 g, no caso do calorímetro de bomba estática, ou de 3965,0 g, no caso do calorímetro de bomba rotativa. Na bomba rotativa a rotação não é acionada nas experiências de calibração.

Relativamente ao sistema calorimétrico de bomba estática, o equivalente energético referente a este calorímetro, ε_{cal} = (15912,9 ± 0,5) $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$, foi determinado a partir de seis experiências, em que a incerteza indicada é o desvio-padrão da média. Este valor foi periodicamente confirmado. Na tabela 3.4 estão apresentados os resultados dos ensaios de calibração.

Tabela 3.4 Equivalente energético do calorímetro da bomba estática.

Experiência	1	2	3	4	5	6
m(AB)/g	0,69911	0,70401	0,69816	0,69481	0,69841	0,69635
m(alg)/g	0,00288	0,00301	0,00302	0,00293	0,00291	0,00282
m(carb)/g	–	–	–	0,00019	–	0,00002
T_i/K	298,1553	268,1511	298,1511	268,1514	298,1507	298,0158
T_f/K	299,3922	299,3980	299,3867	299,3802	299,3863	299,3861
ΔT_{ad}/K	1,16315	1,17143	1,16189	1,15562	1,16195	1,15853
ε_i/J·K^{-1}	15,26	15,27	15,26	15,26	15,26	15,31
ε_f/J·K^{-1}	16,02	16,03	16,01	16,01	16,01	16,06
$-\Delta U$(PBI)/J	18527,40	18659,45	18505,18	18408,46	18509,26	18455,68
ΔU(AB)/J	18479,45	18609,08	18454,32	18365,96	18460,93	18406,43
ΔU(alg)/J	46,77	48,88	49,04	47,58	47,26	45,80
ΔU(HNO_3)/J	0,52	0,84	1,19	0,48	0,48	3,36
ΔU(ign)/J	0,66	0,65	0,69	0,70	0,59	0,76
ΔU(carb)/J	–	–	–	6,27	–	0,66
ε_{cal} / (J·K^{-1})	15912,62	15912,75	15910,78	15913,50	15913,47	15914,19
$< \varepsilon_{cal} >$ = (15912,9 ± 0,5) J·K^{-1}						

No caso do sistema de bomba rotativa, o valor do equivalente energético, ε_{cal} = (20352,8 ± 1,9) J·K^{-1}, foi obtido a partir de seis experiências, sendo a incerteza associada correspondente ao desvio-padrão da média. Este valor foi igualmente confirmado ao longo do desenvolvimento dos estudos, devido à substituição de algumas peças no equipamento. Na tabela 3.5 estão listados os resultados referentes aos ensaios de calibração.

Tabela 3.5 Equivalente energético do calorímetro da bomba rotativa.

Experiência	1	2	3	4	5	6
m(AB)/g	0,70018	0,71057	0,71539	0,70335	0,68246	0,68641
m(alg)/g	0,00249	0,00305	0,00275	0,00304	0,00299	0,00294
m(carb)/g	0,00006	0,00006	0,00006	—	—	—
T_i/K	297,2020	297,1876	297,1808	297,1975	297,2273	297,1415
T_f/K	298,1561	298,1558	298,1550	298,1547	298,1576	298,0797
ΔT_{ad}/K	0,91106	0,92522	0,93163	0,91521	0,88853	0,89328
ε_i/J·K^{-1}	15,14	15,15	15,16	15,14	15,12	15,12
ε_f/J·K^{-1}	15,90	15,92	15,93	15,90	15,86	15,87
Δm(H_2O)/g	-2,1	-3,7	-5,2	-1,5	-1,9	+1,2
$-\Delta U$(PBI)/J	18548,12	18831,76	18954,03	18642,70	18089,65	18193,08
ΔU(AB)/J	18507,87	18782,48	18910,00	18591,73	18039,34	18143,84
ΔU(alg)/J	40,44	49,53	44,66	49,37	48,56	47,75
ΔU(HNO_3)/J	0,59	0,52	0,14	0,38	0,55	0,28
ΔU(ign)/J	1,21	1,21	1,22	1,22	1,20	1,22
ΔU(carb)/J	1,98	1,98	1,98	—	—	—
ε_{cal}/(J·K^{-1})	20352,51	20352,92	20351,65	20361,02	20351,93	20346,55
$< \varepsilon_{cal} >$ = (20352,8 ± 1,9) J·K^{-1}						

3.3.2. Energias de combustão padrão

Nos estudos por calorimetria de combustão em bomba estática, os compostos foram queimados sob a forma de pastilha, em atmosfera de oxigénio, à pressão de 3,04 MPa, na presença de 1,00 cm^3 de água desionizada.

Alguns derivados do tipo triazole apresentavam uma quantidade de água significativa na sua estrutura, pelo que foram submetidos a um pré-tratamento de secagem. No caso da amostra comercial 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole, esta continha ~10% (*m*/*m*) de água, tendo sido submetida a secagem por vácuo, a 343 K e armazenada num *schlenk*, sob atmosfera de nitrogénio. Após este tratamento, a amostra apresentava um teor de água de 0,27% (determinado por KF), o que indicou uma redução significativa da quantidade de água. Durante a realização das experiências de combustão, ocorreu um ligeiro aumento no teor de água, originando um valor médio de recolhas de CO_2 de 99,4%, o que evidencia a higroscopicidade do composto. Este fator não afetou o seu valor final de $\Delta_c u^\circ$, pois este foi corrigido, considerando o teor de água presente, durante as experiências de combustão.

Também três derivados do 1,2,4-triazole estudados, o 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole, o 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole e o 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, apresentavam água na sua estrutura, sendo esta visível na aparência dos seus cristais. Tal como no caso do benzotriazole, estes foram também sujeitos a um processo de secagem por vácuo e foram armazenados em *schlenks*, sob atmosfera de nitrogénio. Os resultados obtidos para as recolhas de $\%CO_2$ do 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole (100,03%) e do 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (99,97%) são concordantes com as medições do teor de água por KF (0,03% e 0,02%, respetivamente). Relativamente ao 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole, o valor da recolha da $\%CO_2$ (97,46%) foi inferior ao esperado, considerando o teor de água determinado por KF (0,008%). Esta diferença é atribuída ao aumento do teor de água, durante as experiências de combustão, tendo sido o valor de $\Delta_c u^\circ$ corrigido de acordo com o teor de água presente na estrutura do composto.

No caso das experiências de combustão do 5-metil-1*H*-benzotriazole e do 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo utilizou-se *n*-hexadecano como auxiliar de combustão, $\Delta_c u^\circ = -(47136{,}7 \pm 2{,}3)\ J \cdot g^{-1}$, de modo a evitar combustões incompletas.

Os resultados experimentais obtidos, por combustão em bomba estática, para cada composto estão registados nas tabelas 3.6 a 3.12. Para cada composto é apresentado o valor médio da energia mássica de combustão padrão é o respetivo desvio-padrão da média.

Tabela 3.6 Resultados de combustão em bomba estática a T = 298,15 K, para o 5-metil-1*H*-benzotriazole.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2$, total)/g	—	—	1,48281	1,50925	1,48924	1,47718
m(comp)/g	0,59439	0,59567	0,48988	0,50740	0,50136	0,50280
m(alg)/g	0,00236	0,00240	0,00241	0,00255	0,00238	0,00206
m(*n*-hex)/g	0,10461	0,11324	0,11110	0,10649	0,10464	0,09986
T_i/K	298,1509	298,1510	298,1511	298,1510	298,1501	298,1508
T_f/K	299,6395	299,3633	299,4709	299,4922	299,4698	299,4598
ΔT_{ad}/K	1,42200	1,44858	1,24590	1,26557	1,24837	1,23629
ε_i/ J·K^{-1}	16,59	16,61	16,46	16,48	16,46	16,45
ε_f/ J·K^{-1}	17,44	17,50	17,23	17,23	17,23	17,22
$-\Delta U$(PBI)/J	22652,97	23076,49	19847,37	20160,72	19886,72	19694,27
ΔU(alg)/J	38,33	38,98	39,14	41,41	38,65	33,45
ΔU(*n*-hex)/J	4931,02	5337,89	5236,88	5019,76	4932,43	4707,29
$\Delta U(HNO_3)$/J	60,89	53,45	51,70	62,09	51,70	45,31
ΔU(ign)/J	0,58	0,63	0,58	0,64	0,66	0,52
ΔU_Σ/J	11,59	11,79	9,69	9,89	9,83	9,84
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	29627,95	29603,22	29618,23	29615,55	29626,32	29629,79
$< \Delta_c u^\circ >$ = − (29620,2 ± 4,1) J·g^{-1}						
$< \%CO_2 >$ = (99,9795 ± 0,0002)						

Tabela 3.7 Resultados de combustão em bomba estática a T = 298,15 K, para o 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2, \text{total})$/g	1,37831	1,45920	1,29107	1,30713	1,29997	1,46822
m(comp)/g	0,57459	0,60817	0,53794	0,54475	0,54161	0,61190
m(alg)/g	0,00233	0,00268	0,00261	0,00246	0,00268	0,00274
T_i/K	298,1512	298,1507	298,1515	298,1512	298,1508	298,1511
T_f/K	239,3614	299,3834	299,2938	299,3065	299,2982	299,4329
ΔT_{ad}/K	1,13263	1,19897	1,06076	1,07419	1,06804	1,20662
ε_i/ J·K^{-1}	16,37	16,41	16,32	16,32	16,32	16,42
ε_f/ J·K^{-1}	16,99	17,08	16,91	16,91	16,32	17,08
$-\Delta U$(PBI)/J	18042,69	19099,59	16897,73	17111,66	17013,07	19221,46
ΔU(alg)/J	37,84	43,52	42,39	39,95	43,52	44,50
$\Delta U(HNO_3)$/J	53,43	54,74	46,86	51,46	48,18	58,03
ΔU(ign)/J	0,58	0,71	0,64	0,70	0,81	0,83
ΔU_Σ/J	9,66	10,26	9,04	9,11	9,12	10,33
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	31224,32	31225,41	31228,02	31226,14	31225,56	31226,95
$\langle \Delta_c u^\circ \rangle = -(31226{,}1 \pm 0{,}5)$ J·g^{-1}						
$\langle \%CO_2 \rangle = (99{,}372 \pm 0{,}001)$						

Tabela 3.8 Resultados de combustão em bomba estática a T = 298,15 K, para o 1*H*-1,2,4-triazole-carboxilato de metilo.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2$, total)/g	—	—	1,30243	1,28419	1,31110	1,31543
m(comp)/g	0,60271	0,70990	0,69892	0,67927	0,69036	0,71204
m(alg)/g	0,00184	0,00270	0,00280	0,00261	0,00290	0,00268
m(*n*-hex)/g	0,13947	0,10769	0,10608	0,10907	0,11263	0,10448
T_i/K	298,1512	298,1509	298,1507	298,1507	298,1558	298,1508
T_f/K	299,2523	299,2675	299,2558	299,2437	299,2651	299,2601
ΔT_{ad}/K	1,02211	1,03521	1,02128	1,00968	1,03124	1,02977
ε_i/ J·K^{-1}	16,62	16,69	16,67	16,65	16,68	16,68
ε_f/ J·K^{-1}	17,38	17,46	17,39	17,38	17,42	17,39
$-\Delta U$(PBI)/J	16282,52	16491,29	16269,31	16084,51	16428,00	16404,56
ΔU(alg)/J	29,88	43,85	45,47	42,39	47,10	43,52
ΔU(*n*-hex)/J	6574,06	5075,92	5000,40	5141,06	5309,09	4924,88
$\Delta U(HNO_3)$/J	56,60	37,01	56,72	47,94	50,15	64,48
ΔU(ign)/J	0,54	0,56	0,56	0,63	0,76	0,68
ΔU_Σ/J	10,08	11,51	11,17	10,97	11,17	11,30
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	15946,90	15949,34	15960,32	15960,54	15947,82	15953,73

$< \Delta_c u^\circ > = -(15953{,}1 \pm 2{,}5)$ J·g^{-1}

$< \%CO_2 > = (99{,}9973 \pm 0{,}0004)$

Tabela 3.9 Resultados de combustão em bomba estática a T = 298,15 K, para o 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2, \text{total})$/g	1,55113	1,51366	1,56155	1,56294	1,56305	1,29799
m(comp)/g	0,68030	0,66378	0,68470	0,68535	0,68536	0,56933
m(alg)/g	0,00267	0,00273	0,00293	0,00288	0,00293	0,00217
T_i/K	298,1505	298,1506	298,1511	298,1504	298,1505	298,1510
T_f/K	299,5326	299,4342	299,4455	299,4326	299,4340	299,2871
ΔT_{ad}/K	1,26103	1,23096	1,26904	1,27052	1,26992	1,05535
ε_i/ J·K^{-1}	16,52	16,50	16,53	16,53	16,53	16,36
ε_f/ J·K^{-1}	17,21	17,17	17,24	17,23	17,24	16,93
$-\Delta U$(PBI)/J	20088,37	19609,30	20216,01	20239,57	20230,03	16811,57
ΔU(alg)/J	43,36	44,34	47,58	46,77	47,58	35,24
$\Delta U(HNO_3)$/J	58,69	57,91	54,74	55,34	50,45	50,45
ΔU(ign)/J	0,62	0,78	0,70	0,62	0,63	0,58
ΔU_Σ/J	11,67	11,34	11,82	11,75	11,78	9,55
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	29360,62	29369,57	29357,63	29364,07	29356,23	29360,38

$< \Delta_c u^\circ > = -(29361{,}4 \pm 2{,}0)$ J·g^{-1}

$< \%CO_2 > = (98{,}285 \pm 0{,}109)$

Tabela 3.10 Resultados de combustão em bomba estática a T = 298,15 K, para o 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2, \text{total})$/g	—	—	0,79278	0,80214	0,64828	0,63010
m(comp)/g	0,47450	0,30535	0,49631	0,50221	0,40520	0,39550
m(alg)/g	0,00269	0,00274	0,00258	0,00257	0,00274	0,00285
m(carb)/g	—	—	—	—	—	0,00080
T_i/K	298,1510	298,1505	298,1516	298,1538	298,1507	298,1514
T_f/K	298,9728	298,7285	299,0050	299,0115	298,8695	298,8574
ΔT_{ad}/K	0,72908	0,47113	0,76251	0,77113	0,62270	0,60722
ε_i/ J·K^{-1}	16,26	16,01	16,30	16,30	16,16	16,14
ε_f/ J·K^{-1}	16,69	16,24	16,72	16,75	16,50	16,48
$-\Delta U$(PBI)/J	11613,95	7504,70	12146,49	12283,83	9919,24	9672,64
ΔU(alg)/J	43,69	44,50	41,90	41,74	44,5	46,28
ΔU(carb)/J	—	—	—	—	—	26,40
$\Delta U(HNO_3)$/J	50,45	49,07	60,89	54,63	50,80	48,83
ΔU(ign)/J	0,65	0,69	0,57	0,83	0,69	1,01
ΔU_Σ/J	6,03	3,73	6,26	6,38	5,07	4,95
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	24263,70	24256,45	24252,73	24253,30	24230,45	24267,93
$< \Delta_c u^\circ > = -(24254{,}1 \pm 5{,}3)$ J·g^{-1}						
$< \%CO_2 > = (100{,}0313 \pm 0{,}0002)$						

Tabela 3.11 Resultados de combustão em bomba estática a T = 298,15 K, para o 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2$, total)/g	1,02334	1,00385	0,98061	0,99461	0,99404	1,00194
m(comp)/g	0,64360	0,62877	0,61431	0,62301	0,62284	0,62778
m(alg)/g	0,00267	0,00295	0,00278	0,00289	0,00271	0,00274
m(carb)/g	0,00099	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
T_i/K	298,1510	298,1541	298,1540	298,1505	298,1513	298,1504
T_f/K	299,2033	299,1963	299,1684	299,1804	299,1701	299,1830
ΔT_{ad}/K	0,95423	0,93463	0,91322	0,92583	0,92458	0,93246
ε_i/ J·K^{-1}	16,53	16,51	16,49	16,51	16,50	16,51
ε_f/ J·K^{-1}	17,12	17,09	17,07	17,09	17,08	17,08
$-\Delta U$(PBI)/J	15200,90	14888,65	14547,57	14748,46	14728,54	14854,07
ΔU(alg)/J	43,36	47,91	45,15	46,93	44,01	44,50
ΔU(carb)/J	32,67	—	—	—	—	—
$\Delta U(HNO_3)$/J	79,40	71,04	68,06	65,67	69,25	80,00
ΔU(ign)/J	0,47	0,78	0,87	0,85	0,88	1,2
ΔU_Σ/J	8,45	8,29	8,16	8,28	8,23	8,26
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	23464,72	23475,40	23482,16	23477,52	23450,92	23447,88
$< \Delta_c u^\circ > = -$ (23466,4 ± 5,9) J·g^{-1}						
$< \%CO_2 >$ = (97,458 ± 0,001)						

Tabela 3.12 Resultados de combustão em bomba estática a T = 298,15 K, para o 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2, \text{total})$/g	—	0,52717	0,52870	0,51310	0,53719	0,53595
m(comp)/g	0,49448	0,49898	0,50083	0,48553	0,50864	0,50756
m(alg)/g	0,00268	0,00297	0,00272	0,00298	0,00292	0,00285
T_i/K	298,1510	298,1512	298,1509	298,1504	298,1510	298,1505
T_f/K	298,8433	298,8490	298,8512	298,8322	298,8589	298,8572
ΔT_{ad}/K	0,59542	0,60053	0,60289	0,58460	0,61236	0,61063
ε_i/ J·K^{-1}	16,28	16,29	16,29	16,27	16,31	16,30
ε_f/ J·K^{-1}	16,50	16,52	16,53	16,50	16,53	16,54
$-\Delta U$(PBI)/J	9484,68	9566,09	9603,69	9312,33	9754,55	9726,99
ΔU(alg)/J	43,52	48,23	44,17	48,40	47,52	46,28
$\Delta U(HNO_3)$/J	66,86	62,69	61,49	59,70	69,85	61,49
ΔU(ign)/J	0,91	0,82	0,67	0,49	0,75	0,76
ΔU_Σ/J	5,65	5,74	5,76	5,59	5,81	5,84
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	18944,64	18935,86	18951,75	18944,55	18934,05	18938,89
$< \Delta_c u^\circ > = -(18941{,}6 \pm 2{,}7)$ J·g^{-1}						
$< \%CO_2 > = (99{,}9774 \pm 0{,}0002)$						

Relativamente ao sistema calorimétrico de bomba rotativa, o volume da solução que se adiciona e a correspondente composição no interior da bomba depende do tipo de composto estudado. Neste trabalho, para os compostos sulfurados estudados, a quantidade de água desionizada adicionada variou de acordo com a quantidade de enxofre existente na estrutura molecular de cada composto, de modo a garantir que o estado final é bem caracterizado. Nos casos do 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole e do 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole usaram-se 10,00 cm^3 de água desionizada, enquanto para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole e o 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole usaram-se 15,00 cm^3. Para os compostos 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole e 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole colocaram-se no interior da bomba 20,00 cm^3. Nas experiências de combustão do 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona adicionou-se 25,00 cm^3 de água desionizada no interior da bomba. No que se refere às combustões dos compostos 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona e 5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona usaram-se 30,00 cm^3 de água desionizada.

No âmbito de se obterem combustões completas, nas experiências dos compostos 2-amino-1,3,4-tiadiazole, 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole, 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole e 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona utilizou-se o *n*-hexadecano como auxiliar de combustão. No caso dos ensaios de combustão do 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole, este foi encerrado em sacos de melinex ($\Delta_c u^\circ = -(22902 \pm 5)$ J·g^{-1}).

Os resultados experimentais obtidos, por combustão em bomba rotativa, para cada composto estão registados nas tabelas 3.13 a 3.21. Para cada composto é apresentado o valor médio da energia mássica de combustão padrão e a incerteza associada corresponde a duas vezes o respetivo desvio-padrão da média.

Tabela 3.13 Resultados de combustão em bomba rotativa a T = 298,15 K, para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole.

Experiência	1	2	3	4	5	6
m(comp)/g	0,65978	0,70375	0,70281	0,69289	0,68002	0,66725
m(alg)/g	0,00269	0,00297	0,00279	0,00277	0,00265	0,00266
m(*n*-hex)/g	—	—	0,11215	0,12937	0,11459	0,11997
T_i/K	297,2670	297,4201	297,2292	297,2080	297,1869	297,1911
T_f/K	297,9506	298,1398	298,2049	298,2124	298,1464	298,1548
ΔT_{ad}/K	0,63199	0,67415	0,93231	0,96131	0,91476	0,92018
ε_i/ J·K^{-1}	74,06	74,11	74,35	74,38	74,33	74,33
ε_f/ J·K^{-1}	73,03	73,10	73,35	73,40	73,35	73,28
ε_{cal}/ J·K^{-1}	20346,49	2034,64	20339,38	20345,66	20343,57	20274,95
Δm(H_2O) / g	-1,5	-2,9	-3,2	-1,7	-2,2	-8,6
$-\Delta U$(PBI)/J	12904,93	13761,92	19030,99	19629,05	18676,58	18724,03
ΔU(alg)/J	43,69	48,23	41,74	44,98	43,04	43,20
ΔU(*n*-hex)/J	—	—	5289,42	6101,66	5404,65	5658,23
ΔU(HNO_3)/J	74,03	71,04	79,40	59,70	56,30	94,92
ΔU(ign)/J	1,09	1,11	1,12	1,12	1,10	1,11
ΔU_Σ/J	19,88	20,45	19,92	19,94	19,86	19,30
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	19349,24	19355,02	19350,03	19341,67	19340,07	19343,99
$\langle \Delta_c u^\circ \rangle = -(19346,7 \pm 2,3)$ J·g^{-1}						

Tabela 3.14 Resultados de combustão em bomba rotativa a T = 298,15 K, para o 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole.

Experiência	1	2	3	4	5	6
m(comp)/g	0,70713	0,69899	0,67636	0,50324	0,32356	0,47986
m(alg)/g	0,00285	0,00287	0,00259	0,00251	0,00252	0,00268
T_i/K	297,3199	297,3286	297,3584	297,5604	297,7708	297,6164
T_f/K	298,1487	298,1474	298,1562	298,1674	298,1769	298,2035
ΔT_{ad}/K	0,78355	0,77465	0,75158	0,56029	0,36103	0,5346
ε_i/ J·K^{-1}	74,17	74,16	74,13	53,22	53,00	53,19
ε_f/ J·K^{-1}	73,49	73,47	73,36	52,37	52,03	52,32
ε_{cal}/ J·K^{-1}	20356,54	20346,08	20352,35	20338,13	20349,42	20349,00
Δm(H_2O) / g	-2.,7	+0.8	-0,8	+0,8	+0,2	-0,6
$-\Delta U$(PBI)/J	16007,95	15818,00	15351,56	11424,59	7365,54	10906,55
ΔU(alg)/J	46,28	46,61	42,06	40,76	40,92	43,52
ΔU(HNO_3)/J	27,04	32,84	71,16	52,00	38,09	54,21
ΔU(ign)/J	1,11	1,12	1,11	1,12	1,12	1,12
ΔU_Σ/J	23,72	23,52	22,77	13,75	11,17	13,44
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	22499,18	22480,81	22494,74	22488,23	22482,03	22494,69
$< \Delta_c u^\circ > = -$ (22489,9 ± 3,1) J·g^{-1}						

Tabela 3.15 Resultados de combustão em bomba rotativa a T = 298,15 K, para o 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole.

Experiência	1	2	3	4	5	6
m(comp)/g	0,50088	0,50033	0,49507	0,49900	0,49852	0,49234
m(alg)/g	0,00286	0,00260	0,00273	0,00265	0,00279	0,00267
m(*n*-hex)/g	0,11730	0,15417	0,10908	0,10455	0,11021	0,10869
T_i/K	297,1670	296,9361	297,3006	297,3056	297,2258	297,2379
T_f/K	298,1040	297,9638	298,2099	298,2076	298,1413	298,1436
ΔT_{ad}/K	0,89131	0,97631	0,86664	0,86008	0,87135	0,86052
ε_i/ J·K^{-1}	74,22	74,30	74,20	53,48	53,49	53,48
ε_f/ J·K^{-1}	73,46	73,54	73,42	52,75	52,80	52,76
ε_{cal}/ J·K^{-1}	20349,34	20348,17	20353,61	20346,49	20351,51	20360,30
Δm(H_2O) / g	-0,7	-1,1	+0,2	-1,5	-0,3	+1,8
$-\Delta U$(PBI)/J	18203,05	19937,92	17702,88	17544,98	17779,30	17565,85
ΔU(alg)/J	46,45	42,22	44,34	43,04	45,31	43,36
ΔU(*n*-hex)/J	5532,15	7271,36	5186,95	4931,00	5197,81	5126,51
ΔU(HNO_3)/J	65,67	65,67	66,27	67,46	46,57	62,45
ΔU(ign)/J	1,12	1,11	1,11	1,12	1,12	1,12
ΔU_Σ/J	20,12	19,96	19,98	14,24	14,40	14,20
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	25031,02	25058,66	25015,11	25026,29	25022,24	25019,71
$< \Delta_c u^\circ > = -(25028{,}8 \pm 6{,}4)$ J·g^{-1}						

Tabela 3.16 Resultados de combustão em bomba rotativa a T = 298,15 K, para o 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole.

Experiência	1	2	3	4	5	6
m(comp)/g	0,66407	0,65396	0,66472	0,64837	0,68087	0,65602
m(alg)/g	0,00305	0,00256	0,00277	0,00256	0,00271	0,00266
T_i/K	297,2502	297,3915	297,3850	297,4047	297,3666	297,3951
T_f/K	298,0204	298,1443	298,1497	298,1502	298,1487	298,1511
ΔT_{ad}/K	0,72038	0,70865	0,72032	0,70241	0,73752	0,71095
ε_i/J·K^{-1}	94,71	94,70	94,71	94,70	94,73	94,70
ε_f/J·K^{-1}	93,52	93,50	93,51	93,5	93,54	93,51
ε_{cal}/ J·K^{-1}	20352,77	20349,42	20353,61	20353,61	20353,61	20353,61
Δm(H_2O) / g	0,0	-0,8	+0,2	+0,2	0,0	+0,1
$-\Delta U$(PBI)/J	14730,17	14487,79	14729,39	14363,1	15080,49	14537,48
ΔU(alg)/J	49,53	41,57	44,98	41,57	44,01	43,20
ΔU(HNO_3)/J	54,03	55,76	56,30	50,15	54,09	53,73
ΔU(ign)/J	1,12	1,12	1,12	1,11	1,12	1,11
ΔU_Σ/J	18,01	17,96	17,99	18,00	18,03	17,99
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	21996,90	21975,93	21977,67	21981,77	21976,65	21983,25
$< \Delta_c u^\circ > = -$ (21982,3 ± 3,2) J·g^{-1}						

Tabela 3.17 Resultados de combustão em bomba rotativa a T = 298,15 K, para o 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole.

Experiência	1	2	3	4	5	6
m(comp)/g	0,63588	0,59460	0,61774	0,62179	0,64904	0,59707
m(alg)/g	0,00283	0,00252	0,00284	0,00268	0,00258	0,00284
m(melinex)/g	0,00000	0,03954	0,03775	0,03905	0,03575	0,03651
T_i/K	297,4256	297,2754	297,3267	297,3241	297,2932	297,3581
T_f/K	298,2201	298,0722	298,1464	298,1491	298,1481	298,1516
ΔT_{ad}/K	0,75238	0,74986	0,77514	0,78065	0,80977	0,74953
ε_i/ J·K^{-1}	94,73	94,73	94,75	94,76	94,78	94,73
ε_f/ J·K^{-1}	93,75	93,72	93,76	93,77	93,79	93,72
ε_{cal}/ J·K^{-1}	20349,84	20347,33	20352,35	20357,37	20355,70	20351,93
Δm(H_2O) / g	-0,7	-1,3	-0,1	+1,1	+0,7	-0,2
$-\Delta U$(PBI)/J	15382,06	15326,79	15849,41	15966,00	16560,23	15325,43
ΔU(alg)/J	45,96	40,92	46,12	43,52	41,90	46,12
ΔU(melinex)/J	—	905,55	864,55	894,32	818,75	836,15
ΔU(HNO_3)/J	24,84	50,51	47,52	48,24	54,09	50,51
ΔU(ign)/J	1,11	1,11	1,11	1,12	1,11	1,12
ΔU_Σ/J	21,14	22,52	22,70	22,79	22,82	22,40
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	24043,86	24060,14	24067,59	24053,07	24068,70	24066,12
$\langle \Delta_c u^\circ \rangle = -$ (24059,9 ± 4,0) J·g^{-1}						

Tabela 3.18 Resultados de combustão em bomba rotativa a T = 298,15 K, para o 5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona.

Experiência	1	2	3	4	5	6
m(comp)/g	0,64777	0,62970	0,64778	0,60229	0,54468	0,50563
m(alg)/g	0,00281	0,00265	0,00281	0,00279	0,00288	0,00289
T_i/K	297,3163	297,4050	297,3167	297,4405	297,5055	297,5525
T_f/K	298,0832	298,1477	298,0832	298,1527	298,1613	298,1564
ΔT_{ad}/K	0,71588	0,69595	0,71595	0,66577	0,60208	0,55836
ε_i/ J·K^{-1}	134,55	134,54	134,55	134,51	134,47	134,43
ε_f/ J·K^{-1}	132,88	132,85	132,86	132,86	132,89	132,86
ε_{cal}/ J·K^{-1}	20347,75	20346,91	20353,61	20347,33	20350,68	20352,35
Δm(H_2O) / g	-1,2	-1,4	0,2	-1,3	-0,5	-0,1
$-\Delta U$(PBI)/J	14663,07	14254,15	14668,69	13636,27	12333,76	11439,06
ΔU(alg)/J	45,63	43,04	45,63	45,31	46,77	46,93
ΔU(HNO_3)/J	41,43	55,88	55,88	39,22	6,27	11,04
ΔU(ign)/J	1,12	1,12	1,11	1,12	1,10	1,11
ΔU_Σ/J	20,40	20,31	20,25	20,58	36,57	24,69
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	22468,61	22445,29	22454,88	22464,33	22477,51	22457,71
$< \Delta_c u^\circ > = -(22461{,}4 \pm 4{,}6)$ J·g^{-1}						

Tabela 3.19 Resultados de combustão em bomba rotativa a T = 298,15 K, para 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona.

Experiência	1	2	3	4	5	6
m(comp)/g	0,71107	0,69948	0,67922	0,70382	0,69699	0,70422
m(alg)/g	0,00284	0,00280	0,00289	0,00298	0,00280	0,00277
T_i/K	24,05435	24,28161	24,31785	24,28333	24,3003	24,29172
T_f/K	24,78502	24,98445	24,99400	24,99025	25,00019	24,99875
ΔT_{ad}/K	0,66777	0,65625	0,63740	0,66057	0,65360	0,66016
ε_i/ J·K^{-1}	115,62	115,61	115,59	115,61	115,61	115,61
ε_f/ J·K^{-1}	114,22	114,21	114,2	114,21	114,21	114,22
ε_{cal}/ J·K^{-1}	20351,93	20351,93	20349,42	20349,42	20349,42	20352,35
Δm(H_2O) / g	-0,2	-0,2	-0,8	-0,8	-0,8	-0,1
$-\Delta U$(PBI)/J	13668,00	13431,91	13044,46	13518,66	13376,01	13512,20
ΔU(alg)/J	46,12	45,47	46,93	48,40	45,47	44,98
ΔU(HNO_3)/J	12,84	12,78	12,54	17,55	11,64	9,25
ΔU(ign)/J	1,10	1,10	1,11	1,10	1,11	1,11
ΔU_Σ/J	21,80	21,81	21,87	20,93	22,23	23,75
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	19106,62	19086,68	19083,67	19082,55	19075,68	19075,15
$< \Delta_c u^\circ > = -$ (19085,1 ± 4,7) J·g^{-1}						

Tabela 3.20 Resultados de combustão em bomba rotativa a T = 298,15 K, para o 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona.

Experiência	1	2	3	4	5	6
m(comp)/g	0,32602	0,39600	0,48584	0,42651	0,42433	0,40104
m(alg)/g	0,00291	0,00264	0,00262	0,00272	0,00274	0,00289
m(*n*-hex)/g	0,10451	0,13747	0,10563	0,07455	0,11336	0,11594
m(carb)/g	0,00003	0,00087	—	0,00010	—	0,00093
T_i/K	297,5632	297,4632	297,3417	297,4951	297,4436	297,4730
T_f/K	298,1719	298,2148	298,1133	298,1354	298,1696	298,1713
ΔT_{ad}/K	0,56606	0,70947	0,72599	0,59566	0,68389	0,66499
ε_i/ J·K^{-1}	135,93	136,05	136,05	135,94	136,02	136,01
ε_f/ J·K^{-1}	134,29	134,34	134,27	134,22	134,28	134,31
ε_{cal}/ J·K^{-1}	20348,59	20350,68	20353,19	20348,59	20349,84	20352,77
Δm(H_2O) / g	-1,0	-0,5	+0,1	-1,0	-0,7	0,0
$-\Delta U$(PBI)/J	11594,54	14533,51	14873,69	12200,79	14008,88	13623,70
ΔU(alg)/J	47,26	42,87	42,55	44,17	44,50	46,93
ΔU(*n*-hex)/J	4926,23	6479,89	4979,09	3514,15	5343,43	5465,20
ΔU(HNO_3)/J	29,31	44,24	41,79	29,61	48,12	32,89
ΔU(carb)/J	0,99	28,71	0,00	3,30	0,00	30,69
ΔU(ign)/J	1,11	1,11	1,12	1,11	1,12	1,11
ΔU_Σ/J	16,59	16,54	16,50	16,97	16,57	16,78
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	20170,52	20148,34	20159,06	20161,79	20164,43	20179,12
$< \Delta_c u^\circ > = -$ (20163,9 ± 4,3) J·g^{-1}						

Tabela 3.21 Resultados de combustão em bomba rotativa a T = 298,15 K, para o 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole.

Experiência	1	2	3	4	5	6
m(comp)/g	0,50162	0,50025	0,4827	0,49899	0,48615	0,50636
m(alg)/g	0,00273	0,00265	0,00279	0,00287	0,00288	0,00279
m(n-hex)/g	0,11256	0,10791	0,10728	0,11053	0,14240	0,10505
T_i/K	297,2061	297,2274	297,1745	297,1411	297,1036	297,1385
T_f/K	298,2304	298,2344	298,1594	298,1558	298,1726	298,1509
ΔT_{ad}/K	0,97538	0,96247	0,9368	0,96710	1,02210	0,96512
ε_i/ J·K^{-1}	52,10	52,09	52,07	52,10	52,15	52,09
ε_f/ J·K^{-1}	51,68	51,66	51,61	51,66	51,70	51,66
ε_{cal}/ J·K^{-1}	20346,91	20349,84	20340,22	20346,91	20347,33	20349,00
Δm(H_2O) / g	-1,4	-0,7	0,1	-1,4	-1,3	-0,9
$-\Delta U$(PBI)/J	19896,77	19636,23	19103,52	19727,90	20850,32	19689,52
ΔU(alg)/J	44,34	43,04	45,31	46,61	46,77	45,31
ΔU(n-hex)/J	5306,11	5087,11	5057,37	5210,3	6712,64	4952,71
ΔU(HNO_3)/J	4,36	9,55	11,04	10,15	7,11	16,12
ΔU(ign)/J	1,11	1,12	1,11	1,1	1,11	1,11
ΔU_Σ/J	17,41	16,48	16,05	16,42	16,19	16,51
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	28953,08	28943,39	28946,83	28945,11	28934,48	28947,31
$< \Delta_c u^\circ > = -$ (28945,0 ± 2,5) J·g^{-1}						

3.3.3. Entalpias molares de formação padrão, na fase cristalina

Para cada um dos compostos estudados, considerando os valores da energia mássica de combustão padrão, calculou-se a energia molar de combustão padrão, $\Delta_c U^\circ_m$ (cr), a entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H^\circ_m$ (cr) e a respetiva entalpia de formação padrão, na fase cristalina, $\Delta_f H^\circ_m$ (cr). Os resultados obtidos pela técnica de calorimetria de combustão em bomba estática e em bomba rotativa estão registados nas tabelas 3.22 e 3.23, respetivamente.

Tabela 3.22 Resultados sumarizados para os compostos estudados, por combustão em bomba estática, a T = 298,15 K.

Composto	$-\frac{\Delta_c U^\circ_m}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$-\frac{\Delta_c H^\circ_m}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\circ_m\ (cr)}{kJ\cdot mol^{-1}}$
5-metil-1*H*-benzotriazole	3944,0 ± 1,3	3944,6 ± 1,3	189,6 ± 1,6
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	4595,8 ± 0,6	4597,6 ± 0,6	163,4 ± 1,3
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	2027,7 ± 0,8	2024,6 ± 0,8	-264,0 ±1,0
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	5114,9 ± 1,0	5116,1 ± 1,0	145,4 ± 1,5
4-metil-4*H*-1,2,4-triazole	2015,3 ± 0,9	2014,7 ± 0,9	119,6 ± 1,0
3-metil-1*H*-1,2,4-triazole	1949,9 ± 1,0	1949,3 ± 1,0	54,2 ± 1,1
4-amino-4*H*-1,2,4-triazole	1592,6 ± 0,5	1590,1 ± 0,5	231,5 ± 0,6

Tabela 3.23 Resultados sumarizados para os compostos estudados, por calorimetria de combustão em bomba rotativa, a T = 298,15 K.

Composto	$-\frac{\Delta_c U^\circ_m}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$-\frac{\Delta_c H^\circ_m}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\circ_m\ (cr)}{kJ\cdot mol^{-1}}$
2-amino-1,3,4-tiadiazole	1956,7 ± 0,7	1958,6 ± 0,7	140,8 ± 1,0
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	2590,0 ± 0,9	2593,1 ± 0,9	96,1 ± 1,3
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	3233,6 ± 1,8	3237,9 ± 1,8	61,5 ± 2,1
2-amino-(5-metiltio)-1,3,4-tiadiazole	3236, ± 1,2	3243,2 ± 1,2	144,1 ± 1,5
2-amino-(5-etiltio)-1,3,4-tiadiazole	3879,8 ± 1,8	3887,8 ± 1,8	109,4 ± 2,0
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	3690,0 ± 1,7	3701,1 ± 1,7	143,0 ± 2,2
5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	2542,1 ± 1,5	2547,7 ± 1,5	128,0 ± 1,8
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	3029,7 ± 1,6	3239,6 ± 1,6	160,8 ± 2,0
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	4551,3 ± 1,5	4558,1 ± 1,5	23,0 ± 1,7

3.3.4. Tentativa de estudo do 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole

A amostra comercial do composto 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole adquirida para estudos termoquímicos, apresentava nas especificações da mesma, a indicação que esta seria sensível ao ar. Assim, adotou-se, como abordagem inicial, os cuidados necessários para a sua preparação e manuseamento, isto é, a utilização de saco de luvas em atmosfera de nitrogénio na preparação da amostra e sua colocação em sacos de melinex.

No entanto, o estudo deste composto por calorimetria de combustão apresentou-se ser um desafio, pois as primeiras experiências de combustão resultaram em combustões incompletas, com a formação de resíduos de carbono no cadinho, nas paredes da bomba e respetiva cabeça. Primeiramente, efetuou-se uma experiência de combustão de uma pastilha com uma massa de ~0,7g de composto, sem recurso a auxiliares de combustão. De seguida reduziu-se o diâmetro da pastilha, mas sem sucesso, pelo que se seguiu uma tentativa com o composto encerrado num saco de melinex e logo após em dois sacos de melinex, continuando a não se obter combustões limpas. Após as várias tentativas de estudo por calorimetria de combustão, avaliou-se o comportamento térmico do composto, recorrendo à técnica de DSC (204 F1 Phoenix da Netzsch) e à técnica de análise termogravimétrica simultânea (STA, Hitachi STA7200RV). Na análise térmica por DSC, realizada no intervalo de temperatura (298 a 513) K, a uma velocidade de aquecimento de 2 K/min, observou-se apenas a respetiva fusão do composto, sem ocorrer a sua decomposição com o aumento da temperatura. O estudo de STA efetuado consistiu na avaliação do comportamento térmico do composto, em dois ensaios distintos, um em atmosfera de nitrogénio e outro em atmosfera de ar, desde a temperatura ambiente até 523 K, com uma velocidade de aquecimento de 5 K/min. Estas análises não evidenciaram diferenças de comportamento térmico das amostras quando sujeitas às duas atmosferas consideradas, não havendo decomposição das amostras para o intervalo de temperatura estudado. Apenas se observou perda de massa com o aumento da temperatura, independentemente das atmosferas consideradas (os termogramas obtidos estão apresentados no anexo A3). A concordância do perfil térmico obtido por ambas as técnicas permitiu avançar para os estudos termoquímicos com uma abordagem diferente, em particular na preparação e manuseamento deste composto. Nestas experiências, utilizou-se *n*-hexadecano como auxiliar de combustão e reduziu-se o diâmetro da pastilha, conseguindo-se obter combustões completas. Assim, obteve-se um valor provisório da energia mássica de combustão padrão e correspondente valor da entalpia molar de formação padrão, na fase cristalina.

Os resultados experimentais provisórios obtidos para o 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole estão listados na tabela 3.24.

Tabela 3.24 Resultados provisórios de combustão em bomba rotativa a T = 298,15 K, para o 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole.

Experiência	1	2	3
m(comp)/g	0,45581	0,4106	0,21038
m(alg)/g	0,00297	0,00292	0,00276
m(*n*-hex)/g	0,13169	0,11562	0,11047
T_i/K	297,4254	297,3205	297,6301
T_f/K	298,3915	298,2009	298,2233
ΔT_{ad}/K	0,9275	0,83376	0,54561
ε_i/J·K^{-1}	51,99	51,91	51,66
ε_f/J·K^{-1}	51,14	50,99	50,64
ε_{cal} / J·K^{-1}	20353,19	20348,17	20352,35
Δm(H_2O) / g	0,1	-1,1	-0,1
$-\Delta U$(PBI)/J	18925,63	17008,77	11132,61
ΔU(alg)/J	48,23	47,42	44,82
ΔU(*n*-hex)/J	6208,09	5450,54	5207,47
ΔU(HNO_3)/J	18,33	34,81	1,85
ΔU(ign)/J	1,10	1,11	1,11
ΔU_Σ/J	18,52	16,94	19,37
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	27711,90	27905,37	27844,78
$< \Delta_c u^\circ > = -27820{,}7$ J·g^{-1} *			

* valor provisório

Tabela 3.25 Sumário dos resultados provisórios para o 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole, por combustão em bomba rotativa, a T = 298,15 K.

Composto	$-\frac{\Delta_c U_m^\circ}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$-\frac{\Delta_c H_m^\circ}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\circ \text{ (cr)}}{\text{kJ·mol}^{-1}}$
2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole	4930,6	4935,0	184,5

3.4. Microcalorimetria Calvet

3.4.1. Calibração do sistema calorimétrico

A calibração do microcalorímetro Calvet realizou-se nas mesmas condições das experiências referentes ao estudo dos compostos. Os calibrantes selecionados para a determinação das entalpias de sublimação foram o naftaleno, o ácido benzóico e o antraceno, sendo estes considerados como substâncias de referência [1].

A entalpia de sublimação dos calibrantes, à temperatura experimental, foi determinada com base no respetivo valor, à temperatura de 298,15 K, e no termo entálpico, $\Delta_{298,15\,K}^{T} H_{m}^{\circ}$ (g). Este termo entálpico foi calculado a partir das capacidades caloríficas molares, $C_{p,m}^{\circ}$ (g), cujos valores são derivados da termodinâmica estatística, usando frequências vibracionais estimadas por B3LYP/6-31G(*d*), com um fator de escala de 0,9600 [2]. Os valores para cada composto de $C_{p,m}^{\circ}$ (g) e a relação, $C_{p,m}^{\circ}$ (g) = $f(T)$, que resulta do ajuste polinomial de terceiro grau estão registados, em anexo, na tabela A1.1.

Na tabela 3.26 são apresentados os valores das constantes de calibração determinadas para cada temperatura a que foram realizadas as experiências de sublimação dos compostos estudados. A incerteza associada é equivalente ao desvio-padrão da média de seis experiências.

Tabela 3.26 Valores das constantes de calibração, à temperatura experimental *T*, usados no estudo de cada composto.

Composto	*T* / K	Calibrante	*k*
2-amino-1,3,4-tiadiazole	432	Antraceno	(1,044± 0,001)
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	432	Antraceno	(1,044 ± 0,001)
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	432	Antraceno	(1,044 ± 0,001)
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	437	Antraceno	(1,039 ± 0,002)
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	417	Antraceno	(1,043 ± 0,002)
5-metil-1*H*-benzotriazole	381	Ácido benzóico	(1,054 ± 0,005)
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	432	Antraceno	(1,042 ± 0,006)
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	407	Naftaleno	(1,044 ± 0,002)

3.4.2. Entalpia molar de sublimação padrão

Os resultados experimentais das entalpias molares de sublimação padrão dos compostos estudados, a T = 298,15 K são apresentados nas tabelas 3.27 a 3.34. Para cada composto, é calculado o valor médio da entalpia molar de sublimação padrão, a T = 298,15 K e o respetivo intervalo de incerteza associado.

A variação entálpica, $\Delta_{298,15\,\mathrm{K}}^{T}H_{\mathrm{m}}^{\circ}$ (g), para cada composto, foi calculada a partir das capacidades caloríficas dos mesmos, na fase gasosa, estimadas a partir do cálculo das frequências vibracionais (fator de escala 0,9600), usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(*d*). Os valores das capacidades caloríficas de cada composto encontram-se registados em anexo, na tabela A1.1. Também, em anexo, na tabela A1.2 encontram-se as relações $C_{p,\mathrm{m}}^{\circ}$ (g) $= f(T)$, para cada composto estudado.

Não foi possível estudar os compostos 5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-1,3,4-tiadiazole e 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole no microcalorímetro Calvet, a diferentes temperaturas, nomeadamente nos intervalos de temperatura (393 a 438) K, (373 a 413) K e (408 a 423) K, respetivamente. Os processos de sublimação foram considerados incompletos, chegando mesmo a ocorrer a decomposição das amostras.

A tabela 3.35 resume os valores obtidos para as entalpias molares de sublimação padrão, dos compostos estudados, por microcalorimetria Calvet, *a* T = 298,15 K.

É de referir que no decorrer deste trabalho, o microcalorímetro avariou temporariamente, não sendo assim possível a extensão deste estudo a todos compostos.

Tabela 3.27 Entalpia molar de sublimação padrão do 2-amino-1,3,4-tiadiazole, a T = 298,15 K.

Experiência	$\frac{m}{\mathrm{mg}}$	$\frac{T}{\mathrm{K}}$	$\frac{\Delta_{298,15\,\mathrm{K}}^{\mathrm{g}.T}H_{\mathrm{m}}^{\circ}}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$	$\frac{\Delta_{298,15\,\mathrm{K}}^{T}H_{\mathrm{m}}^{\circ}\,(\mathrm{g})}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$	$\frac{\Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}^{\circ}\,(298,15\,\mathrm{K})}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$
1	3,732	432,15	115,79	14,04	101,76
2	2,683	432,28	115,22		101,17
3	2,746	432,28	116,02		101,97
4	2,852	432,28	115,14		101,09
5	3,369	432,15	115,43		101,39
6	3,614	432,18	115,07		101,03

$< \Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}^{\circ}\,(298,15\,\mathrm{K}) > = 101,4 \pm 0,9\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

Tabela 3.28 Entalpia molar de sublimação padrão do 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole, a T = 298,15 K.

Experiência	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{298.15\ \text{K}}^{g,T} H_m^\circ}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298,15\ \text{K}}^{T} H_m^\circ\ (g)}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ\ (298,15\ \text{K})}{\text{kJ·mol}^{-1}}$
1	4,602	432,25	124,95	17,90	107,04
2	3,273	432,28	124,64		106,73
3	3,821	432,15	125,08		107,18
4	2,992	432,15	123,81		105,92
5	3,831	432,28	124,26		106,35
6	3,516	432,16	124,04		106,15
$< \Delta_{cr}^{g} H_m^\circ\ (298,15\ \text{K}) > = 106,6 \pm 1,0\ \text{kJ·mol}^{-1}$					

Tabela 3.29 Entalpia molar de sublimação padrão do 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole, a T = 298,15 K.

Experiência	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{298,15\ \text{K}}^{g,T} H_m^\circ}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298,15\ \text{K}}^{T} H_m^\circ\ (g)}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ\ (298,15\ \text{K})}{\text{kJ·mol}^{-1}}$
1	6,477	431,89	131,36	21,24	110,12
2	6,382	431,90	132,94		111,70
3	5,835	431,88	131,99		110,75
4	6,041	431,84	133,26		112,03
5	5,333	431,88	133,28		112,04
6	7,081	431,98	133,26		112,00
$< \Delta_{cr}^{g} H_m^\circ\ (298,15\ \text{K}) > = 111,4 \pm 1,1\ \text{kJ·mol}^{-1}$					

Tabela 3.30 Entalpia molar de sublimação padrão do 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole, a T = 298,15 K.

Experiência	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{298,15\ \text{K}}^{g,T} H_m^\circ}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298,15\ \text{K}}^{T} H_m^\circ\ (g)}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ\ (298,15\ \text{K})}{\text{kJ·mol}^{-1}}$
1	5,629	437,25	131,74	21,94	109,80
2	6,678	437,35	131,58		109,62
3	5,711	437,12	131,50		109,58
4	5,269	437,12	130,51		108,59
5	4,822	437,30	131,26		109,31
6	6,318	437,20	130,38		108,45
$< \Delta_{cr}^{g} H_m^\circ\ (298,15\ \text{K}) > = 109,2 \pm 1,4\ \text{kJ·mol}^{-1}$					

Tabela 3.31 Entalpia molar de sublimação padrão do 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole, a T = 298,15 K.

Experiência	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta^{g,T}_{298,15\,K}H^{\circ}_{m}}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta^{T}_{298,15\,K}H^{\circ}_{m}\,(g)}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}\,(298,15\,K)}{\text{kJ·mol}^{-1}}$
1	5,980	416,87	151,63	21,41	130,23
2	6,035	416,75	149,13		127,76
3	5,626	416,88	151,29		129,88
4	6,340	416,89	151,50		130,09
5	5,259	417,01	149,92		128,49
6	5,588	417,07	150,77		129,33
$< \Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}\,(298,15\,K) > = 129,2 \pm 1,3\ \text{kJ·mol}^{-1}$					

Tabela 3.32 Entalpia molar de sublimação padrão do 5-metil-1*H*-benzotriazole, a T = 298,15 K.

Experiência	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta^{g,T}_{298,15\,K}H^{\circ}_{m}}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta^{T}_{298,15\,K}H^{\circ}_{m}\,(g)}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}\,(298,15\,K)}{\text{kJ·mol}^{-1}}$
1	4,230	380,99	116,09	13,09	103,04
2	3,960	381,17	116,40		103,31
3	3,619	381,25	115,62		102,52
4	4,457	381,26	115,76		102,66
5	3,665	381,42	116,12		103,00
6	3,547	381,27	116,34		103,24
$< \Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}\,(298,15\,K) > = 103,6 \pm 2,6\ \text{kJ·mol}^{-1}$					

Tabela 3.33 Entalpia molar de sublimação padrão do 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo, a T = 298,15 K.

Experiência	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta^{g,T}_{298,15\,K}H^{\circ}_{m}}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta^{T}_{298,15\,K}H^{\circ}_{m}\,(g)}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}\,(298,15\,K)}{\text{kJ·mol}^{-1}}$
1	3,516	432,45	131,25	19,85	111,41
2	3,807	432,25	129,92		110,11
3	3,566	432,29	129,22		109,41
4	3,702	433,29	128,01		108,02
5	3,414	432,22	130,17		110,38
6	4,138	432,40	129,44		109,60
$< \Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}\,(298,15\,K) > = 109,8 \pm 2,5\ \text{kJ·mol}^{-1}$					

Tabela 3.34 Entalpia molar de sublimação padrão do 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole, a T = 298,15 K.

Experiência	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{298,15\,\text{K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298,15\,\text{K}}^{T} H_{\text{m}}^{\circ}\,(\text{g})}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}\,(298,15\,\text{K})}{\text{kJ·mol}^{-1}}$
1	5,335	406,45	150,44	23,17	127,31
2	4,829	406,58	149,92		126,76
3	4,688	406,64	149,54		126,36
4	5,872	406,71	150,25		127,06
5	7,830	406,71	150,42		127,23
6	4,860	406,76	149,42		126,22
$< \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}\,(298,15\,\text{K}) > = (126,8 \pm 2,2)\ \text{kJ·mol}^{-1}$					

Tabela 3.35 Resumo dos valores das entalpias molares de sublimação padrão dos compostos estudados, por microcalorimetria Calvet, a T = 298,15 K.

Composto	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{298,15\,\text{K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298,15\,\text{K}}^{T} H_{\text{m}}^{\circ}\,(\text{g})}{\text{kJ·mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}\,(298,15\,\text{K})}{\text{kJ·mol}^{-1}}$
2-amino-1,3,4-tiadiazole	432,2	115,4 ± 0,2	14,04	101,4 ± 0,9
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	432,2	124,5 ± 0,2	17,90	106,6 ± 1,0
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	431,9	132,7 ± 0,3	21,24	111,4 ± 1,1
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	437,2	131,2 ± 0,2	21,94	109,2 ± 1,4
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	416,9	150,7 ± 0,4	21,41	129,2 ± 1,3
5-metil-1*H*-benzotriazole	381,2	116,6 ± 0,3	13,09	103,6 ± 2,6
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	432,5	129,7 ± 0,4	19,85	109,8 ± 2,5
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	406,6	150,0 ± 0,2	23,17	126,8 ± 2,2

3.5 Método de efusão de Knudsen

Os resultados experimentais obtidos, pelo método de efusão de Knudsen, para os compostos estudados estão registados nas tabelas 3.36 a 3.48. As correspondentes representações gráficas de $\ln p = f(1/T)$ estão apresentadas nas figuras 3.3 a 3.15.

Os resultados obtidos para o conjunto de três orifícios (pequenos, médios e grandes) dos compostos estudados, estão apresentados na tabela 3.49, bem como os respetivos valores de entalpia e de entropia molares de sublimação padrão, à temperatura média e pressão correspondentes.

Os valores das entalpias molares de sublimação padrão dos compostos, a T = 298,15 K, juntamente com os parâmetros utilizados para o seu cálculo, são apresentados na tabela 3.50.

Por fim, os valores das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão e pressões de vapor, a T = 298,15 K, dos compostos estudados estão registados na tabela 3.51.

Tabela 3.36 Resultados de efusão para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole

T/K	t/s	Orifícios	m/mg			p/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
346,21	23426	A_3-B_6-C_9	4,82	5,85	7,32	0,139	0,136	0,136
348,20	23426	A_2-B_5-C_8	5,84	7,01	8,88	0,169	0,164	0,165
350,12	23426	A_1-B_4-C_7	7,07	8,60	10,68	0,205	0,201	0,199
352,21	19843	A_3-B_6-C_9	7,33	8,94	11,02	0,251	0,248	0,243
354,16	19843	A_2-B_5-C_8	8,65	10,66	13,12	0,297	0,296	0,290
356,10	19843	A_1-B_4-C_7	10,43	13,17	15,91	0,359	0,367	0,353
358,20	16213	A_3-B_6-C_9	10,37	12,68	15,93	0,439	0,434	0,434
360,23	16213	A_2-B_5-C_8	12,48	15,34	18,92	0,529	0,526	0,517
362,10	16213	A_1-B_4-C_7	15,13	18,81	22,79	0,643	0,647	0,624
364,34	10924	A_3-B_6-C_9	12,49	15,18	18,89	0,791	0,777	0,770
366,16	10924	A_2-B_5-C_8	14,80	18,16	22,11	0,939	0,932	0,903
368,16	10924	A_1-B_4-C_7	17,48	22,04	27,21	1,11	1,13	1,11

Tabela 3.37 Resultados de efusão para o 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole.

T/K	*t*/s	Células	*m*/mg			*p*/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
353,21	27019	A_3-B_6-C_9	5,06	6,27	7,85	0,120	0,120	0,119
355,17	27019	A_2-B_5-C_8	6,28	7,50	9,44	0,149	0,145	0,144
357,10	27019	A_1-B_4-C_7	7,57	9,28	11,51	0,180	0,179	0,176
359,22	19831	A_3-B_6-C_9	6,88	8,41	10,54	0,223	0,221	0,220
360,68	19831	A_2 -C_8	8,23	–	12,49	0,268	–	0,262
363,11	19831	A_1-B_4-C_7	10,19	12,43	15,25	0,332	0,328	0,320
365,23	16217	A_3-B_6-C_9	9,91	12,19	15,22	0,396	0,394	0,392
367,18	16217	A_2-B_5-C_8	11,8	14,35	18,09	0,473	0,466	0,467
369,11	16217	A_1-B_4-C_7	14,50	17,98	21,90	0,583	0,585	0,567
371,30	10800	A_3-B_6-C_9	11,53	14,05	17,73	0,698	0,688	0,692
373,20	10800	A_2-B_5-C_8	13,85	17,14	21,49	0,841	0,842	0,840
375,12	10800	A_1-B_4-C_7	16,80	20,64	25,95	1,02	1,02	1,02

Tabela 3.38 Resultados de efusão para o 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole.

T/K	*t*/s	Células	*m*/mg			*p*/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
349,21	23407	A_3-B_6-C_9	4,89	5,71	7,18	0,125	0,118	0,118
351,18	23407	A_2-B_5-C_8	5,91	6,82	8,66	0,152	0,142	0,143
353,18	27011	A_2-B_5-C_8	8,50	10,08	12,61	0,190	0,182	0,181
355,11	23407	A_1-B_4-C_7	8,98	10,53	12,83	0,232	0,220	0,213
357,23	19824	A_3-B_6-C_9	9,57	11,61	14,26	0,292	0,287	0,281
359,19	19824	A_2-B_5-C_8	11,49	13,61	16,93	0,352	0,337	0,334
361,11	19824	A_1-B_4	14,09	17,15	–	0,433	0,426	–
363,21	16215	B_6-C_9	–	17,00	20,79	–	0,518	0,504
365,17	16215	A_2-B_5-C_8	16,97	20,48	24,84	0,641	0,626	0,604
367,11	16215	A_1-B_4	20,58	24,74	–	0,779	0,758	–
369,21	10824	A_3-B_6-C_9	16,06	19,53	24,13	0,914	0,900	0,884
371,17	10824	A_1-B_4-C_7	19,08	23,49	28,91	1,09	1,08	1,06

Tabela 3.39 Resultados de efusão para o 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole.

T/K	*t*/s	Células	*m*/mg			*p*/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
359,20	21615	B_6-C_9	–	5,21	6,63	–	0,111	0,112
361,19	25211	A_2 -C_8	6,00	–	9,84	0,146	–	0,143
363,12	25211	A_1-B_4-C_7	7,66	9,46	11,8	0,174	0,174	0,172
365,20	23410	A_1 -C_7	8,64	–	12,9	0,211	–	0,204
367,20	19812	A_2-B_5-C_8	9,41	11,56	14,57	0,251	0,249	0,250
369,13	19812	A_1-B_4-C_7	10,88	13,11	16,28	0,317	0,309	0,305
371,20	21615	A_1-B_4-C_7	14,14	18,10	21,78	0,378	0,392	0,375
373,18	16211	A_2-B_5-C_8	13,23	16,19	19,91	0,473	0,469	0,459
375,12	16211	A_1-B_4-C_7	15,96	19,26	24,15	0,573	0,559	0,558
377,20	10814	A_3-B_6-C_9	13,14	15,74	18,81	0,709	0,687	0,653
379,18	10814	A_2-B_5-C_8	15,15	18,81	22,61	0,819	0,823	0,787
381,13	10814	A_1-B_4-C_7	18,27	21,41	27,35	0,990	0,939	0,955

Tabela 3.40 Resultados de efusão para o 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole.

T/K	*t*/s	Células	*m*/mg			*p*/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
356,95	23406	A_3-B_6-C_9	4,27	5,36	6,53	0,099	0,100	0,097
358,76	27013	A_3-B_6-C_9	6,00	7,35	9,28	0,121	0,120	0,120
360,27	27013	A_2- B_5-C_8	7,51	6,42	11,60	0,151	0,153	0,151
362,14	27013	A_1-B_4-C_7	9,57	11,29	14,27	0,193	0,185	0,186
364,87	19823	A_3-B_6-C_9	8,87	10,86	13,43	0,245	0,242	0,239
366,26	19823	A_2-B_5-C_8	10,96	12,78	16,29	0,304	0,286	0,291
368,14	19823	A_1-B_4-C_7	13,40	16,51	20,45	0,372	0,371	0,366
370,90	16206	A_3-B_6-C_9	13,55	16,62	20,53	0,462	0,458	0,451
372,26	16206	B_5-C_8	–	20,41	25,09	–	0,564	0,552
374,15	16206	A_1-B_4-C_7	20,70	24,71	31,14	0,709	0,684	0,687
376,65	12622	A_3-B_6-C_9	19,58	24,02	29,97	0,864	0,857	0,851
378,27	12622	A_2-B_5-C_8	23,87	29,82	44,27	1,06	1,07	1,04

Tabela 3.41 Resultados de efusão para o 5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona.

T/K	*t*/s	Células	*m*/mg			*p*/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
343,67	27009	A_3-C_9	4,05	–	6,48	0,079	–	0,081
345,23	27009	A_2-B_5-C_8	5,25	6,46	7,83	0,103	0,102	0,099
347,11	27009	A_1-C_7	6,60	–	9,82	0,129	–	0,124
349,61	16232	A_3-B_6-C_9	4,83	6,03	7,23	0,158	0,160	0,152
351,22	16232	A_2-B_5-C_8	5,96	7,14	9,19	0,196	0,190	0,194
353,11	16232	A_1-B_4-C_7	7,45	9,14	11,41	0,245	0,243	0,242
355,72	16221	A_3-B_6-C_9	9,37	11,78	14,35	0,310	0,315	0,305
357,24	16221	A_2-B_5-C_8	11,36	13,97	17,39	0,376	0,374	0,371
359,12	16221	A_1-B_4-C_7	14,13	17,34	20,66	0,469	0,466	0,442
361,88	10822	A_3-B_6-C_9	12,60	14,45	17,87	0,630	0,584	0,575
363,23	10822	A_2-B_5-C_8	13,87	17,11	21,20	0,694	0,693	0,683
365,13	10822	A_1-B_4-C_7	16,84	20,90	25,55	0,844	0,848	0,826

Tabela 3.42 Resultados de efusão para o 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona.

T/K	*t*/s	Células	*m*/mg			*p*/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
401,94	23413	A_3-B_6-C_9	3,81	4,40	5,48	0,103	0,096	0,095
403,22	23413	A_2-B_5-C_8	4,24	5,19	6,21	0,115	0,114	0,108
405,16	23413	A_1-B_4-C_7	5,12	6,02	7,46	0,139	0,132	0,130
407,58	19800	A_3-B_6-C_9	5,18	7,47	8,06	0,167	0,160	0,167
409,25	19800	A_2-B_5-C_8	7,11	8,70	8,84	0,188	0,186	0,184
411,17	24133	A_1-B_4-C_7	6,43	9,69	12,54	0,208	0,208	0,214
413,58	15201	A_3-B_6-C_9	6,11	7,53	9,53	0,258	0,257	0,259
415,22	15201	A_2-B_5-C_8	7,33	9,08	11,39	0,310	0,311	0,310
417,18	15201	A_1-B_4-C_7	11,52	9,97	12,67	0,340	0,342	0,346
419,74	12611	A_3-B_6-C_9	9,08	11,34	13,84	0,467	0,460	0,457
421,23	12611	A_2-B_5-C_8	10,32	12,99	15,82	0,530	0,540	0,523
423,19	12611	A_1-B_4-C_7	12,76	14,52	18,61	0,657	0,604	0,617

Tabela 3.43 Resultados de efusão para o 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona.

T/K	*t*/s	Células	*m*/mg			*p*/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
356,20	25212	A3-B6-C9	5,34	6,59	8,21	0,119	0,119	0,118
358,17	25212	A2-B5-C8	6,67	7,92	9,82	0,149	0,143	0,141
360,11	25212	A1-B4-C7	8,10	9,83	12,00	0,181	0,178	0,173
362,20	19811	A3-B6-C9	7,94	9,66	12,13	0,227	0,223	0,223
364,16	19811	A2-B5-C8	9,78	11,75	14,48	0,280	0,272	0,267
366,11	19811	A1-B4-C7	11,70	14,45	17,82	0,336	0,336	0,329
368,20	16211	A3-B6-C9	11,96	14,59	18,15	0,421	0,415	0,411
370,17	16211	A2-B5-C8	14,04	17,56	21,53	0,495	0,501	0,489
372,12	16211	A1-B4-C7	17,40	21,36	26,07	0,615	0,611	0,594
374,19	10810	A3-B6-C9	13,77	16,69	20,80	0,732	0,718	0,712
376,18	10810	A2-B5-C8	16,36	19,63	24,20	0,872	0,847	0,831
378,13	10810	A1-B4-C7	19,67	23,46	29,49	1,05	1,01	1,02

Tabela 3.44 Resultados de efusão para o 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole.

T/K	*t*/s	Células	*m*/mg			*p*/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
344,04	25235	A_3-B_6-C_9	5,43	6,62	8,44	0,116	0,114	0,116
345,26	25235	A_2-B_5-C_8	6,63	8,14	10,40	0,142	0,141	0,143
347,12	25235	A_1-B_4-C_7	8,35	10,27	12,41	0,179	0,178	0,171
349,90	19821	A_3-C_9	7,97	−	12,41	0,219	−	0,219
351,28	19818	A_2-B_5-C_8	9,87	12,15	14,94	0,271	0,270	0,264
353,14	19818	A_1-B_4-C_7	12,24	14,97	18,56	0,337	0,334	0,329
355,27	19821	A_2-B_5-C_8	14,54	17,98	22,57	0,402	0,402	0,402
357,26	16216	A_2-B_5-C_8	14,89	18,17	22,51	0,504	0,498	0,491
359,13	16216	A_1-B_4-C_7	18,46	22,58	27,58	0,627	0,620	0,603
361,17	19821	A_1-B_4-C_7	27,25	33,19	41,31	0,759	0,747	0,741
363,26	10820	A_2-B_5-C_8	17,85	21,94	27,05	0,913	0,908	0,891
365,14	10820	A_1-B_4-C_7	21,97	27,02	32,86	1,13	1,12	1,09

Tabela 3.45 Resultados de efusão para o 5-metil-1*H*-benzotriazole.

T/K	*t*/s	Células	*m*/mg			*p*/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
325,48	55817	A_3-B_6-C_9	3,70	4,58	5,90	0,038	0,038	0,039
327,34	55817	A_2-B_5-C_8	4,68	5,72	7,31	0,048	0,047	0,048
329,19	55817	A_1-B_4-C_7	5,75	7,01	8,89	0,059	0,058	0,059
331,18	23414	A_1-B_4-C_7	2,93	3,69	4,49	0,072	0,073	0,071
333,31	23414	A_2-B_5-C_8	3,72	4,56	5,75	0,092	0,091	0,091
335,46	23414	A_3-B_6-C_9	4,75	5,80	7,40	0,117	0,116	0,118
337,54	19823	A_3-B_6-C_9	4,93	6,07	7,79	0,144	0,144	0,147
339,34	19823	A_2-B_5-C_8	6,16	7,48	9,67	0,181	0,178	0,183
341,20	19823	A_1-B_4-C_8	7,45	9,35	11,50	0,219	0,223	0,218
343,45	15024	A_3-B_6-C_9	7,19	8,76	11,20	0,280	0,276	0,281
345,35	15024	A_2-B_5-C_8	8,82	10,80	13,80	0,344	0,341	0,348
347,15	15024	A_1-B_4-C_7	10,60	13,19	16,47	0,415	0,418	0,415

Tabela 3.46 Resultados de efusão para o 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole.

T/K	*t*/s	Células	*m*/mg			*p*/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
357,89	25211	A_3-B_6-C_9	5,34	6,53	7,87	0,120	0,119	0,114
359,25	25211	A_2-B_5-C_8	6,14	7,67	9,36	0,139	0,140	0,136
361,10	25211	A_1-B_4-C_7	7,41	9,43	11,22	0,168	0,173	0,164
363,13	16215	B_4-C_7	−	7,19	8,81	−	0,205	0,200
365,21	15476	A_2-B_5-C_8	6,99	8,44	10,30	0,255	0,249	0,241
367,10	15476	A_1-B_4-C_7	8,47	10,40	12,80	0,310	0,307	0,300
369,23	16215	A_2-B_5	10,33	12,65	−	0,368	0,364	−
371,52	16215	A_3-B_6-C_9	12,55	15,80	18,84	0,448	0,456	0,433
373,10	15746	A_1-B_4-C_7	14,56	18,30	22,11	0,536	0,545	0,525
375,40	12762	A_3-B_6-C_9	15,01	18,39	22,43	0684	0,678	0,659
377,25	12762	A_2-B_5-C_8	17,76	21,75	27,46	0,812	0,804	0,808
379,12	12762	A_1-B_4-C_7	21,30	26,47	32,31	0,976	0,981	0,953

Tabela 3.47 Resultados de efusão para o 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo.

T/K	*t*/s	Células	*m*/mg			*p*/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
355,39	19815	A_3-B_6-C_9	3,47	4,27	5,26	0,107	0,106	0,104
357,32	19815	A_2-B_5-C_8	4,11	5,00	6,41	0,127	0,125	0,127
359,12	19815	A_1-B_4-C_7	5,05	6,23	7,70	0,156	0,156	0,153
361,41	16212	A_3-B_6-C_9	5,03	6,04	7,63	0,191	0,185	0,186
363,32	16212	A_2-B_5-C_8	6,04	7,02	9,23	0,230	0,216	0,226
365,13	16212	A_1-B_4-C_7	7,38	9,15	11,24	0,281	0,288	0,276
367,34	16216	A_3-B_6-C_9	8,94	10,93	13,42	0,341	0,338	0,330
369,31	16216	A_2-B_5-C_8	10,64	13,22	16,15	0,407	0,410	0,398
371,15	16216	A_1-B_4-C_7	12,83	15,83	19,56	0,493	0,492	0,484
373,38	16215	A_3-B_6-C_9	15,25	18,58	22,77	0,587	0,579	0,565
375,32	16215	A_2-B_5-C_8	18,11	22,36	27,80	0,699	0,698	0,691
377,17	16215	A_1-B_4-C_7	22,21	27,27	33,30	0,860	0,854	0,830
379,36	10814	A_3-B_6-C_9	18,14	22,35	27,50	1,05	1,05	1,03
381,30	10814	A_2-B_5-C_8	21,47	26,87	32,98	1,25	1,27	1,24

Tabela 3.48 Resultados de efusão para o 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole.

T/K	*t*/s	Células	*m*/mg			*p*/Pa		
			m_A	m_B	m_C	p_A	p_B	p_C
351,39	36068	A_3-B_6-C_9	6,19	7,71	9,32	0,089	0,089	0,086
353,35	36068	A_2-B_5-C_8	7,55	9,46	11,57	0,109	0,110	0,107
355,21	36068	A_1-B_4-C_7	9,55	11,7	14,42	0,138	0,137	0,134
357,40	18627	A_3-B_6-C_9	6,33	7,70	9,45	0,177	0,175	0,171
359,43	18627	A_2-B_5-C_8	7,97	9,42	11,60	0,224	0,214	0,210
361,13	18627	A_1-B_4-C_7	9,59	11,8	14,20	0,270	0,269	0,258
363,39	16244	A_3-B_6-C_9	10,88	12,85	16,22	0,352	0,337	0,338
365,36	16244	A_2-B_5-C_8	13,29	16,20	19,75	0,432	0,426	0,413
367,16	16244	A_1-B_4-C_7	16,35	19,88	24,25	0,532	0,524	0,508
369,44	16215	A_3-B_6-C_9	20,68	24,69	30,72	0,677	0,653	0,647
371,39	16215	A_2-B_5-C_8	24,99	30,29	37,23	0,820	0,804	0,786
373,14	16215	A_1-B_4-C_7	30,30	37,27	45,50	0,996	0,991	0,9634

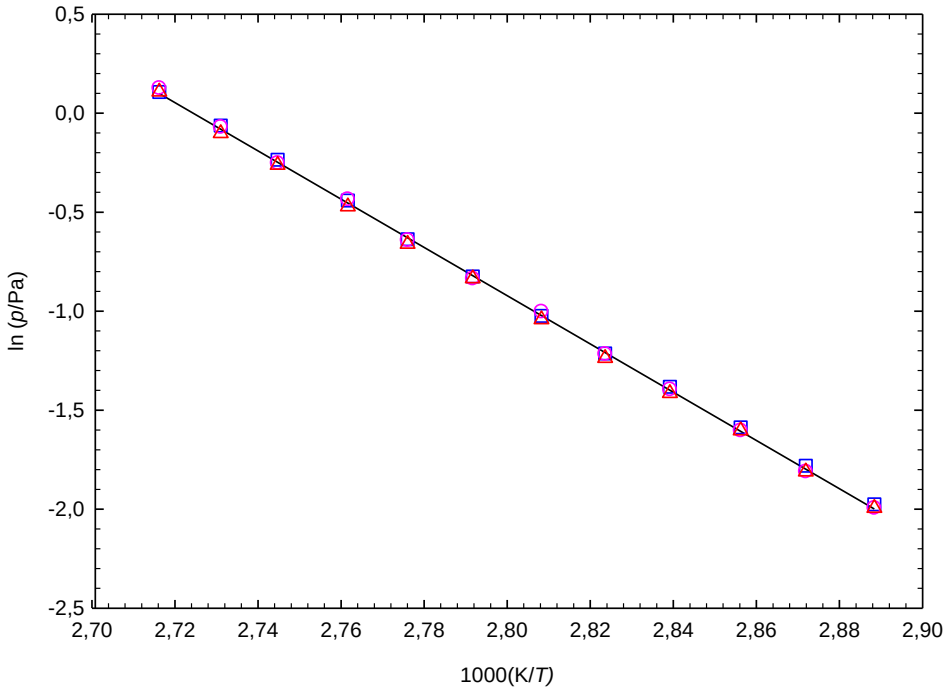


Figura 3.3 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

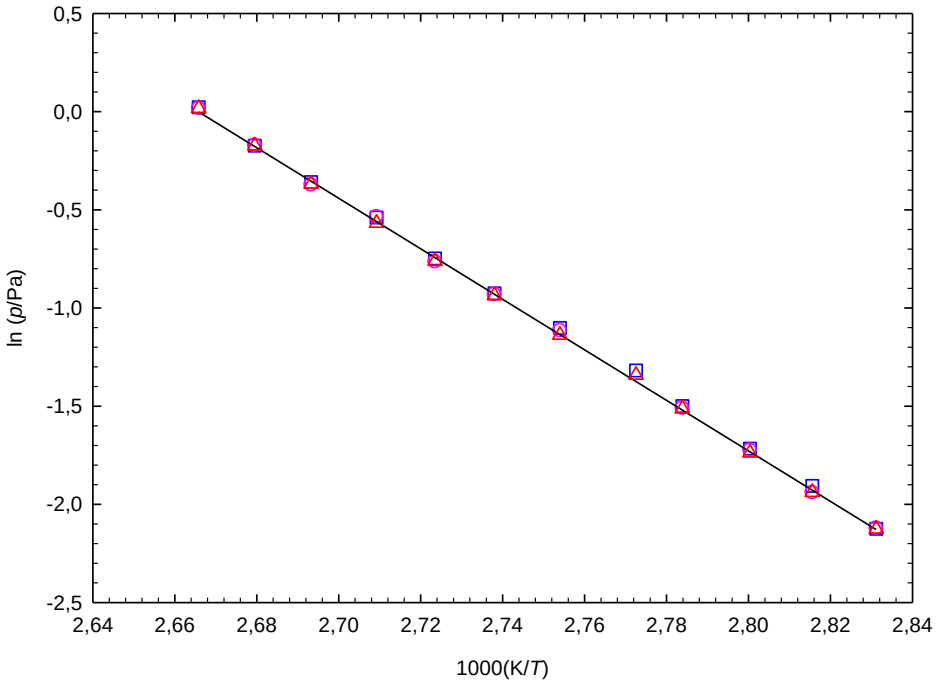


Figura 3.4 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

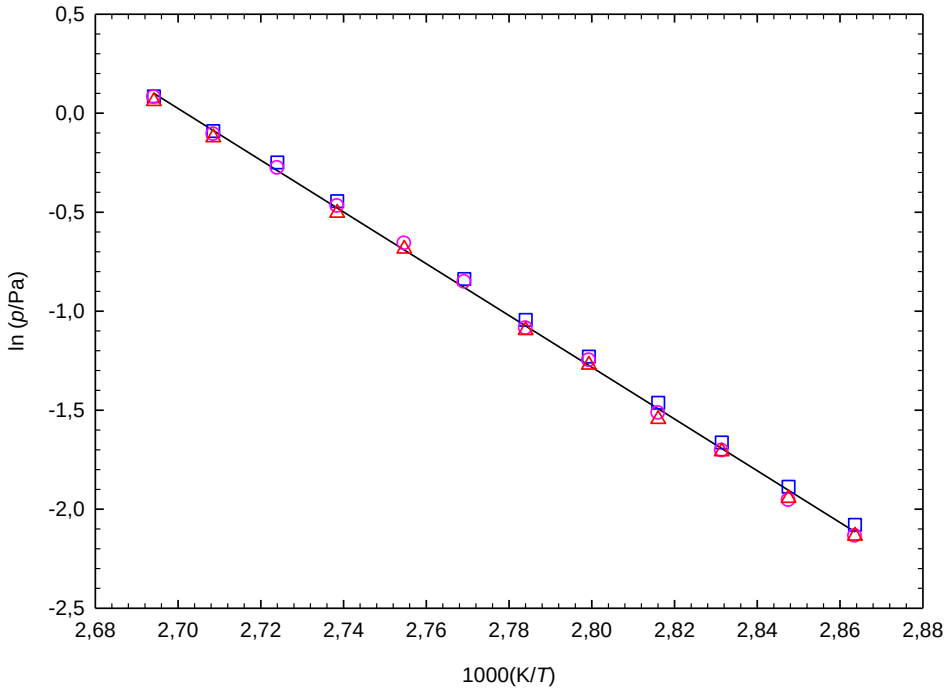


Figura 3.5 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

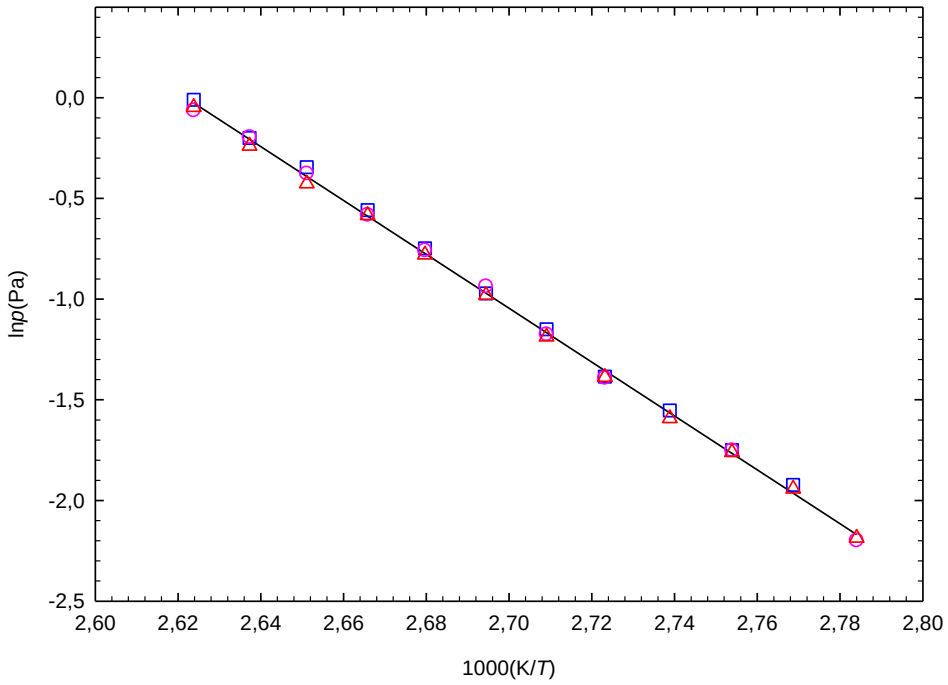


Figura 3.6 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

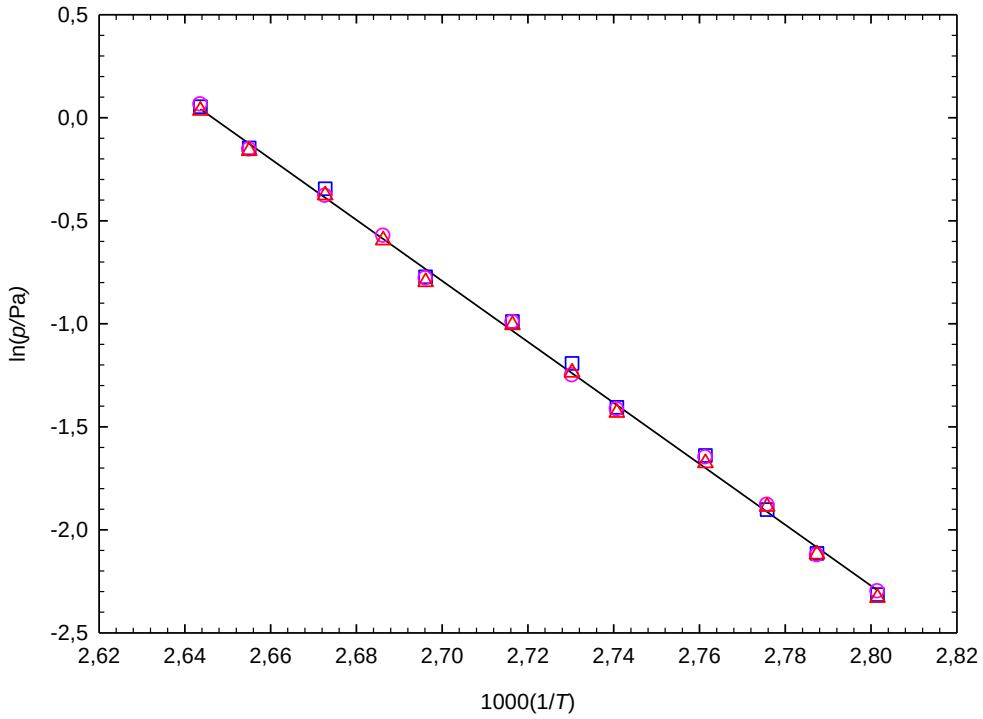


Figura 3.7 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

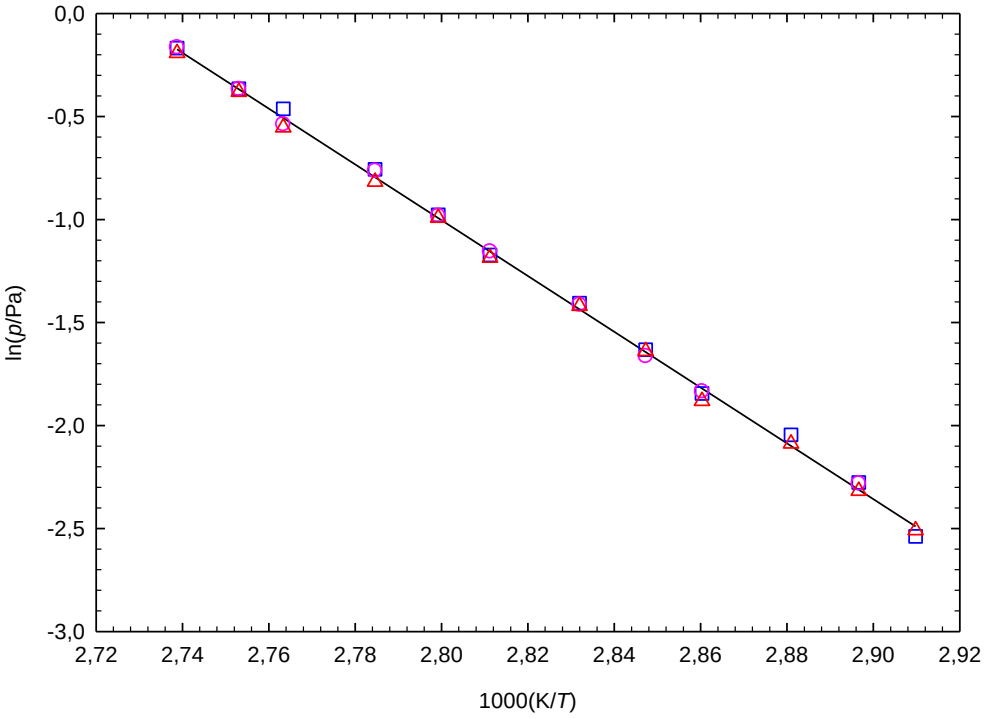


Figura 3.8 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

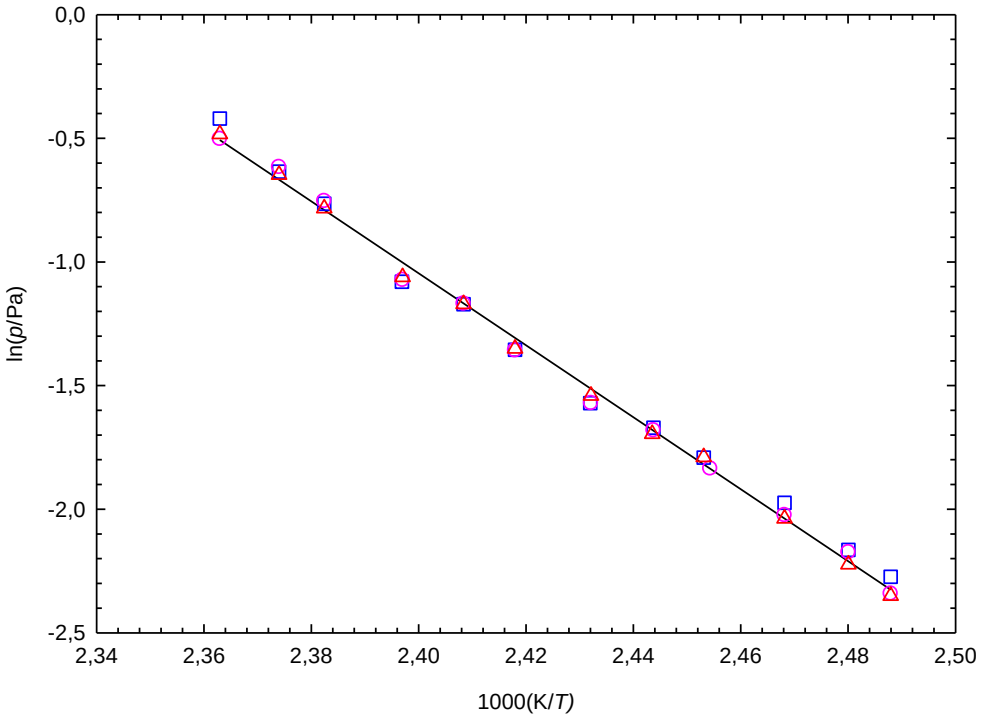


Figura 3.9 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

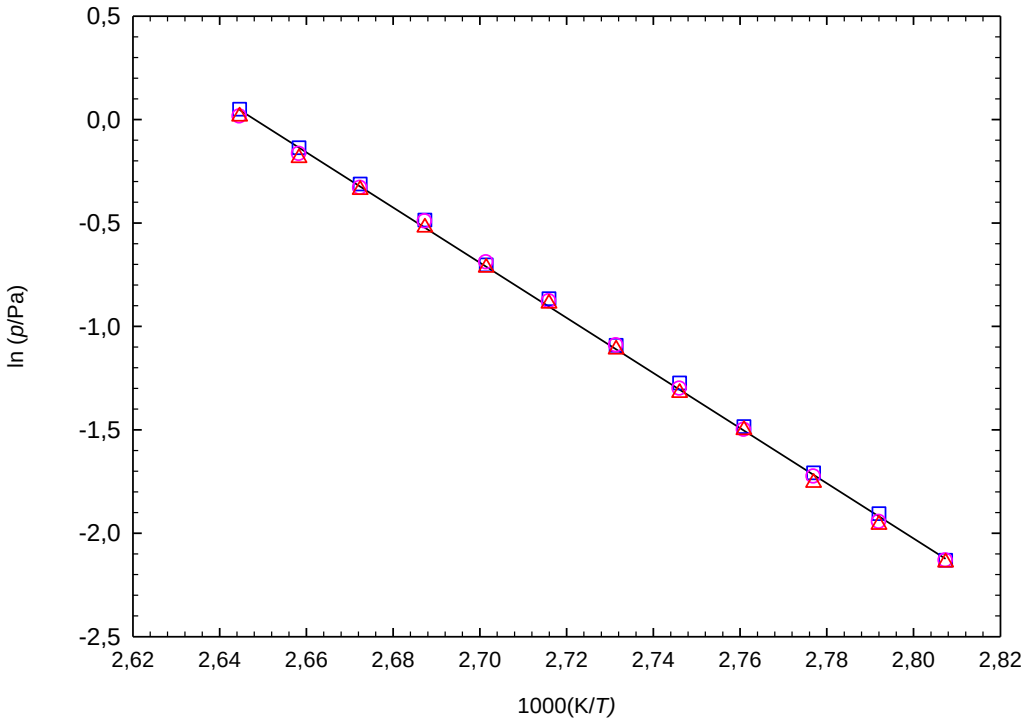


Figura 3.10 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

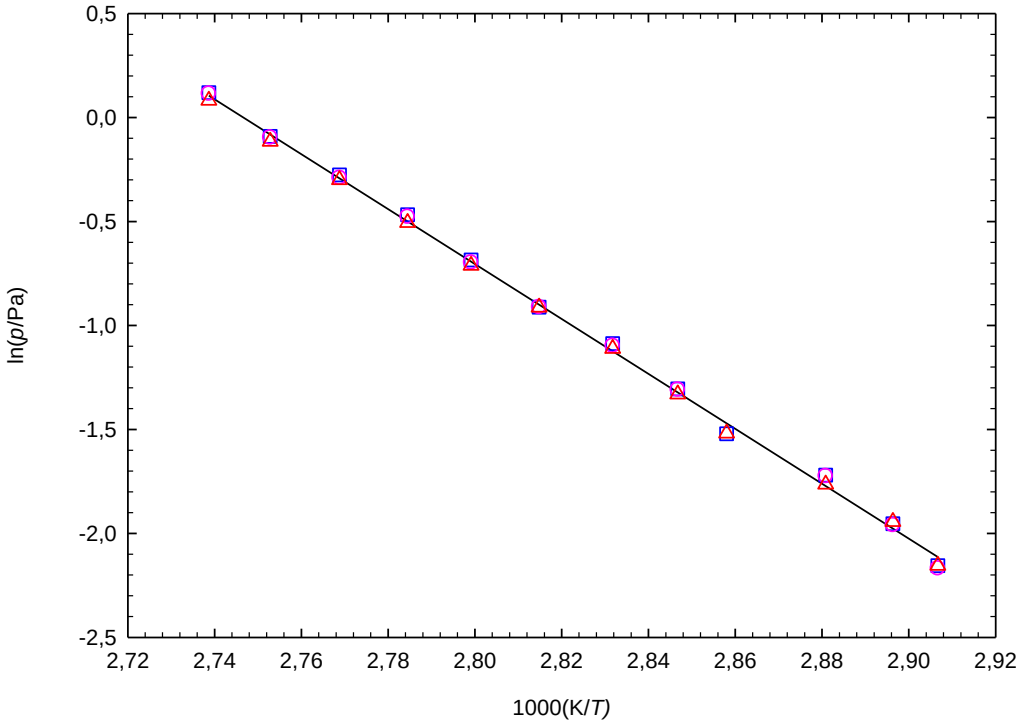


Figura 3.11 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

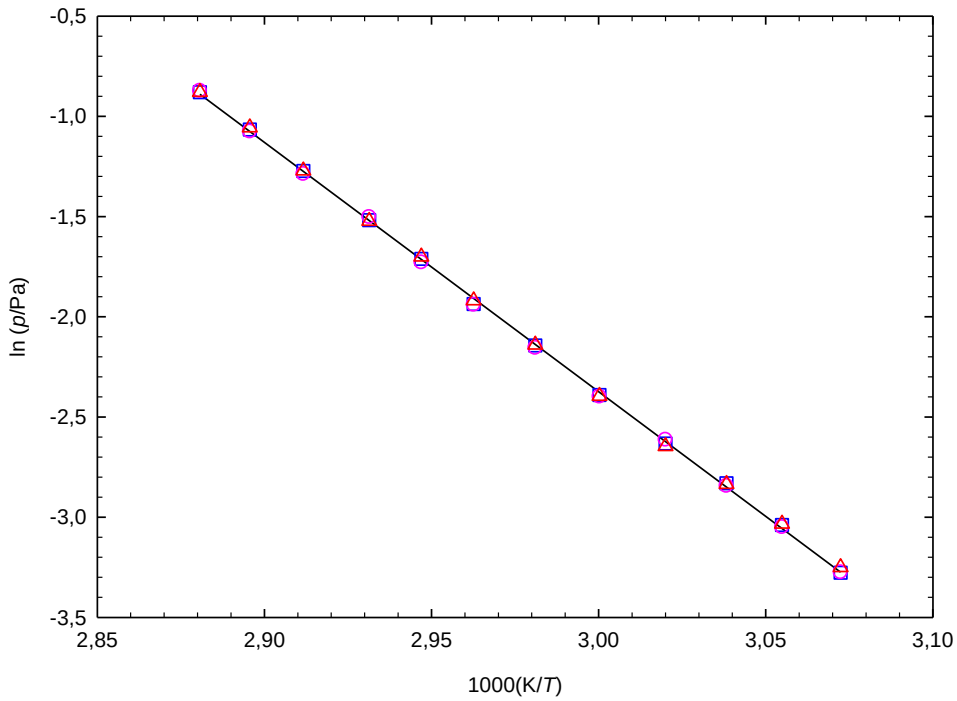


Figura 3.12 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 5-metil-1*H*-benzotriazole (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

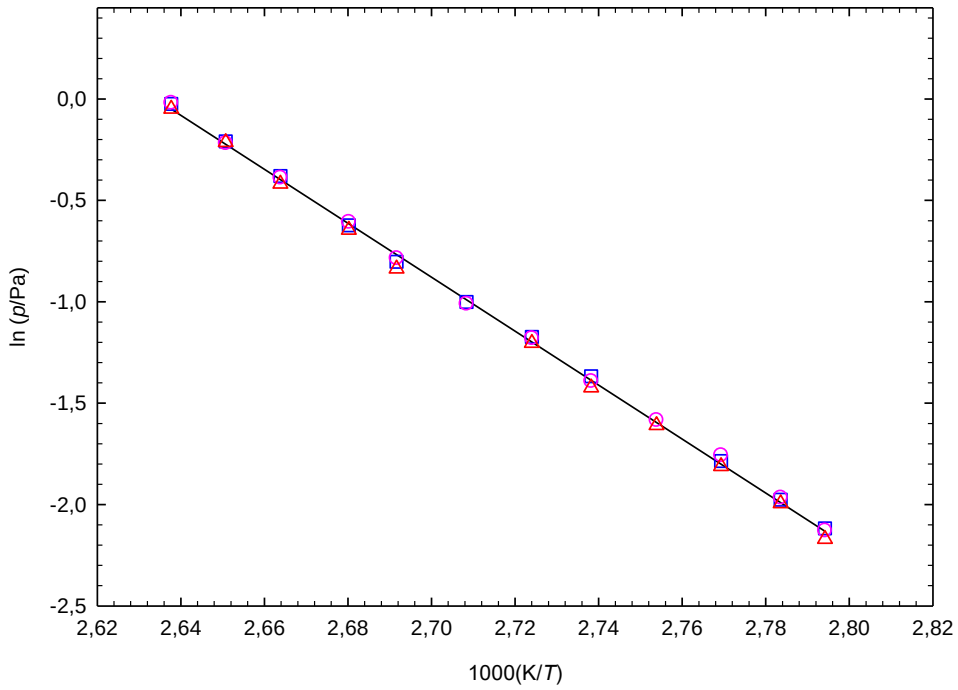


Figura 3.13 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

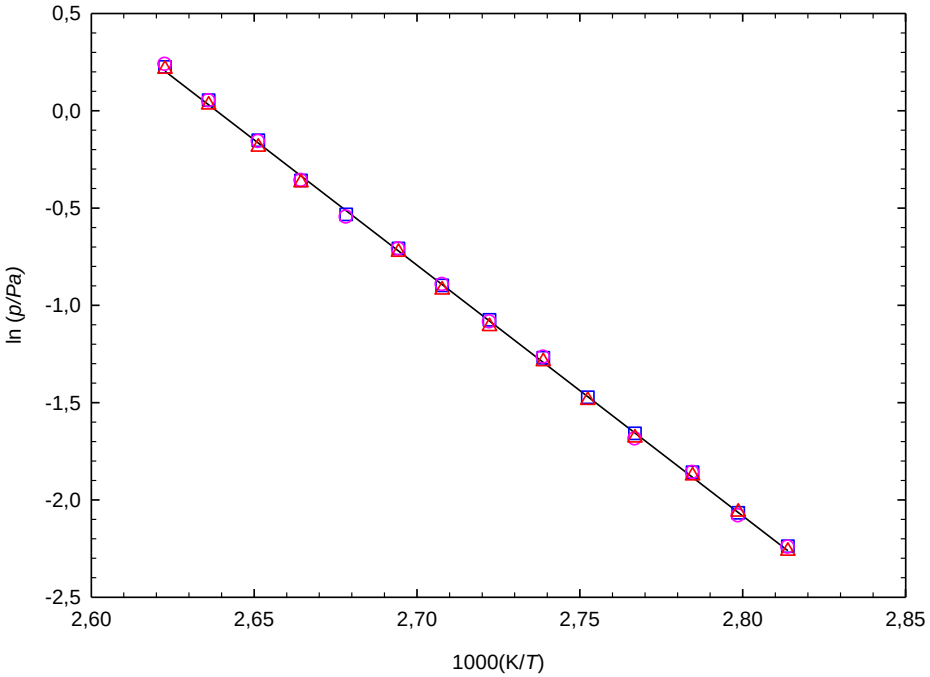


Figura 3.14 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

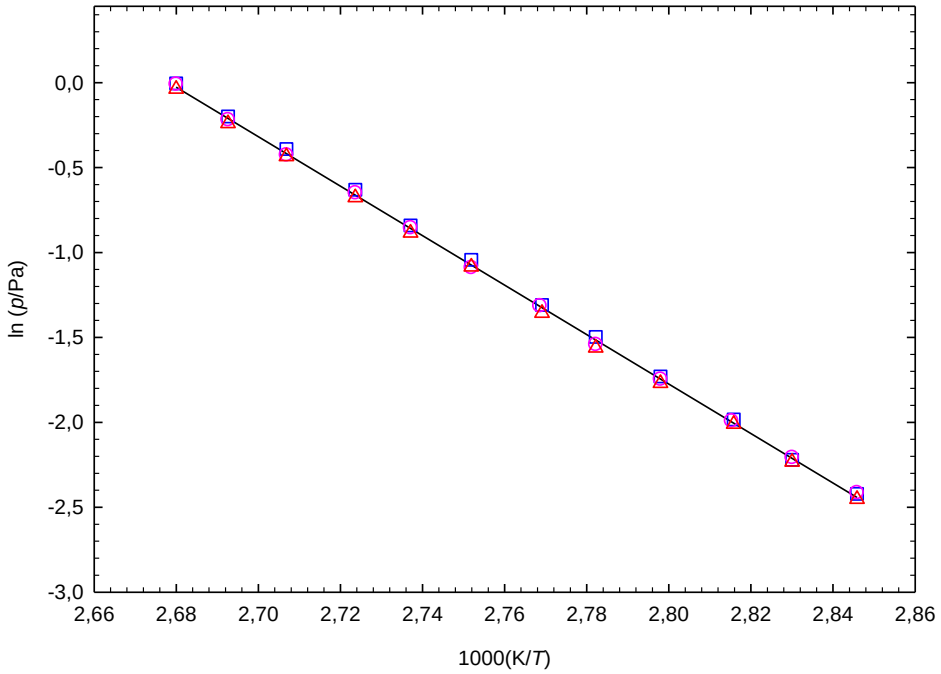


Figura 3.15 Representação gráfica de ln*p* vs 1/*T*, para os resultados obtidos por efusão para o 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole (□ − orifícios pequenos; ○ – orifícios médios; Δ – orifícios grandes).

Tabela 3.49 − Resultados experimentais obtidos pelo método de efusão de Knudsen, em que *a* e *b* são derivados da equação de Clausius-Clapeyron (ln*p*/Pa = *a* − *b*(K/*T*).

Orifícios de efusão	*a*	*b*	$\frac{<T>}{K}$	$\frac{<p>}{Pa}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{\circ}(<T>)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}S_{m}\{(<T>),p(<T>)\}}{kJ\cdot mol^{-1}}$
			2-amino-1,3,4-tiadiazole			
Série A	33,05 ± 0,12	12130 ± 42		0,402	100,9 ± 0,3	
Série B	33,46 ± 0,13	12278 ± 45		0,401	102,1 ± 0,3	
Série C	33,08 ± 0,11	12149 ± 40		0,393	101,0 ± 0,3	
Global	33,20 ± 0,14	12189 ± 48	357,18	0,396	101,3 ± 0,3	283,7 ± 1,1
			2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole			
Série A	34,11 ± 0,12	12826 ± 43		0,418	106,6 ± 0,4	
Série B	34,35 ± 0,10	12883 ± 37		0,455	107,1 ± 0,3	
Série C	34,29 ± 0,09	12891 ± 34		0419	107,2 ± 0,3	
Global	34,25 ± 0,11	12845 ± 38	364,16	0,457	106,8 ± 0,3	291,3 ± 0,9

…/…

Tabela 3.49 (continuação)

Orifícios de efusão	*a*	*b*	$\frac{<T>}{K}$	$\frac{<p>}{Pa}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{\circ}(<T>)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}S_{m}\{(<T>),p(<T>)\}}{kJ\cdot mol^{-1}}$
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole						
Série A	34,89 ± 0,19	12910 ± 67		0,386	107,3 ± 0,6	
Série B	35,75 ± 0,24	13230 ± 85		0,375	110,0 ± 0,7	
Série C	35,23 ± 0,17	13047 ± 63		0,371	108,5 ± 0,5	
Global	35,32 ± 0,26	13073 ± 94	360,54	0,377	108,7 ± 0,8	301,8 ± 2,2
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole						
Série A	35,20 ± 0,17	13417 ± 62		0,351	111,6 ± 0,5	
Série B	35,30 ± 0,20	13462 ± 72		0,344	111,9 ± 0,6	
Série C	39,69 ± 0,13	13239 ± 46		0,338	110,1 ± 0,4	
Global	35,07 ± 0,18	13376 ± 66	370,16	0,344	111,2 ± 0,5	300,4 ± 1,5
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole						
Série A	39,33 ± 0,31	14856 ± 114		0,339	123,5 ± 0,9	
Série B	39,11 ± 0,27	14779 ± 97		0,335	122,9 ± 0,8	
Série C	39,09 ± 0,24	14776 ± 87		0,331	122,9 ± 0,7	
Global	39,17 ± 0,25	14799 ± 97	367,61	0,337	123,0 ± 0,8	334,7 ± 2,1
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-1,3,4-tidiazole						
Série A	37,22 ± 0,31	13646 ± 109		0,277	113,5 ± 0,9	
Série B	36,73 ± 0,19	13474 ± 67		0,275	112,0 ± 0,6	
Série C	36,67 ± 0,19	13457 ± 65		0,272	111,9 ± 0,5	
Global	36,90 ± 0,22	13538 ± 77	354,40	0,273	112,6 ± 0,6	317,9 ± 1,3
5-amino-1,3,4-tidiazole-2(3*H*)-1,3,4-tiadiazole						
Série A	33,47 ± 0,45	14378 ± 186		0,2521	119,5 ± 1,5	
Série B	33,97 ± 0,41	14592 ± 169		0,247	121,3 ± 1,4	
Série C	34,20 ± 0,24	14696 ± 98		0,242	122,2 ± 0,8	
Global	33,89 ± 0,35	14555 ± 142	412,59	0,250	121,0 ± 1,2	293,3 ± 1,7
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona						
Série A	35,36 ± 0,17	13347 ± 61		0,371	111,0 ± 0,5	
Série B	35,26 ± 0,22	13317 ± 81		0,364	110,7 ± 0,7	
Série C	35,27 ± 0,18	13326 ± 69		0,359	110,8 ± 0,6	
Global	35,30 ± 0,20	13330 ± 75	367,17	0,366	110,8 ± 0,6	301,9 ± 1,7

…/…

Tabela 3.49 (continuação)

Orifícios de efusão	*a*	*b*	$\frac{<T>}{K}$	$\frac{<p>}{Pa}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{\circ}(<T>)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}S_{m}\{(<T>),p(<T>)\}}{kJ\cdot mol^{-1}}$
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole						
Série A	36,41 ± 0,27	13253 ± 96		0,381	110,2 ± 0,5	
Série B	36,37 ± 0,24	13239 ± 84		0,381	110,1 ± 0,7	
Série C	36,01 ± 0,19	13128 ± 67		0,374	109,2 ± 0,6	
Global	36,32 ± 0,23	13223 ± 81	354,59	0,379	109,9 ± 0,6	310,1 ± 1,3
5-metil-1*H*-benzotriazole						
Série A	34,95 ± 0,12	12441 ± 40		0,130	103,4 ± 0,3	
Série B	34,95 ± 0,14	12444 ± 46		0,128	103,5 ± 0,3	
Série C	34,91 ± 0,14	12425 ± 46		0,131	103,3 ± 0,3	
Global	34,94 ± 0,12	12436 ± 42	336,31	0,130	103,4 ± 0,3	307,5 ± 0,9
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole						
Série A	34,95 ± 0,17	13265 ± 62		0,351	110,3 ± 0,5	
Série B	34,90 ± 0,16	13247 ± 60		0,351	110,1 ± 0,5	
Série C	35,20 ± 0,20	13368 ± 72		0,341	111,1 ± 0,6	
Global	35,03 ± 0,20	13299 ± 74	368,50	0,347	110,6 ± 0,6	300,1 ± 0,9
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo						
Série A	33,95 ± 0,11	12866 ± 42		0,376	107,0 ± 0,3	
Série B	34,11 ± 0,15	12928 ± 57		0,372	107,5 ± 0,5	
Série C	33,90 ± 0,10	12854 ± 38		0,369	106,9 ± 0,3	
Global	34,00 ± 0,13	12890 ± 47	368,34	0,370	107,2 ± 0,4	291,0 ± 1,0
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole						
Série A	39,24 ± 0,06	14641 ± 33		0,309	121,7 ± 0,3	
Série B	38,87 ± 0,14	14516 ± 49		0,301	120,7 ± 0,4	
Série C	38,96 ± 0,11	14554 ± 39		0,297	121,0 ± 0,3	
Global	39,02 ± 0,18	14571 ± 66	362,26	0,301	121,1 ± 0,5	334,4 ± 1,2

Tabela 3.50 Valores das entalpias molares de sublimação padrão, a T = 298,15 K.

Composto	$\frac{<T>}{K}$	$\frac{C^{\circ}_{p,m}\ (g, 298,15\ K)}{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$	$-\frac{\Delta^{g}_{cr}C^{\circ}_{p,m}}{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298,15\ K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$
2-amino-1,3,4-tiadiazole	357,18	90,77	16,90	102,3 ± 0,4
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	364,16	116,35	21,38	108,2 ± 0,3
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	360,19	137,03	25,02	110,2 ± 0,8
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	370,11	138,67	25,31	113,0 ± 0,5
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	367,61	159,71	29,01	125,1 ± 0,8
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-1,3,4-tidiazole	354,40	135,40	24,73	114,0 ± 0,6
5-amino-1,3,4-tidiazole-2(3*H*)-1,3,4-tiadiazole	412,59	116,83	21,46	123,5 ± 1,2
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	367,17	113,50	20,88	112,3 ± 0,6
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	354,59	186,02	33,64	111,8 ± 0,7
5-metil-1*H*-benzotriazole	336,31	139,87	25,52	104,4 ± 0,8
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	368,50	164,59	29,87	112,7 ± 0,8
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	368,34	126,59	23,18	108,8 ± 0,4
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	362,26	182,79	33,07	123,3 ± 0,5

Tabela 3.51 Valores das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão e pressões de vapor, a T = 298,15 K, para os compostos estudados.

Composto	$\frac{\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta^{g}_{cr}S^{\circ}_{m}}{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta^{g}_{cr}G^{\circ}_{m}}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{p(298,15\ K)}{Pa}$
2-amino-1,3,4-tiadiazole	102,2 ± 0,4	183,4 ± 1,1	47,6 ± 0,6	$4,61\times10^{-4}$
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	108,2 ± 0,3	193,3 ± 0,9	50,6 ± 0,4	$1,46\times10^{-4}$
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	110,3 ± 0,8	202,7 ± 2,2	49,8 ± 1,0	$1,98\times10^{-4}$
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	113,0 ± 0,5	201,3 ± 1,5	53,0 ± 0,8	$5,58\times10^{-5}$
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	125,1 ± 0,8	236,0 ± 2,1	54,7 ± 1,1	$2,85\times10^{-5}$
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-1,3,4-tidiazole	114,0 ± 0,6	215,4 ± 1,8	49,7 ± 0,9	$2,02\times10^{-4}$
5-amino-1,3,4-tidiazole-2(3*H*)-1,3,4-tiadiazole	123,5 ± 1,2	193,0 ± 2,9	65,9 ± 1,5	$3,29\times10^{-7}$
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	112,3 ± 0,6	202,1 ± 1,7	52,0 ± 0,8	$8,20\times10^{-5}$
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	111,8 ± 0,7	212,1 ± 1,9	48,6 ± 0,8	$3,24\times10^{-4}$
5-metil-1*H*-benzotriazole	104,4 ± 0,8	197,9 ± 1,0	45,4 ± 0,5	$1,15\times10^{-3}$
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	112,7 ± 0,8	201,6 ± 0,9	52,5 ± 0,8	$6,94\times10^{-5}$
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	108,8 ± 0,4	191,9 ± 1,1	51,6 ± 0,5	$9,77\times10^{-5}$
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	123,3 ± 0,5	235,1 ± 1,5	53,2 ± 0,7	$5,25\times10^{-5}$

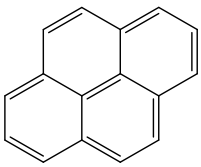
3.6 Espectrofotometria de fluorescência

O estudo da fluorescência pelo método de medição absoluto com esfera integradora, dos compostos estudados foi iniciado durante o último ano deste projeto de doutoramento. Este estudo dividiu-se em duas partes: a primeira consistiu na realização de vários testes num período de familiarização com a técnica e verificação do funcionamento do aparelho. A segunda parte do trabalho consistiu no estudo dos derivados do tipo oxadiazole, no estado sólido e em solução. É de referir, que os resultados experimentais obtidos são considerados exploratórios.

3.6.1. Ensaios teste

A familiarização com a espectrofotometria de fluorescência iniciou-se com o estudos de várias substâncias de referência [3,4], tais como o pireno, o fluoreno, o naftaleno, o antraceno, o 9,10-difenilantraceno e a fluoresceína, em solução e no estado sólido.

Pireno

Estrutura	Fórmula Molecular	Número CAS	Massa Molar	Densidade	Origem	Grau de pureza
	$C_{16}H_{10}$	129-00-0	202,2494	1,2710 [5]	Comercial	99,9 [a]

[a] Valor indicado no certificado de análise do fabricante.

Na literatura encontram-se vários estudos descritos referentes à avaliação do comportamento ótico do pireno em solução, bem como no estado sólido. Os resultados para o rendimento quântico estão listados na tabela 3.52 e podem variar entre 0,31-0,72, independentemente do método de medição e do solvente utilizado.

A análise ótica desenvolvida para este composto, em solução de etanol anidro permitiu obter os dados listados na tabela 3.53.

No estado sólido, avaliou-se o efeito que a quantidade e forma de amostra, colocada no disco de quartzo, tinham sobre o seu valor de rendimento quântico. Para

isso, aproximadamente 15%, 40% e 100% da área do disco de quartzo foi preenchida com amostra em pó ou a amostra foi colocada na forma de pastilha. Os valores dos rendimentos quânticos apresentados (tabela 3.53) mostram que, para este composto, é indiferente a quantidade e a forma como a amostra se encontra no disco de quartzo, sendo os resultados obtidos concordantes. No entanto, os valores dos rendimentos quânticos na fase sólida são um pouco mais baixos que o esperado, o que pode ser devido a um efeito de reabsorção.

Na figura 3.16 está representado o espetro de emissão de fluorescência em solução de etanol anidro e no estado sólido obtidos para o composto estudado.

Tabela 3.52 Valores de **l**iteratura para os rendimentos quânticos de fluorescência do pireno, em diferentes solventes e no estado sólido, à temperatura ambiente.

Amostra	Solvente	C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	ϕ_F	Método	Ref
Solução	Etanol	Diluição infinita [a]	313	0,53 ± 0,02	Relativo	6
Solução	Etanol		313	0,72	Relativo	7
Solução	Etanol	$2{,}0\times10^{-6}$	313	0,65	Relativo	8
Solução	Benzeno	Diluição infinita [a]	313	0,60 ± 0,03	Relativo	6
Solução	Ciclohexano	Diluição infinita [a]	313	0,58 ± 0,01	Relativo	6
Solução	Ciclohexano	$5{,}0\times10^{-5}$	313	0,32	Relativo	9
Solução	Ciclohexano		241	0,31	Relativo	10
Solução	Ciclohexano		266	0,69	Relativo	11
Solução	Ciclohexano			0,66 ± 0,02	Absoluto [b]	12
Sólida				0,67	Absoluto [b]	13

[a] Dados de fluorescência extrapolados para concentração zero;
[b] Método de medição absoluto com esfera integradora.

Tabela 3.53 Resultados espetroscópicos de fluorescência pireno em solução de etanol anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente.

C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	λ^{F}_{max} [a] / nm	ϕ_F
Solução de etanol anidro			
1×10^{-5}	335 [b]	372,09	0,62
1×10^{-4}			0,64
Fase sólida [c]			
15 %	380 [d]	470,2	0,49
40 %		470,2	0,49
100 %		473,2	0,47
pastilha		476,2	0,47

[a] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência;
[b] C.d.o. de excitação determinado por UV-Vis para uma concentração de 1×10^{-5} mol·L^{-1};
[c] Estimativa aproximada da percentagem de área do disco de quartzo coberta de amostra em pó ou amostra sob a forma de pastilha;
[d] C.d.o. de excitação determinado pelo fluorímetro Quantaurus.

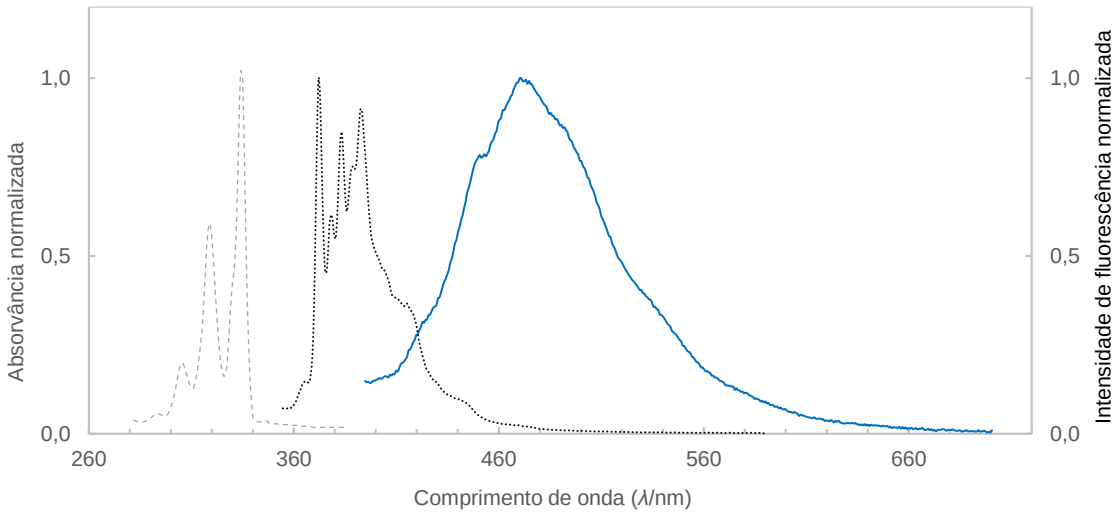
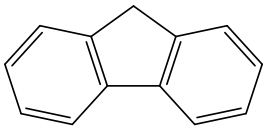


Figura 3.16 Espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência normalizados do pireno: linha tracejada – espetro de absorção (1×10^{-5} mol·L^{-1}); pontilhada – espetro de fluorescência de solução (1×10^{-5} mol·L^{-1}); linha sólida – espetro de fluorescência de fase sólida.

É de referir que o espetro de fluorescência em solução de etanol anidro é estruturado, apresentando uma banda principal associada ao comprimento de onda à intensidade máxima de emissão de fluorescência de ~ 372 nm. O espetro também apresenta três bandas de emissão secundárias associadas aos comprimentos de onda ~ 379 nm, ~ 383 nm e ~ 393 nm e dois ombros localizados nos comprimentos de onda, ~ 367 nm e ~ 417 nm.

Fluoreno

Estrutura	Fórmula Molecular	Número CAS	Massa Molar	Densidade	Origem	Grau de pureza
	$C_{13}H_{10}$	86-73-7	166,2176	1,2020 [5]	Comercial	98,42 [a]

[a] Grau de pureza determinado por cromatografia gás-líquido, após purificação por sublimação sob pressão reduzida.

A tabela 3.54 apresenta os resultados existentes na literatura para rendimento quântico do fluoreno, referindo-se a medições efetuadas à temperatura ambiente e ao método de medição relativo.

Neste trabalho, o estudo da fluorescência do fluoreno realizou-se em solução de etanol anidro e no estado sólido, considerando, uma vez mais, 15%, 40% e 100% do disco de quartzo preenchido com a amostra em pó. Os resultados obtidos para ambas as análises estão apresentados na tabela 3.55.

Tal como no caso do pireno, a quantidade de amostra que é introduzida no disco de quartzo não afeta o valor do rendimento quântico obtido. Assim, para as experiências seguintes optou-se por uma percentagem média de 40% para o preenchimento da superfície de disco de quartzo com amostra. É de referir também a boa concordância entre os valores dos rendimentos quânticos para ambos os estudos em solução e no estado sólido, sendo, no entanto, mais baixos do que os disponíveis na literatura. Os espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência obtidos estão representados na figura 3.17.

Tabela 3.54 Valores de literatura de resultados espetroscópicos de fluorescência fluoreno em diferentes solventes, à temperatura ambiente.

Amostra	Solvente	C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	ϕ_F	Método	Ref
Solução	Etanol	$2{,}0\times10^{-2}$	300	0,50	Relativo	10
Solução	Etanol			0,53	Relativo	14
Solução	Etanol	Diluição infinita [a]	254	0,68 ± 0,04	Relativo	15
Solução	Ciclohexano	$6{,}0\times10^{-4}$	265	0,80	Relativo	16
Solução	Metilciclohexano		265	0,71 ± 0,03	Relativo	17
Solução	Hexano		254	0,68	Relativo	18

[a] Dados de fluorescência extrapolados para concentração zero.

Tabela 3.55 Resultados espectroscópicos de fluorescência do fluoreno em solução de etanol anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente.

C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	λ^{F}_{max} [a] / nm	ϕ_F
Solução de etanol anidro			
1×10^{-5}	260 [b]	302,5	0,46
1×10^{-4}		309,8	0,42
Fase sólida [c]			
15 %	320 [d]	338,7	0,44
40 %			0,43
100 %			0,41

[a] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência;
[b] C.d.o. de excitação determinado por UV-Vis para uma concentração de 1×10^{-5} mol·L^{-1};
[c] Estimativa aproximada da percentagem de área do disco de quartzo coberta de amostra em pó ou amostra sob a forma de pastilha;
[d] C.d.o. de excitação determinado pelo fluorímetro Quantaurus.

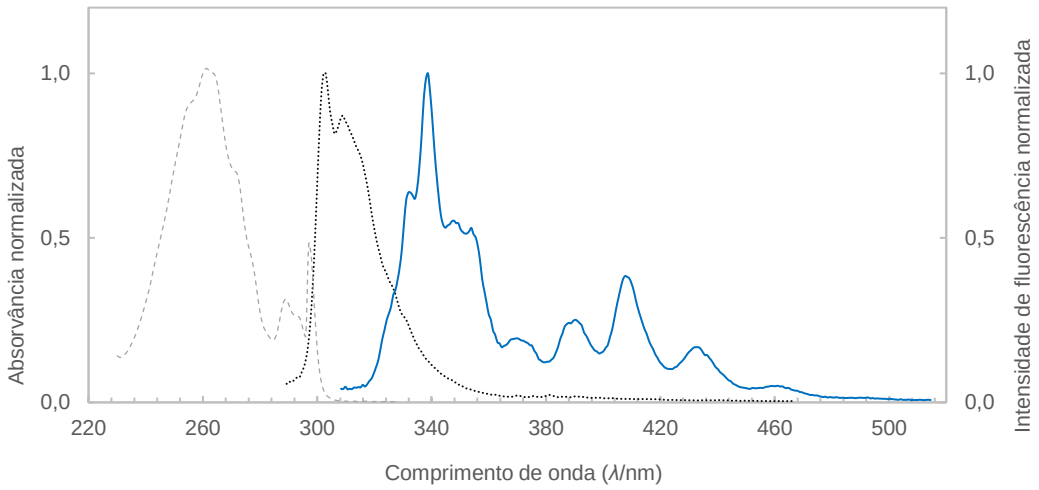
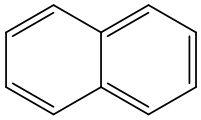


Figura 3.17 Espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência normalizados do fluoreno: linha tracejada – espetro de absorção (1×10^{-5} mol·L^{-1}); linha pontilhada – espetro de fluorescência em solução (1×10^{-5} mol·L^{-1}); linha sólida – espetro de fluorescência de fase sólida.

O fluoreno comercial, geralmente contém impurezas difíceis de remover, como o benz[*f*]indano, o antraceno e o carbazole [19,20]. Apesar de ter sido submetido a um processo de purificação, o grau de pureza manteve-se inalterado, resultando em valores de rendimentos quânticos mais baixos do que o esperado. A presença de impurezas na estrutura da amostra foi evidenciada no espetro de fluorescência obtido, em fase sólida, pela presença de algumas bandas para comprimentos de ondas maiores.

Naftaleno

Estrutura	Fórmula Molecular	Número CAS	Massa Molar	Densidade	Origem	Grau de pureza
	$C_{10}H_8$	91-20-3	128,1698	1,1570 [5]	Comercial	99,99 [a]

[a] Grau de pureza determinado por cromatografia gás-líquido, após purificação por sublimação sob pressão reduzida.

A determinação do rendimento quântico do naftaleno é um tema amplamente descrito na literatura, como está demonstrado na tabela 3.56. Os estudos existentes em solução consideram diferentes solventes e ambos os métodos de medição relativo e absoluto. Para o estado sólido, existe apenas um estudo publicado, no qual o rendimento quântico do naftaleno foi determinado por outros investigadores [22] no nosso laboratório. De uma forma geral e usando diferentes métodos de medição e diferentes solventes, os resultados obtidos são concordantes entre si, variando de 0,10-0,23.

As propriedades óticas deste composto foram determinadas em solução de etanol anidro, bem como como no estado sólido. É de referir que, na determinação da fluorescência do estado sólido, a amostra foi estudada sob a forma de pastilha, para se evitar contaminações na câmara da esfera integradora e no respetivo suporte, uma vez que o composto é eletrostático. Os resultados obtidos para este estudo foram superiores ao proposto na literatura, como está demonstrado na tabela 3.57.

O espetro de absorção e de emissão de fluorescência obtido para este composto está apresentado na figura 3.18.

Tabela 3.56 Valores de literatura para os rendimentos quânticos de fluorescência do naftaleno, em diferentes solventes e no estado sólido, à temperatura ambiente.

Amostra	Solvente	C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	ϕ_F	Método	Ref
Solução	Etanol			0,12	Relativo	14
Solução	Etanol	Diluição infinita [a]	254	0,205 ± 0,014	Relativo	15
Solução	Etanol	$1{,}0\times10^{-3}$		0,21 ± 0,02	Relativo	21
Solução	Hexano			0,10	Relativo	14
Solução	Ciclohexano	$1{,}0\times10^{-4}$	276 [b]	0,21 ± 0,01	Absoluto [c]	22
Solução	Ciclohexano	$1{,}0\times10^{-3}$	276 [b]	0,22 ± 0,01	Absoluto [c]	22
Solução	Ciclohexano	$7{,}3\times10^{-3}$	265	0,23 ± 0,02	Relativo	16
Solução	Ciclohexano	$7{,}0\times10^{-5}$	270	0,23 ± 0,01	Absoluto [c]	6
Sólida			276 [b]	0,15 ± 0,01	Absoluto [c]	22

[a] Dados de fluorescência extrapolados para a concentração zero;
[b] C.d.o. de excitação determinado por UV-vis para uma concentração de 1×10^{-4} mol·L^{-1};
[c]. Método de medição absoluto com esfera integradora.

Tabela 3.57 Resultados espetroscópicos de fluorescência do naftaleno em solução, em etanol anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente.

C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	λ^{F}_{max} [a] / nm	ϕ_F
Solução de etanol anidro			
1×10^{-5}	276 [b]	325,0	0,18
1×10^{-4}		321,0	0,15
Fase sólida [c]			
pastilha 1	320 [d]	409,2	0,35
pastilha 2		409,2	0,35
Pastilha 3		408,4	0,35

[a] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência;
[b] C.d.o. de excitação determinado por UV-Vis para uma concentração de 1×10^{-5} mol·L^{-1};
[c] Determinações realizadas com amostras a preencher cerca de 40% da superfície do disco de quartzo;
[d] C.d.o. de excitação determinado pelo fluorímetro Quantaurus.

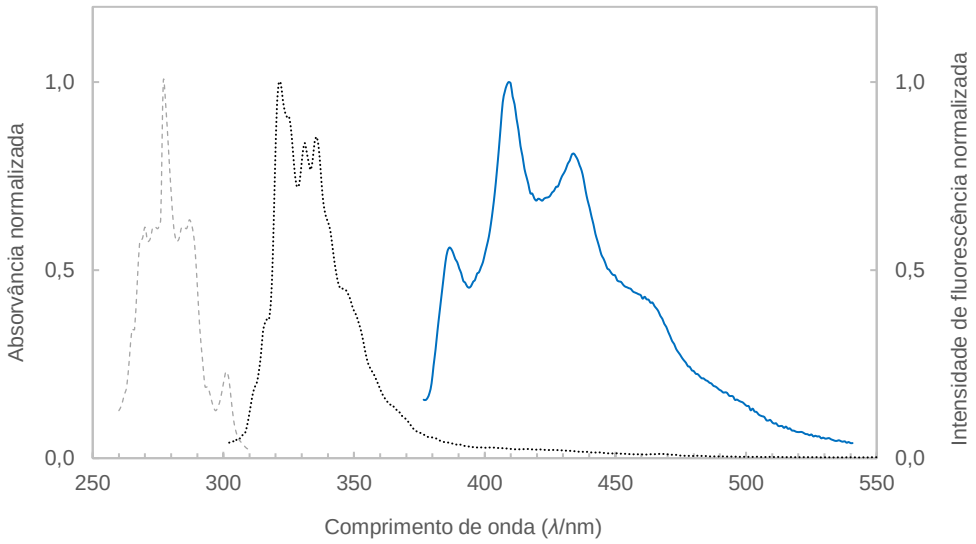
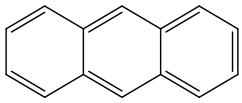


Figura 3.18 Espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência normalizados do naftaleno: linha tracejada – espetro de absorção (1×10^{-4} mol·L^{-1}); linha pontilhada – espetro de fluorescência em solução (1×10^{-4} mol·L^{-1}); linha sólida – espetro de fluorescência em fase sólida.

Antraceno

Estrutura	Fórmula Molecular	Número CAS	Massa Molar	Densidade	Origem	Grau de pureza
	$C_{14}H_{10}$	120-12-7	178,2282	1,2504 [5]	Comercial	99,99 [a]

[a] Grau de pureza determinado por cromatografia gás-líquido, após purificação por sublimação sob pressão reduzida.

O antraceno é uma substância padrão frequentemente utilizada no método de medição relativo, na avaliação do comportamento ótico de um composto, tendo sido alvo de inúmeros estudos, para se determinar as respetivas propriedades óticas. Deste modo, a literatura existente está apresentada na tabela 3.58. Há apenas um estudo no estado sólido, cujo valor de rendimento quântico é menor quando comparado com os estudos de solução, sendo justificado por um possível efeito de reabsorção da amostra [13].

A análise de amostras em pó e em solução de etanol anidro, estando os resultados obtidos listados na tabela 3.59. No que se refere ao estudo em solução, os valores obtidos para o rendimento quântico são concordantes com os existentes na

literatura, no entanto, a determinação no estado sólido originou um valor mais baixo que o esperado, estando próximo de 0,1.

O espetro de emissão de fluorescência, em solução de etanol anidro apresentado na figura 3.19, é concordante com o reportado por Katoh *et al.* [13], tendo ambos uma banda de maior intensidade no comprimento de onda de ~ 400 nm.

Tabela 3.58 Valores de literatura para os rendimentos quânticos de fluorescência do antraceno, em diferentes solventes e em pó, à temperatura ambiente.

Amostra	Solvente	C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	ϕ_F	Método	Ref
Solução	Etanol			0,30	Relativo	9
Solução	Etanol			0,30	Relativo	14
Solução	Etanol		365,5	0,27 ± 0,01	Relativo	15
Solução	Etanol	$3{,}0\times10^{-3}$		0,27	Relativo	23
Solução	Etanol	$4{,}0\times10^{-5}$		0,30	Relativo	24
Solução	Benzeno			0,29	Relativo	14
Solução	Benzeno		365,5	0,27 ± 0,01	Relativo	15
Solução	Benzeno	$2{,}0\times10^{-3}$		0,26	Relativo	23
Solução	Benzeno	$4{,}4\times10^{-5}$		0,24	Relativo	24
Solução	Hexano	$3{,}7\times10^{-5}$		0,29	Relativo	24
Solução	Ciclohexano			0,28	Absoluto [a]	6
Sólida			445	0,18	Absoluto [a]	13

[a] Método de medição absoluto com esfera integradora.

Tabela 3.59 Resultados espetroscópicos de fluorescência do antraceno em solução de etanol anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente.

C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	λ^F_{max} [a] / nm	ϕ_F
Solução de etanol anidro			
1×10^{-5}	335 [b]	399,3	0,28
1×10^{-4}		399,3	0,28
Fase sólida [c]			
40%	320 [d]	534,02	0,08

[a] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência;
[b] C.d.o. de excitação recomendado por [25];
[c] Determinação realizada com amostra a preencher cerca de 40% da superfície do disco de quartzo;
[d] C.d.o. de excitação determinado pelo fluorímetro Quantaurus.

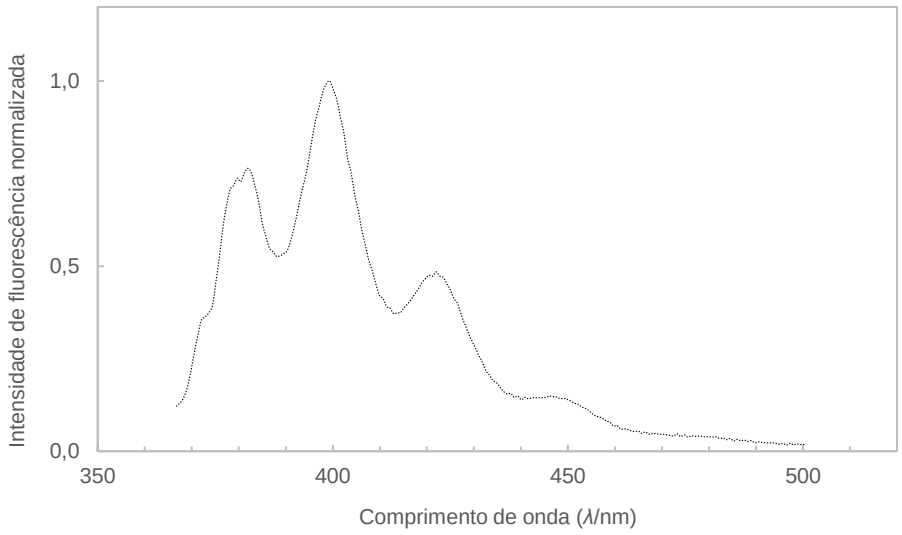
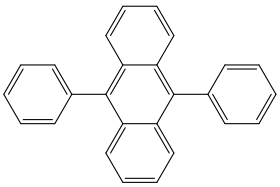


Figura 3.19 Espetro de emissão de fluorescência normalizado do antraceno em solução (1×10^{-5} mol·L^{-1}).

9,10-difenilantraceno

Estrutura	Fórmula Molecular	Número CAS	Massa Molar	Densidade	Origem	Grau de pureza
	$C_{26}H_{18}$	1499-10-1	330,4192	1,1398 [5]	Comercial	99,99 [a]

[a] Valor indicado no certificado de análise do fabricante.

O 9,10-difenilantraceno, tal como a molécula parental, é considerado uma substância padrão recorrentemente utilizada no método de medição relativo, encontrando-se descritos na literatura, vários estudos referentes à determinação das suas propriedades óticas. Na tabela 3.60 estão enumerados os resultados publicados, mostrando valores de rendimento quântico próximos da unidade.

Neste trabalho, o 9,10-difenilantraceno foi estudado em solução de etanol anidro, à temperatura ambiente, uma vez que na literatura são descritas determinações de rendimentos quânticos apenas em solução. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 3.61, sendo concordantes com os existentes na literatura.

O espetro de emissão de fluorescência obtido está apresentado na figura 3.20. Comparando com o antraceno, este apresenta um deslocamento para comprimentos de

onda maiores (deslocamento batocrómico), promovido pela adição de dois grupos fenilo nas posições 9 e 10.

Tabela 3.60 Literatura para os rendimentos quânticos de fluorescência do 9,10-difenilantraceno, em diferentes solventes, à temperatura ambiente.

Amostra	Solvente	C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	ϕ_F	Método	Ref
Solução	Etanol	$1{,}0\times10^{-3}$		0,81	Relativo	23
Solução	Etanol	$2{,}0\times10^{-5}$		0,76	Relativo	24
Solução	Etanol			0,94	Relativo	7
Solução	Etanol		254	0,93	Relativo	26
Solução	Ciclohexano	$2{,}4\times10^{-5}$	355	0,97 ± 0,03	Relativo	6
Solução	Ciclohexano			1,00	Relativo	16
Solução	Ciclohexano			0,86	Relativo	7
Solução	Ciclohexano		376	1,09	Relativo	27
Solução	Ciclohexano			1,06 ± 0,05	Relativo	28
Solução	Benzeno	$1{,}2\times10^{-5}$		0,81	Relativo	24
Solução	Benzeno	$1{,}5\times10^{-3}$		0,84	Relativo	23
Solução	Benzeno			0,82	Relativo	7
Solução	Benzeno		366	1,00	Relativo	29

Tabela 3.61 Resultados espetroscópicos de fluorescência do 9,10-difenilantraceno em solução de etanol anidro, à temperatura ambiente.

C / mol·L^{-1}	λ_{exc} [a] / nm	λ^F_{max} [b] / nm	ϕ_F
Solução de etanol anidro			
1×10^{-5}	370	426,5	1,04
1×10^{-4}		427,3	1,08

[a] C.d.o. de excitação determinado pelo fluorímetro Quantaurus;
[b] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência.

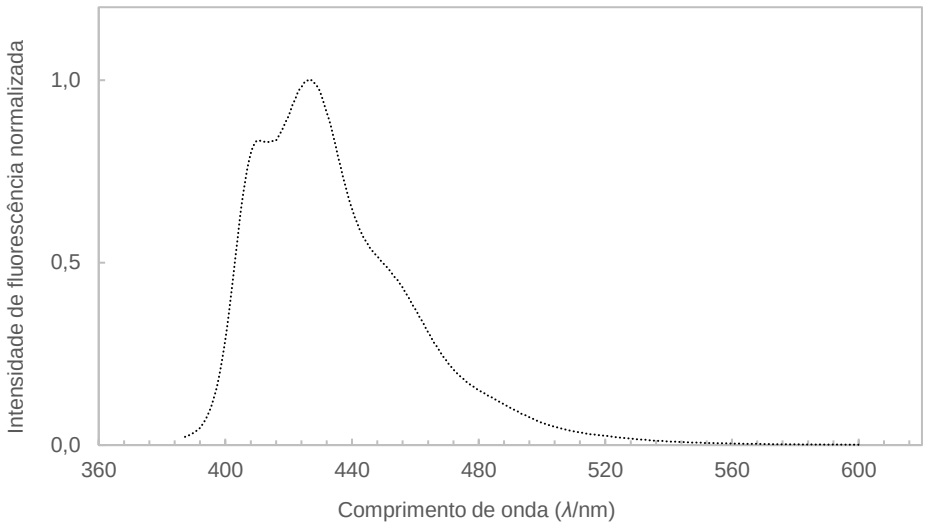
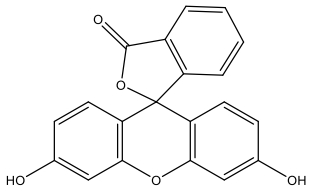


Figura 3.20 Espetro de emissão de fluorescência normalizado do 9,10-difenilantraceno em solução (1×10^{-4} mol·L^{-1}).

Fluoresceína

Estrutura	Fórmula Molecular	Número CAS	Massa Molar	Densidade	Origem	Grau de pureza
	$C_{20}H_{12}O_5$	2321-07-5	332,3048	1,3479 [5]	Comercial	99,9 [a]

[a] Valor indicado no certificado de análise do fabricante.

A tabela 3.62 apresenta a literatura existente para o rendimento quântico da fluoresceína, referindo-se ao método de medição absoluto, em solução de 0,1 mol·L^{-1} de NaOH. Crosby e Demas [11] iniciaram o estudo da fluorescência para este composto, publicando um valor de rendimento quântico, posteriormente confirmado por Porres *et al.* [12]. Mais tarde, Suzuki *et al.* [6], redeterminaram as mesmas propriedades óticas, obtendo valores concordantes com os já existentes na literatura.

No caso do estudo estudou-se a dependência da intensidade de fluorescência com a concentração da solução de fluoresceína estudada. Os resultados obtidos para o rendimento quântico estão registados na tabela 3.63. Apesar da boa concordância com os valores da literatura, observa-se uma diminuição no valor do rendimento quântico associado ao aumento da concentração da solução em estudo.

Na figura 3.21 estão apresentados os espetros de emissão da fluoresceína obtidos em solução de 0,1 mol·L^{-1} de NaOH, a diferentes concentrações. Os espetros evidenciam uma dependência da intensidade de fluorescência em relação à concentração da solução, observando-se um desvio batocrómico para a concentração mais elevada.

Tabela 3.62 Valores de literatura para os rendimentos quânticos da fluorescência da fluoresceína, em solução de 0,1 mol·L^{-1} de NaOH, à temperatura ambiente.

Amostra	λ_{exc} / nm	ϕ_F	Método	Ref
Solução		0,88 ± 0,03	Absoluto	6
Solução	470	0,90	Absoluto	11
Solução		0,91 ± 0,05	Absoluto	12

Tabela 3.63 Resultados espetroscópicos de fluorescência da fluoresceína em solução de 0,1 mol·L^{-1} de NaOH, à temperatura ambiente.

C / mol·L^{-1}	λ_{exc} [a] / nm	λ^F_{max} [b] / nm	ϕ_F
Solução de 0,1 mol·L^{-1} de NaOH			
1×10^{-6}		518,3	0,91
1×10^{-5}	460	524,3	0,88
1×10^{-4}		534,3	0,80

[a] C.d.o. de excitação determinado pelo fluorímetro Quantaurus;
[b] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência.

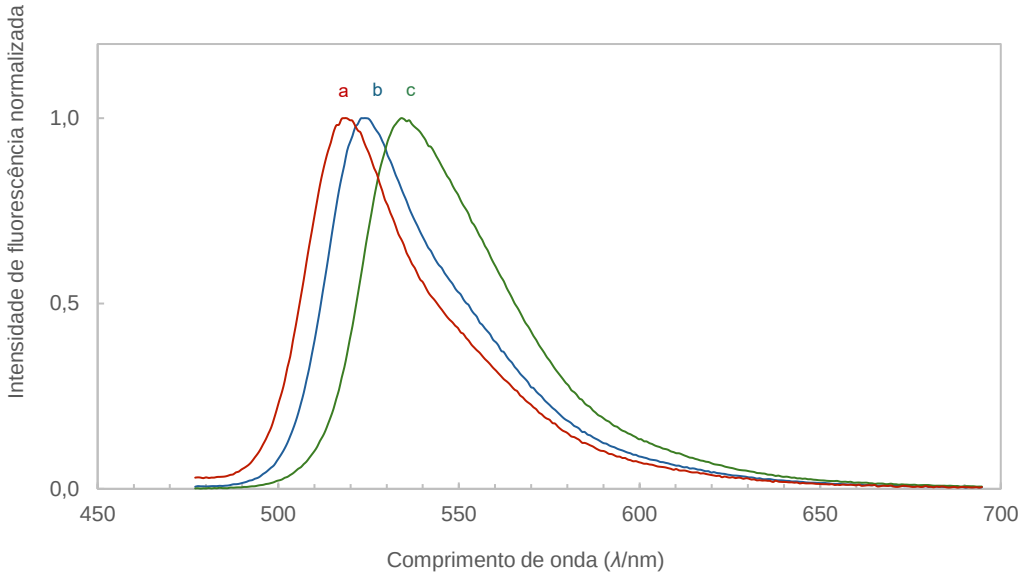


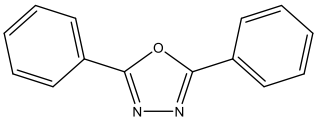
Figura 3.21 Espetros de emissão de fluorescência normalizados da fluoresceína em solução de 0,1 mol·L^{-1} de NaOH, a diferentes concentrações: a) 1×10^{-6} mol·L^{-1}, b) 1×10^{-5} mol·L^{-1}, c) 1×10^{-4} mol·L^{-1}.

3.6.2. Propriedades óticas de derivados do tipo oxadiazole

Após alguns ensaios teste, procedeu-se à determinação de algumas propriedades óticas de derivados do tipo oxadiazole (comprimentos de onda de absorção e de emissão e rendimento quântico). Este estudo pretende avaliar a relação entre as propriedades de fluorescência dos oxadiazoles estudados e as características estruturais dos diferentes substituintes.

Neste trabalho, os estudos de fluorescência foram desenvolvidos em solução de etanol anidro e em pó, à temperatura ambiente.

2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole

Estrutura	Fórmula Molecular	Número CAS	Massa Molar	Densidade	Origem	Grau de pureza
	$C_{14}H_{10}N_2O$	725-12-2	222,2413	1,2404 [5]	Comercial	99,99 [a]

[a] Grau de pureza confirmado por cromatografia gás-líquido.

O valor do rendimento quântico e correspondentes dados de fluorescência do 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole reportados na literatura estão registados na tabela 3.64.

Os resultados do estudo do comportamento ótico obtidos neste trabalho estão apresentados na tabela 3.65. Para ambos os estados físicos, os valores dos rendimentos quânticos são concordantes, no entanto, são mais baixos quando comparados com o valor disponível na literatura.

Os espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência em solução de etanol anidro obtidos estão representados na figura 3.22.

Tabela 3.64 Valores de literatura para o rendimentos quântico de fluorescência do 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole, em solução de ciclohexano, à temperatura ambiente.

Amostra	Solvente	C /mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	ϕ_F	Método	Ref
Solução	Ciclohexano	$4{,}0\times10^{-4}$	303	0,89	Relativo	16

Tabela 3.65 Resultados espetroscópicos de fluorescência do 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole em solução de etanol anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente.

C / mol·L^{-1}	λ_{exc} [a] / nm	λ^{F}_{max} [b] / nm	ϕ_F
Solução de etanol anidro			
1×10^{-6}	280	330,4	0,66
1×10^{-5}			0,67
1×10^{-4}		331,1	0,67
Fase sólida [c]			
40%	280	355,4	0,62

[a] C.d.o. de excitação determinado por UV-Vis para uma concentração de 1×10^{-5} mol·L^{-1};
[b] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência;
[c] Determinação realizada com amostra a preencher cerca de 40% da superfície do disco de quartzo.

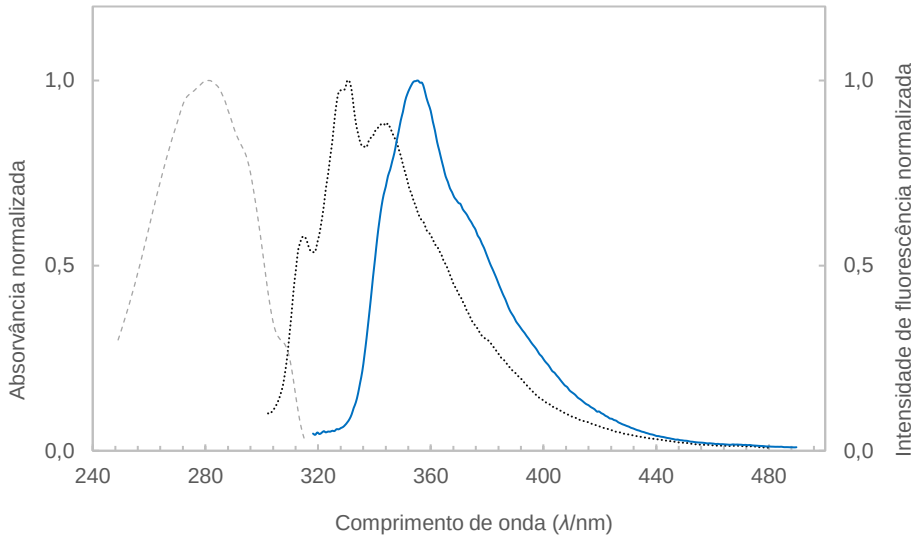
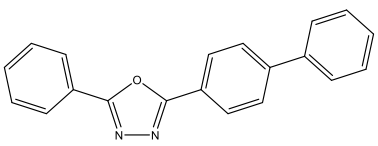


Figura 3.22 Espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência normalizados do 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole: linha tracejada – espetro de absorção (1×10^{-5} mol·L^{-1}); linha pontilhada – espetro de fluorescência (1×10^{-5} mol·L^{-1}); linha sólida – espetro de fluorescência em fase sólida.

2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole

Estrutura	Fórmula Molecular	Número CAS	Massa Molar	Densidade	Origem	Grau de pureza
	$C_{20}H_{14}N_2O$	852-38-2	298,3368	1,1743 [30]	Comercial	99,99 [a]

[a] Grau de pureza determinado por cromatografia gás-líquido, após purificação por sublimação sob pressão reduzida.

O rendimento quântico do 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole foi também determinado, considerando a literatura descrita na tabela 3.66.

A tabela 3.67 sumariza os resultados obtidos do estudo de fluorescência, em solução e no estado sólido, desenvolvido para este composto, referindo-se a um método de medição absoluto. Comparando os valores dos rendimentos quânticos obtidos por ambos os estudos, a determinação do estado sólido apresenta um valor inferior ao da solução, devido a um possível efeito de reabsorção.

Os espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência em solução de etanol anidro obtidos estão apresentados na figura 3.23.

Tabela 3.66 Valores de literatura para o rendimentos quântico de fluorescência do 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole, em solução de ciclohexano, à temperatura ambiente

Amostra	Solvente	C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	ϕ_F	Método	Ref
Solução	Ciclohexano	$3{,}0\times10^{-4}$	313	0,83	Relativo	16

Tabela 3.67 Resultados espetroscópicos de fluorescência do 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole em solução de etanol anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente.

C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	λ^{F}_{max} [a] / nm	ϕ_F
Solução de etanol anidro			
1×10^{-5}	303 [b]	360,7	0,76
1×10^{-4}			0,83
Fase sólida [c]			
40%	280 [d]	392,5	0,46

[a] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência;

[b] C.d.o. de excitação determinado por UV-Vis para a concentração 1×10^{-5} mol·L^{-1};

[c] Determinação realizada com amostra a preencher cerca de 40% da superfície do disco de quartzo;

[d] C.d.o. de excitação correspondente à absorvância máxima determinado pelo fluorímetro Quantaurus.

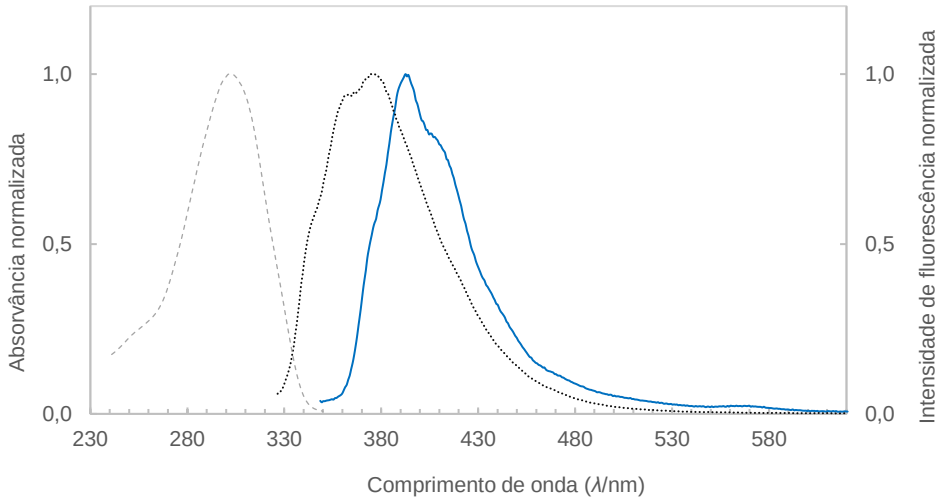
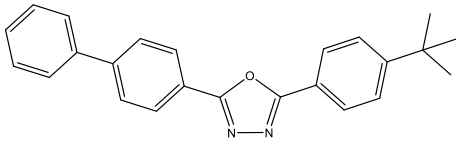


Figura 3.23 Espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência normalizados do 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole: linha tracejada – espetro de absorção (1×10-5 mol·L^{-1}); linha pontilhada – espetro de fluorescência (1×10^{-5} mol·L^{-1}); linha sólida – espetro de fluorescência em fase sólida.

2-(4-tercbutilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole

Estrutura	Fórmula Molecular	Número CAS	Massa Molar	Densidade	Origem	Grau de pureza
	$C_{20}H_{14}N_2O$	852-38-2	298,3368	1,103 [30]	Comercial	99,95 [a]

[a] Grau de pureza confirmado por cromatografia gás-líquido.

Para o 2-(4-tercbutilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole não foram encontrados dados de fluorescência na literatura, para efeitos de comparação.

Os resultados do estudo em solução de etanol anidro estão apresentados na tabela 3.68, enquanto os espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência em solução e no estado sólido estão representados na figura 3.24.

Tabela 3.68 Resultados espetroscópicos de fluorescência do 2-(4-tercbutilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole em solução de etanol anidro, à temperatura ambiente.

C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	λ^{F}_{max} [b] / nm	ϕ_F
Solução de etanol anidro			
1×10^{-5}	305[a]	363,0	0,79
1×10^{-4}			0,80
Fase sólida			
40%	340[c]	393,3	0,83

[a] C.d.o. de excitação determinado por UV-Vis para a concentração 1×10^{-5} mol·L^{-1};
[b] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência;
[c] C.d.o. de excitação correspondente à absorvância máxima determinado pelo fluorímetro Quantaurus.

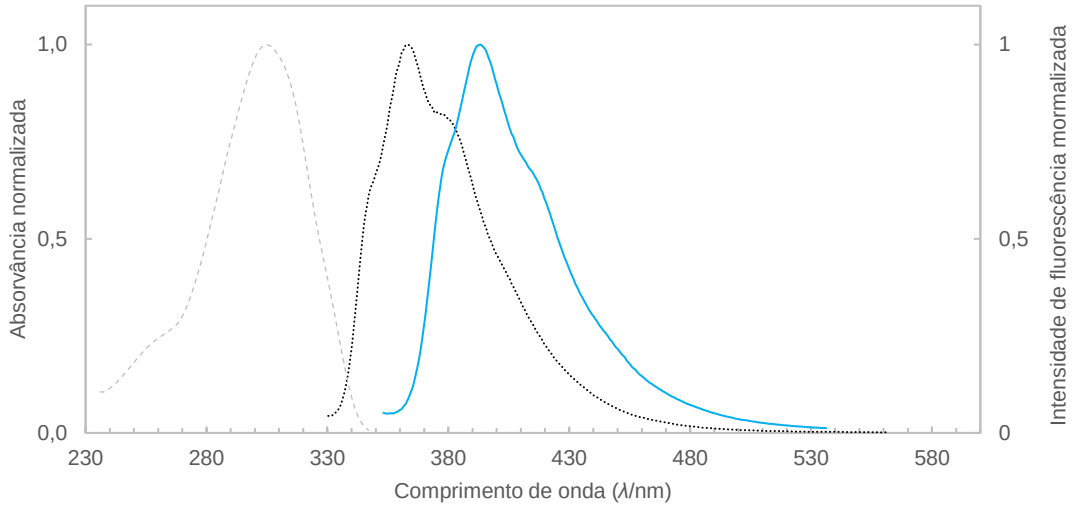
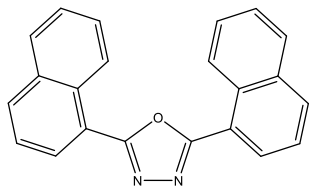


Figura 3.24 Espetros UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência normalizados do 2-(4-tercbutilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole: linha tracejada – espetro de absorção (1×10^{-5} mol·L^{-1}); linha pontilhada – espetro de fluorescência; linha sólida – espetro de fluorescência em fase sólida.

2,5-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole

Estrutura	Fórmula Molecular	Número CAS	Massa Molar	Densidade	Origem	Grau de Pureza
	$C_{22}H_{14}N_2O$	905-62-4	322,3580	1,251 [30]	Comercial	99,99

Relativamente ao 2,5-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole, os estudos disponíveis na literatura estão pormenorizados na tabela 3.69.

A tabela 3.70 lista os resultados obtidos do estudo de fluorescência, em solução e no estado sólido, desenvolvido para este derivado. O rendimento quântico associado ao composto no estado sólido é inferior ao determinado em solução. Mais uma vez, um possível efeito de reabsorção pode ter ocorrido. Os espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência em solução estão apresentados na figura 3.25.

Tabela 3.69 Valores de literatura para os rendimentos quânticos de fluorescência do 2,5-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole, em ciclohexano, à temperatura ambiente.

Amostra	Solvente	C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	ϕ_F	Método	Ref
Solução	Ciclohexano	$3{,}0\times10^{-4}$	313	0,69	Relativo	16

Tabela 3.70 Resultados espetroscópicos de fluorescência do 2,5-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole em solução de etanol anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente.

C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	λ^F_{max} [a] / nm	ϕ_F
Solução de etanol anidro			
1×10^{-5}	334 [b]	388,0	0,81
1×10^{-4}		387,2	0,79
Fase sólida [c]			
40 %	280 [d]	416,0	0,41

[a] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência;
[b] C.d.o. de excitação determinado por UV-Vis para a concentração 1×10^{-5} mol·L^{-1};
[c] Determinação realizada com amostra a preencher cerca de 40% da superfície do disco de quartzo;
[d] C.d.o. de excitação correspondente à absorvância máxima determinado pelo fluorímetro Quantaurus.

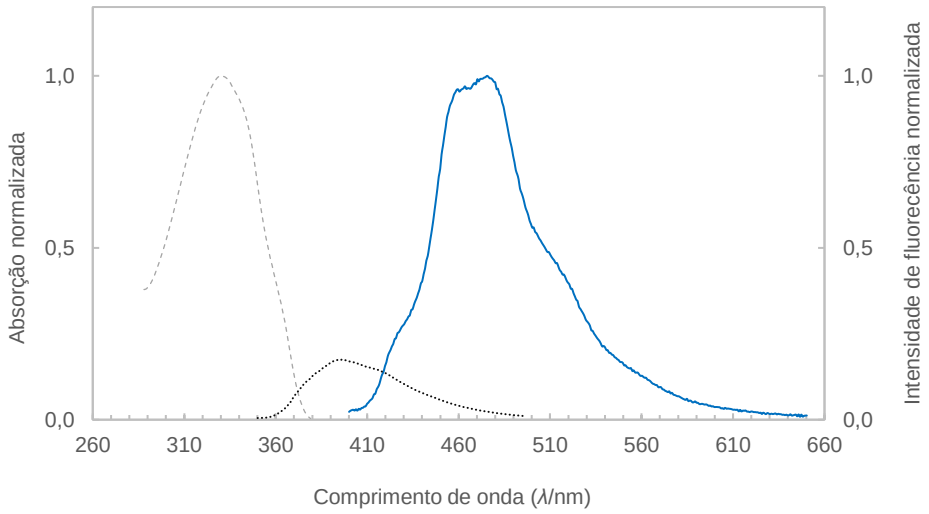
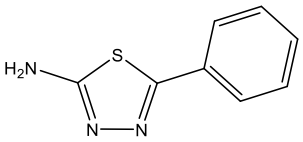


Figura 3.25 Espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência normalizados do 2-(1-naftil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole: linha tracejada – espetro de absorção (1×10^{-5} mol·L^{-1}); linha pontilhada – espetro de fluorescência (1×10^{-5} mol·L^{-1}); linha sólida – espetro de fluorescência em fase sólida.

3.6.3. Derivados do tipo tiadiazole

2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole

Estrutura	Fórmula Molecular	Número CAS	Massa Molar	Densidade	Origem	Grau de pureza
	$C_8H_7N_3S$	2002-03-1	177,2287	1,404 [30]	Comercial	99,99 [a]

[a] Grau de pureza confirmado por cromatografia gás-líquido

No caso dos derivados do tipo tiadiazole, o 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole pode ser considerado o mais promissor quanto a propriedades óticas, as quais foram determinadas neste trabalho.

A avaliação da fluorescência deste composto, em solução de etanol anidro, no comprimento de onda de excitação de 303 nm (determinado anteriormente por UV-Vis), demonstrou um valor de rendimento quântico muito próximo de zero. Para termos comparativos, efetuou-se também uma análise desta amostra no estado sólido, obtendo-se um ligeiro aumento do rendimento quântico. Os resultados estão apresentados na tabela 3.71.

Apesar de, no estado sólido, o composto 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole apresentar um baixo valor de rendimento quântico, este não é significativo para se considerar a sua utilização ou aplicação em materiais óticos.

Os espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência em fase sólida estão apresentados na figura 3.26.

Tabela 3.71 Resultados espetroscópicos de fluorescência do 2-amino-5-fenil-1,3,4-oxadiazole em solução de etanol anidro e no estado sólido, à temperatura ambiente.

C / mol·L^{-1}	λ_{exc} / nm	λ^{F}_{max} [a] / nm	ϕ_F
Solução de etanol anidro			
1×10^{-4}	303 [b]	882,8	0,004
3×10^{-3}		882,0	0,003
Fase sólida [c]			
40 %	320 [d]	340,2	0,13

[a] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência;

[b] C.d.o. de excitação determinado por UV-Vis para a concentração 1×10^{-4} mol·L^{-1};

[c] Determinação realizada com amostra a preencher cerca de 40% da superfície do disco de quartzo;

[d] C.d.o. de excitação correspondente à absorvância máxima determinado pelo fluorímetro Quantaurus.

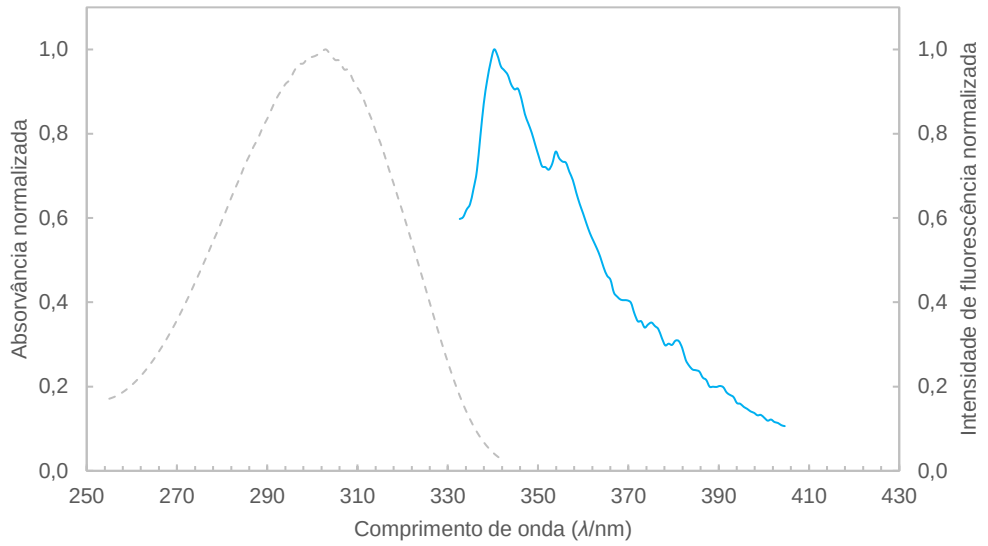


Figura 3.26 Espetros de UV-Vis de absorção e de emissão de fluorescência normalizados do 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole: linha tracejada – espetro de absorção (1×10^{-4} mol·L^{-1}); linha sólida – espetro de fluorescência em fase sólida.

Referências

[1] R. Sabbah, A. Xu-Wu, J.S. Chickos, M.L. Planas Leitão, M.V. Roux, L.A. Torres, Thermochim. Acta 331 (1999) 93-204.

[2] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 16, August 2013, Editor: Russell D. Johnson III, http://cccbdb.nist.gov/ of subordinate document.

[3] K. Rurak, *Fluorescence Quantum Yields: Methods of Determination and Standards*, In: Resch-Genger, U. (eds) Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I, Springer Series on Fluorescence, (2008), vol. 5, Springer, Berlin, Heidelberg.

[4] A.M. Brouwer, Pure Appl. Chem. 83 (2011) 2213-2228.

[5] C.L. Yaws, D.H. Chen, in: C.L. Yaws (Ed.), *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*; William Andrew Inc., 2008 (Chapter 5).

[6] K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina S. Oishi, S. Tobita, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 9850-9860.

[7] J.V. Morris, M.A. Mahaney, J.R. Huber, J. Phys. Chem. 80 (1976) 969-974.

[8] T.F. Palmer, S.S. Parmar, J. Photochem. 31 (1985) 273-288.

[9] C.A. Parker, T.A. Joyce, Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 2785-2792.

[10] D.W. Ellis, B.S. Solomon, J. Phys. Chem. 46 (1967) 3497-3501.

[11] G.A. Crosby, J.N. Demas, J. Phys. Chem. 75 (1971) 991-1024.

[12] L. Porres, A. Holland, L.O. Pålsson, A.P. Monkman, C. Kemp, A. Beeby, J. Fluoresc. 16 (2006) 267-273.

[13] R. Katoh, K. Suzuki, A. Furube, M. Kotani, K. Tokumaru, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 2961-2965.

[14] G. Weber, F.W.J. Teale, Trans. Faraday Soc. 53 (1957) 646-655.

[15] W.R. Dawson, M.W. Windsor, J. Phys. Chem. 72 (1968) 3251-3260

[16] I.B. Berlam, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (2nd Ed.), Academic Press, Nova Iorque (1971).

[17] A.T.R. Williams, S.A. Winfield, Analyst, 108 (1983) 1067-1071.

[18] T.F. Palmer, S.S. Parmar, J. Photochem. 31 (1985) 273-288.

[19] E.A. Johnson, J. Chem. Soc. (1962) 994-997.

[20] S.A. Jadhav, S.R. Patil, Mater. Chem. Phys. 60 (1999) 204-210.

[21] B. Stevens, M.F. Thomaz, Chem. Phys. Lett. 1 (1968) 549-550.

[22] A.F.L.O.M. Santos, J.A.S.A. Oliveira, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, Chemosphere 146 (2016) 173-181.

[23] W.H. Melhuish, J. Phys. Chem. 65 (1961) 229-235.

[24] T. Medinger, F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 620-630.

[25] Hamamatsu Photonics, Absolute PL Quantum Yield Spectrometer Instruction Manual, V1.12E (May 2012); Hamamatsu Photonics, PLQY Measurement Software U6039-05 Instruction Manual, V3.7.0.E.

[26] P. Lentz, H. Blume, D. Schulte-Frohlinde, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74 (1970) 484.

[27] J. W. Eastman, Spectrochim. Acta, 26 (1970) 1545.

[28] W.R. Ware, W. Rothman, Chem. Phys. Lett. 39(3) 1976 449-453.

[29] E.J. Bowen, J. Sahu, J. Phys. Chem. 63 (1959) 4-7.

[30] http://www.chemicalbook.com consultado a Janeiro de 2024.

4. Química Computacional

4.1. Considerações gerais

No âmbito deste trabalho desenvolveram-se estudos computacionais com o principal objetivo de serem estimados os valores das entalpias molares de formação padrão de azoles, no estado gasoso, bem como avaliar as estruturas moleculares mais estáveis das moléculas, em fase gasosa.

A termoquímica computacional complementa a informação experimental obtida e, pode também servir como alternativa ao estudo experimental, desde que a metodologia a usar esteja calibrada, conduzindo a resultados teóricos fiáveis para moléculas homólogas. O uso da alternativa computacional é de particular relevância para casos em que os compostos são instáveis ou perigosos, em que apresentem uma quantidade de impurezas elevada, tornando difícil obter quantidades suficientes de amostras de elevada pureza, ou para compostos disponíveis em pequena quantidade e com elevado custo associado.

Segue-se uma breve descrição dos fundamentos essenciais para a compreensão da termoquímica computacional e de alguns métodos de cálculo.

4.2. Equação de Schrödinger

A Mecânica Quântica descreve matematicamente o comportamento de sistemas moleculares de pequenas dimensões, considerando os núcleos atómicos e a correspondente distribuição eletrónica. A descrição do comportamento e das propriedades de um sistema molecular estacionário está inserida numa função de coordenadas espaciais (x,y,z), designada de função de onda, Ψ, independente do tempo.

A equação de Schrödinger, representada pela expressão (4.1), descreve o comportamento de um sistema, por uma função de onda independente do tempo.

$$\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi \qquad (4.1)$$

Nesta equação, a cada função de onda, Ψ, corresponde apenas um valor de energia do sistema, E. O operador Hamiltoniano, $\hat{H}$, pode ser definido pela expressão (4.2), contabilizando a energia cinética dos núcleos e dos eletrões do sistema (4.3), através do operador $\hat{T}$, e a energia potencial, $\hat{V}$, para as interações repulsivas eletrão-eletrão e núcleo-núcleo e, atrativas núcleo-eletrão, traduzida pela equação (4.4).

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \tag{4.2}$$

$$\hat{T} = \hat{T}_{\text{núcleos}} + \hat{T}_{\text{eletrões}} \tag{4.3}$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{\text{eletrões}} + \hat{V}_{\text{núcleos}} + \hat{V}_{\text{núcleo-eletrão}} \tag{4.4}$$

4.3. Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger resolve-se para sistemas muito pequenos, como por exemplo, o átomo de hidrogénio. No caso dos sistemas polieletrónicos, a procura de uma solução exata desta equação é muito difícil ou mesmo impossível, dado que as funções de onda, Ψ, podem ser complexas. Também, poderá existir um número infinito de soluções que com diferentes valores de energia, E. De modo a ultrapassar estas limitações, introduzem-se várias aproximações nesta equação.

A aproximação de Born-Oppenheimer considera que, devido à sua maior massa, os núcleos atómicos movem-se de forma mais lenta do que os eletrões. Deste modo, é possível estudar o movimento dos eletrões independentemente da posição dos núcleos, facilitando o cálculo das propriedades eletrónicas das moléculas. Esta aproximação permite simplificar as expressões (4.2) a (4.4), originando a equação (4.5), referente ao hamiltoniano eletrónico, $\hat{H}_{\text{el}}$.

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{eletrões}} + \hat{V}_{\text{eletrões}} + \hat{V}_{\text{núcleo-eletrão}} \tag{4.5}$$

A energia total de sistemas mais complexos, E_{total}, é calculada pela soma das suas componentes eletrónica, translacional, rotacional e vibracional, descrita na expressão (4.6).

$$E_{\text{total}} = E_{\text{eletrónica}} + E_{\text{translacional}} + E_{\text{rotacional}} + E_{\text{vibracional}} \quad (4.6)$$

4.4. Métodos *ab initio*

Os métodos *ab initio* resolvem a equação de Shrödinger, considerando apenas os princípios teóricos da Mecânica Quântica, não dependendo assim de parâmetros experimentais. Estes métodos englobam outros mais simples, como o método de Hartree-Fock (HF) e outros mais sofisticados, como o método pós-HF.

4.4.1. Método Hartree-Fock

O método HF descreve o movimento dos eletrões como sendo coordenado pelos campos eletrostáticos gerados pelos núcleos estacionários e pela distribuição espacial de todos os eletrões do sistema [1]. Neste método, as orbitais moleculares são matematicamente descritas como uma combinação de funções simples, que se assemelham às orbitais atómicas e constituem o conjunto de base. Quanto maior e mais completo o conjunto de funções de base utilizado, melhor será a descrição das orbitais moleculares e mais fidedignos serão os resultados obtidos.

No estudo de um sistema molecular, o método HF distribui a totalidade dos eletrões do sistema por orbitais moleculares, calculando para cada uma a respetiva função de onda. Assim, na aplicação da equação de Shrödinger, o valor da função de onda total utilizado é uma aproximação, sendo o produto (ou determinante de Slater) das funções de onda correspondentes a cada orbital molecular do sistema.

A limitação principal do método HF está na descrição incompleta da correlação eletrónica, isto é, a forma como o método quantifica a repulsão entre eletrões. Este método substitui as repulsões inter-eletrónicas instantâneas, por valores médios de repulsão, o que introduz um erro significativo nos valores de energias estimados, sendo superiores aos obtidos experimentalmente.

4.4.2. Métodos Pós-Hartree-Fock

Os eletrões exercem uns sobre os outros interações de Coulomb instantâneas. Estas interações fazem com que, num sistema real, os eletrões estejam mais afastados uns dos outros e, que as suas repulsões inter-eletrónicas sejam menores do que o previsto pelo campo de potencial médio, usado pelo método de HF. Esta diferença de energia denomina-se de energia de correlação eletrónica e, os métodos designados de pós-HF incluem esta aproximação no cálculo da energia real do sistema.

Nos métodos pós-HF ou de correlação eletrónica, a energia exata do sistema, E_{exa}, representada pela expressão (4.7), é calculada pelo somatório da energia determinada pelo método HF, E_{HF}, com a energia de correlação eletrónica, E_{corr} [2].

$$E_{exa} = E_{HF} + E_{corr} \quad (4.7)$$

Um dos métodos mais utilizados é a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) [3], que consiste no cálculo da energia total de um sistema, adicionando pequenas correções energéticas (perturbações) à energia determinada pelo método HF.

Neste trabalho foi adotada uma teoria de perturbação de MP de segunda ordem, MP2, uma vez que apresenta um custo computacional relativamente baixo e descreve melhor a correlação eletrónica, em comparação com outros métodos computacionais.

Os cálculos realizados por estes métodos permitem obter resultados mais rigorosos em relação aos obtidos pelos cálculos HF, já que usam um conjunto de funções de base mais extensos e descrevem melhor as interações eletrónicas.

4.5. Métodos Semi-Empíricos

Os métodos semi-empíricos baseiam-se na teoria de HF e permitem estudar moléculas constituídas por dezenas ou até centenas de átomos, ajustando os cálculos teóricos a parâmetros obtidos experimentalmente. No entanto, estes métodos são limitados pela disponibilidade de dados experimentais na literatura.

4.6. Teoria do funcional de densidade

Apesar da qualidade dos resultados obtidos pelos métodos pós-HF, o número de configurações que deve ser incluído nos cálculos, para a obtenção de um nível de precisão satisfatório, requer recursos computacionais elevados. Uma alternativa a este tipo de métodos é a teoria do funcional de densidade (DFT), na qual a energia de um sistema é calculada através de uma função de densidade eletrónica, considerando as coordenadas espaciais e o spin de todos eletrões. Os cálculos das energias de correlação e de permuta eletrónicas são realizados de forma semi-empírica.

Neste trabalho, o funcional DFT utilizado foi o híbrido B3LYP [4,5], que combina um funcional de três parâmetros semi-empíricos para a permuta eletrónica e um funcional para a correlação eletrónica.

4.7. Métodos compostos

Os métodos compostos permitem estimar energias moleculares rigorosas com um custo computacional reduzido, recorrendo a combinações de diversos métodos computacionais, utilizando diferentes conjuntos de funções de base e níveis de correlação eletrónica.

Neste trabalho, utilizou-se o método de cálculo G3(MP2)//B3LYP [6], uma variante da teoria Gaussian-3 [7]. Neste método as geometrias são obtidas ao nível B3LYP/6-31G(d). O funcional híbrido de densidade B3LYP usado para o cálculo das geometrias e energias de ponto zero é a combinação do funcional de Becke de três funcionais empíricos [8] e um funcional não local de Lee, Yang e Parr (LYP) [9].

A metodologia computacional adotada tem vindo a ser utilizada com sucesso em estudos anteriores de compostos heterocíclicos e heteropolicíclicos, apresentando uma boa concordância com os dados experimentais e validando o procedimento teórico para estimar as entalpias de formação, em fase gasosa para este tipo de moléculas [10-12].

4.8. Cálculo da entalpia de uma reação

A energia de um sistema estimada computacionalmente, corresponde à energia de um sistema isolado a T = 0 K. Experimentalmente, os valores de energia/entalpia de reação são determinados para uma T = 298,15 K. A conversão dos valores obtidos a T

= 0 K para T = 298,15 K, assume que as espécies envolvidas apresentam um comportamento ideal.

Considerando a reação química genérica dada pela equação (4.8),

$$a\,A\,(g) + b\,B\,(g) \rightarrow c\,C\,(g) + d\,D\,(g) \tag{4.8}$$

a variação da entalpia de reação, a T = 298,15 K, $\Delta_r H^\circ$(298,15 K), pode ser calculada a partir da expressão (4.9), em que Δn representa a variação da quantidade de substância relativa à reação.

$$\Delta_r H^\circ(298{,}15\ \mathrm{K}) = \Delta_r E^\circ(298{,}15\ \mathrm{K}) + \Delta n RT \tag{4.9}$$

A variação de energia de reação, a T = 298,15 K, $\Delta_r E^\circ$(298,15 K), pode ser obtida através da expressão (4.10).

$$\begin{aligned}\Delta_r E^\circ(298{,}15\ \mathrm{K}) = {} & \Delta_r E_{el}(0\ \mathrm{K}) + \Delta_{0\ \mathrm{K}}^{298{,}15\ \mathrm{K}}(\Delta_r E_{el}) + \Delta_r E_{ZP} + \Delta_{0\ \mathrm{K}}^{298{,}15\ \mathrm{K}}(\Delta_r E_{vib}) \\ & + \Delta_r E_{rot}(298{,}15\ \mathrm{K}) + \Delta_r E_{trans}(298{,}15\ \mathrm{K})\end{aligned} \tag{4.10}$$

Em que, $\Delta_r E_{el}(0\ \mathrm{K})$ é a diferença entre as energias eletrónicas totais dos produtos e reagentes à T = 0 K, $\Delta_{0\ \mathrm{K}}^{298{,}15\ \mathrm{K}}(\Delta_r E_{el})$ representa a variação entre T = 0 K e T = 298,15 K da diferença entre as energias eletrónicas totais dos produtos e reagentes, $\Delta_r E_{ZP}$ corresponde à diferença entre as energias vibracionais do ponto zero de produtos e reagentes, $\Delta_{0\ \mathrm{K}}^{298{,}15\ \mathrm{K}}(\Delta_r E_{vib})$ é a variação entre T = 0 K e T = 298,15 K da diferença entre as energias vibracionais de produtos e reagentes, $\Delta_r E_{rot}$(298,15 K) e $\Delta_r E_{trans}$(298,15 K) correspondem à diferença entre as energias rotacionais e translacionais, respetivamente, dos produtos e dos reagentes, à temperatura T = 298,15 K.

4.9. Estimativa da entalpia de formação padrão, em fase gasosa

A entalpia de formação padrão, no estado gasoso, de uma molécula, a T = 298,15 K, $\Delta_f H^\circ_m$ (g), pode ser estimada através de um valor da entalpia de reação de trabalho, $\Delta_r H^\circ$ (298,15 K), calculada a partir a expressão (4.9) e, os valores das entalpias de formação padrão experimentais, a T = 298,15 K, de todas as espécies intervenientes na reação. Exemplos de reações de trabalho mais utilizadas são as de atomização, as isodésmicas e as homodésmicas.

As reações de atomização de uma dada molécula envolve a rutura de todas as ligações, dando origem aos seus átomos constituintes. Estas reações utilizam valores experimentais de elevada precisão de $\Delta_f H^\circ_m$ (g), a T = 298,15 K, para os átomos constituintes.

Por outro lado, nas reações isodésmicas ocorre uma conservação do número e do tipo de ligações químicas nos reagentes e produtos. No caso das reações homodésmicas adiciona-se também a conservação dos estados de hibridização de cada átomo presente na reação.

Outro tipo de reações de trabalho que podem ser utilizadas são as de separação de ligações e reações do tipo isolobal. No caso de uma reação de separação de ligações, esta é definida como o processo pelo qual todas as ligações entre átomos de uma molécula são quebradas. Esta reação é muito utilizada na estimativa da entalpia de formação, no estado gasoso, de moléculas pequenas, sendo limitadas pela disponibilidade de dados experimentais existentes na literatura. Por sua vez, as reações isolobal são geralmente aplicadas em moléculas menores e requerem a conservação do número de anéis, o número dos sistemas localizados e deslocalizados e, também do número de ligações presentes nos reagentes e produtos [13,14].

Neste trabalho, desenvolveram-se cálculos teóricos ao nível G3(MP2)//B3LYP para se estimar as entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos compostos estudados. Para tal, foi necessário efetuar uma análise tautomérica e conformacional para cada uma das moléculas estudadas.

No caso dos compostos estudados contendo grupos substituintes amina, $-NH_2$, ou tiol, $-SH$, avaliou-se o equilíbrio tautomérico amino-imino e/ou tiol-tiona, respetivamente, calculando a energia de tautomerização a partir das energias a 0 K dos tautómeros correspondentes.

Quanto à composição conformacional dos compostos estudados, esta pode ser calculada através da equação (4.11), em que $\Delta G_{rel}(i)$ é a diferença entre a energia

relativa de Gibbs do confórmero *i* e o confórmero de menor energia I, podendo ser calculado pela equação (4.12).

$$\Delta G_{rel}(i) = G^{\circ}_{m}(i) - G^{\circ}_{m}(\text{confórmero I}) \quad (4.11)$$

$$\chi_i = \frac{e^{-\frac{\Delta G_{rel}(i)}{RT}}}{\sum_{i=1}^{n} e^{-\frac{\Delta G_{rel}(i)}{RT}}} \quad (4.12)$$

É de referir, que a abordagem computacional desenvolvida foi alargada a outras moléculas afins necessárias para a análise e discussão de resultados, cujas fórmulas estruturais estão representadas nas figuras 4.1 e 4.2.

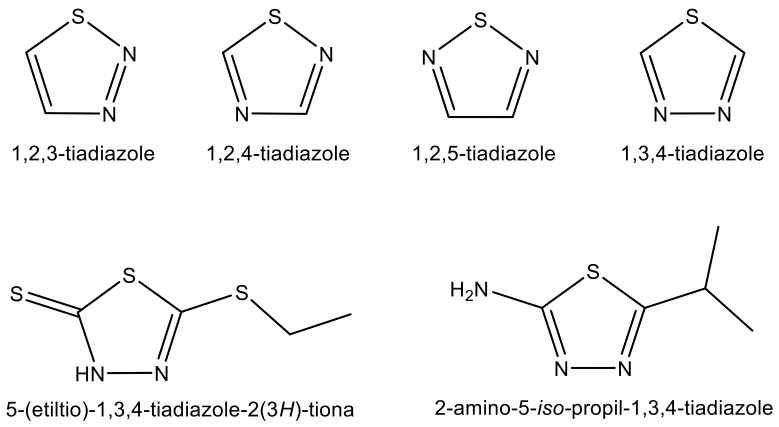


Figura 4.1 Fórmulas estruturais dos tiadiazoles estudados por via computacional.

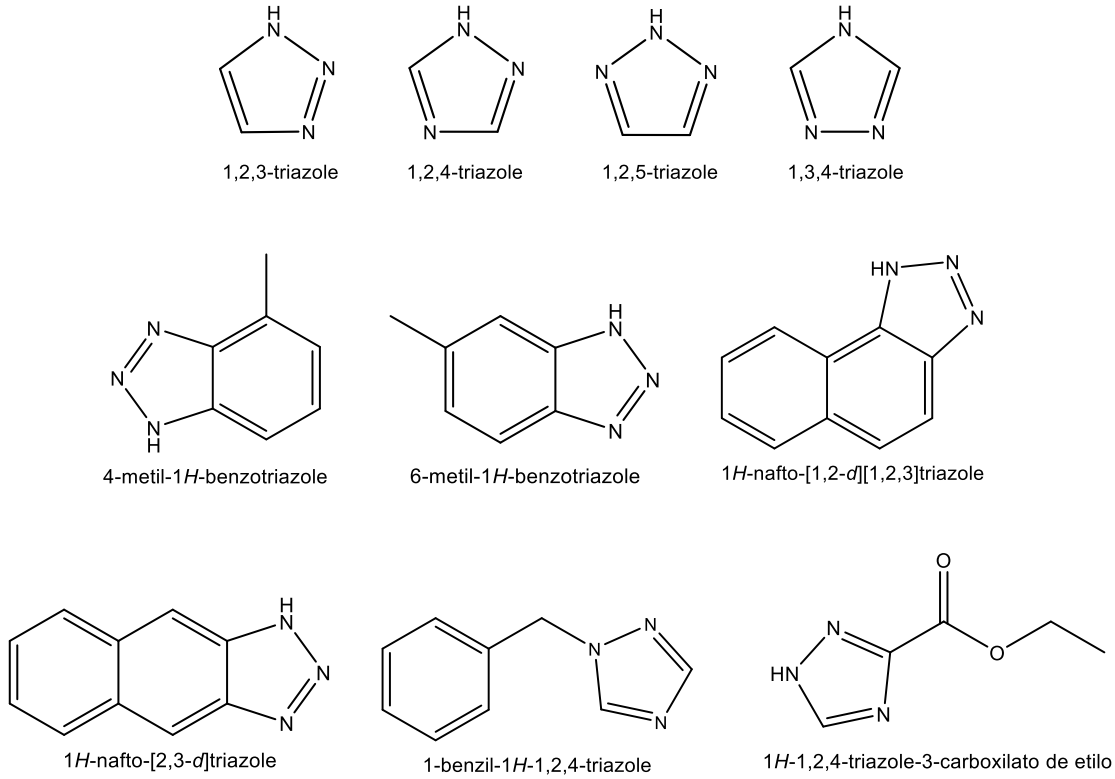


Figura 4.2 Fórmulas estruturais dos triazoles estudados por via computacional.

4.10. Resultados para os derivados do tiadiazole

4.10.1. Análise tautomérica e conformacional

O equilíbrio tautomérico entre as formas amino/imino e/ou tiol/tiona dos tiadiazoles foi avaliado através do cálculo das correspondentes energias de tautomerização a 0 K, usando o método G3(MP2)//B3LYP. Observando-se os valores da tabela 4.1, para os amino derivados obteve-se um valor médio de energia de tautomerização de ~ 24 kJ·mol^{-1}, indicando que a conversão amino → imino é desfavorável em fase gasosa. No caso dos quatro mercapto-tiadiazoles, o valor médio de energia de tautomerização negativo (−25 kJ·mol^{-1}) permitiu confirmar a forma tiona como predominante na fase gasosa. É de referir que os resultados obtidos estão de acordo com o reportado na literatura [15-17].

Nas figuras 4.3 a 4.5 estão apresentadas as reações e as correspondentes energias de tautomerização dos compostos estudados.

Tabela 4.1 Resultados das energias de tautomerização dos derivados do tipo tiadiazole.

Composto		Forma	E (0 K) [a]	E_{taut} (kJ·mol^{-1}) [b]
2-amino-1,3,4-tiadiazole	I	Amino	−639,666225	33,18
	II	Imino	−639,653586	
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	I	Amino	−678,911593	21,89
	II	Imino	−678,903256	
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	I	Amino	−718,148046	22,22
	II	Imino	−718,139581	
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	I	Amino	−1076,665339	25,12
	II	Imino	−1076,655773	
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	I	Amino	−1115,902604	25,10
	II	Imino	−1115,893045	
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	I	Amino	−796,628894	21,98
	II	Imino	−796,620523	
2-amino-5-isopropil-1,3,4-tiadiazole	I	Amino	−757,387768	22,10
	II	Imino	−757,379349	

…/…

Tabela 4.1 (continuação).

Composto		Forma	E (0 K) [a]	E_{taut} (kJ·mol^{-1}) [b]
2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole	I	Amino	−870,340774	22,39
	II	Imino	−870,332247	
5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	I	Tiol/Imino	−1037,414572	−34,74
	II	Tiol/Amino	−1037,427802	
	I	Tiol/Amino	−1037,427802	−24,04
	II	Tiona/Amino	−1037,436959	
	I	Tiona/Amino	−1037,436959	76,76
	II	Tiona/Imino	−1037,407724	
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	I	Tiol	−1419,138097	−21,25
	II	Tiona	−1419,146189	
5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	I	Tiol	−1458,371051	−32,97
	II	Tiona	−1458,383607	
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	I	Tiol/Tiol	−1379,900343	−20,19
	II	Tiol/Tiona	−1379,908032	
	I	Tiol/Tiona	−1379,908032	35,04
	II	Tiona/Tiona	−1379,894686	

[a] Resultado em Hartrees (1 Hartree = 2625,5 kJ·mol^{-1});
[b] Valor calculado considerando a fórmula: $E_{taut} = E_{0\,K}$(forma II) − $E_{0\,K}$(forma I).

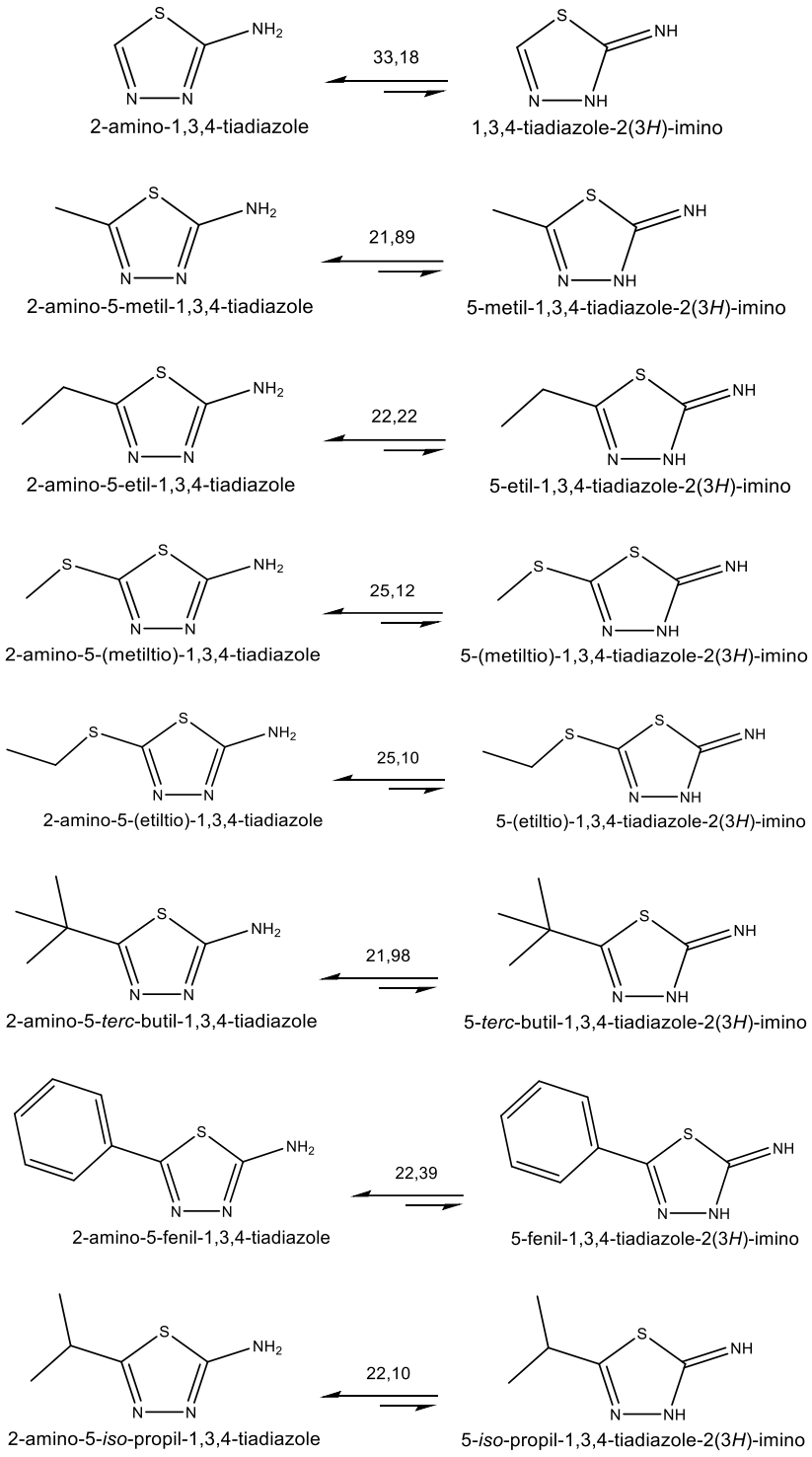


Figura 4.3 Equilíbrios tautoméricos amino/imino dos tiadiazoles e respetivas energias de tautomerização (valores em kJ·mol^{-1}).

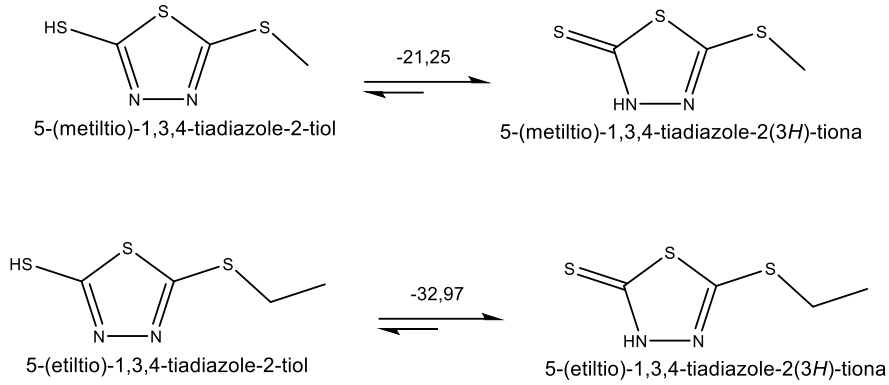


Figura 4.4 Equilíbrios tautoméricos tiol/tiona dos tiadiazoles e respetivas energias de tautomerização (valores em kJ·mol^{-1}).

A avaliação do equilíbrio tautomérico do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona permitiu verificar a presença de um tautómero misto tiol-tiona como a forma mais estável, anteriormente prevista por outros autores, baseando-se em estudos de raios-X e métodos *ab initio*, em fase gasosa [16,19]. No caso do 5-amino-1,3,4,-tiadiazole2(3*H*)-tiona, também se identificou um tautómero misto amino-tiona como a forma predominante em fase gasosa. Na figura 4.5 estão apresentados os equilíbrios tautoméricos e as respetivas energias de tautomerização de ambos os tiadiazoles estudados.

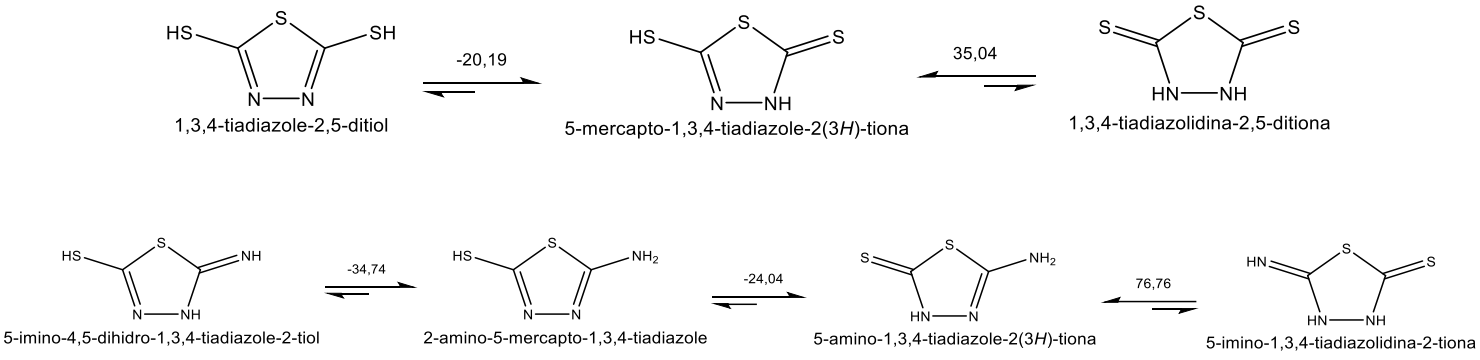


Figura 4.5 Equilíbrio tautomérico misto do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona e do 5-amino-1,3,4,-tiadiazole2(3*H*)-tiona e respetivas energias de tautomerização (valores em kJ·mol^{-1}).

As estruturas otimizadas das conformações mais estáveis de cada tiadiazole estudado e os dados obtidos para o cálculo da correspondente composição conformacional, na fase gasosa, estão apresentados na tabela 4.2.

A avaliação conformacional dos quatro isómeros estruturais do tiadiazole (1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- e 1,3,4-tiadiazole) permitiu identificar os dois confórmeros como os mais estáveis na fase gasosa, o 1,2,4- e o 1,2,5-tiadiazole.

No caso do 2-amino-1,3,4-tiadiazole e do 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole foi determinado uma conformação global de energia mínima, no entanto, para o 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole existem duas conformações possíveis, associadas a mudanças geométricas do grupo etilo. A conformação de menor energia (grupo etilo virado para o heteroátomo de nitrogénio) representa 59% da sua composição em fase gasosa.

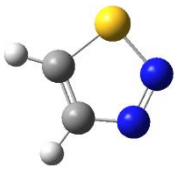
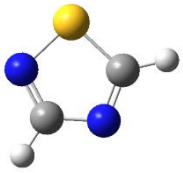
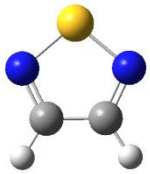
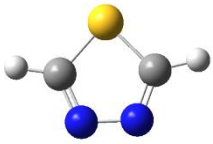
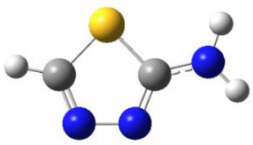
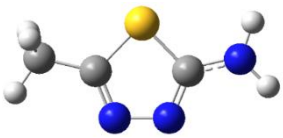
No que se refere aos tio-tiadiazoles, foi considerado apenas um confórmero mais estável para o 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole, enquanto para o 5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona e o 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole foram considerados dois confórmeros de menor energia, associados às alterações geométricas do grupo alquilo. A conformação mais estável para os três derivados apresenta o grupo alquilo orientado para o heteroátomo de nitrogénio, mantendo-se numa posição coplanar com o anel. Quanto à segunda conformação de menor energia para o 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole, o segundo carbono do grupo etilo apresenta um desvio à coplanaridade de 80º, estando de acordo com o reportado na literatura [20]. Para o 5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, foram identificadas conformações semelhantes ao amino-tiotiadiazoles estudados, em fase gasosa.

Em relação ao 2-amino-5-isopropil-1,3,4-tiadiazole, foram considerados dois confórmeros de menor energia. A estrutura mais estável apresenta a ligação C−H do carbono terciário no plano do anel, enquanto o outro confórmero apresenta os dois grupos metilo direcionados para o heteroátomo de nitrogénio.

Para o 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole, apenas uma conformação de menor energia foi encontrada, com um grupo metilo no mesmo plano do heterociclo e os outros dois não complanares e orientados para o heteroátomo de enxofre. Também o 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole e o 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, apresentam apenas uma conformação de energia mínima, em fase gasosa.

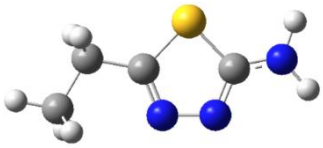
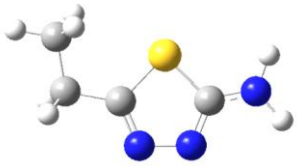
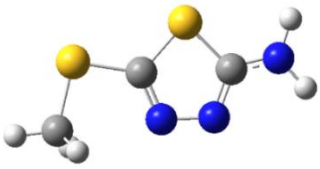
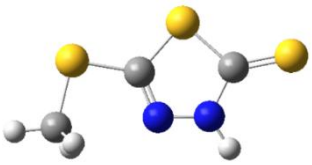
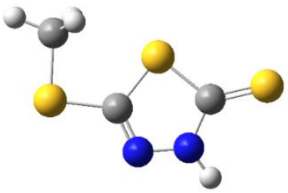
Para o 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona foram determinadas duas conformações globais de energia mínima, em que o confórmero I representa 57% da sua composição gasosa.

Tabela 4.2 Resultados do estudo da análise conformacional dos tiadiazoles estudados (código de cores dos átomos: cinza representa o carbono, branco o hidrogénio, azul o nitrogénio e amarelo o enxofre).

Confórmero	H°_{m} [a]	G°_{m} [a]	$\Delta G_{rel}(i)$ [b]	χ_i [c]
1,2,3-tiadiazole				
	−584,365627	−584,397780	0,00	1,000
1,2,4-tiadiazole				
	−584,396692	−584,428529	0,00	1,000
1,2,5-tiadiazole				
	−584,392334	−584,424132	0,00	1,000
1,3,4-tiadiazole				
	−584,372134	−584,404098	0,00	1,000
2-amino-1,3,4-tiadiazole				
	−639,659929	−693,695131	0,00	1,000
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole				
	−678,903530	−678,942773	0,00	1,000

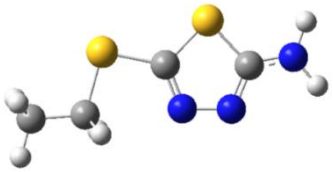
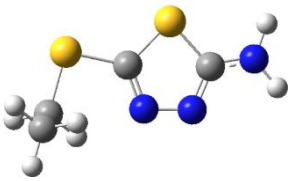
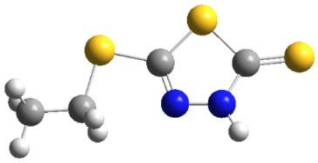
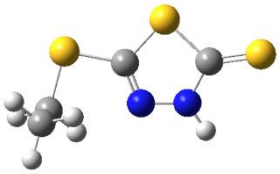
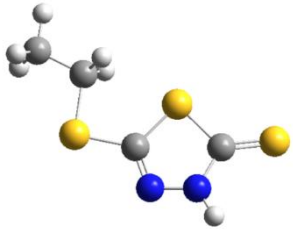
…/…

Tabela 4.2 (continuação)

Confórmero	H°_{m} [a]	G°_{m} [a]	$\Delta G_{rel}(i)$ [b]	χ_i [c]
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole				
 I	−718,138330	−718,182021	0,00	0,589
 II	−718,138626	−718,181679	0,90	0,411
Média ponderada[d]	−718,384520			
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole				
	−1076,655529	−1076,699834	0,00	1,000
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona				
 I	−1419,136406	−1419,181368	0,00	0,868
 II	−1419,133776	−1419,179589	4,67	0,132
Média ponderada[d]	−1419,136059			

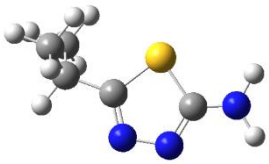
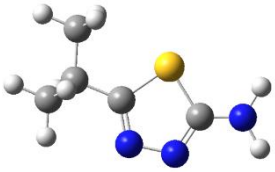
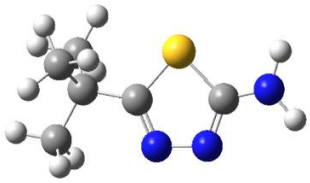
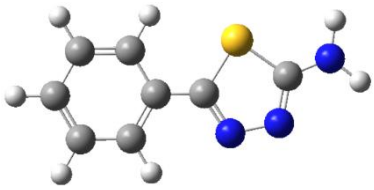
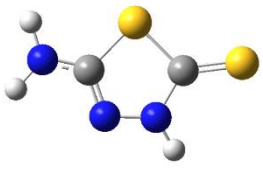
…/…

Tabela 4.2 (continuação)

Confórmero	H°_{m} [a]	G°_{m} [a]	ΔG_{rel} (i)[b]	χ_i[c]
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole				
 I	−1115,891367	−1115,939684	0,00	0,505
 II	−1115,892295	−1115,939665	0,05	0,495
Média ponderada[d]	−1115,891826			
5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona				
 I	−1458,372385	−1458,421336	0,00	0,510
 II	−1458,372976	−1458,421050	0,75	0,376
 III	−1458,370019	−1458,419920	3,72	0,114
Média ponderada[d]	−1458,372349			

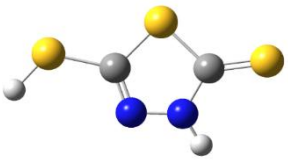
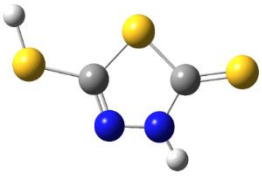
…/…

Tabela 4.2 (continuação)

Confórmero	H°_{m} [a]	G°_{m} [a]	ΔG_{rel} (i)[b]	X_i[c]
2-amino-5-isopropil-1,3,4-tiadiazole				
 I	−757,376901	−757,423326	0,00	0,644
 II	−757,376411	−757,422766	1,47	0,356
Média ponderada[d]	−757,376725			
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole				
	−796,616700	−796,665903	0,00	1,000
2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole				
	−870,329592	−870,377587	0,00	1,000
5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona				
	−1037,429168	−1037,468406	0,00	1,000

…/…

Tabela 4.2 (continuação)

Confórmero	H°_{m} [a]	G°_{m} [a]	$\Delta G_{rel}(i)$ [b]	χ_i [c]
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona				
 I	−1379,899800	−1379,940718	0,00	0,574
 II	−1379,899379	−1379,940434	0,75	0,430
Média ponderada[d]	−1379,899619			

[a] Valor em Hartrees (1 Hartree = 2625,5 kJ·mol^{-1});

[b] Valor calculado de acordo com a seguinte fórmula: $\Delta G_{rel}(i) = G^{\circ}_{m}(i) - G^{\circ}_{m}$(confórmero I); valores em kJ·mol^{-1};

[c] Valor calculado usando a fórmula: $\chi_i = \frac{e^{-\frac{\Delta G_{rel}(i)}{RT}}}{\sum_{i=1}^{n} e^{-\frac{\Delta G_{rel}(i)}{RT}}}$;

[d] Valor calculado usando a equação: $H^{\circ}_{m} = \sum_{i=1}^{n} X_i H^{\circ}_{m}(i)$.

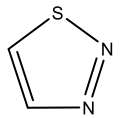
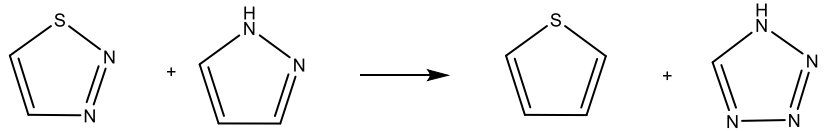
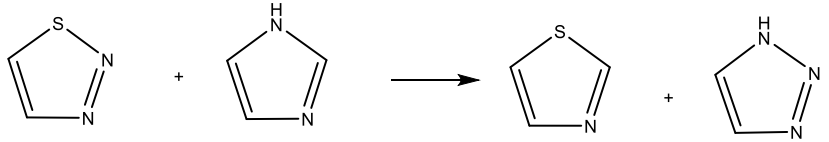
4.10.2. Reações de trabalho para a estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

As reações de trabalho utilizadas no cálculo da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso dos isómeros estruturais do tiadiazole estão apresentadas nas tabelas 4.3 a 4.6. Para este tipo de sistemas não existem muitas moléculas auxiliares disponíveis na literatura, sendo difícil apresentar reações que preservem o mesmo tipo de ligações tanto nos reagentes quanto nos produtos. As reações utilizadas foram do tipo isolobal, bem como de atomização para os 1,2,3- e 1,3,4-tiadiazole. Para os restantes tiadiazoles estudados as reações utilizadas foram do tipo isodésmico ou homodésmico, estando estas esquematizadas nas tabelas 4.7 a 4.20, exceto no caso do 1,3,4-tiadiazole-2,5-ditiol, em que se recorreu também à reação de atomização.

No caso particular do estudo computacional do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona foram calculados os valores de entalpia de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K, dos três tautómeros existentes, podendo estes estar na forma tiol-tiol, tiol-tiona e tiona-tiona. As reações de trabalho utilizadas estão apresentadas nas tabelas 4.18 a 4.20.

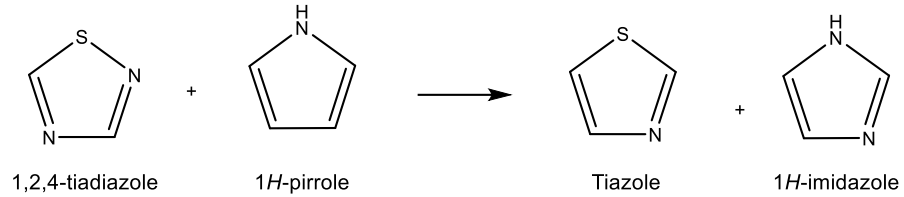
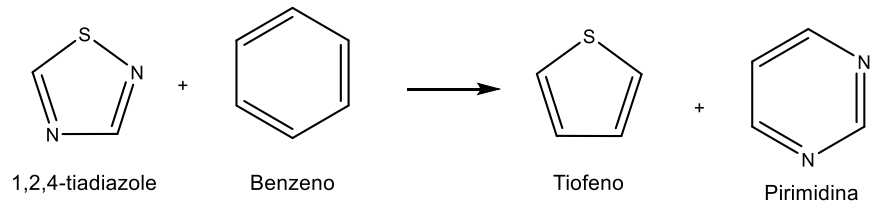
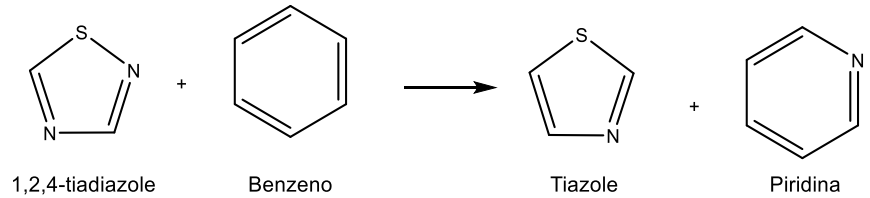
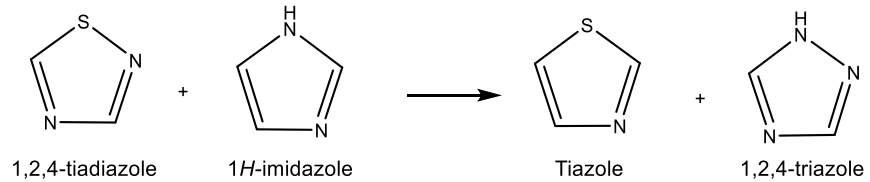
Em anexo, na tabela A6.1, encontram-se os valores das entalpias absolutas calculadas pelo método G3(MP2)//B3LYP dos átomos e das moléculas auxiliares envolvidas nas reações de trabalho, assim como os correspondentes valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298,15 K.

Tabela 4.3 Reações de trabalho para o 1,2,3-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1,2,3-tiadiazole → 2C + 2H + 2N + S	(1)	2825,99	265,7
 1,2,3-tiadiazole + Pirazole → Tiofeno + Tetrazole	(2)	1,35	268,6
 1,2,3-tiadiazole + 1*H*-imidazole → Tiazole + 1,2,3-triazole	(3)	13,55	272,2
		Média	268,8 ± 8,2[a]

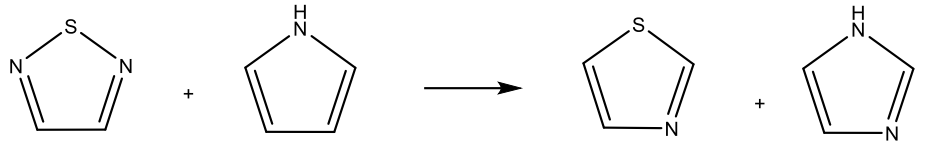
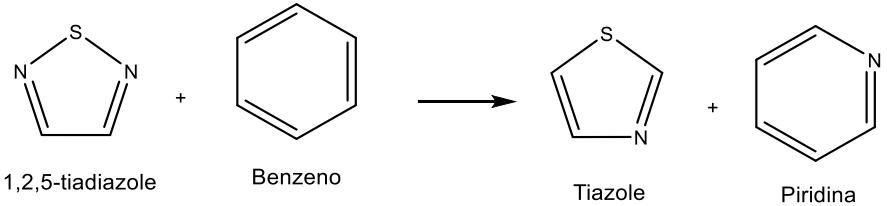
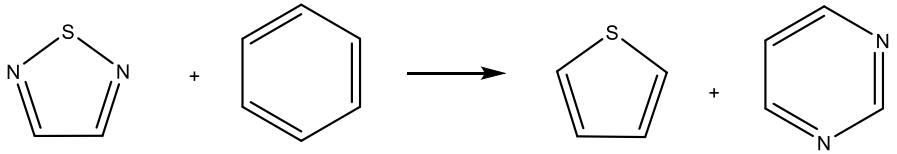
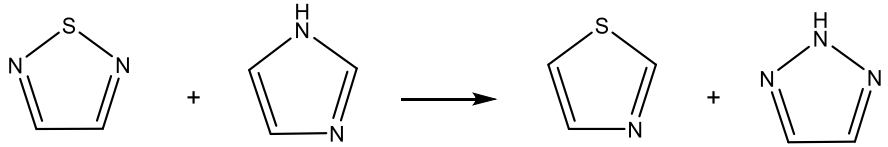
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de três reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 4,303).

Tabela 4.4 Reações de trabalho para o 1,2,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1,2,4-tiadiazole + 1*H*-pirrole → Tiazole + 1*H*-imidazole	(1)	−13,12	189,9
 1,2,4-tiadiazole + Benzeno → Tiofeno + Pirimidina	(2)	30,82	188,7
 1,2,4-tiadiazole + Benzeno → Tiazole + Piridina	(3)	19,86	189,6
 1,2,4-tiadiazole + 1*H*-imidazole → Tiazole + 1,2,4-triazole	(4)	24,78	187,2
		Média	188,9 ± 1,9[a]

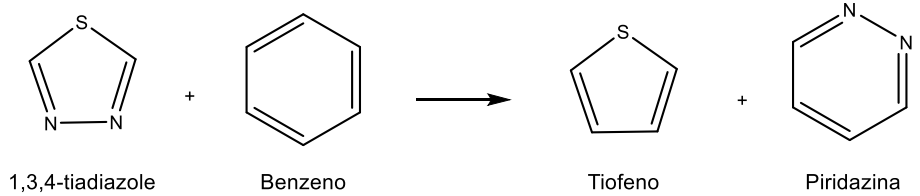
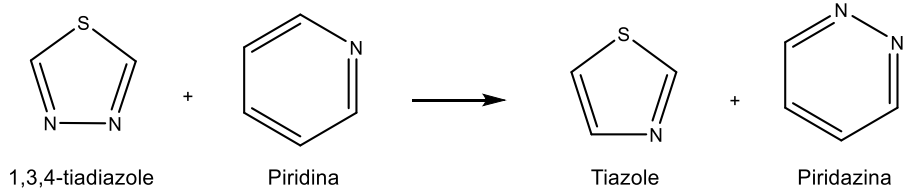
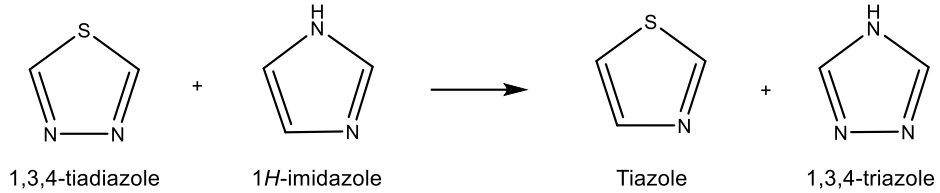
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de quatro reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 3,182).

Tabela 4.5 Reações de trabalho para o 1,2,5-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1,2,5-tiadiazole + 1*H*-pirrole → Tiazole + 1*H*-imidazole	(1)	−24,56	201,4
 1,2,5-tiadiazole + Benzeno → Tiazole + Piridina	(2)	8,42	201,1
 1,2,5-tiadiazole + Benzeno → Tiofeno + Pirimidina	(3)	19,38	200,1
 1,2,5-tiadiazole + 1*H*-imidazole → Tiazole + 1,2,5-triazole	(4)	68,30	201,0
		Média	200,9 ± 0,9[a]

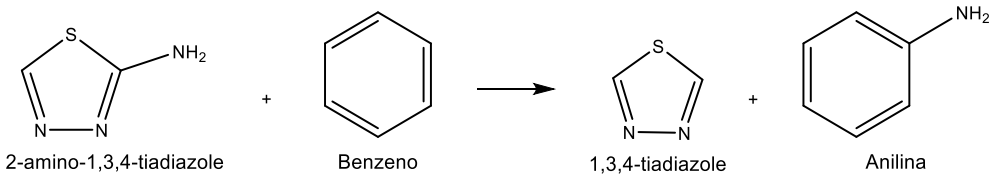
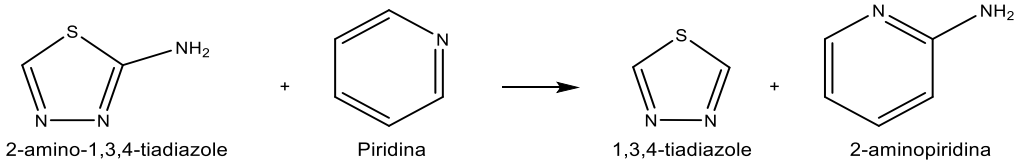
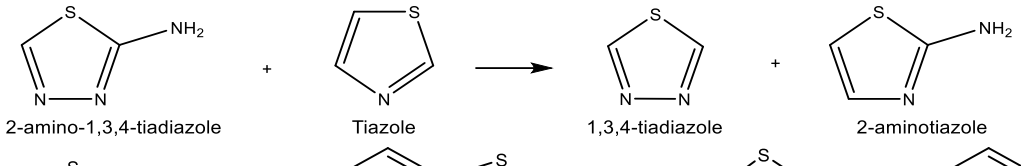
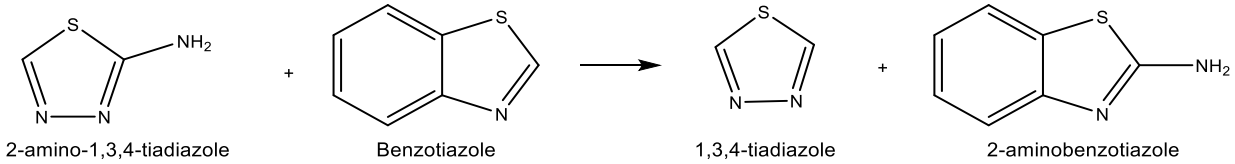
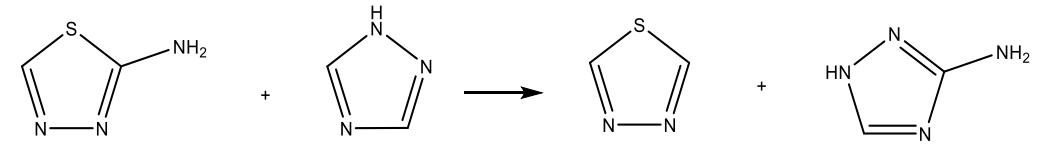
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de quatro reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 3,182).

Tabela 4.6 Reações de trabalho para o 1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1,3,4-tiadiazole → 2C + 2H + 2N + S	(1)	2843,07	248,6
 1,3,4-tiadiazole + Benzeno → Tiofeno + Piridazina	(2)	59,18	251,3
 1,3,4-tiadiazole + Piridina → Tiazole + Piridazina	(3)	39,65	250,8
 1,3,4-tiadiazole + 1*H*-imidazole → Tiazole + 1,3,4-triazole	(4)	−15,78	254,7
		Média	252,3 ± 4,0[a]

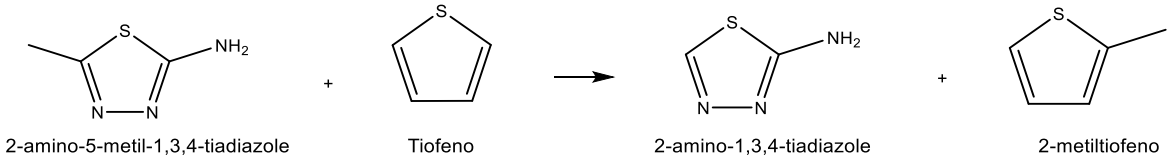
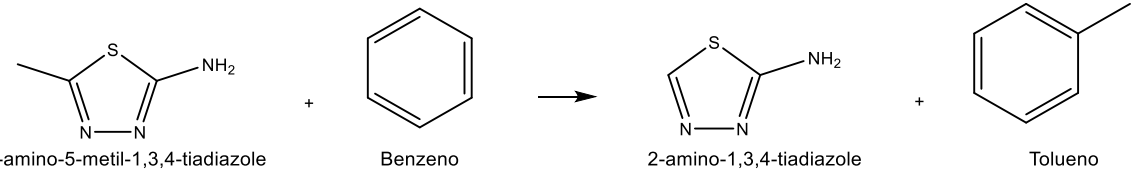
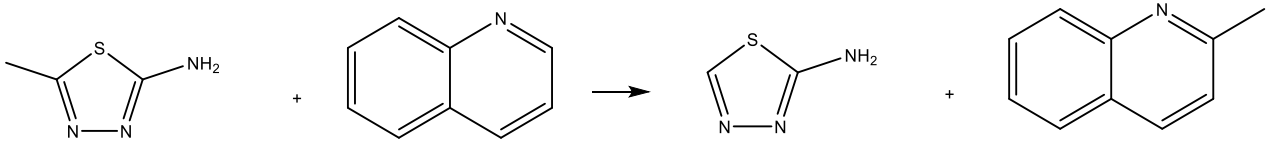
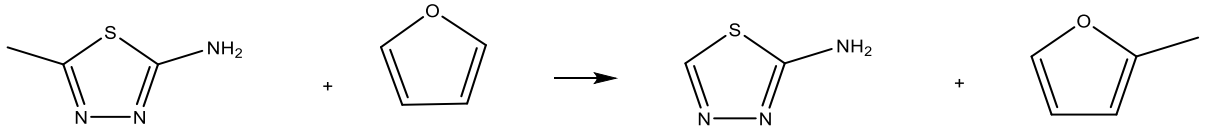
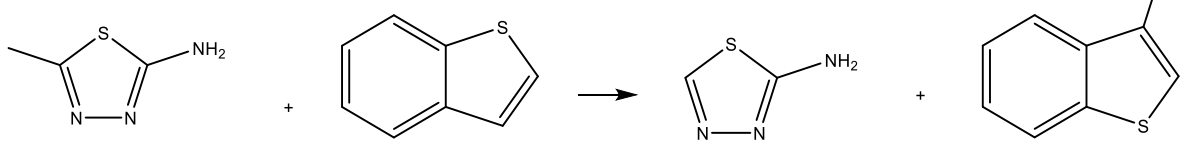
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de quatro reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 3,182).

Tabela 4.7 Reações de trabalho para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 2-amino-1,3,4-tiadiazole + Benzeno → 1,3,4-tiadiazole + Anilina	(1)	7,46	246,7
 2-amino-1,3,4-tiadiazole + Piridina → 1,3,4-tiadiazole + 2-aminopiridina	(2)	−18,02	246,6
 2-amino-1,3,4-tiadiazole + Tiazole → 1,3,4-tiadiazole + 2-aminotiazole	(3)	−1,79	245,5
 2-amino-1,3,4-tiadiazole + Benzotiazole → 1,3,4-tiadiazole + 2-aminobenzotiazole	(4)	−11,90	242,2
 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 1,2,4-triazole → 1,3,4-tiadiazole + 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole	(5)	−2,54	240,8
		Média	244,4 ± 3,4[a]

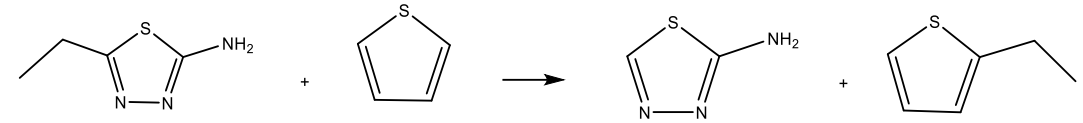
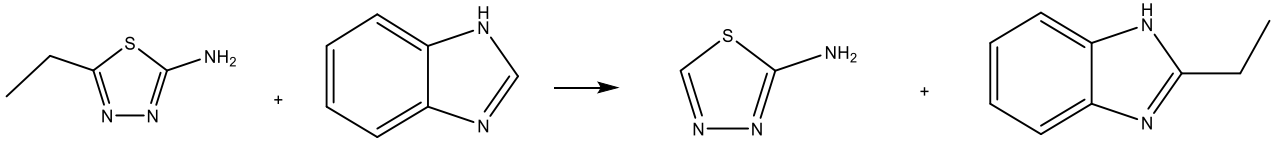
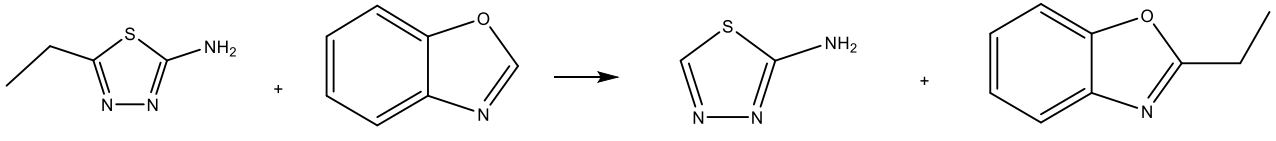
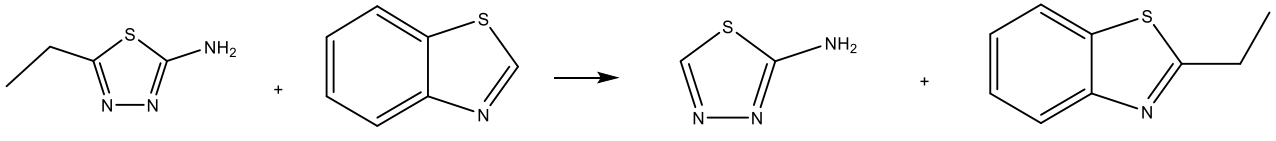
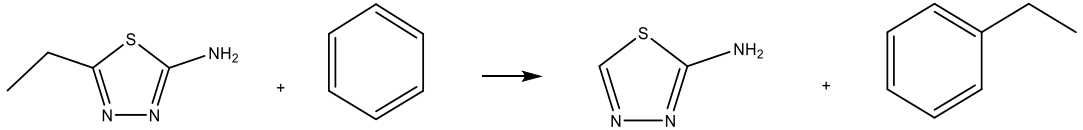
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.8 Reações de trabalho para o 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole + Tiofeno → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 2-metiltiofeno	(1)	−11,55	199,3
 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole + Benzeno → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + Tolueno	(2)	11,41	198,1
 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole + Quinolina → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 2-metilquinolina	(3)	1,69	199,2
 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole + Furano → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 2-metilfurano	(4)	0,554	200,1
 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole + Benzotiofeno → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 3-metilbenzotiofeno	(5)	7,07	200,8
		Média	199,5 ± 1,3[a]

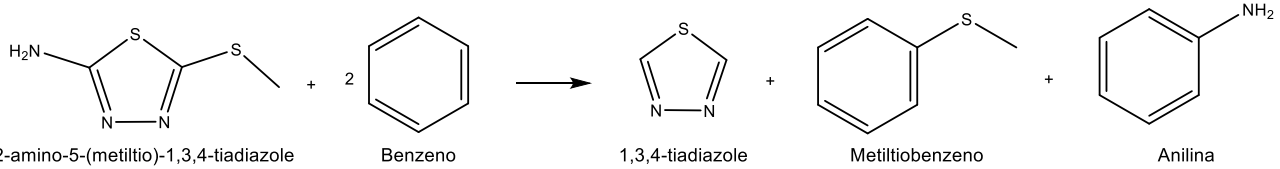
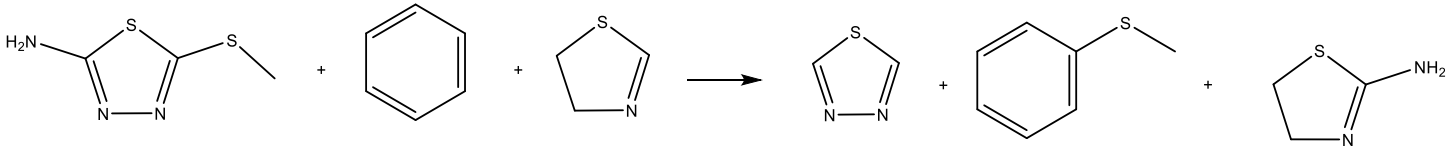
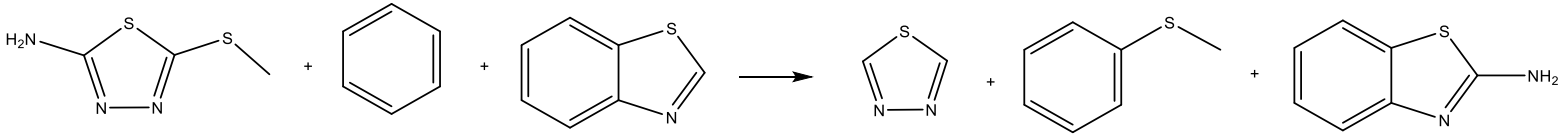
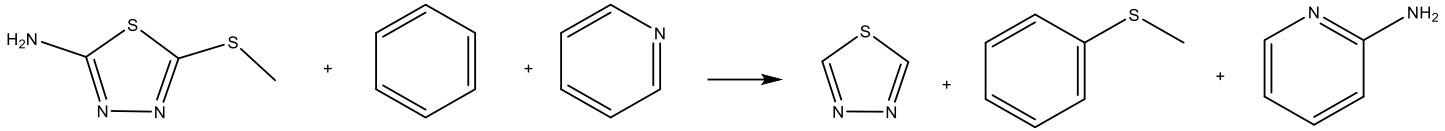
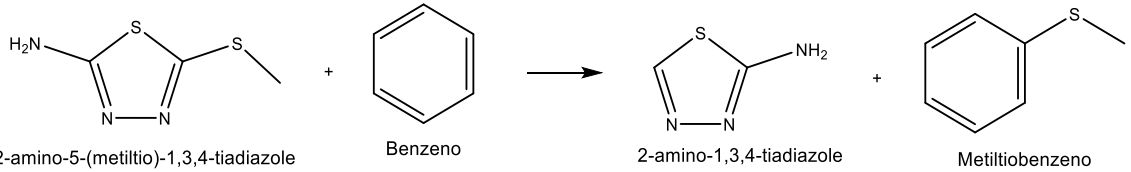
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.9 Reações de trabalho para o 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole + Tiofeno → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 2-etiltiofeno	(1)	11,57	168,8
 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole + Benzimidazole → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 2-etilbenzimidazole	(2)	−2,42	176,8
 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole + Benzoxazole → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 2-etilbenzoxazole	(3)	−3,18	167,6
 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole + Benzotiazole → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 2-etilbenzotiazole	(4)	−9,71	171,6
 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole + Benzeno → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + Etilbenzeno	(5)	8,86	171,7
	Média		171,3 ± 4,4[a]

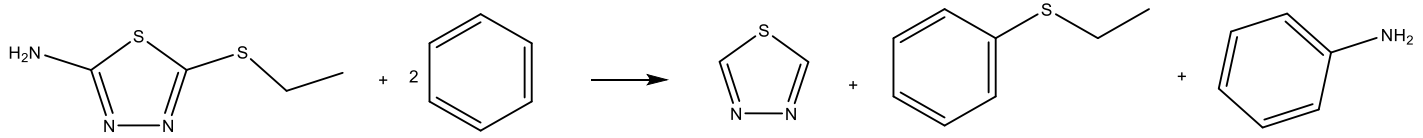
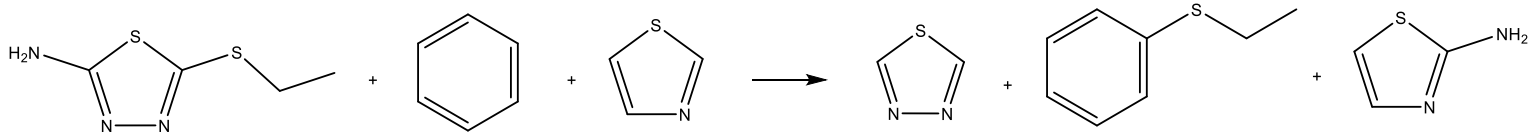
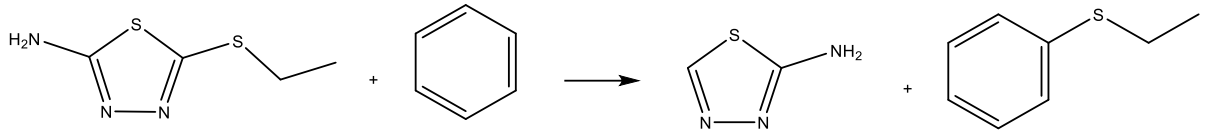
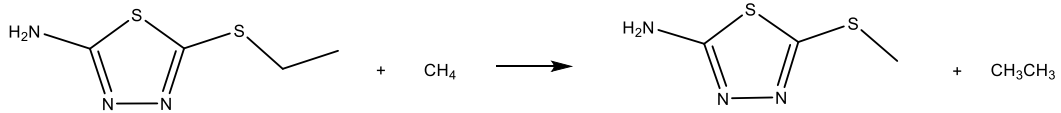
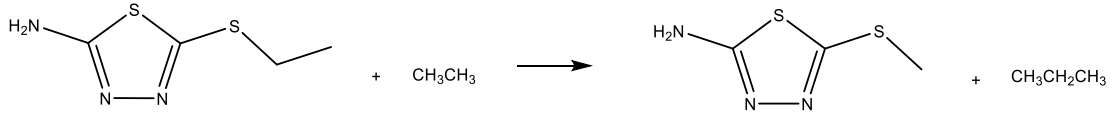
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.10 Reações de trabalho para o 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole + 2 Benzeno → 1,3,4-tiadiazole + Metiltiobenzeno + Anilina	(1)	14,08	254,5
 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole + Benzeno + Tiazole → 1,3,4-tiadiazole + Metiltiobenzeno + 2-aminotiazole	(2)	4,82	253,3
 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole + Benzeno + Benzotiazole → 1,3,4-tiadiazole + Metiltiobenzeno + 2-aminobenzotiazole	(3)	−5,29	248,6
 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole + Benzeno + Piridina → 1,3,4-tiadiazole + Metiltiobenzeno + 2-aminopiridina	(4)	−11,41	254,2
 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole + Benzeno → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + Metiltiobenzeno	(5)	6,61	250,1
	Média		252,1 ± 3,3[a]

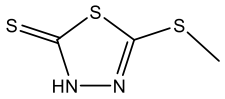
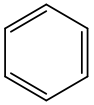
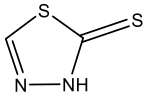
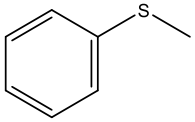
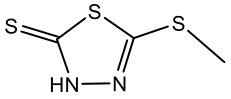
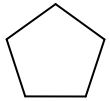
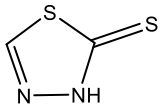
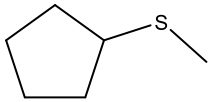
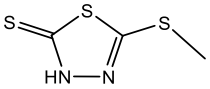
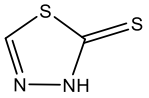
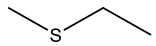
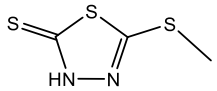
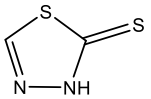
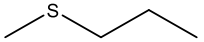
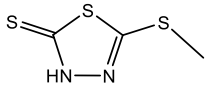
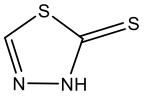
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.11 Reações de trabalho para o 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole + 2 Benzeno → 1,3,4-tiadiazole + Etiltiobenzeno + Anilina	(1)	15,98	232,3
 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole + Benzeno + Tiazole → 1,3,4-tiadiazole + Etiltiobenzeno + 2-aminotiazole	(2)	6,72	231,1
 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole + Benzeno → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + Etiltiobenzeno	(3)	8,51	227,9
 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole + CH_4 → 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole + CH_3CH_3	(4)	15,33	232,0
 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole + CH_3CH_3 → 2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole + $CH_3CH_2CH_3$	(5)	4,02	231,8
	Média		231,0 ± 2,2[a]

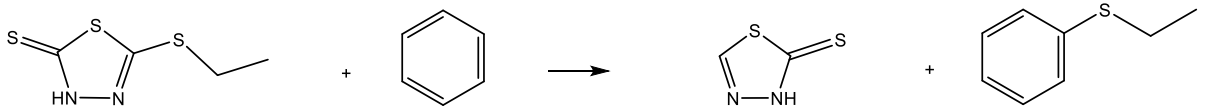
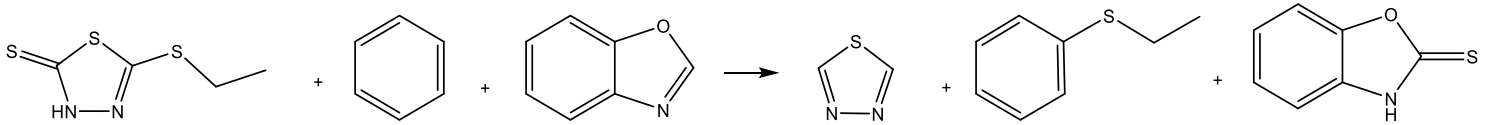
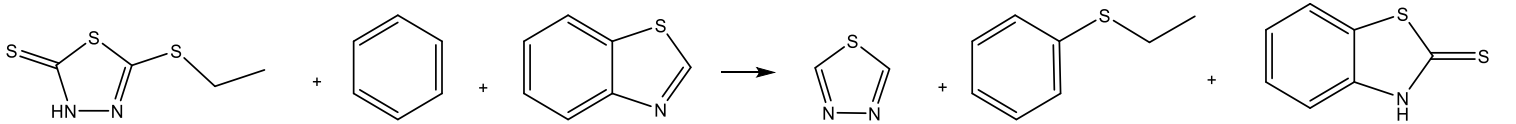
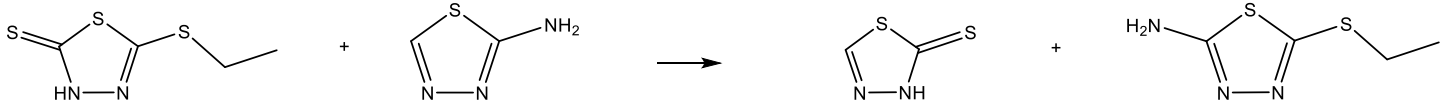
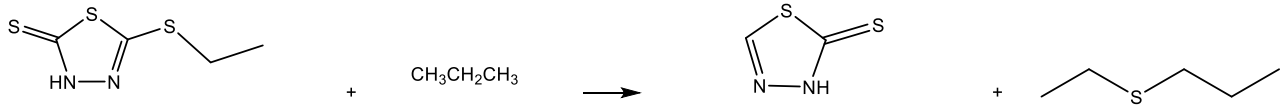
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.12 Reações de trabalho para o 5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 +  →  + 	(1)	6,38	263,6
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Benzeno → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Metiltiobenzeno			
 +  →  + 	(2)	6,86	256,4
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazol4-2(3*H*)-tiona + Ciclopentano → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Metiltiociclopentano			
 + CH_3CH_3 →  + 	(3)	20,07	259,7
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + CH_3CH_3 → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona +			
 + $CH_3CH_2CH_3$ →  + 	(4)	19,47	258,6
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + $CH_3CH_2CH_3$ → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona +			
 + $CH_3CH_2CH_2CH_3$ →  + 	(5)	19,28	259,6
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + $CH_3CH_2CH_2CH_3$ → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona +			
	Média		259,6 ± 3,2[a]

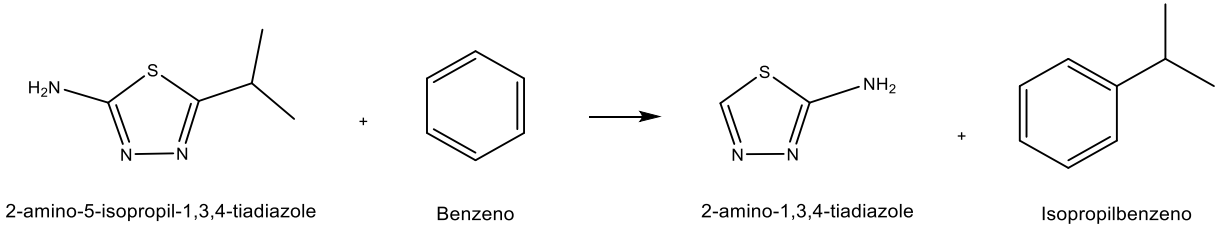
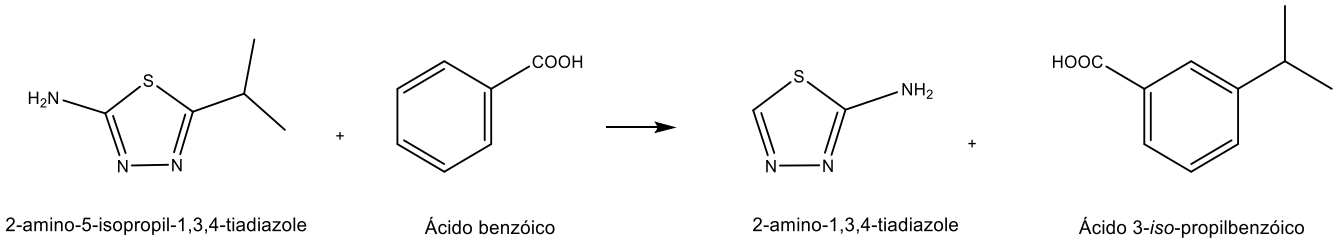
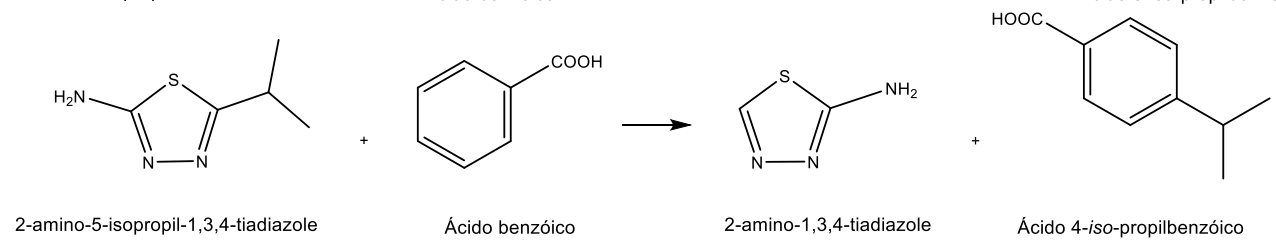
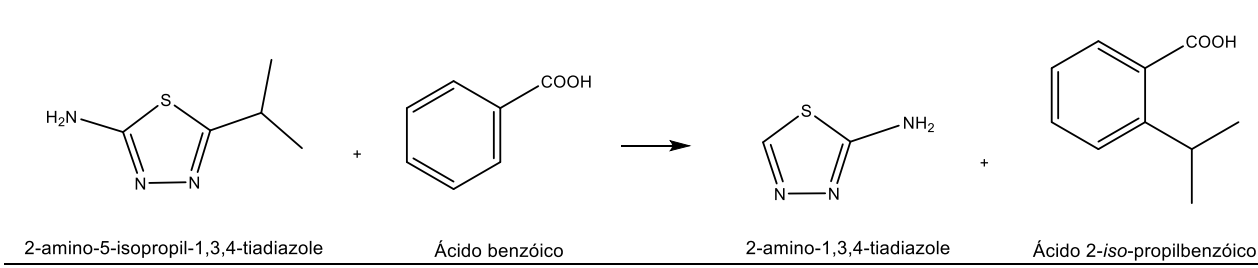
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.13 Reações de trabalho para o 5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Benzeno → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Etiltiobenzeno	(1)	8,22	241,5
 5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Benzeno + Benzoxazole → 1,3,4-tiadiazole + Etiltiobenzeno + 3*H*-1,3-benzoxazole-2-tiona	(2)	9,54	243,9
 5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Benzeno + Benzotiazole → 1,3,4-tiadiazole + Etiltiobenzeno + 3*H*-1,3-benzotiazole-2-tiona	(3)	6,43	243,7
 5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + 2-amino-1,3,4-thiadiazole → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	(4)	−16,43	246,2
 5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + $CH_3CH_2CH_3$ → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona +	(5)	14,23	241,3
	Média		243,3 ± 2,5[a]

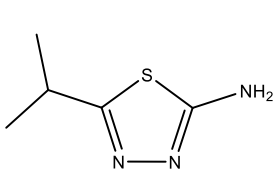
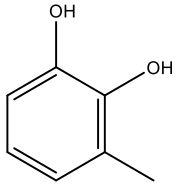
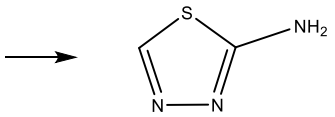
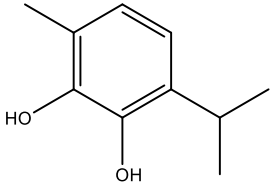
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.14 Reações de trabalho para o 2-amino-5-isopropil-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
	(1)	13,40	150,6
	(2)	12,52	149,0
	(3)	11,87	142,4
	(4)	12,52	149,0

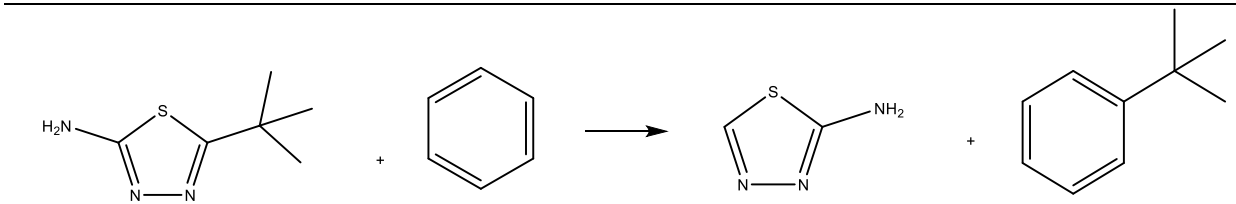
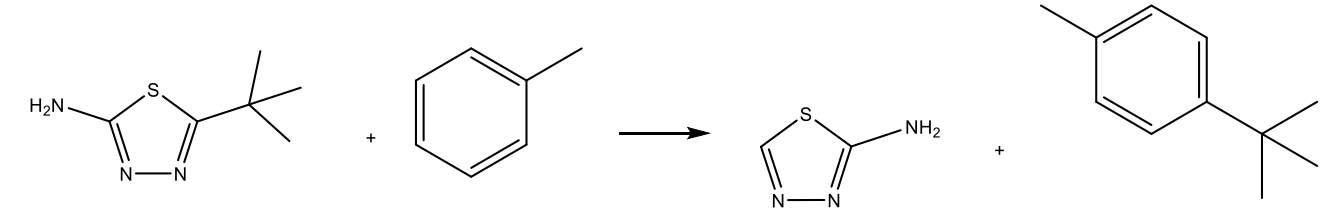
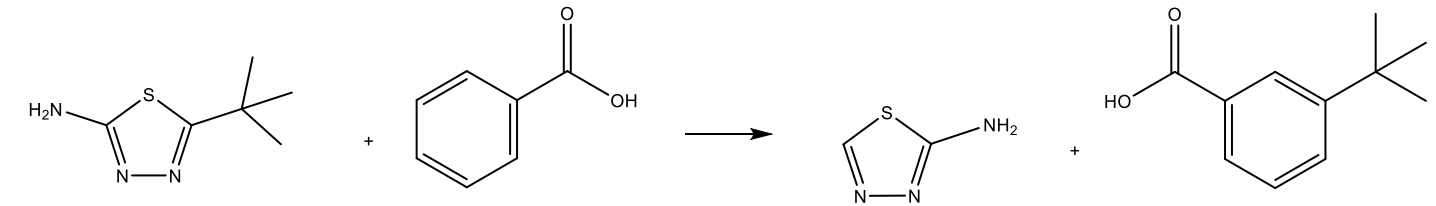
…/…

Tabela 4.14 (continuação)

Reações de trabalho					$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
				(5)	15,45	147,8
2-amino-5-isopropil-1,3,4-tiadiazole	3-metil-*o*-benzenodiol	2-amino-1,3,4-tiadiazole	3-metil-6-*iso*-propil-*o*-benzenodiol			
				Média		147,7 ± 3,9[a]

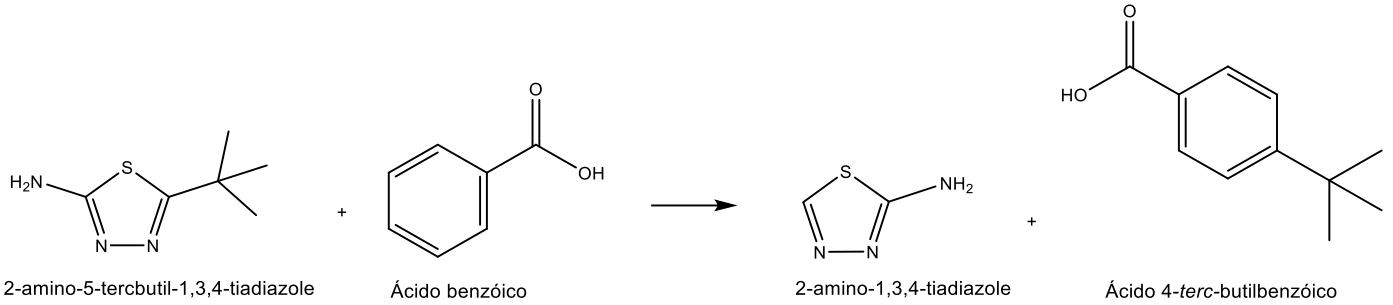
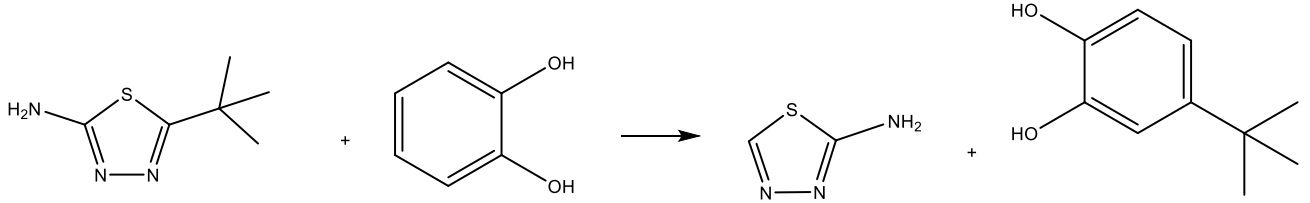
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.15 Reações de trabalho para o 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole + Benzeno → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + *Terc*-butilbenzeno	(1)	19,64	116,0
 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole + Tolueno → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + *p-terc*-butiltolueno	(2)	20,12	114,8
 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole + Ácido benzóico → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + Ácido 3-*terc*-butilbenzóico	(3)	18,12	118,1

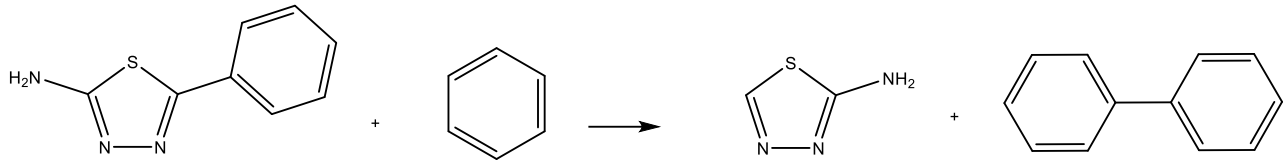
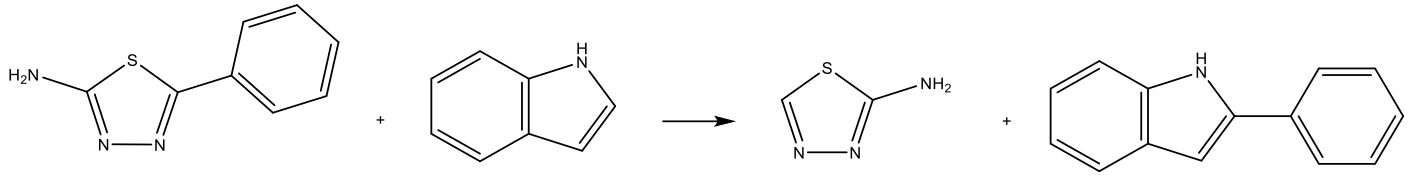
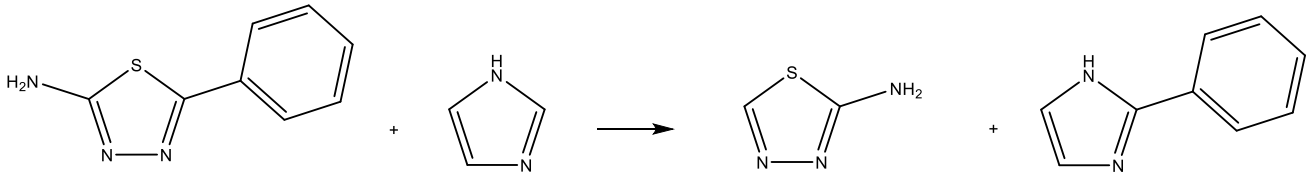
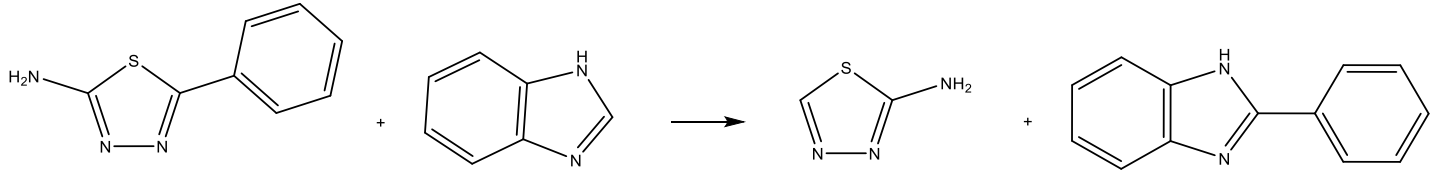
…/…

Tabela 4.15 (continuação)

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole + Ácido benzóico → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + Ácido 4-*terc*-butilbenzóico	(4)	17,82	120,7
 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole + *o*-benzendiol → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + *p-terc*-butilcatechol	(5)	20,43	115,4
	Média		117,0 ± 3,0[a]

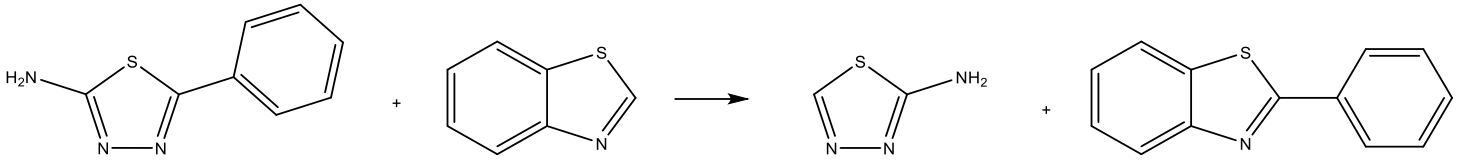
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.16 Reações de trabalho para o 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole + Benzeno → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + Bifenilo	(1)	9,43	330,3
 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole + 1*H*-indole → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 2-fenilindole	(2)	10,15	330,2
 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole + 1*H*-imidazole → 2-amino-1,3,4-tiiadiazole + 2-fenilimidazole	(3)	0,65	331,9
 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole + Benzimidazole → 2-amino-1,3,4-tiiadiazole + 2-fenilbenzimidazole	(4)	−8,24	326,8

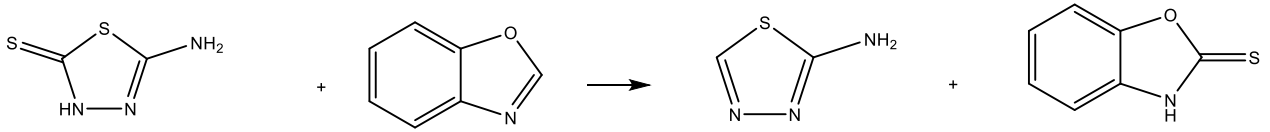
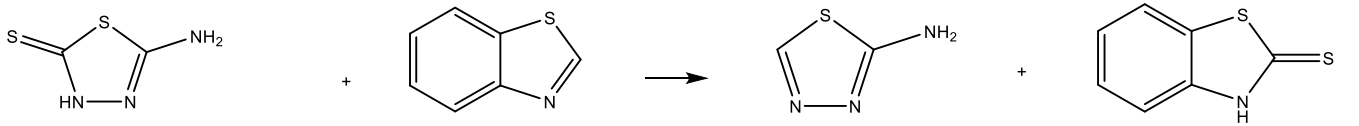
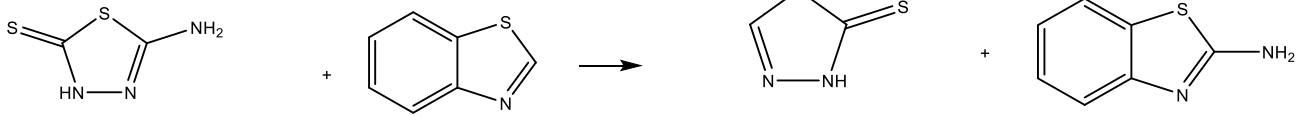
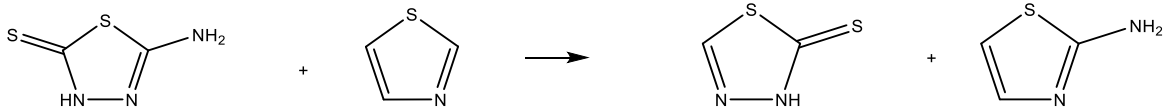
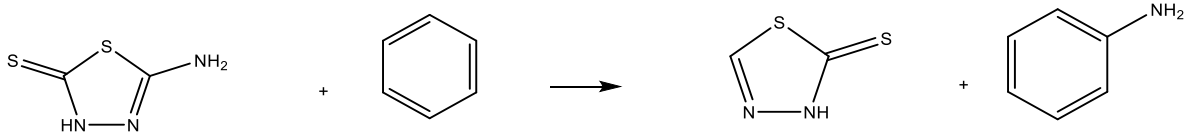
…/…

Tabela 4.16 (continuação)

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole + Benzotiazole → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 2-fenilbenzotiazole	(5)	−4,24	326,4
	Média		329,1 ± 3,0[a]

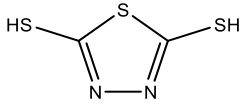
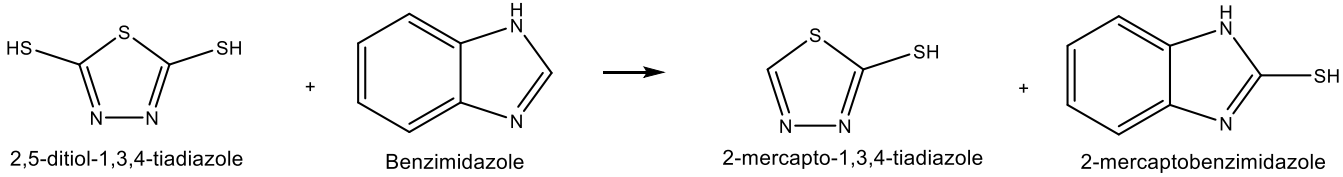
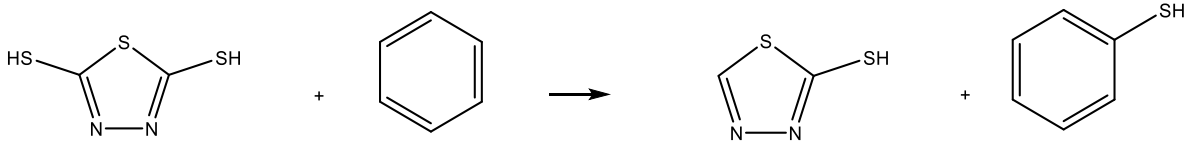
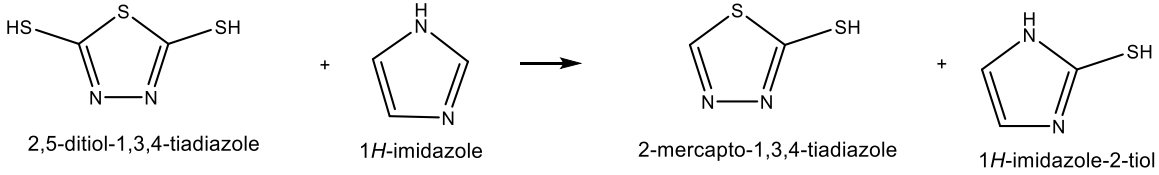
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.17 Reações de trabalho para o 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Benzoxazole → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 1*H*-1,3-benzoxazole-2(3*H*)-tiona	(1)	3,49	248,8
 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Benzotiazole → 2-amino-1,3,4-tiadiazole + 1*H*-1,3-benzotiazole-2(3*H*)-tiona	(2)	0,39	248,6
 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Benzotiazole → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + 2-aminobenzotiazole	(3)	−9,73	245,6
 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Tiazole → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + 2-aminotiazole	(4)	0,38	248,9
 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Benzeno → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Anilina	(5)	9,64	250,2
	Média		248,4 ± 2,1[a]

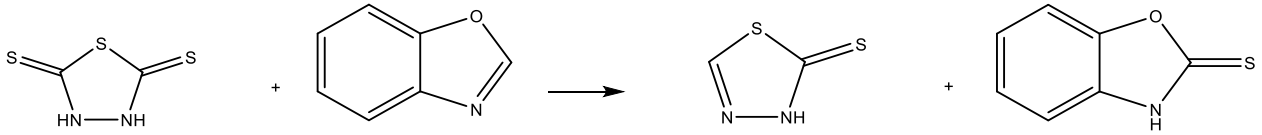
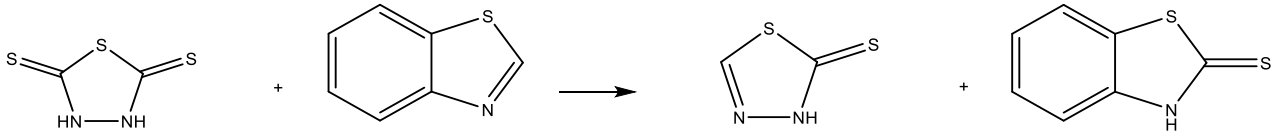
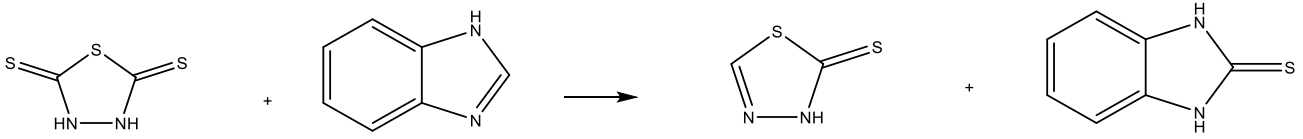
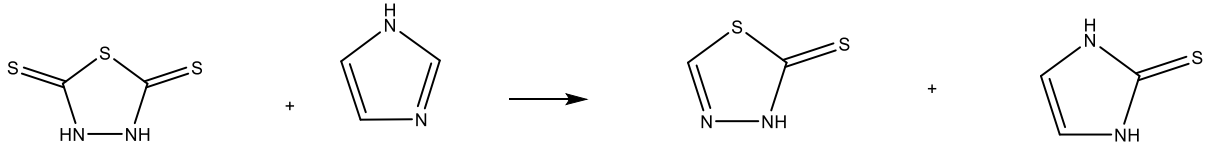
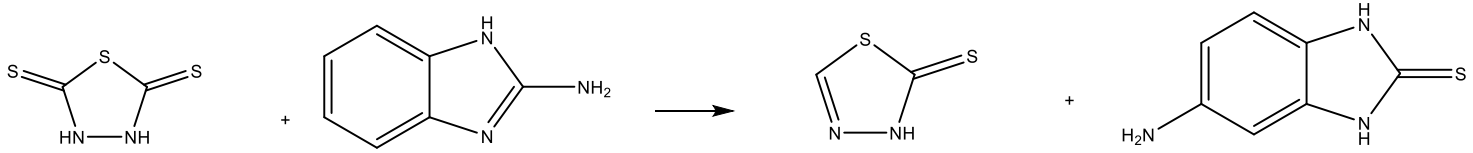
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.18 Reações de trabalho para o 1,3,4-tiadiazole-2,5-ditiol e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 2,5-ditiol-1,3,4-tiadiazole → 2C + 2H + 2N + 3S	(1)	3347,65	298,0
 2,5-ditiol-1,3,4-tiadiazole + Benzimidazole → 2-mercapto-1,3,4-tiadiazole + 2-mercaptobenzimidazole	(2)	−3,29	314,5
 2,5-ditiol-1,3,4-tiadiazole + Benzeno → 2-mercapto-1,3,4-tiadiazole + Benzenotiol	(3)	−0,07	310,9
 2,5-ditiol-1,3,4-tiadiazole + 1*H*-imidazole → 2-mercapto-1,3,4-tiadiazole + 1*H*-imidazole-2-tiol	(4)	2,84	311,6
	Média		308,7 ± 3,5[a]

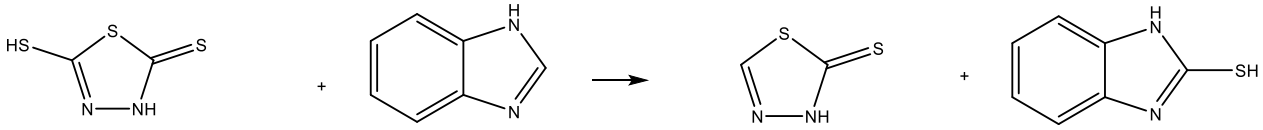
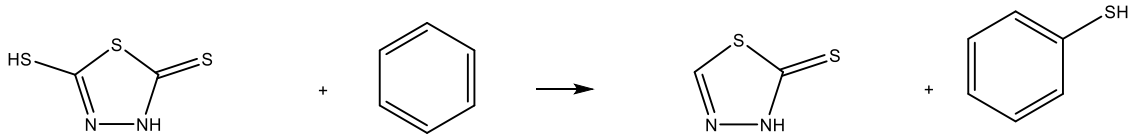
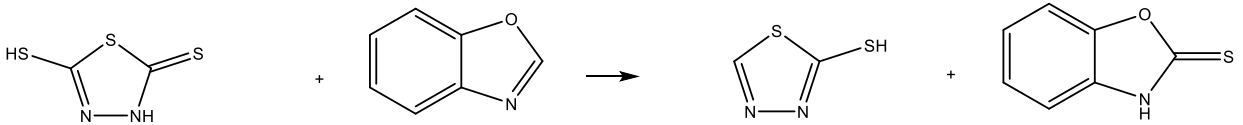
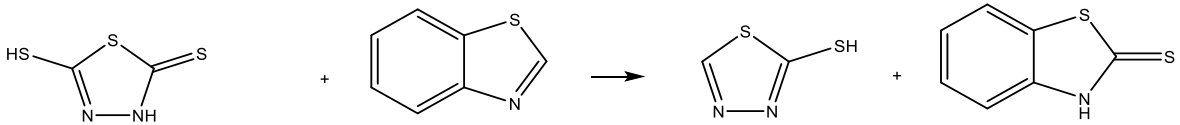
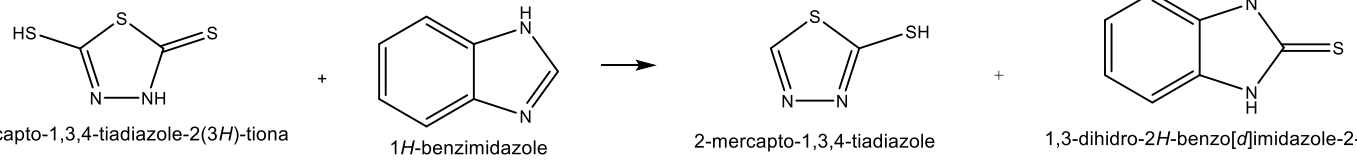
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de quatro reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 3,182).

Tabela 4.19 Reações de trabalho para o 1,3,4-tiadiazolidina-2,5-ditiona e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1,3,4-tiadiazolidina-2,5-ditiona + Benzoxazole → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + 3*H*-benzoxazole-2-tiona	(1)	−56,77	321,7
 1,3,4-tiadiazolidina-2,5-ditiona + Benzotiazole → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + 3*H*-benzotiazole-2-tiona	(2)	−59,87	321,5
 1,3,4-tiadiazolidina-2,5-ditiona + 1H-benzimidazole → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + 1,3-dihidro-2*H*-benzo[*d*]imidazole-2-tiona	(3)	−75,49	324,5
 1,3,4-tiadiazolidina-2,5-ditiona + 1*H*-imidazole → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + 1,3-dihidro-2*H*-imidazole-2-tiona	(4)	−59,89	317,6
 1,3,4-tiadiazolidina-2,5-ditiona + 2-aminobenzimidazole → 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + 5-amino-1*H*-benzimidazole-2(3*H*)-tiona	(5)	−38,84	317,5
	Média		320,6 ± 3,7[a]

[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.20 Reações de trabalho para o 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Benzimidazole → 1,3,4-tiadiazole-2-(3*H*)-tiona + 2-mercaptobenzimidazole	(1)	17,48	293,7
 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Benzeno → 1,3,4-tiadiazole-2-(3*H*)-tiona + Benzenotiol	(2)	20,71	290,1
 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Benzoxazole → 2-mercapto-1,3,4-tiadiazole + 3*H*-1,3-benzoxazole-2-tiona	(3)	0,54	291,2
 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + Benzotiazole → 2-mercapto-1,3,4-tiadiazole + 3*H*-1,3-benzotiazole-2-tiona	(4)	−2,56	291,0
 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona + 1*H*-benzimidazole → 2-mercapto-1,3,4-tiadiazole + 1,3-dihidro-2*H*-benzo[*d*]imidazole-2-tiona	(5)	−18,17	294,0
	Média		292,0 ± 1,9[a]

[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

4.11. Resultados para os derivados do triazole

4.11.1. Análise conformacional

As estruturas otimizadas das conformações mais estáveis de cada triazole, bem como os resultados da correspondente composição conformacional, na fase gasosa, estão apresentados na tabela 4.21.

No caso do 1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole e do 1-(4-aminobenzil)-1,2,4-triazole baseou-se num estudo publicado por Fiegel [21], que propõe que as duas estruturas devem adotar uma posição ortogonal entre si, de modo a reduzir a energia total da molécula. Para o 1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole, as duas conformações globais de energia mínima representam 90% (I) e 10% (II) da sua composição, enquanto para o 1-(4-aminobenzil)-1,2,4-triazole, as duas conformações mais estáveis representam 55% e 45% da sua composição em fase gasosa.

Em relação ao 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo, esta molécula apresenta duas conformações de energia mínima. A conformação com maior contribuição em fase gasosa, apresenta o grupo metoxicarbonilo em posição *syn* em relação ao átomo NH do 1,3,4-tiadiazole, como no caso do análogo 3-pirrolecarboxilato de metilo [22]. Para o 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de etilo, as duas conformações identificadas como mais estáveis identificadas estão associadas ao grupo etoxicarbonilo adotar uma posição *syn* e *anti* em relação ao átomo de NH do anel heterocíclico.

Para os isómeros estruturais do triazole, o 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole, o 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole e o 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole e para os derivados do benzotriazole identificou-se apenas um mínimo global de energia, bem como para os naftoderivados.

Tabela 4.21 Resultados do estudo da análise conformacional dos triazoles estudados (código de cores dos átomos: cinza representa o carbono, branco o hidrogénio, azul o nitrogénio e vermelho o oxigénio).

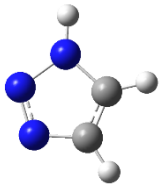
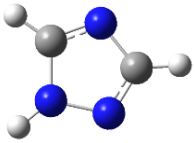
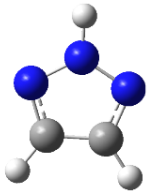
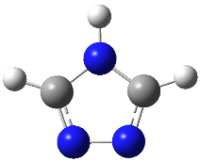
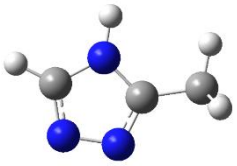
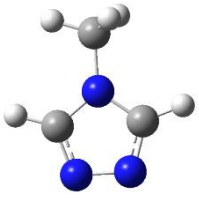
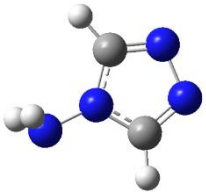
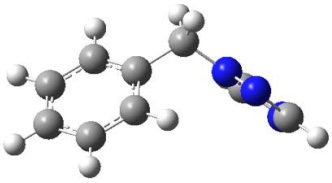
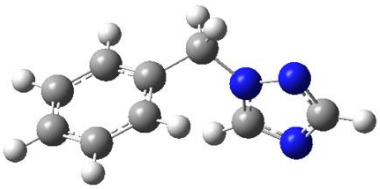
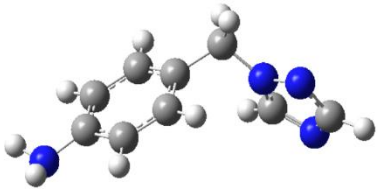
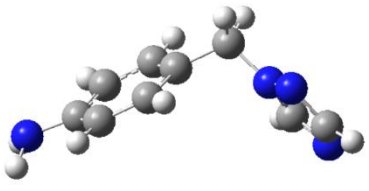
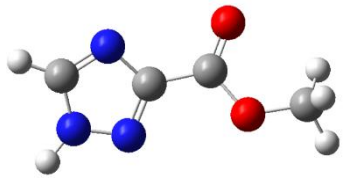
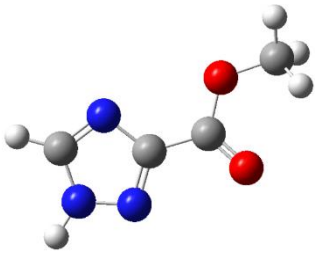
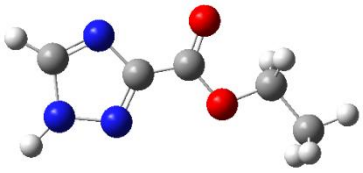
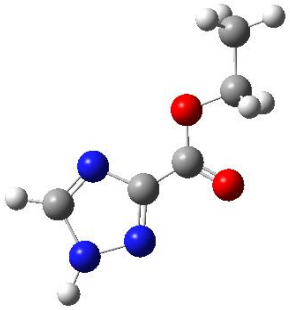
Confórmero	H°_{m} [a]	G°_{m} [a]	ΔG_{rel} (i) [b]	χ_i [c]
1,2,3-triazole				
	− 241,883033	− 241,913894	0,00	1,000
1,2,4-triazole				
	−241,909823	−241,940618	0,00	1,000
1,2,5-triazole				
	−241,888887	−241,919700	0,00	1,000
1,3,4-triazole				
	−241,900712	−241,931634	0,00	1,000
3-metil-1*H*-1,2,4-triazole				
	−281,160176	−281,188912	0,00	1,000
4-metil-4*H*-1,2,4-triazole				
	−281,130143	−281,166283	0,00	1,000

Tabela 4.21 (continuação)

Confórmero	H°_{m} [a]	G°_{m} [a]	ΔG_{rel} (i)[b]	χ_i[c]
4-amino-4*H*-1,2,4-triazole				
	−297,142214	−297,176405	0,00	1,000
1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole				
 I	−511,803078	−511,850829	0,00	0,897
 II	−511,803684	−511,848783	5,37	0,103
Média ponderada[d]	−511,803140			
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole				
 I	−567,088599	−567,139472	0,00	0,549
 II	−567,088510	−567,139286	0,49	0,451
Média ponderada[d]	−567,088559			

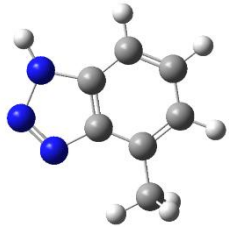
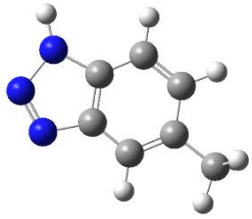
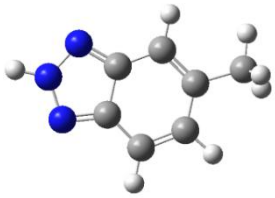
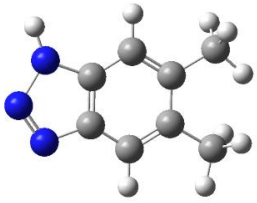
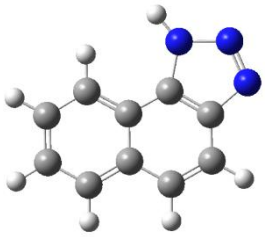
…/…

Tabela 4.21 (continuação)

Confórmero	H°_{m} [a]	G°_{m} [a]	$\Delta G_{rel}(i)$ [b]	χ_i [c]
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo				
 I	−469,495873	−469,538753	0,00	0,514
 II	−469,495884	−469,538699	0,14	0,486
Média ponderada[d]	−469,494195			
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de etilo				
 I	−508,735711	−508,782273	0,00	0,505
 II	−508,735757	−508,782253	0,05	0,495
Média ponderada[d]	−508,732479			

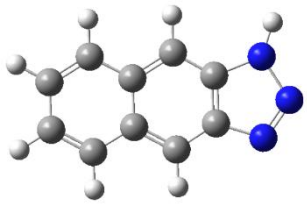
…/…

Tabela 4.21 (continuação)

Confórmero	H°_{m} [a]	G°_{m} [a]	$\Delta G_{rel}(i)$ [b]	χ_i [c]
4-metil-1*H*-benzotriazole				
	−434,511357	−434,553007	0,00	1,000
5-metil-1*H*-benzotriazole				
	−434,508835	−434,550675	0,00	1,000
6-metil-1*H*-benzotriazole				
	−434,508920	−434,551016	0,00	1,000
5,6-metil-1*H*-benzotriazole				
	−473,74827	−473,792813	0,00	1,000
1*H*-nafto[1,2,-*d*][1,2,3]triazole				
	− 548,662085	−548,705852	0,00	1,000

…/…

Tabela 4.21 (continuação)

Confórmero	H°_{m} [a]	G°_{m} [a]	$\Delta G_{rel}(i)$ [b]	χ_i [c]
1*H*-nafto[2,3-*d*][1,2,3]triazole				
	−548,653120	−548,696946	0,00	1,000

[a] Valor em Hartrees (1 Hartree = 2625,5 kJ·mol^{-1});

[b] Valor calculado de acordo com a seguinte fórmula: $\Delta G_{rel}(i) = G^{\circ}_{m}(i) - G^{\circ}_{m}$(confórmero I); valores em kJ·mol^{-1};

[c] Valor calculado usando a fórmula: $\chi_i = \frac{e^{-\frac{\Delta G_{rel}(i)}{RT}}}{\sum_{i=1}^{n} e^{-\frac{\Delta G_{rel}(i)}{RT}}}$;

[d] Valor calculado usando a equação: $H^{\circ}_{m} = \sum_{i=1}^{n} X_i H^{\circ}_{m}(i)$.

4.11.2. Reações de trabalho para a estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

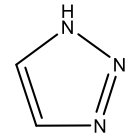
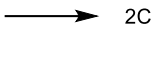
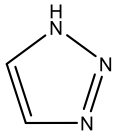
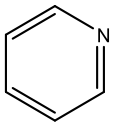
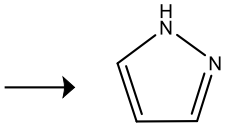
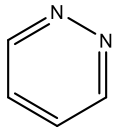
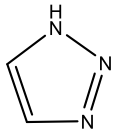
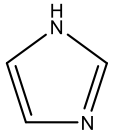
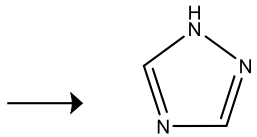
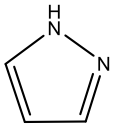
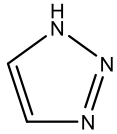
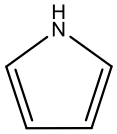
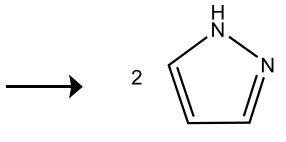
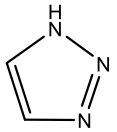
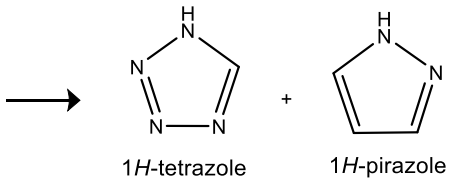
As reações de trabalho utilizadas no estudo dos triazoles estão apresentadas nas tabelas 4.22 a 4.38.

No caso dos isómeros estruturais do triazole (tabelas 4.22-4.25), as reações de trabalho utilizadas foram essencialmente do tipo isolobal e também de atomização. Para os restantes triazoles substituídos foram utilizadas reações do tipo isodésmico ou homodésmico para o cálculo das entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15K, exceto para o 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole e o 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de etilo, em que se utilizou a reação de atomização.

Para o 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole, o 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole e o 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, o estudo foi um pouco dificultado pela escassez de valores de moléculas afins, na literatura, tendo sido, contudo, obtido um valor médio de $\Delta_f H^\circ_m$ (g), para o conjunto de reações consideradas.

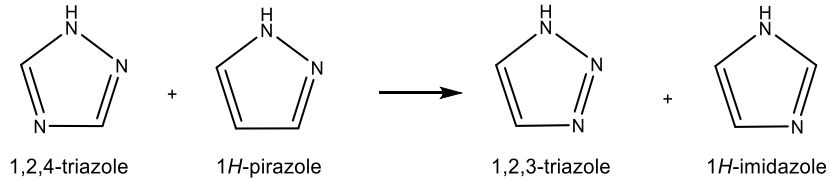
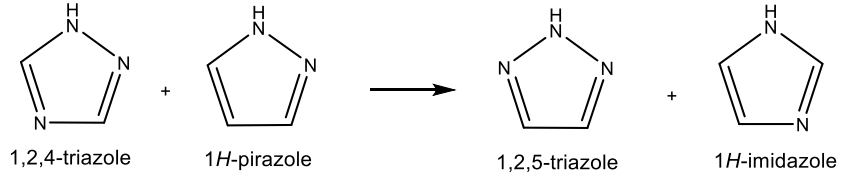
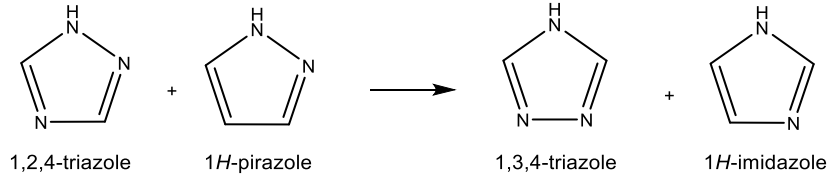
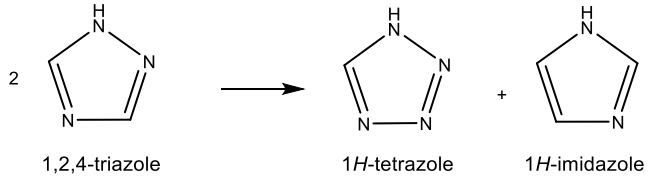
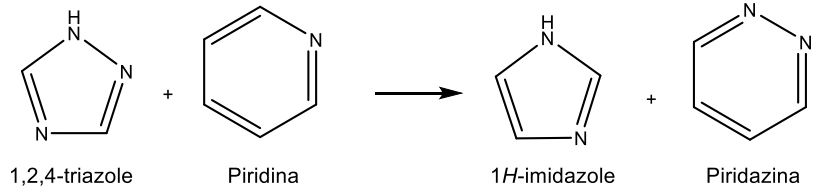
Em anexo, nas tabelas A5.1-5.4 estão apresentadas as reações de trabalho utilizadas no estudo dos naftoderivados, bem como, na tabela A6.1, encontram-se os valores das entalpias absolutas calculadas pelo método G3(MP2)//B3LYP das moléculas envolvidas nas reações de trabalho, assim como os correspondentes valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298,15 K.

Tabela 4.22 Reações de trabalho para o 1*H*-1,2,3-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1,2,3-triazole  2C + 3H + 3N	(1)	3237,50	267,9
 1,2,3-triazole +  Piridina  1*H*-pirazole +  Piridazina	(2)	54,97	262,6
 1,2,3-triazole +  1*H*-imidazole  1,2,4-triazole +  1*H*-pirazole	(3)	−24,38	263,3
 1,2,3-triazole +  1*H*-pirrole  2 1*H*-pirazole	(4)	−16,31	266,2
2  1,2,3-triazole  1*H*-tetrazole + 1*H*-pirazole	(5)	−15,08	271,9
		Média	266,5 ± 4,7[a]

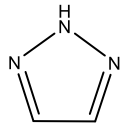
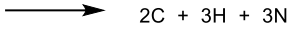
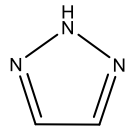
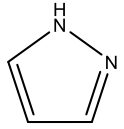
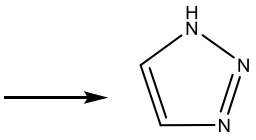
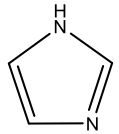
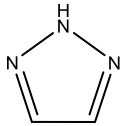
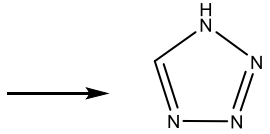
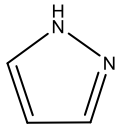
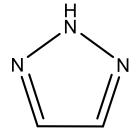
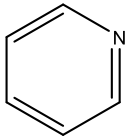
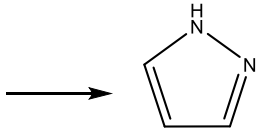
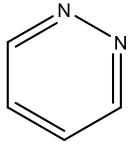
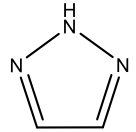
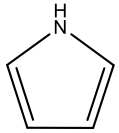
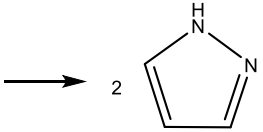
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.23 Reações de trabalho para o 1*H*-1,2,4-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1,2,4-triazole + 1*H*-pirazole → 1,2,3-triazole + 1*H*-imidazole	(1)	24,38	194,7
 1,2,4-triazole + 1*H*-pirazole → 1,2,5-triazole + 1*H*-imidazole	(2)	9,01	194,6
 1,2,4-triazole + 1*H*-pirazole → 1,3,4-triazole + 1*H*-imidazole	(3)	−22,04	193,7
 2 1,2,4-triazole → 1*H*-tetrazole + 1*H*-imidazole	(4)	79,64	193,8
 1,2,4-triazole + Piridina → 1*H*-imidazole + Piridazina	(5)	79,35	191,8
		Média	193,7 ± 1,5[a]

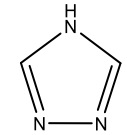
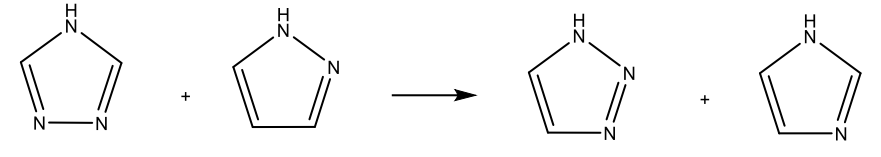
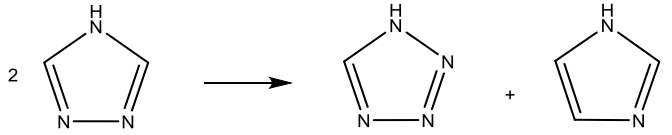
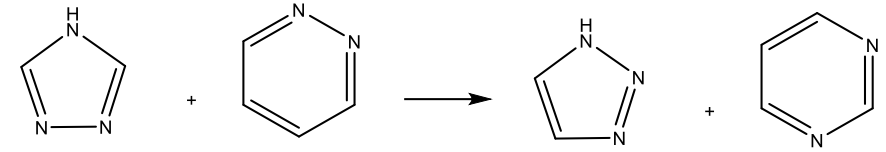
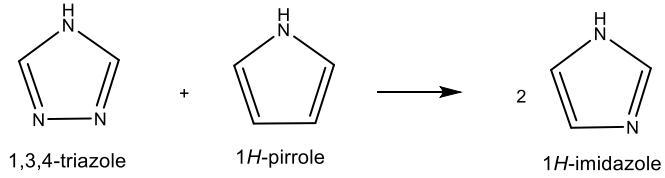
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.24 Reações de trabalho para o 1*H*-1,2,5-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1,2,5-triazole  2C + 3H + 3N	(1)	3252,87	252,5
 1,2,5-triazole +  1*H*-pirazole  1,2,3-triazole +  1*H*-imidazole	(2)	−30,59	254,1
2  1,2,5-triazole  1*H*-tetrazole +  1*H*-pirazole	(3)	15,66	249,0
 1,2,5-triazole +  Piridina  1*H*-pirazole +  Piridazina	(4)	70,34	247,3
 1,2,5-triazole +  1*H*-pirrole  1*H*-pirazole	(5)	−0,94	251,4
		Média	250,0 ± 2,6[a]

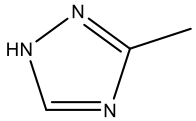
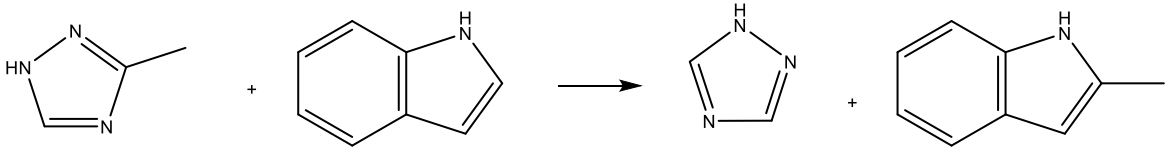
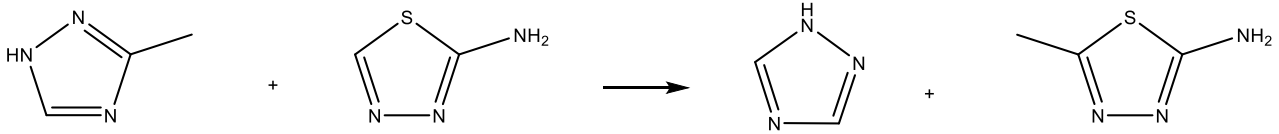
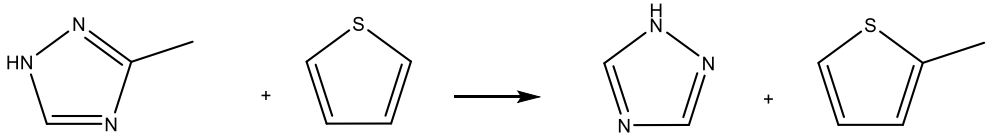
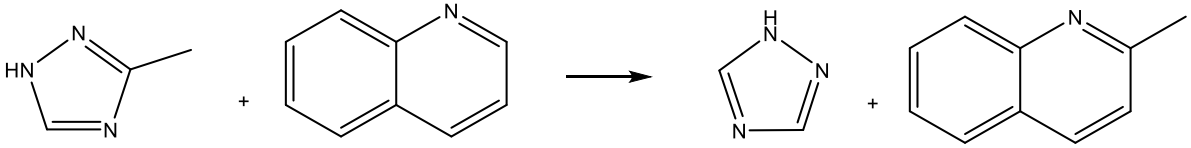
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.25 Reações de trabalho para o 1*H*-1,3,4-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1,3,4-triazole → 2C + 3H + 3N	(1)	3283,91	221,5
 1,3,4-triazole + 1*H*-pirazole → 1,2,3-triazole + 1*H*-imidazole	(2)	0,46	218,6
2  1,3,4-triazole → 1*H*-tetrazole + 1*H*-imidazole	(3)	31,79	217,7
 1,3,4-triazole + Piridazina → 1,2,3-triazole + Pirimidina	(4)	−46,42	221,0
 1,3,4-triazole + 1*H*-pirrole → 2 1*H*-imidazole	(5)	−61,81	219,3
		Média	219,6 ± 1,7[a]

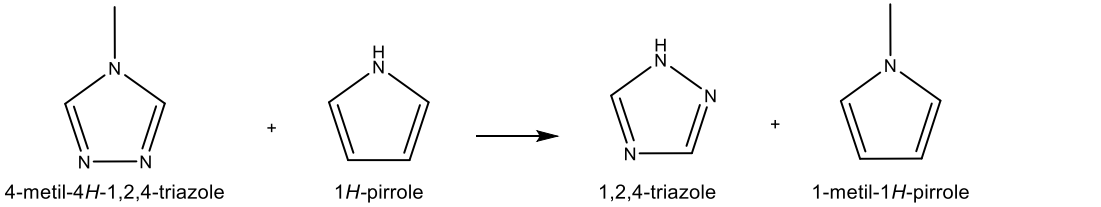
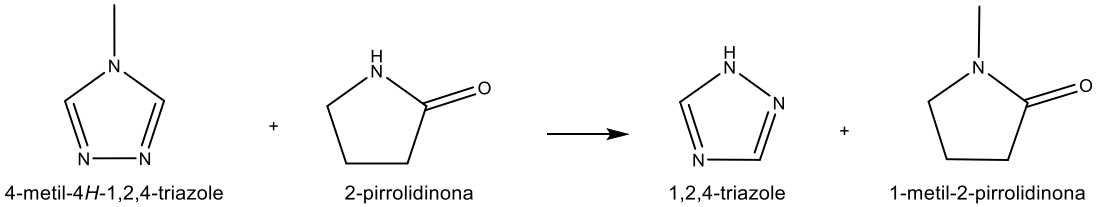
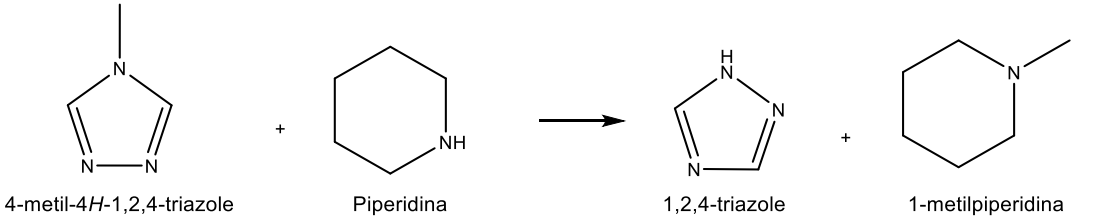
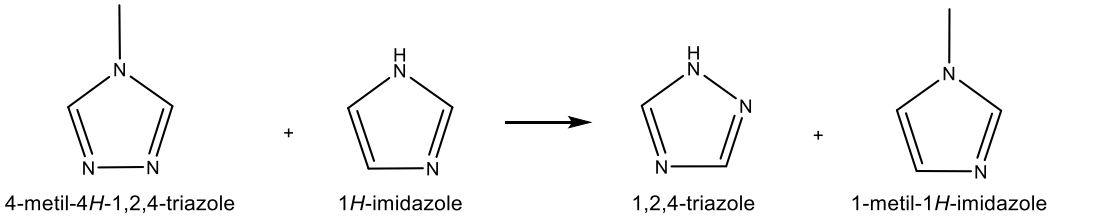
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.26 Reações de trabalho para o 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole → 3C + 5H + 3N	(1)	4521,78	136,3
 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole + 1*H*-indole → 1,2,4-triazole + 2-metil-1*H*-indole	(2)	22,08	140,5
 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole + 2-amino-1,3,4-thiadiazole → 1,2,4-triazole + 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	(3)	17,73	136,3
 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole + Tiofeno → 1,2,4-triazole + 2-metiltiofeno	(4)	29,26	133,8
 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole + Quinolina → 1,2,4-triazole + 6-metilquinolina	(5)	19,42	141,8
		Média	137,7 ± 4,1[a]

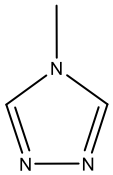
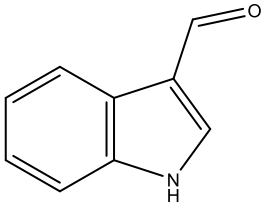
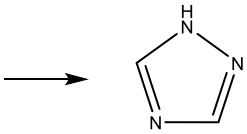
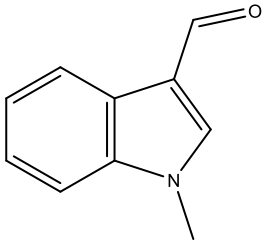
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.27 Reações de trabalho para o 4-metil-4*H*-1,2,4--triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole + 1*H*-pirrole → 1,2,4-triazole + 1-metil-1*H*-pirrole	(1)	−23,22	210,7
 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole + 2-pirrolidinona → 1,2,4-triazole + 1-metil-2-pirrolidinona	(2)	−30,90	210,1
 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole + Piperidina → 1,2,4-triazole + 1-metilpiperidina	(3)	−29,14	209,9
 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole + 1*H*-imidazole → 1,2,4-triazole + 1-metil-1*H*-imidazole	(4)	−24,57	210,1

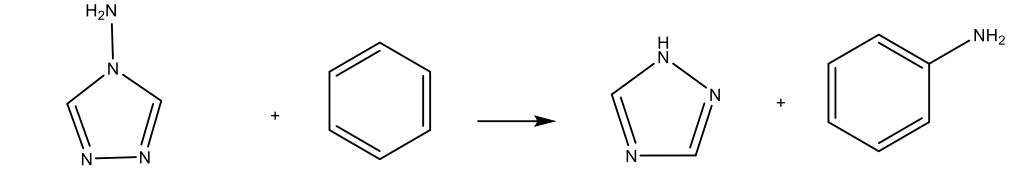
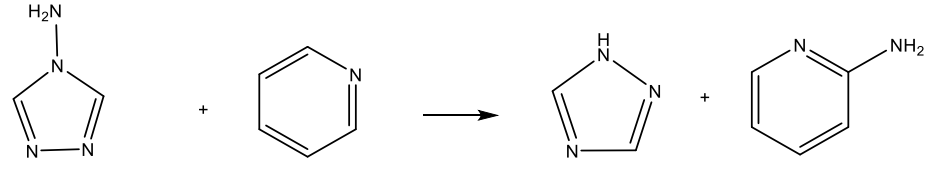
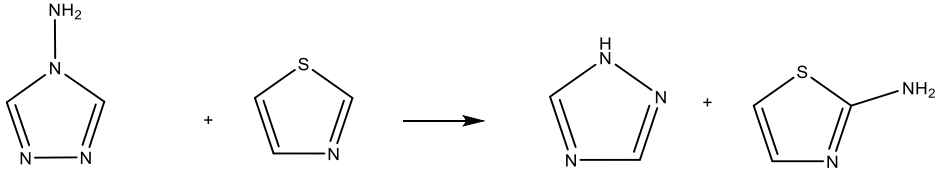
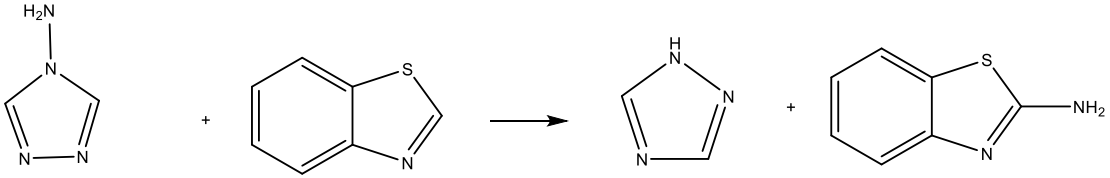
…/…

Tabela 4.27 (continuação)

Reações de trabalho					$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole	+  1*H*-indole-3-carbaldeído	 1,2,4-triazole	+  1-metil-1*H*-indole-3-carbaldeído	(5)	−24,36	213,5
					Média	210,9 ± 0,4[a]

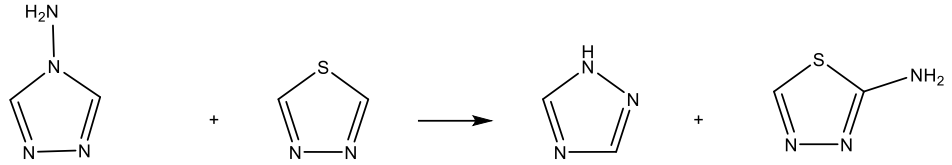
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.28 Reações de trabalho para o 4-amino-4*H*-1,2,4--triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole + Benzeno → 1,2,4-triazole + Anilina	(1)	−138,00	334,9
 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole + Piridina → 1,2,4-triazole + 2-aminopiridina	(2)	−163,48	334,8
 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole + Tiazole → 1,2,4-triazole + 2-aminotiazole	(3)	−147,26	333,7
 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole + Benzotiazole → 1,2,4-triazole + 2-aminobenzotiazole	(4)	−157,36	330,4

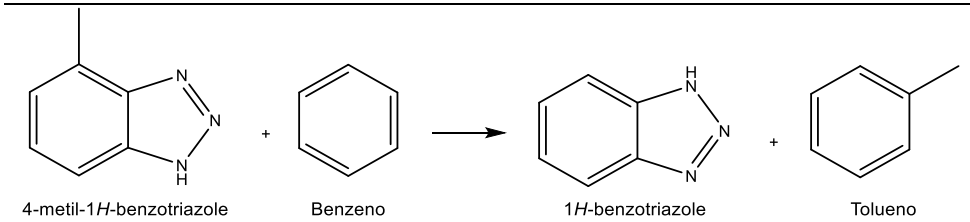
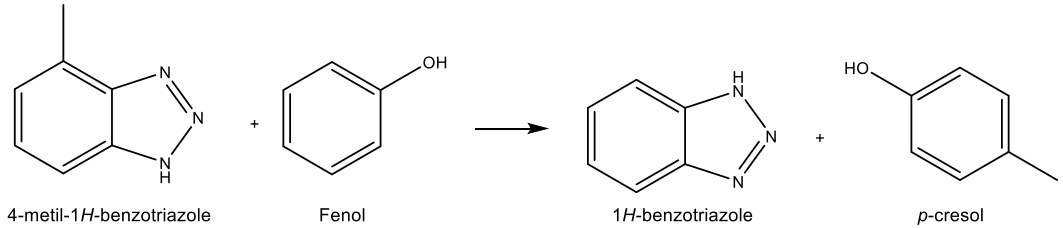
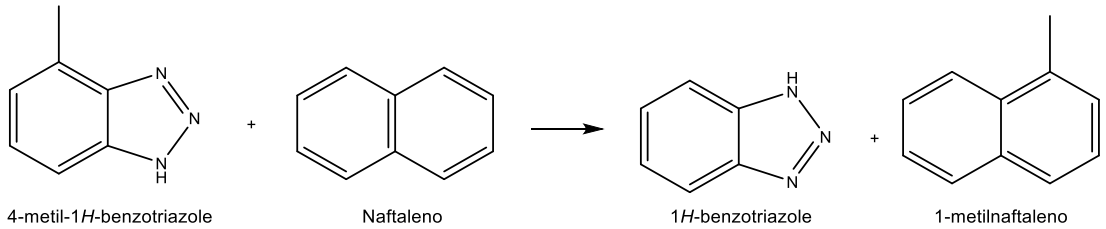
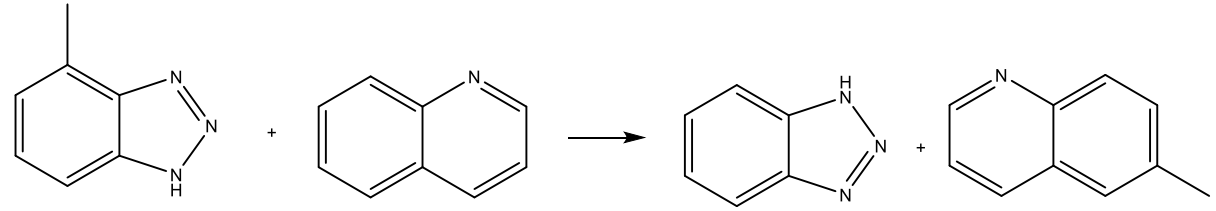
…/…

Tabela 4.28 (continuação)

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole + 1,3,4-tiadiazole → 1,2,4-triazole + 2-amino-1,3,4-tiadiazole	(5)	−145,47	331,2
		Média	333,0 ± 2,6[a]

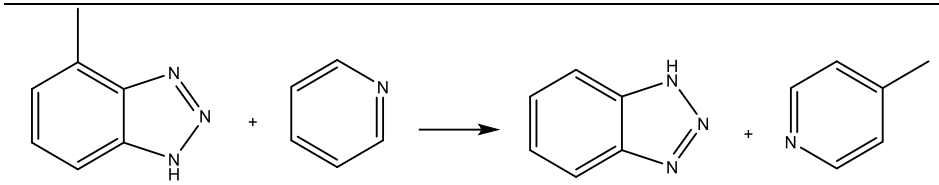
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.29 Reações de trabalho para o 4-metil-1*H*-benzotriazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 4-metil-1*H*-benzotriazole + Benzeno → 1*H*-benzotriazole + Tolueno	(1)	6,37	296,3
 4-metil-1*H*-benzotriazole + Fenol → 1*H*-benzotriazole + *p*-cresol	(2)	8,50	298,1
 4-metil-1*H*-benzotriazole + Naftaleno → 1*H*-benzotriazole + 1-metilnaftaleno	(3)	6,08	285,5
 4-metil-1*H*-benzotriazole + Quinolina → 1*H*-benzotriazole + 6-metilquinolina	(4)	− 8,27	291,3

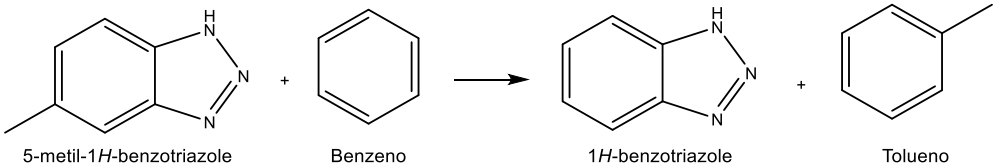
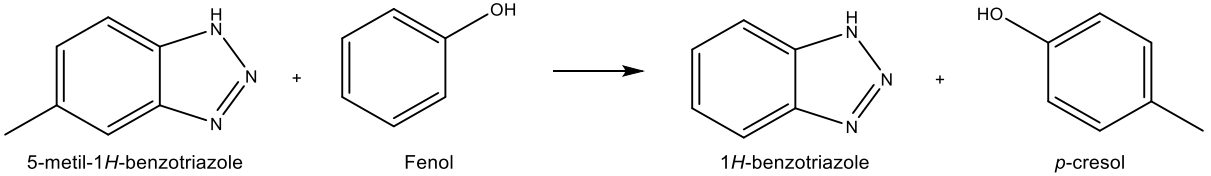
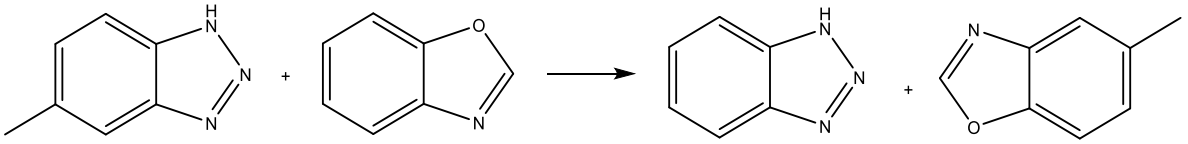
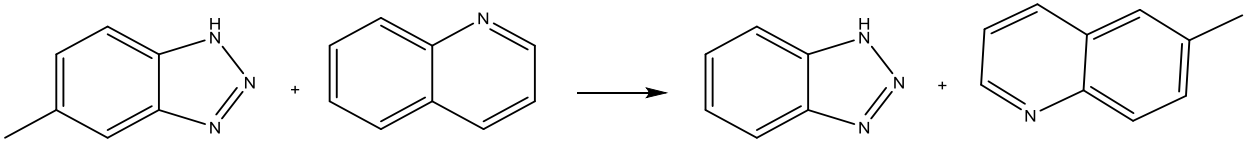
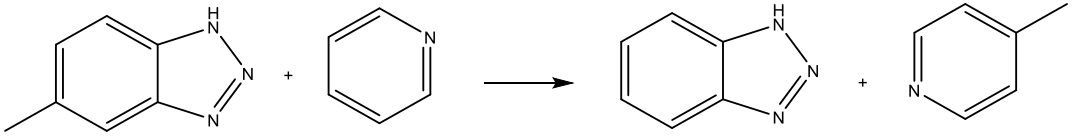
…/…

Tabela 4.29 (continuação)

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 4-metil-1*H*-benzotriazole + Piridina → 1*H*-benzotriazole + 4-metilpiridina	(5)	2,89	296,4
		Média	293,5 ± 6,4[a]

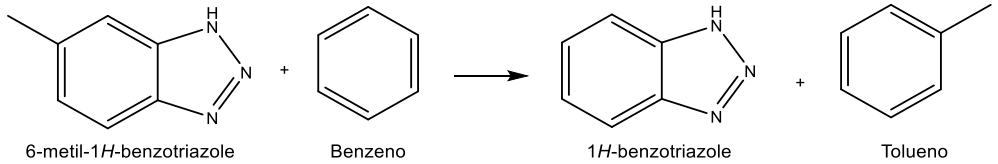
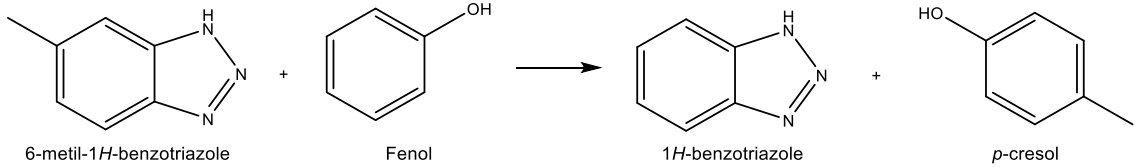
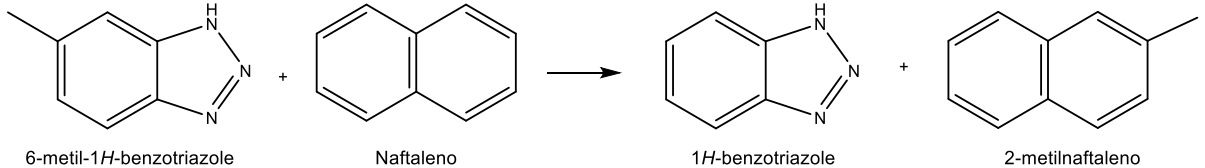
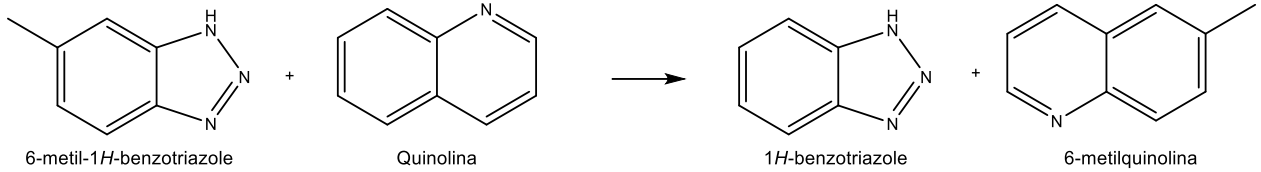
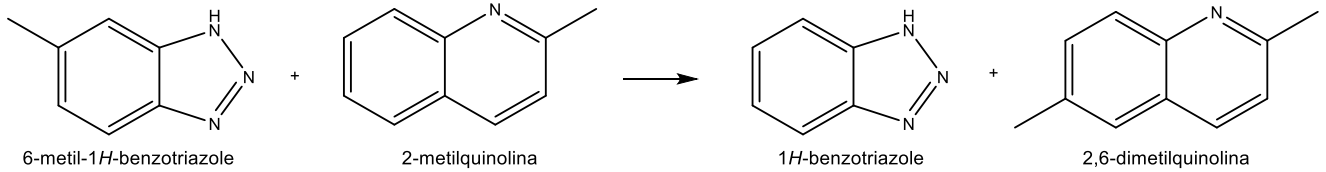
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.30 Reações de trabalho para o 5-metil-1*H*-benzotriazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 5-metil-1*H*-benzotriazole + Benzeno → 1*H*-benzotriazole + Tolueno	(1)	−0,25	302,9
 5-metil-1*H*-benzotriazole + Fenol → 1*H*-benzotriazole + *p*-cresol	(2)	1,88	304,7
 5-metil-1*H*-benzotriazole + Benzoxazole → 1*H*-benzotriazole + 5-metilbenzoxazole	(3)	1,08	298,2
 5-metil-1*H*-benzotriazole + Quinolina → 1*H*-benzotriazole + 6-metillquinolina	(4)	−1,91	297,9
 5-metil-1*H*-benzotriazole + Piridina → 1*H*-benzotriazole + 4-metilpiridina	(5)	−3,73	303,0
		Média	301,3 ± 3,8[a]

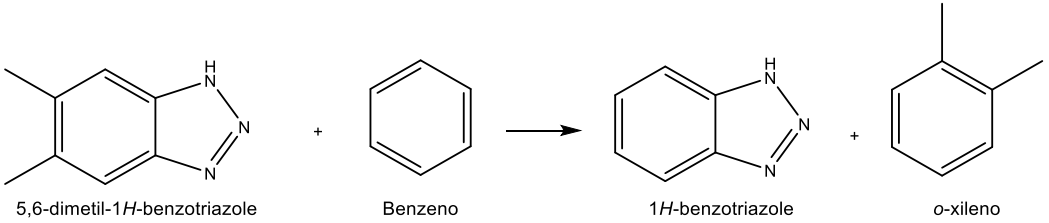
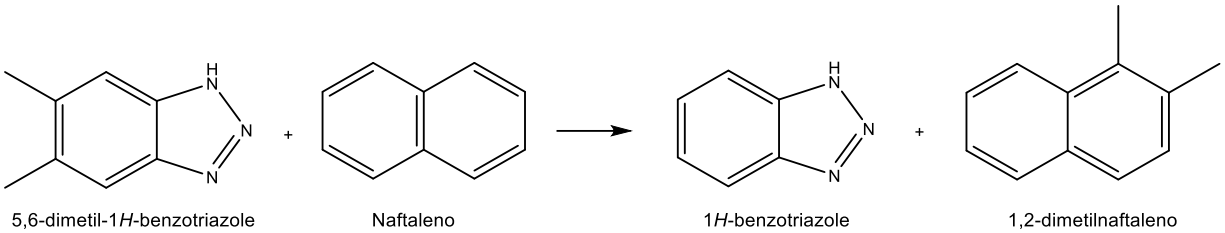
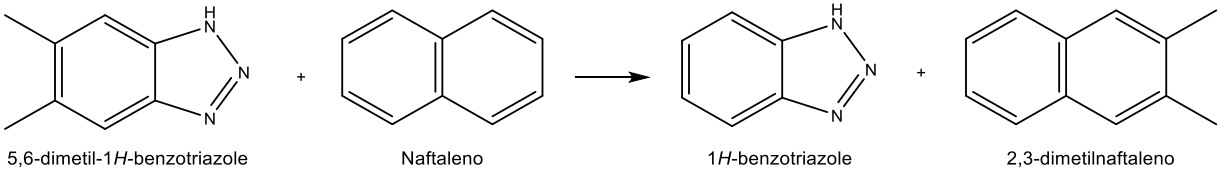
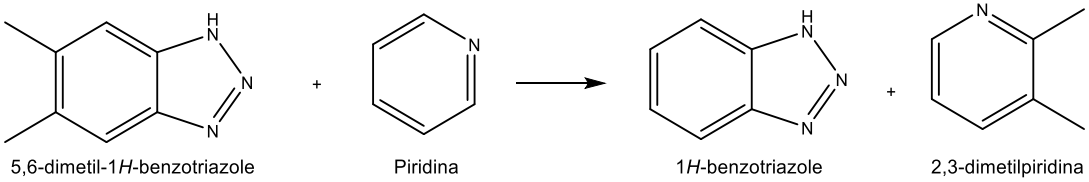
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.31 Reações de trabalho para o 6-metil-1*H*-benzotriazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 6-metil-1*H*-benzotriazole + Benzeno → 1*H*-benzotriazole + Tolueno	(1)	−0,02	302,7
 6-metil-1*H*-benzotriazole + Fenol → 1*H*-benzotriazole + *p*-cresol	(2)	2,10	304,5
 6-metil-1*H*-benzotriazole + Naftaleno → 1*H*-benzotriazole + 2-metilnaftaleno	(3)	−1,40	293,0
 6-metil-1*H*-benzotriazole + Quinolina → 1*H*-benzotriazole + 6-metilquinolina	(4)	−1,69	297,7
 6-metil-1*H*-benzotriazole + 2-metilquinolina → 1*H*-benzotriazole + 2,6-dimetilquinolina	(5)	−1,39	298,7
		Média	299,3 ± 5,6[a]

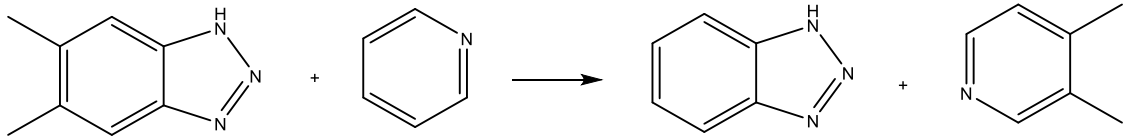
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.32 Reações de trabalho para o 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole + Benzeno → 1*H*-benzotriazole + *o*-xileno	(1)	−0,49	272,1
 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole + Naftaleno → 1*H*-benzotriazole + 1,2-dimetilnaftaleno	(2)	5,76	270,0
 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole + Naftaleno → 1*H*-benzotriazole + 2,3-dimetilnaftaleno	(3)	−1,95	263,0
 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole + Piridina → 1*H*-benzotriazole + 2,3-dimetilpiridina	(4)	−9,20	271,6

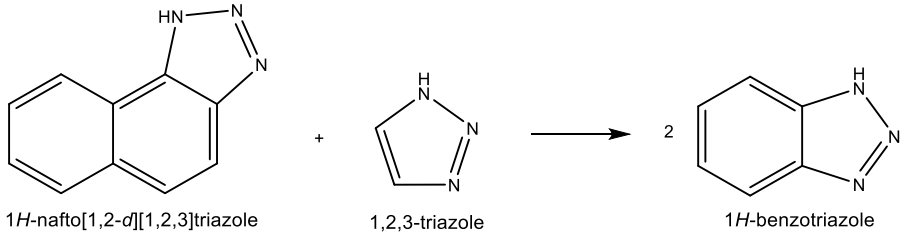
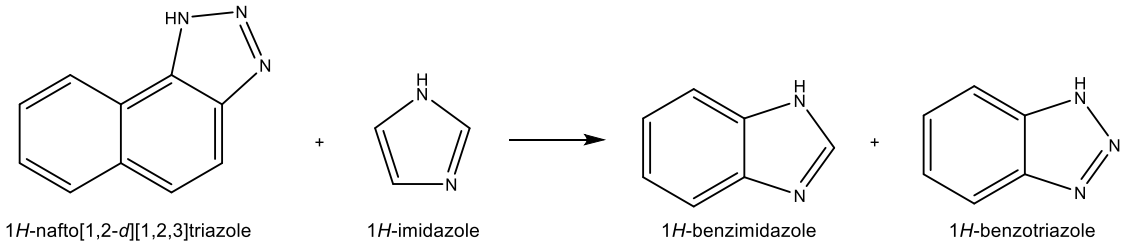
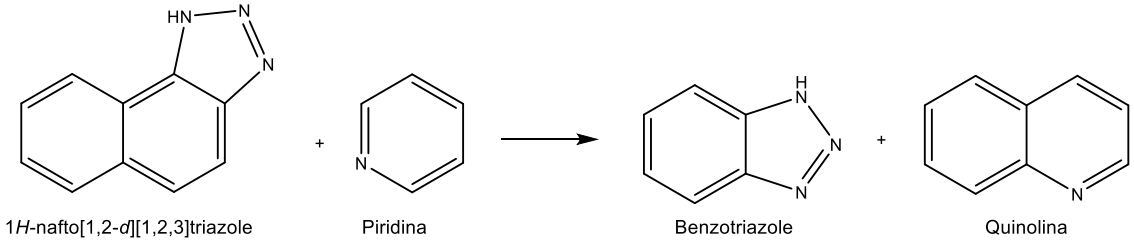
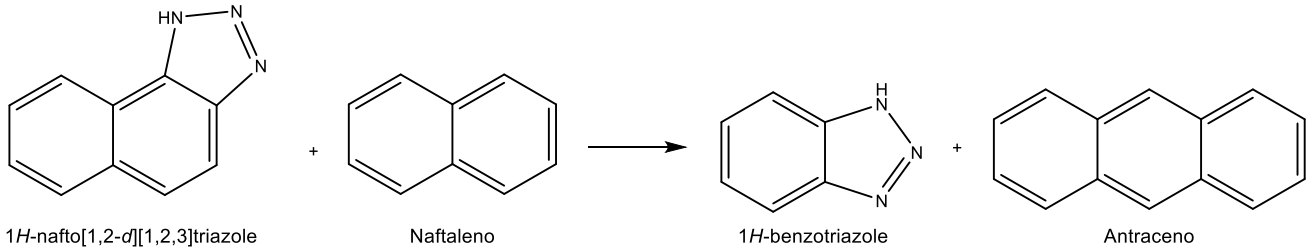
…/…

Tabela 4.32 (continuação)

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole + Piridina → 1*H*-benzotriazole + 3,4-dimetilpiridina	(5)	−5,64	269,7
		Média	269,3 ± 4,7[a]

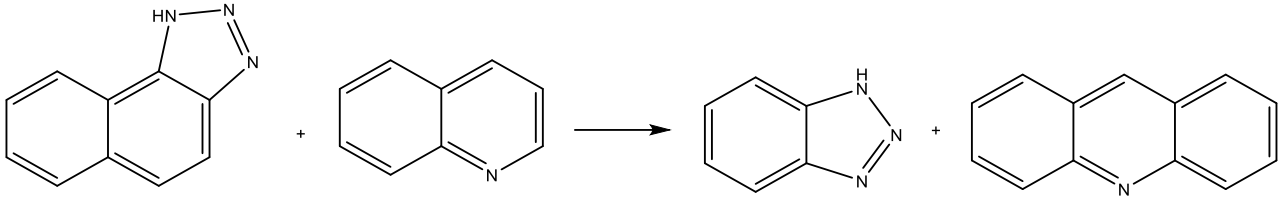
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.33 Reações de trabalho para o 1*H*-nafto[1,2-*d*][1,2,3]triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
	(1)	15,15	390,3
	(2)	−2,48	386,8
	(3)	5,66	390,1
	(4)	25,45	388,8

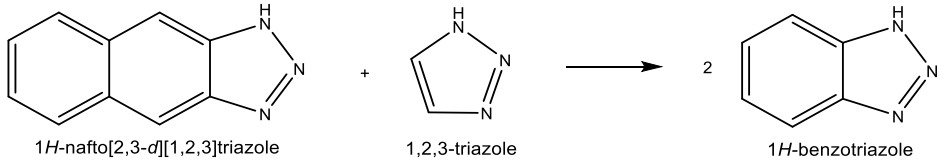
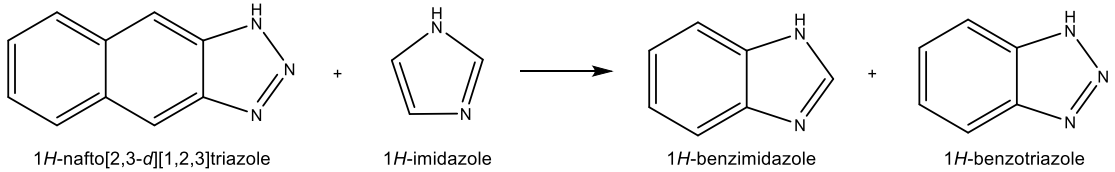
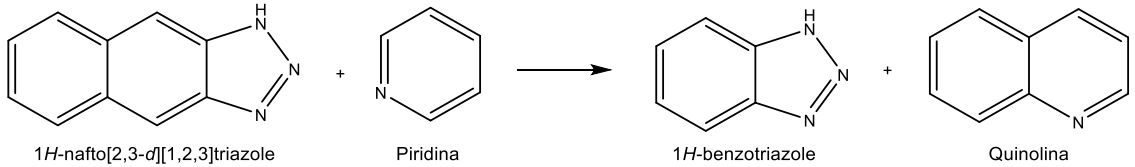
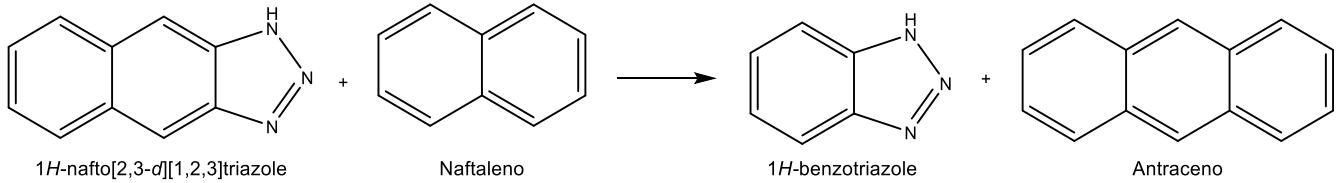
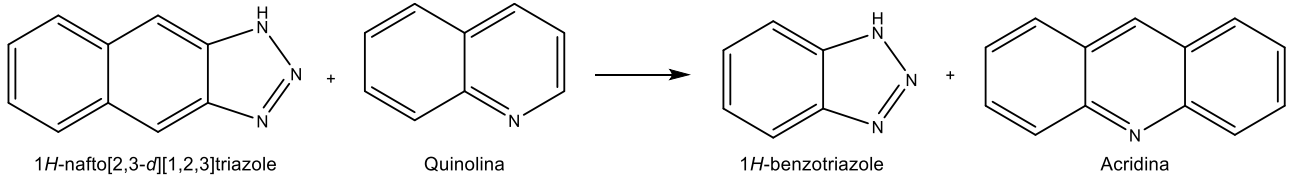
…/…

Tabela 4.33 (continuação)

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1*H*-nafto[1,2-*d*][1,2,3]triazole + Quinolina → 1*H*-benzotriazole + Acridina	(5)	20,64	388,3
		Média	388,9 ± 1,8[a]

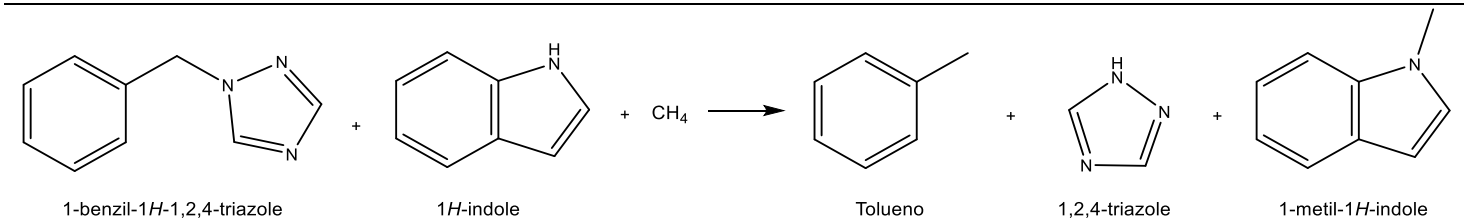
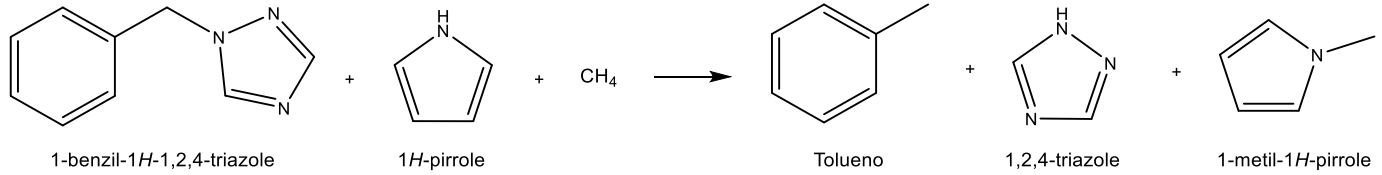
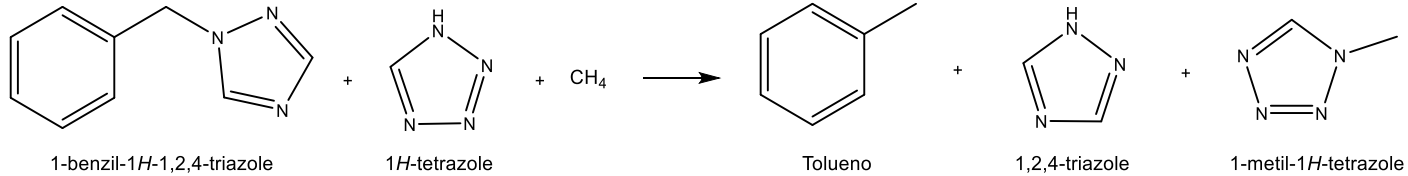
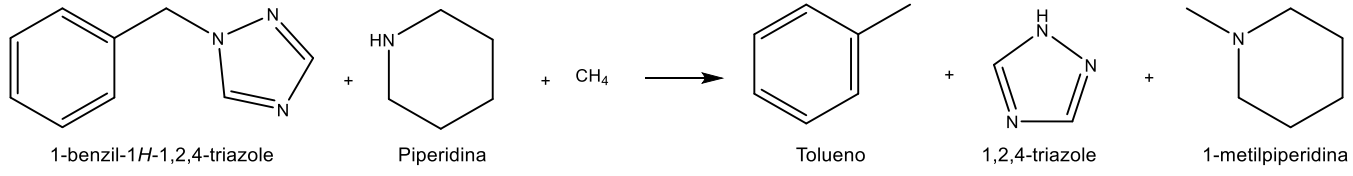
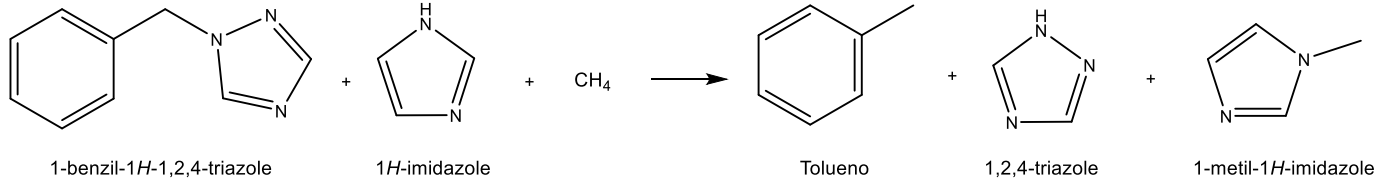
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.34 Reações de trabalho para o 1*H*-nafto[2,3-*d*][1,2,3]triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1*H*-nafto[2,3-*d*][1,2,3]triazole + 1,2,3-triazole → 2 1*H*-benzotriazole	(1)	−8,39	413,8
 1*H*-nafto[2,3-*d*][1,2,3]triazole + 1*H*-imidazole → 1*H*-benzimidazole + 1*H*-benzotriazole	(2)	−26,02	410,3
 1*H*-nafto[2,3-*d*][1,2,3]triazole + Piridina → 1*H*-benzotriazole + Quinolina	(3)	−17,87	413,7
 1*H*-nafto[2,3-*d*][1,2,3]triazole + Naftaleno → 1*H*-benzotriazole + Antraceno	(4)	1,91	412,4
 1*H*-nafto[2,3-*d*][1,2,3]triazole + Quinolina → 1*H*-benzotriazole + Acridina	(5)	−2,90	411,8
		Média	412,4 ± 1,8[a]

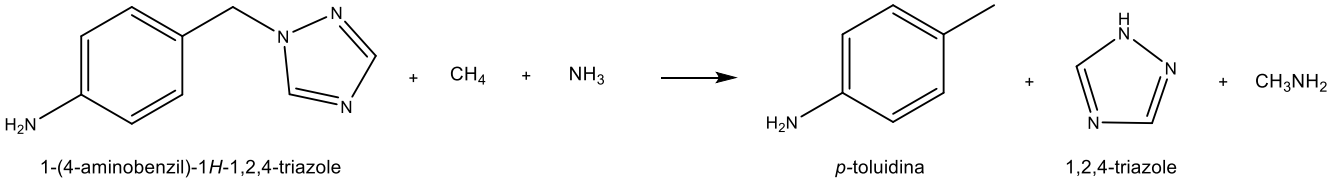
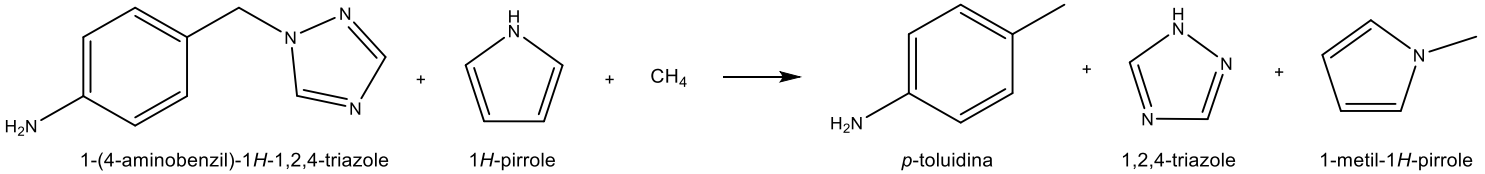
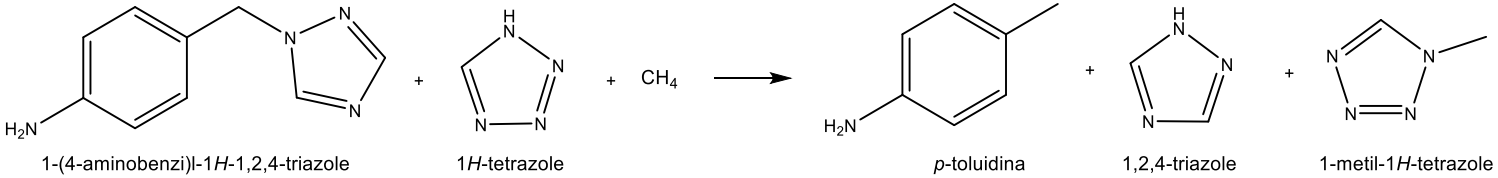
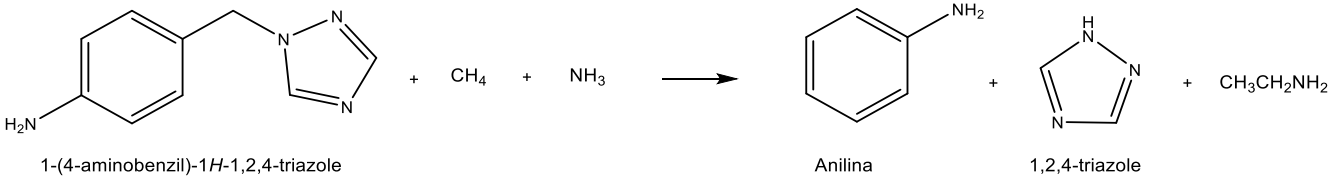
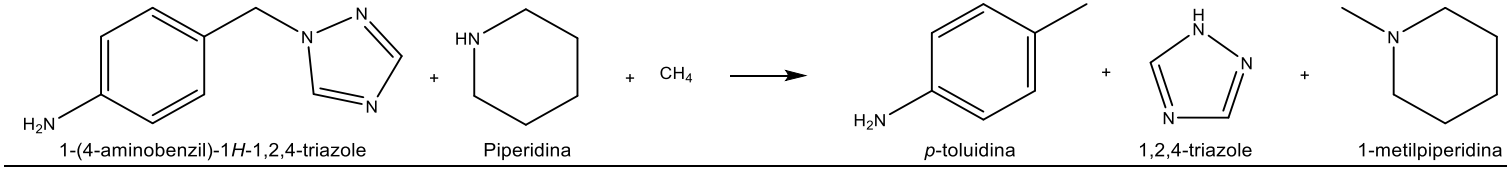
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.35 Reações de trabalho para o 1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole + 1*H*-indole + CH_4 → Tolueno + 1,2,4-triazole + 1-metil-1*H*-indole	(1)	23,44	293,1
 1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole + 1*H*-pirrole + CH_4 → Tolueno + 1,2,4-triazole + 1-metil-1*H*-pirrole	(2)	27,10	284,9
 1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole + 1*H*-tetrazole + CH_4 → Tolueno + 1,2,4-triazole + 1-metil-1*H*-tetrazole	(3)	15,71	289,9
 1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole + Piperidina + CH_4 → Tolueno + 1,2,4-triazole + 1-metilpiperidina	(4)	21,18	284,1
 1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole + 1*H*-imidazole + CH_4 → Tolueno + 1,2,4-triazole + 1-metil-1*H*-imidazole	(5)	25,75	285,1
		Média	287,4 ± 1,1[a]

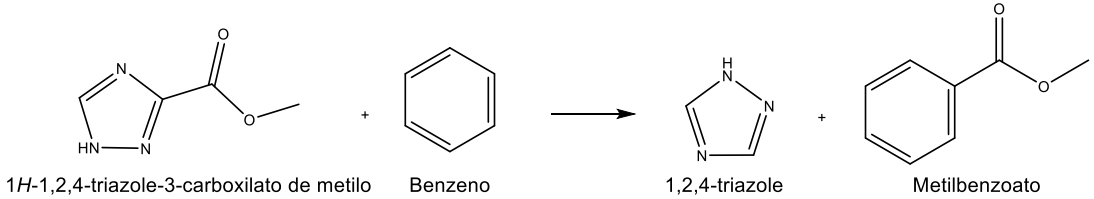
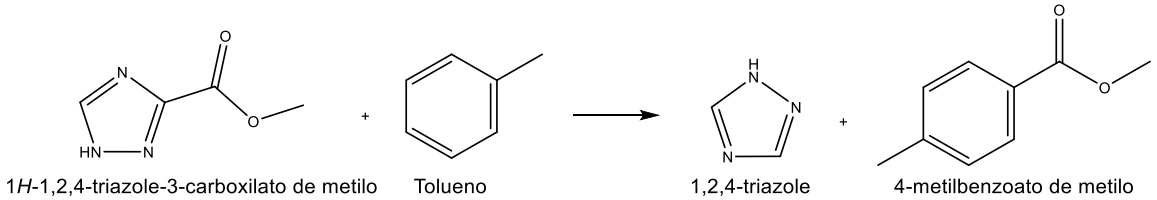
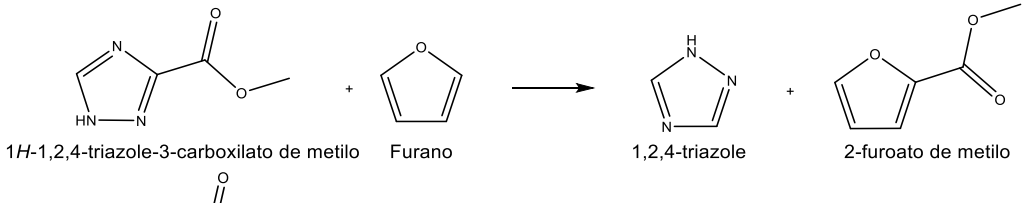
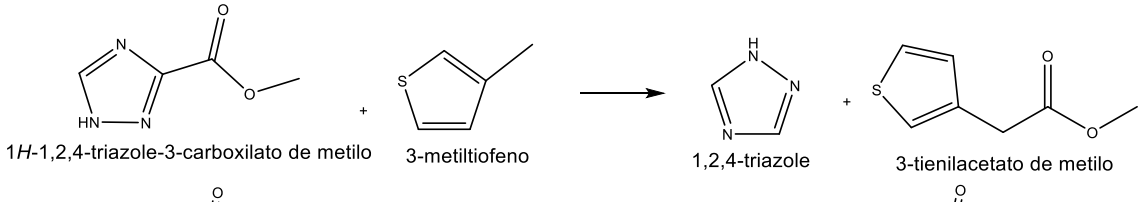
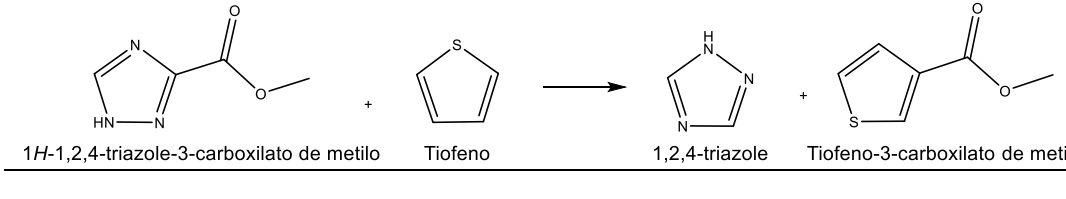
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.36 Reações de trabalho para o 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole + CH_4 + NH_3 → *p*-toluidina + 1,2,4-triazole + CH_3NH_2	(1)	61,26	269,8
 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole + 1*H*-pirrole + CH_4 → *p*-toluidina + 1,2,4-triazole + 1-metil-1*H*-pirrole	(2)	30,73	273,0
 1-(4-aminobenzi)l-1*H*-1,2,4-triazole + 1*H*-tetrazole + CH_4 → *p*-toluidina + 1,2,4-triazole + 1-metil-1*H*-tetrazole	(3)	19,35	278,0
 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole + CH_4 + NH_3 → Anilina + 1,2,4-triazole + $CH_3CH_2NH_2$	(4)	62,69	279,4
 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole + Piperidina + CH_4 → *p*-toluidina + 1,2,4-triazole + 1-metilpiperidina	(5)	24,82	272,1
		Média	274,4 ± 5,1[a]

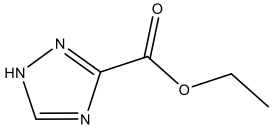
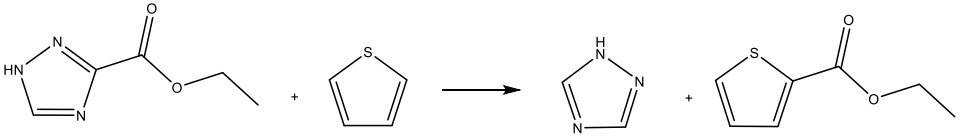
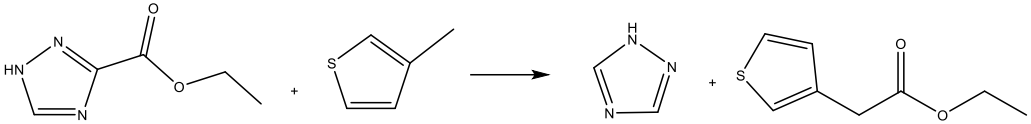
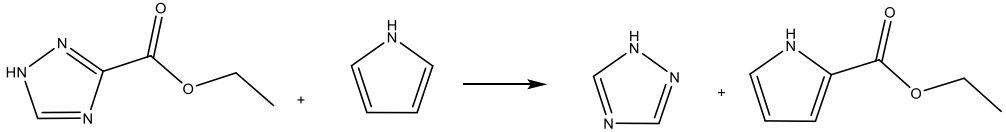
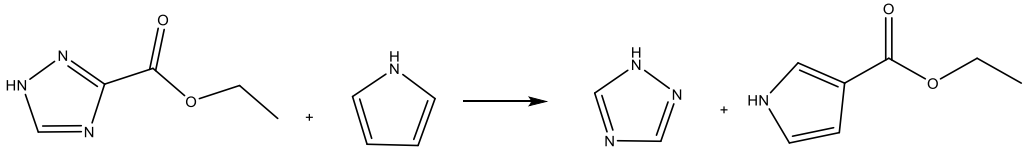
[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.37 Reações de trabalho para o 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo + Benzeno → 1,2,4-triazole + Metilbenzoato	(1)	−28,06	−150,0
 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo + Tolueno → 1,2,4-triazole + 4-metilbenzoato de metilo	(2)	−29,35	−140,7
 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo + Furano → 1,2,4-triazole + 2-furoato de metilo	(3)	−22,50	−154,8
 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo + 3-metiltiofeno → 1,2,4-triazole + 3-tienilacetato de metilo	(4)	−10,57	−146,8
 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo + Tiofeno → 1,2,4-triazole + Tiofeno-3-carboxilato de metilo	(5)	−28,15	−140,4
		Média	−146,5 ± 7,7[a]

[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Tabela 4.38 Reações de trabalho para o 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de etilo e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^\circ_m$ (g)	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)
 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de etilo		7190,56	−164,8
 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de etilo; Tiofeno; 1,2,4-triazole; Tiofeno-2-carboxilato de etilo	(2)	−31,31	−161,6
 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de etilo; 3-metiltiofeno; 1,2,4-triazole; 3-tiofenoacetato de etilo	(3)	−14,00	−171,5
 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilaro de etilo; 1*H*-pirrole; 1,2,4-triazole; 2-pirrolecarboxilato de etilo	(4)	−46,32	−168,6
 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de etilo; 1*H*-pirrole; 1,2,4-triazole; 3-pirrolecarboxilato de etilo	(5)	−38,07	−168,6
		Média	−169,0 ± 4,8[a]

[a] A incerteza apresentada corresponde ao desvio-padrão da média de cinco reações, considerando um intervalo de confiança de 95% (k = 2,776).

Referências

[1] D. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems,* John Willey & Sons, USA (2001), Capítulo 3.

[2] P.O. Löwdin, Int. J. Quantum Chem. 55(2) (1995) 77-102.

[3] C. Møller, M.S. Plesset, Phys. Rev. 46 (1934) 618-622.

[4] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.

[5] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623-11627.

[6] A.G. Baboul, L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari J. Chem. Phys. 110 (1999) 7650.

[7] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 109 (1998) 7764.

[8] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098-3100

[9] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785-789.

[10] A.L.R. Silva, M.A.R. Matos, V.M.F. Morais, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 116 (2018) 7-20

[11] V.L.S. Freitas, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J.R.B. Gomes, J. Mol. Struct. 946 (2010) 20-25.

[12] A.L.R. Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Phys. Org. Chem. 34 (2021) 4118.

[13] V.E. Matulis, O.A. Ivashkevich, P.N. Gaponik, P.D. Elkind, G.T. Sukhanov, A.B. Bazyleva, D.H. Zaitsau, J. Mol. Struct.: (Theochem) 854 (2008) 18-25.

[14] C.I. Williams, M.A. Whitehead, J. Mol. Struct.: (Theochem) 393 (1997) 9-24.

[15] M. Yoosefian, Z.J. Chermahini, H. Raissi, A. Mola, M. Sadeghi, J. Mol. Liq. 203 (2015) 137-142.

[16] F. Hipler, R.A. Fischer, J. Müller, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (2002) 1620-1626.

[17] A.L.R. Silva, J.M. Gonçalves, V.M.F. Morais, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 165 (2022) 106644.

[18] M.H. Esmaiel, H.A. Basuony, M.K. Al-Nawasany, M.M. Shulkamy, I.A. Shaaban, A.M. Abuelela, W.M. Zoghaib, T.A. Mohamed, Z. Phys. Chem. 234 (2020) 415-440.

[19] S. Millefiori, A. Millefiori, J. Mol. Struct. 151 (1987) 373-377.

[20] T.A. Mohamed, A.E. Hassan, I.A. Shaaban, A.M. Abuelela, W.M. Zoghaid, J. Mol. Struct. 1130 (2017) 434-441.

[21] M. Feigel, J. M. Struct.: THEOCHEM 366 (1996) 83-88.

[22] A.F.LO.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, J. Phys. Chem. A 117 (2013) 5195-5204.

5. Discussão de resultados

Os resultados obtidos no âmbito deste trabalho, através das metodologias experimentais e computacionais, são analisados neste capítulo.

Inicialmente, procede-se à análise dos valores das entalpias e entropias de fusão, à temperatura de fusão, T_{fus}, seguindo-se a comparação dos valores das entalpias de sublimação, a T = 298,15 K, determinados por microcalorimetria Calvet e pelo método de efusão de Knudsen. Os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a T = 298,15 K, dos compostos estudados são também comparados com os calculados pelo método G3(MP2)//B3LYP.

O efeito energético associado à presença de diferentes substituintes na estrutura base do tiadiazole e do triazole é avaliado através do estabelecimento de correlações energético-estruturais entre os compostos estudados e outros estruturalmente semelhantes. A análise da estabilidade termodinâmica relativa dos compostos é também avaliada com base nos valores das energias de Gibbs de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso.

Por fim, a relação entre as propriedades de fluorescência e as características estruturais e eletrónicas dos diferentes substituintes dos oxadiazoles é comentada.

5.1. Entalpias e entropias de fusão

Os valores médios das temperaturas de fusão, T_{fus}, determinados e os constantes na literatura, T_{fus} (lit), bem como os valores das correspondentes entalpias de fusão, $\Delta_{cr}^{l} H_m^{\circ}$ (T_{fus}), e entropias de fusão, $\Delta_{cr}^{l} S_m^{\circ}$ (T_{fus}), à temperatura de fusão, para os compostos estudados, estão resumidos na tabela 5.1.

Os resultados obtidos para T_{fus} dos compostos estudados são concordantes com os disponíveis na literatura, observando-se, no entanto, para o 5-metil-1*H*-benzotriazole uma diferença significativa, para a qual não se encontra uma justificação. Contudo, nas especificações do certificado de análise, está referido que o ponto de fusão do composto encontra-se entre os [352−358] K.

No caso dos tiadiazoles, os valores das entalpias de fusão apresentam valores próximos. Nos valores das entropias de fusão, destaca-se o 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole, por ser superior aos restantes.

Quanto aos dois derivados do benzotriazole (5-metil-1*H*-benzotriazole e 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole), evidencia-se que a substituição adicional no anel aromático

de um átomo de hidrogénio por um grupo metilo promove um aumento de temperatura de fusão de ~ 75 K, levando a um aumento no valor da entalpia de fusão de ~ 4 kJ·mol^{-1}. Quanto aos valores das entropias de fusão, verifica-se apenas uma variação de 3 J·K^{-1}·mol^{-1}, indicando, mais uma vez, que o aumento da temperatura de fusão é favorecido entalpicamente.

Para os derivados do oxadiazole estudados, verifica-se que os valores das entalpias e entropias de fusão são próximos, embora o 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole apresente um valor de entropia de fusão inferior aos restantes.

A consistência dos resultados de DSC pode ser avaliada pela regra de Walden[1], em que a razão entre a entalpia de fusão e a temperatura de fusão é praticamente constante, para compostos orgânicos com estruturas semelhantes, $\langle \Delta^{l}_{cr} S^{\circ}_{m} \rangle = 56{,}5\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}\cdot mol^{-1}}$. Neste trabalho obteve-se o valor médio da entropia de fusão $\langle \Delta^{l}_{cr} S^{\circ}_{m}(T_{fus}) \rangle = 62{,}2 \pm 3{,}4\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ (incerteza corresponde ao desvio-padrão da média), sendo um valor próximo da constante de Walden.

Tabela 5.1 Valores médios das temperaturas, entalpias e entropias de fusão para os compostos estudados.

Composto	$\frac{T_{fus}}{K}$	$\frac{T_{fus}(lit)}{K}$	$\frac{\Delta^{l}_{cr}H^{\circ}_{m}(T_{fus})}{kJ{\cdot}mol^{-1}}$	$\frac{\Delta^{l}_{cr}S^{\circ}_{m}(T_{fus})}{J{\cdot}K^{-1}mol^{-1}}$
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	451,6 ± 1,4	451−453[a]	25,9 ± 0,6	57,4 ± 1,3
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	407,4 ± 1,4	409−410[a]	30,3 ± 0,5	74,4 ± 1,3
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	455,7 ± 1,4	456−460[b]	27,3 ± 0,5	59,9 ± 1,1
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	406,3 ± 1,4	407−409[c]	22,9 ± 0,7	56,4 ± 1,7
2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole	500,3 ± 1,6	496−500[b]	30,5 ± 1,4	61,0 ± 2,8
5-metil-1*H*-benzotriazole	349,8 ± 1,4	357[b]	14,6 ± 1,4	41,7 ± 4,0
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	425,0 ± 1,3	424[d]	19,1 ± 4,1	44,9 ± 9,6
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	400,5 ± 1,4	399−403[a]	32,2 ± 0,7	80,4 ± 1,8
2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole	412,0 ± 1,2	411−413[a]	24,1 ± 1,0	58,5 ± 2,4
2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole	441,0 ± 1,2	440−442[a]	32,4 ± 1,1	73,5 ± 2,5
2-(4-*terc*-butilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole	409,0 ± 1,6	410−412[a]	28,0 ± 1,2	68,5 ± 2,9
2,5-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole	396,3 ± 1,3	395−397[a]	27,6 ± 1,0	69,6 ± 2,5

[a] Referência [2];
[b] Certificado de análise ou catálogo do fornecedor;
[c] Referência [3];
[d] Referência [4].

5.2. Entalpias de sublimação

Os valores das entalpias de sublimação padrão dos compostos estudados por microcalorimetria Calvet e pelo método de efusão de Knudsen estão apresentados na tabela 5.2. Os resultados obtidos por ambas as técnicas são concordantes, diferindo menos do que 5% entre eles.

Para o cálculo do valor final das entalpias de formação dos compostos, no estado gasoso, considerou-se os valores das médias ponderadas correspondentes às entalpias de sublimação determinados por cada uma das técnicas utilizadas.

Tabela 5.2 Valores das entalpias molares de sublimação padrão, a T = 298,15 K, para os compostos estudados por microcalorimetria Calvet (MC) e pelo método de efusão de Knudsen (MEK).

Composto	$\Delta_{cr}^{g}H_m^\circ$ / kJ·mol^{-1}		
	MC	MEK	Média ponderada
2-amino-1,3,4-tiadiazole	101,4 ± 0,9	102,2 ± 0,4	102,2 ± 0,5
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	106,6 ± 1,0	108,2 ± 0,3	108,1 ± 0,4
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	111,4 ± 1,1	110,3 ± 0,8	110,7 ± 0,9
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	109,2 ± 1,4	113,0 ± 0,5	112,5 ± 0,7
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	129,2 ± 1,3	125,1 ± 0,8	126,2 ± 1,0
5-metil-1*H*-benzotriazole	103,6 ± 2,6	104,4 ± 0,8	104,4 ± 0,5
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	109,8 ± 2,5	108,8 ± 0,4	108,9 ± 0,9
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	126,8 ± 2,2	123,3 ± 0,5	123,5 ± 1,0

5.3. Entalpias de formação padrão

Os valores experimentais das entalpias de formação padrão, em fase gasosa, $\Delta_f H_m^\circ$ (g), a T = 298,15 K, para os compostos estudados neste trabalho, foram calculados considerando os valores das respetivas entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, $\Delta_f H_m^\circ$ (cr), e os valores das entalpias de sublimação, $\Delta_{cr}^{g}H_m^\circ$, a T = 298,15 K, de acordo com a expressão (5.1).

$$\Delta_f H_m^\circ (g) = \Delta_f H_m^\circ (cr) + \Delta_{cr}^{g} H_m^\circ \qquad (5.1)$$

Na tabela 5.3 estão sumarizados os valores de $\Delta_f H^\circ_m$ (cr) e $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$ usados no cálculo de $\Delta_f H^\circ_m$ (g), para os compostos estudados a T = 298,15 K. Estes parâmetros, em fase gasosa, vão ser utilizados, nas seções seguintes, na obtenção de contribuições entálpicas e no estabelecimento de correlações entre moléculas afins.

Para o 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole, o 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole e o 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, as entalpias de sublimação padrão foram determinadas por outro investigador, utilizando o método de transpiração.

Tabela 5.3 Resumo dos valores de $\Delta_f H^\circ_m$ (cr) e $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$ usados no cálculo de $\Delta_f H^\circ_m$ (g), para os compostos estudados a T = 298,15 K.

Composto	$\frac{\Delta_f H^\circ_m(cr)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta^g_{cr} H^\circ_m}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\circ_m(g)}{kJ\cdot mol^{-1}}$
2-amino-1,3,4-tiadiazole	140,8 ± 1,0	102,2 ± 0,5 [b]	243,0 ± 1,1
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	96,1 ± 1,3	108,1 ± 0,4 [b]	204,2 ± 1,4
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	61,5 ± 2,1	110,7 ± 0,9 [b]	172,2 ± 2,3
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	144,1 ± 1,5	112,5 ± 0,7 [b]	256,6 ± 1,7
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	109,4 ± 2,0	126,2 ± 1,0 [c]	235,6 ± 2,2
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	143,0 ± 2,2	114,0 ± 0,6 [c]	257,0 ± 2,3
5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	128,0 ± 1,8	123,5 ± 1,2 [c]	251,5 ± 2,2
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	160,8 ± 2,0	112,3 ± 0,6 [c]	273,1 ± 2,1
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	23,0 ± 1,7	111,8 ± 0,7 [c]	134,8 ± 1,8
2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole	184,5 [a]	138,4 [d]	322,9
5-metil-1*H*-benzotriazole	189,6 ± 1,6	104,4 ± 0,5 [b]	294,0 ± 1,7
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	163,4 ± 1,3	112,7 ± 0,8 [c]	276,1 ± 1,5
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	-264,0 ± 1,0	108,9 ± 0,9 [c]	-155,1 ± 1,3
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	145,4 ± 1,5	123,5 ± 1,0 [b]	268,9 ± 1,8
3-metil-1*H*-1,2,4-triazole	54,2 ± 1,1	89,8 ± 1,1 [e]	144,0 ± 1,6
4-metil-4*H*-1,2,4-triazole	119,6 ± 1,0	91,8 ± 1,5 [e]	211,4 ± 1,9
4-amino-4*H*-1,2,4-triazole	231,5 ± 0,6	74,8 ± 2,5 [e]	306,3 ± 2,6
		109,6 ± 1,5 [f]	341,1 ± 1,6

[a] Resultado provisório;

[b] Valor calculado a partir da média ponderada de $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$, considerando as incertezas referentes aos resultados experimentais determinados por microcalorimetria Calvet e pelo método de efusão de Knudsen;

[c] Valor determinado pelo método de efusão de Knudsen;

[d] Valor estimado ao nível de teoria B3LYP/6-311+G(2df,2p);

[e] Estudo realizado por outro investigador (método de transpiração) [5];

[f] Estudo realizado por outro investigador (microcalorimetria Calvet) [6].

5.4. Considerações sobre os resultados

5.4.1. Derivados do tipo 2-amino-5-R-tiadiazole

As entalpias de formação, no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m(g)$, dos aminotiadiazoles, determinadas computacionalmente pelo método G3(MP2)//B3LYP, bem como os valores experimentais obtidos neste trabalho, estão registados na tabela 5.4. Da análise destes resultados verifica-se uma boa concordância entre os valores estimados e os correspondentes valores experimentais, com exceção do 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole.

A representação gráfica entre os valores experimentais e computacionais das entalpias de formação, no estado gasoso, para o conjunto dos aminotiadiazoles estudados, está apresentada na figura 5.1. A correlação linear obtida evidencia uma boa concordância entre os valores obtidos pelas vias experimental e computacional.

Tabela 5.4 Entalpias de formação padrão, em fase gasosa, calculadas pelas vias experimental e computacional dos aminotiadiazoles estudados, a T = 298,15 K.

Composto	$\Delta_f H^\circ_m(g)$ / kJ·mol^{-1}		
	Experimental	Computacional G3(MP2)//B3LYP	Δ^a / kJ·mol^{-1}
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	256,6 ± 1,7	251,2 ± 3,3	5,4
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	235,6 ± 2,2	231,0 ± 2,2	4,6
2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole	322,9[b]	329,1 ± 3,0	−6,2
2-amino-5-isopropil-1,3,4-tiadiazole	—	147,7 ± 3,9	—
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	134,8 ± 1,8	117,0 ± 3,0	17,8
2-amino-1,3,4-tiadiazole	243,0 ± 1,1	244,4 ± 3,4	−1,4
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	204,2 ± 1,4	199,5 ± 1,3	4,7
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	172,1 ± 2,3	171,3 ± 4,4	0,8

[a] $\Delta_f H^\circ_m$ (experimental, g) − $\Delta_f H^\circ_m$ (computacional, g);
[b] Valor provisório.

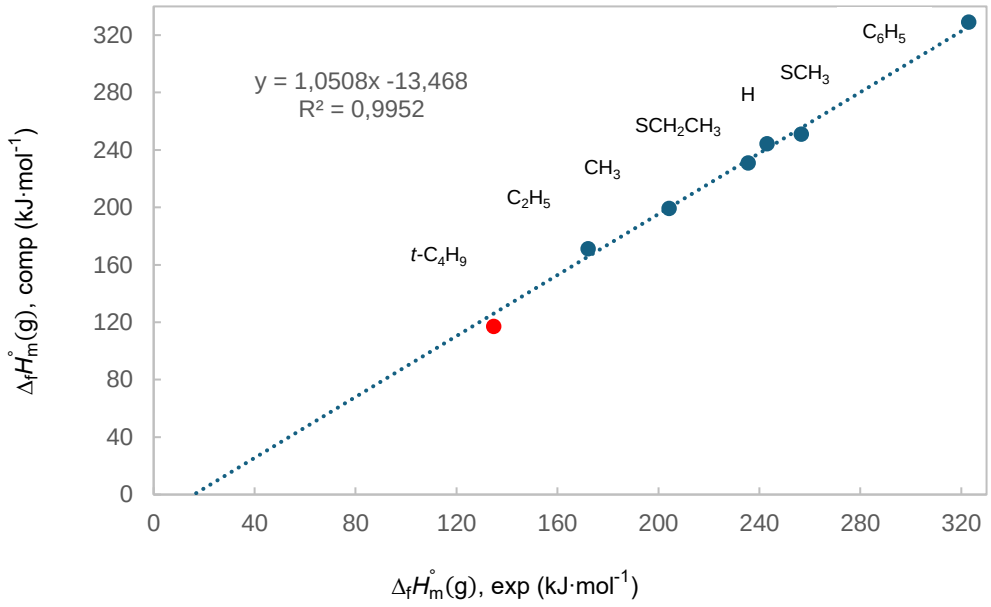


Figura 5.1 Correlação entre os resultados experimentais e computacionais obtidos para os aminotiadiazoles.

O efeito energético associado à presença de diferentes grupos substituintes, na posição 5 da estrutura do 2-amino-1,3,4-tiadiazole, foi avaliado através de um esquema de aditividade de grupos, apresentado na figura 5.2. A análise dos valores destas contribuições entálpicas foi efetuada entre estruturas idênticas, considerando os valores experimentais das entalpias de formação padrão, em fase gasosa, dos compostos estudados.

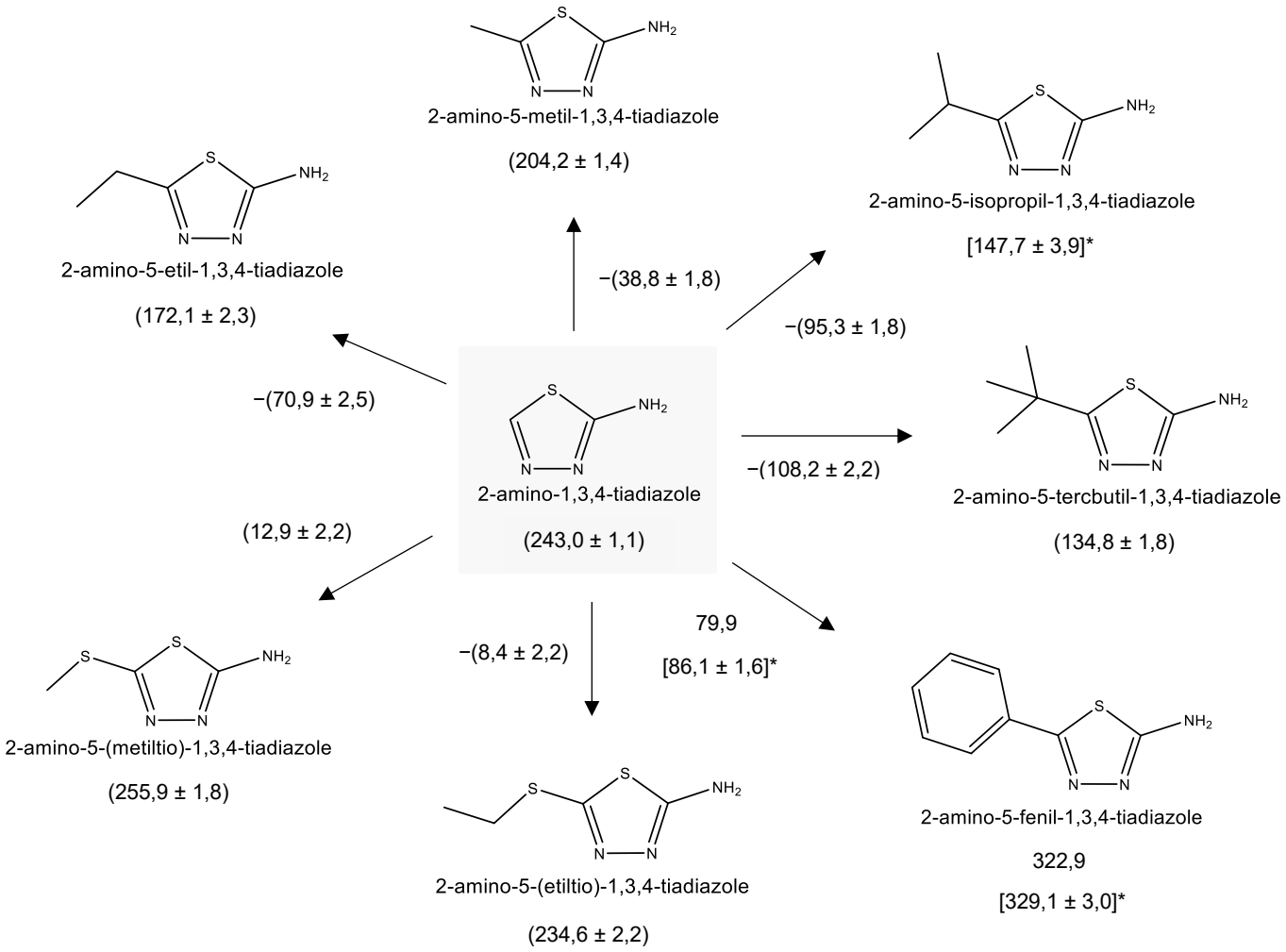


Figura 5.2 Incrementos entálpicos associados à presença de diferentes grupos substituintes na posição 5 da estrutura do 2-amino-1,3,4-tiadiazole (valores em kJ·mol^{-1}); * Valor determinado computacionalmente.

Efeito energético associado à presença de um grupo metilo/etilo

Os efeitos energéticos associados à entrada de um grupo metilo/etilo no tiadiazole, bem como nos anéis do 1*H*-imidazole e do tiofeno foram estudados, apresentando pequenas diferenças nos incrementos entálpicos obtidos (figura 5.3). Estas diferenças podem estar associadas ao facto de estes anéis pentagonais terem um número e um tipo diferente de heteroátomos, sugerindo efeitos energéticos diferentes. Assim, o estudo termoquímico de outros derivados do tiadiazole deve ser considerado, de forma a se obter esquemas de previsão fiáveis para moléculas homólogas.

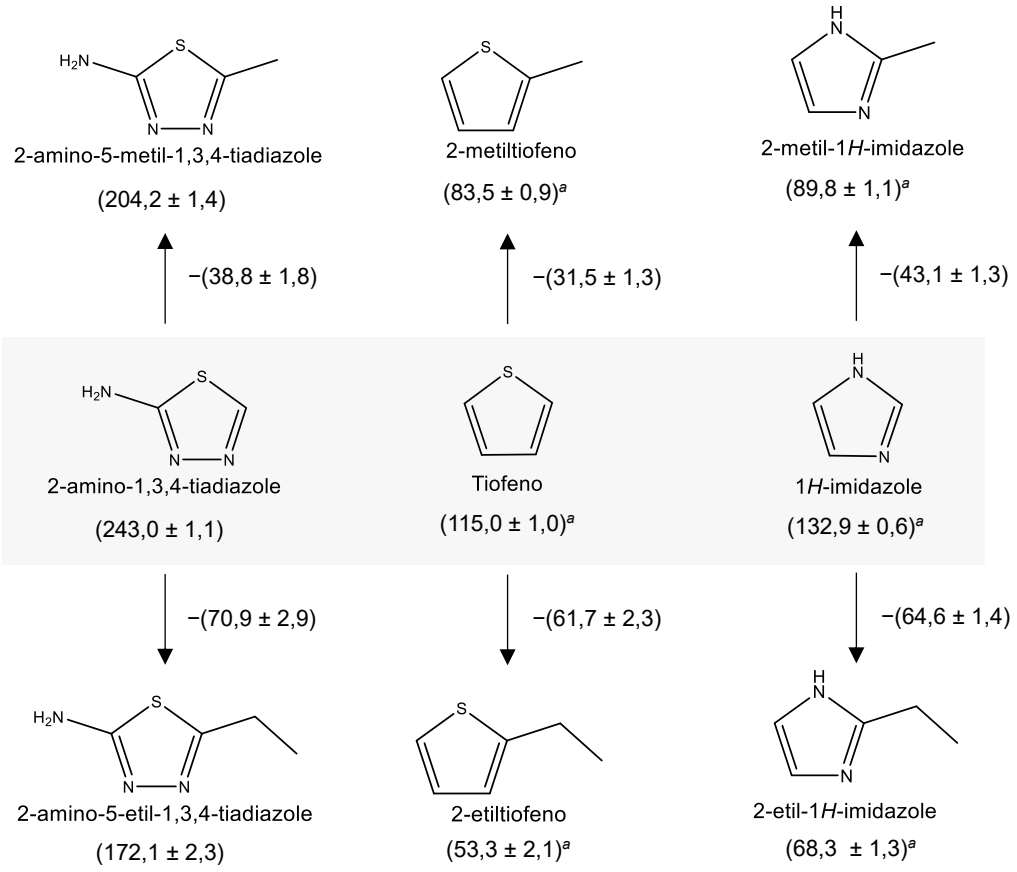


Figura 5.3 Incrementos entálpicos associados à entrada de um grupo metilo/etilo nas posições 2 ou 5 do heterociclo (valores em kJ·mol^{-1}); [a] Referência [7] ; [b] Referência [8].

Efeito energético associado à presença de um grupo isopropilo/tercbutilo

Partindo dos valores experimentais de $\Delta_f H^\circ_m(g)$ para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole/2-amino-5-isopropil-1,3,4-tiadiazole, para o benzimidazole/2-isopropil-benzimidazole e para o fenol/3-isopropilfenol, calcularam-se os valores dos incrementos entálpicos associados à presença de um grupo isopropilo nas posições 2/3 dessas moléculas, como demonstrado na figura 5.4. Os valores obtidos para os incrementos entálpicos considerados são concordantes, dentro das incertezas associadas, o que nos dá confiança no valor teórico obtido para o 2-amino-5-isopropil-1,3,4-tiadiazole, cujo estudo experimental não foi efetuado.

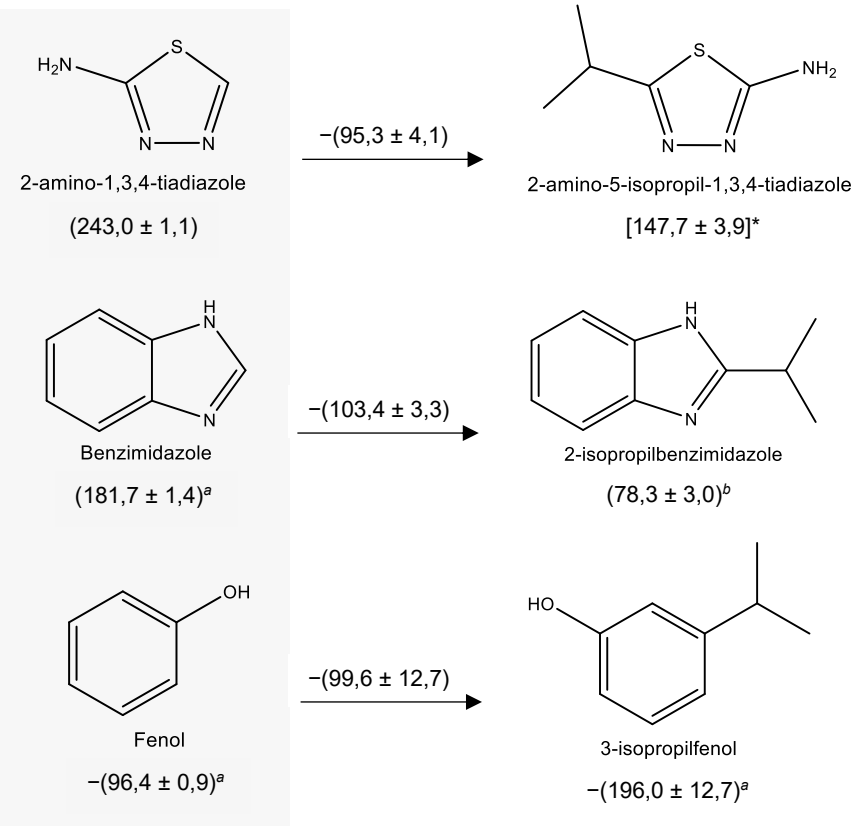


Figura 5.4 Incrementos entálpicos associados à presença de um grupo isopropilo na estrutura do 2-amino-1,3,4-tiadiazole, benzimidazole e fenol (valores em kJ·mol^{-1}); [a] Referência [7] ; [b] Referência [9]; *Valor determinado computacionalmente.

Considerando os 2-amino-5-R-tiadiazoles estudados, o 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole foi o único a apresentar uma grande diferença entre os valores experimental e computacional de $\Delta_f H^\circ_m(g)$ (tabela 5.4). Analisando a abordagem computacional, em particular a otimização da geometria do 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole, apresentada na figura 5.5, verifica-se que a estrutura apresenta um desvio à planaridade de 1,2º, onde o carbono C6 está praticamente no plano do anel, enquanto os grupos metilo, correspondentes aos carbonos C7 e C8, encontram-se fora do plano do heterociclo. Neste estudo apenas foi encontrada uma conformação de menor energia, apesar de na literatura estar reportada a existência de duas conformações possíveis para moléculas homólogas: tercbutil-hidroquinona [10], 2,5-tercbutil-hidroquinona [11] e 2,4-di-tercbutil-fenol [12].

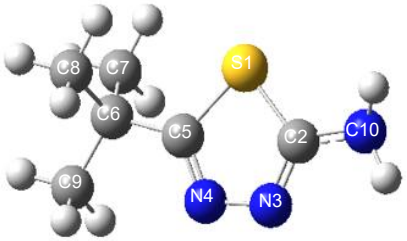


Figura 5.5 Geometria otimizada da conformação global de energia mínima do 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole,obtida ao nível B3LYP/6-31G(*d*).

Como o resultado obtido pelo método G3(MP2)//B3LYP afastou-se muito do valor experimental, recorreu-se a um método mais rigoroso, G4(MP2), e usando as mesmas reações de trabalho (tabela 4.15, Secção 4.10.2), obteve-se um valor um pouco mais próximo do valor experimental, como se pode observar na tabela 5.5.

Tabela 5.5 Entalpias de formação padrão, em fase gasosa, obtidas por via experimental e computacional do 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole, a T = 298,15 K.

$\Delta_f H^\circ_m(g)$ / kJ·mol^{-1}		
Experimental	Computacional	
	G3(MP2)//B3LYP	G4(MP2)
134,8 ± 1,8	117,0 ± 3,0 (17,8)[a]	122,0 ± 7,9 (12,8)[a]

[a] $\Delta_f H^\circ_m$ (experimental, g) − $\Delta_f H^\circ_m$ (computacional, g).

O valor de $\Delta_f H^\circ_m(g)$ para o 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole também pode ser estimado usando os valores de algumas moléculas já estudadas, como é o caso do ácido 3-tercbutilbenzóico e do *p*-tercbutiltolueno. Os incrementos entálpicos da figura 5.6 mostram que os valores são similares e, assumindo que estes são aditivos, pode-se somar o valor médio, −107,4 kJ·mol^{-1} ao valor de $\Delta_f H^\circ_m(g)$ para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole, (243,0 ± 1,1) kJ·mol^{-1}, obtendo-se o valor (135,6 ± 1,9) kJ·mol^{-1}. Este valor está em excelente concordância com o experimental, (134,8 ± 1,8) kJ·mol^{-1}, e difere 18,6 kJ·mol^{-1} e 13,6 kJ·mol^{-1} dos valores calculados através dos métodos G3(MP2)//B3LYP e G4(MP2), respetivamente. Esta discrepância evidencia a necessidade de alargar o estudo experimental e computacional a outros compostos *chave* de forma a suportar os resultados obtidos.

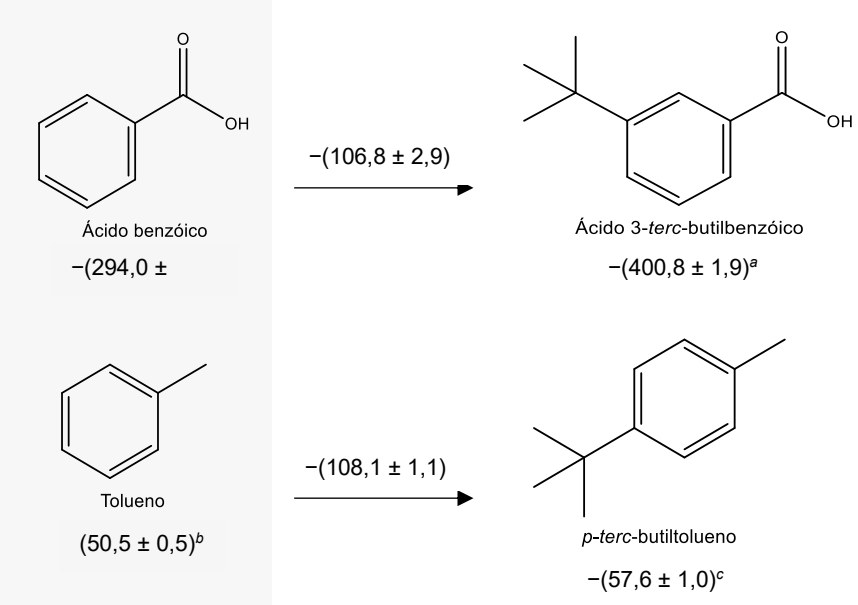


Figura 5.6 Incrementos entálpicos associados à presença de um grupo tercbutilo na estrutura do ácido benzóico e do tolueno (valores em kJ·mol^{-1}); [a] Referência [7]; [b] Referência [13]; [c] Referência [14].

Efeito energético associado à presença de um grupo fenilo

Sabendo os valores dos incrementos entálpicos associados à introdução de um grupo fenilo na posição 2 do 1*H*-imidazole e do 1*H*-indole (figura 5.7), juntamente com o valor da entalpia de formação padrão, no estado gasoso, do 2-amino-1,3,4-tiadiazole, estimou-se o valor de (333,3 ± 1,6) kJ·mol^{-1} para a entalpia de formação padrão, no estado gasoso, do 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole. Este valor é concordante com o valor calculado (329,1± 3,0) kJ·mol^{-1}, no entanto afasta-se do valor experimental (322,9) kJ·mol^{-1}, o que era esperado, pois este último é ainda um valor provisório. Mais estudos terão de ser realizados a fim de se avaliar a fiabilidade destes resultados.

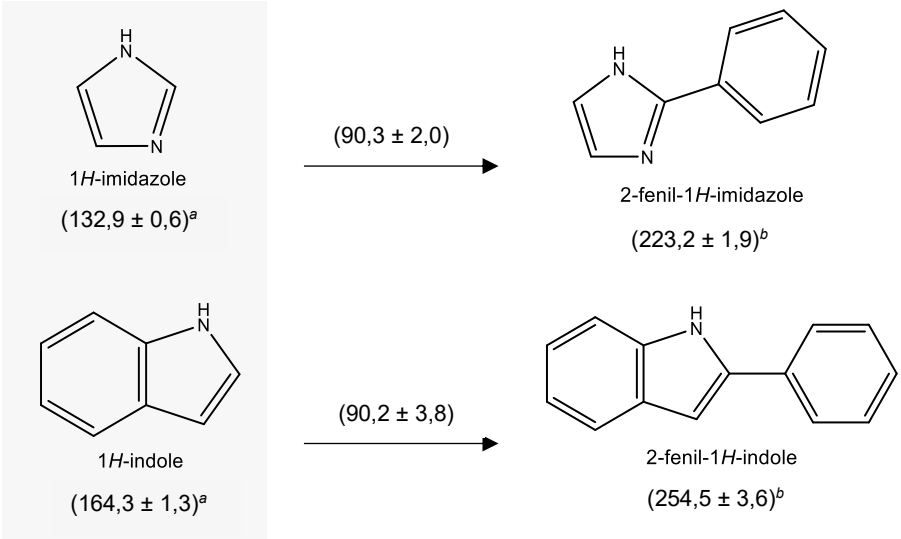


Figura 5.7 Incrementos entálpicos associados à presença de um grupo fenilo nas estruturas do 1*H*-imidazole e do 1*H*-indole (valores em kJ·mol^{-1}); [a] Referência [7]; [b] Referência [15].

Efeito energético associado à presença de um grupo metiltio/etiltio

Atendendo aos valores experimentais das entalpias de formação padrão, no estado gasoso, do 2-amino-1,3,4-tiadiazole e dos tiotiadiazoles estudados, bem como os correspondentes valores do benzeno e seus derivados, calcularam-se os incrementos entálpicos associados à presença de um grupo metiltio/etiltio no anel de cada estrutura. Como demonstrado no esquema da figura 5.8, verifica-se que o efeito entálpico referente a esta substituição é semelhante, podendo-se inferir que a presença de um grupo metiltio/etiltio nas moléculas do tiadiazole e do benzeno não é afetada pela vizinhança química.

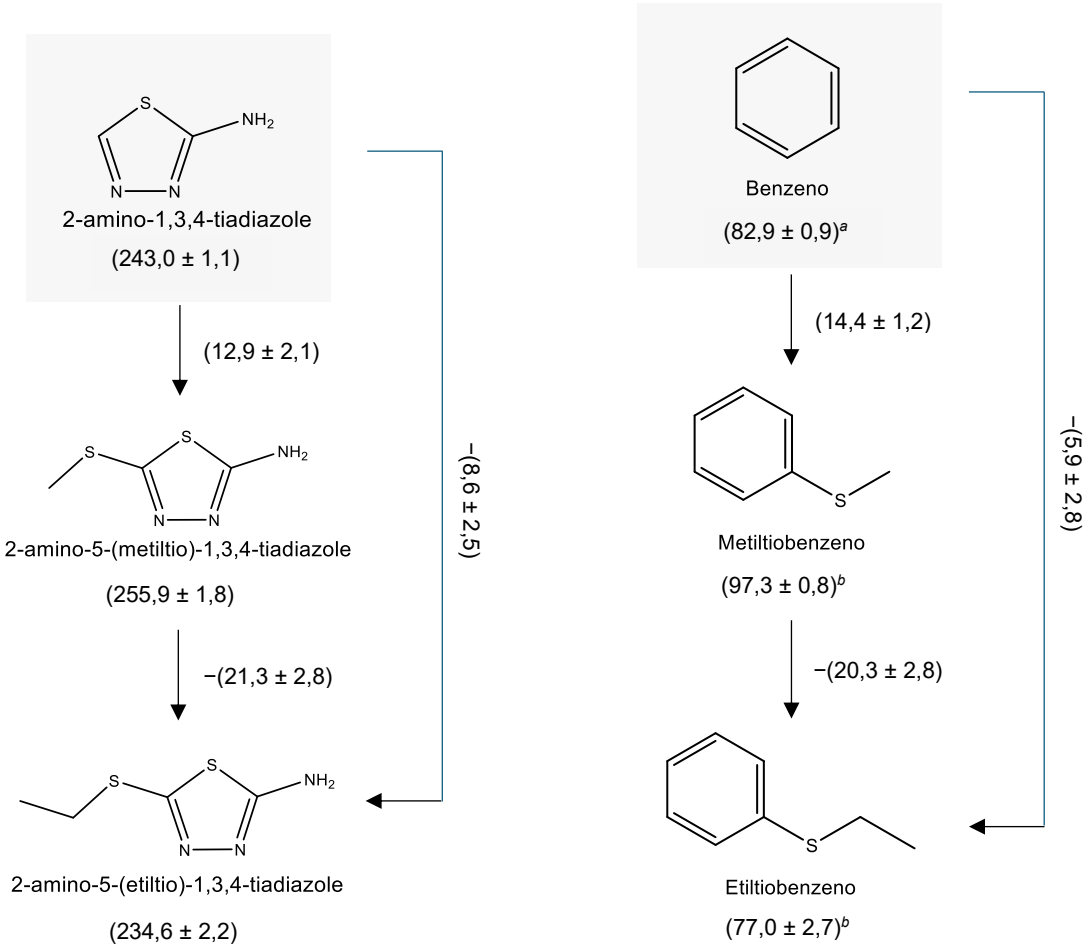


Figura 5.8 Incrementos entálpicos associados à presença de um grupo metiltio/etiltio na posição 5 do 2-amino-1,3,4-tiadiazole e na molécula de benzeno (valores em kJ·mol^{-1}); [a] Referência [8]; [b] Referência [7].

5.4.2. Derivados do tipo tiadiazole-2(3*H*)-tiona

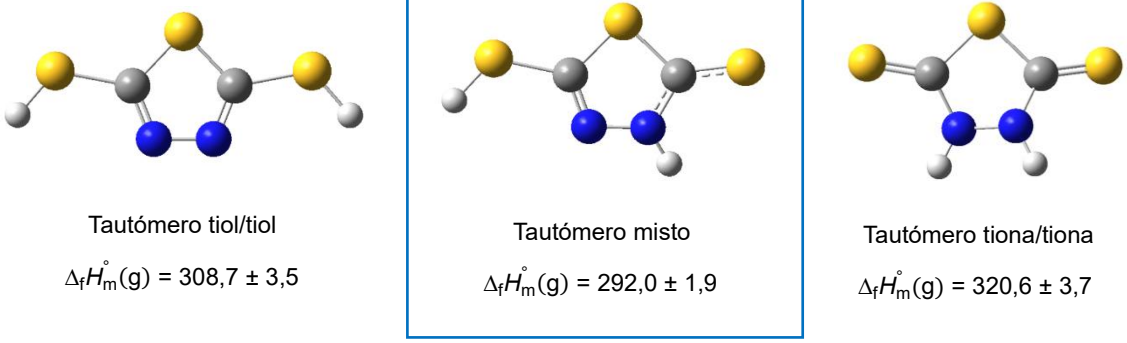
Os valores de $\Delta_f H^\circ_m(g)$ obtidos por via computacional para os tiadiazoles-2(3*H*)-tiona, bem como os valores experimentais, estão reunidos na tabela 5.6. Comparando os valores experimentais com os correspondentes valores estimados, verifica-se que os valores são concordantes, à exceção do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona.

Tabela 5.6 Entalpias de formação padrão, em fase gasosa, calculadas por via experimental e computacional dos derivados do tipo tiadiazole-2(3*H*)-tiona estudados, a T = 298,15 K.

Composto	$\Delta_f H^\circ_m(g)$ / kJ·mol^{-1}		
	Experimental	Computacional G3(MP2)//B3LYP	Δ^a / kJ·mol^{-1}
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	257,0 ± 2,3	259,6 ± 3,2	−2,6
5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	—	243,3 ± 2,5	—
5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	251,5 ± 2,2	248,4 ± 2,1	3,1
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	273,1 ± 2,1	292,0 ± 1,9	−18,9

[a] $\Delta_f H^\circ_m$ (experimental, g) − $\Delta_f H^\circ_m$ (computacional, g).

Como foi referido no capítulo 4, a avaliação do equilíbrio tautomérico do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona confirmou a existência de três tautómeros mais estáveis (figura 5.9), nas formas tiol-tiol, tiol-tiona e tiona-tiona, tendo-se identificado o tautómero misto como sendo a forma entalpicamente mais estável.



Tautómero tiol/tiol

$\Delta_f H^\circ_m(g)$ = 308,7 ± 3,5

Tautómero misto

$\Delta_f H^\circ_m(g)$ = 292,0 ± 1,9

Tautómero tiona/tiona

$\Delta_f H^\circ_m(g)$ = 320,6 ± 3,7

Figura 5.9 Geometrias otimizadas dos três tautómeros mais estáveis do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, obtidas ao nível B3LYP/6-31G(*d*); os valores apresentados, em kJ·mol^{-1}, foram obtidos computacionalmente.

Dada a diferença entre os valores experimental e computacional de $\Delta_f H^\circ_m(g)$, utilizou-se outro método de cálculo, mais rigoroso, G4(MP2). Na tabela 5.7 estão registados os valores de $\Delta_f H^\circ_m(g)$ determinados pelos métodos computacionais, juntamente com o valor experimental. Os valores teóricos obtidos são concordantes, mantendo-se a diferença entre cada um dos valores teóricos e o experimental.

Tabela 5.7 Entalpias de formação padrão, em fase gasosa, calculadas por via experimental e computacional do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, a T = 298,15 K.

$\Delta_f H^\circ_m(g)$ / kJ·mol^{-1}		
Experimental	G3(MP2)//B3LYP	G4(MP2)
273,1 ± 2,1	292,0 ± 1,9 (−18,9)[a]	290,2 ± 2,5 (−17,1)[a]

[a] $\Delta_f H^\circ_m$ (experimental, g) − $\Delta_f H^\circ_m$ (computacional, g).

Atendendo à diferença entre os valores obtidos experimental e computacionalmente, foram desenvolvidos estudos adicionais para se confirmar qual a estrutura molecular deste composto no estado sólido. Para isso, recorreu-se à espetroscopia de Infravermelho (espetro no anexo A4). O espetro apresenta uma banda a 3050 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento ν(N−H), excluindo assim a presença de um tautómero tiol/tiol (figura 5.9), em fase sólida. As bandas observadas a 2460 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}, correspondentes a um estiramento ν(S−H) e C=N, e banda a 1050 cm^{-1}, referente a ν(C=S), indicam a presença do tautómero misto no estado sólido. Assim, a análise estrutural realizada permitiu identificar a estrutura molecular do tautómero misto, em fase sólida (figura 5.9), estando de acordo com o reportado na literatura [16,17].

Como, no estado sólido, há formação de dímeros no 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona [16], foi realizado um estudo complementar para verificar se estas moléculas também se associam duas a duas em fase gasosa. Numa primeira fase, procedeu-se à otimização da geometria do dímero ao nível B3LYP/6-311+G(2df,2p), cuja estrutura se encontra na figura 5.10. O dímero obtido corresponde a duas moléculas do tautómero misto, ligadas por uma ligação de hidrogénio intermolecular S−H···S, com um comprimento de ligação de 2,57 Å.

Posteriormente, estimou-se a correspondente entalpia de dimerização, $\Delta H_{dim,}$ com base na reação (5.2), usando o método de cálculo G3(MP2)//B3LYP.

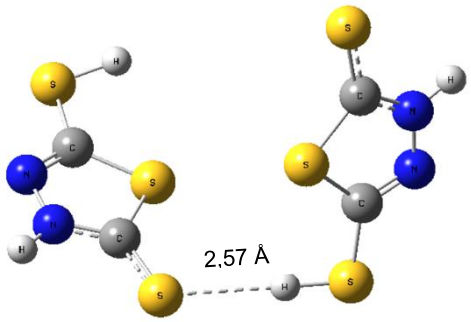
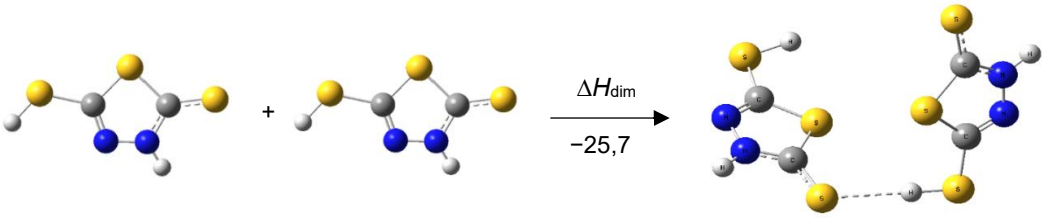


Figura 5.10 Geometria otimizada do dímero do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, ao nível B3LYP/6-311+G(2df,2p).



(5.2)

O valor negativo de ΔH_{dim}, −25,7 kJ·mol^{-1}, aponta para a formação de dímeros do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, em fase gasosa, é favorável. Este facto pode explicar a diferença encontrada entre os valores de $\Delta_f H^\circ_m(g)$. Assim sendo, o valor experimental de $\Delta_f H^\circ_m(g)$ obtido, considerando a expressão (5.3), foi de 298,8 kJ·mol^{-1}, em que ΔH_{diss} corresponde à entalpia de dissociação do dímero. Este resultado aproximou-se substancialmente dos valores teóricos, o que dá confiança aos valores que foram apenas estimados através de métodos computacionais.

$$\Delta_f H^\circ_m (g) = \Delta_f H^\circ_m (cr) + \Delta^g_{cr} H^\circ_m + \Delta H_{diss} \qquad (5.3)$$

Uma correlação entre os valores experimentais e computacionais das entalpias de formação, no estado gasoso, para os derivados do tipo tiadiazole-2(3*H*)-tiona foi estabelecida (figura 5.11). Como se pode observar pelo valor do coeficiente de correlação linear será necessário alargar os estudos experimentais e computacionais a outros tiadiazoles-2(3*H*)-tiona.

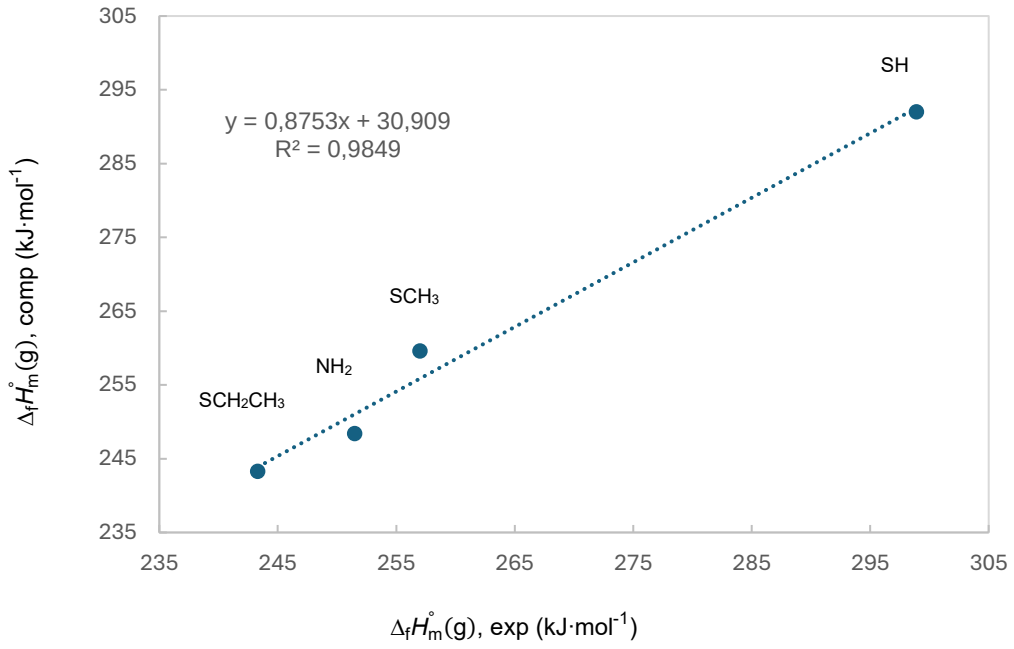


Figura 5.11 Correlação entre os resultados experimentais e computacionais obtidos para os tiadiazoles do tipo tiona.

Efeito energético associado à presença de um grupo tiona

A avaliação do efeito energético associado à presença de um grupo tiona, na posição 2 do anel pentagonal do tiadiazole, do 2-amino-1,3,4-tiadiazole, do benzoxazole e do benzotiazole foi realizada com base no cálculo dos correspondentes incrementos entálpicos (figura 5.12). Os resultados são semelhantes, o que demonstra a consistência destes resultados.

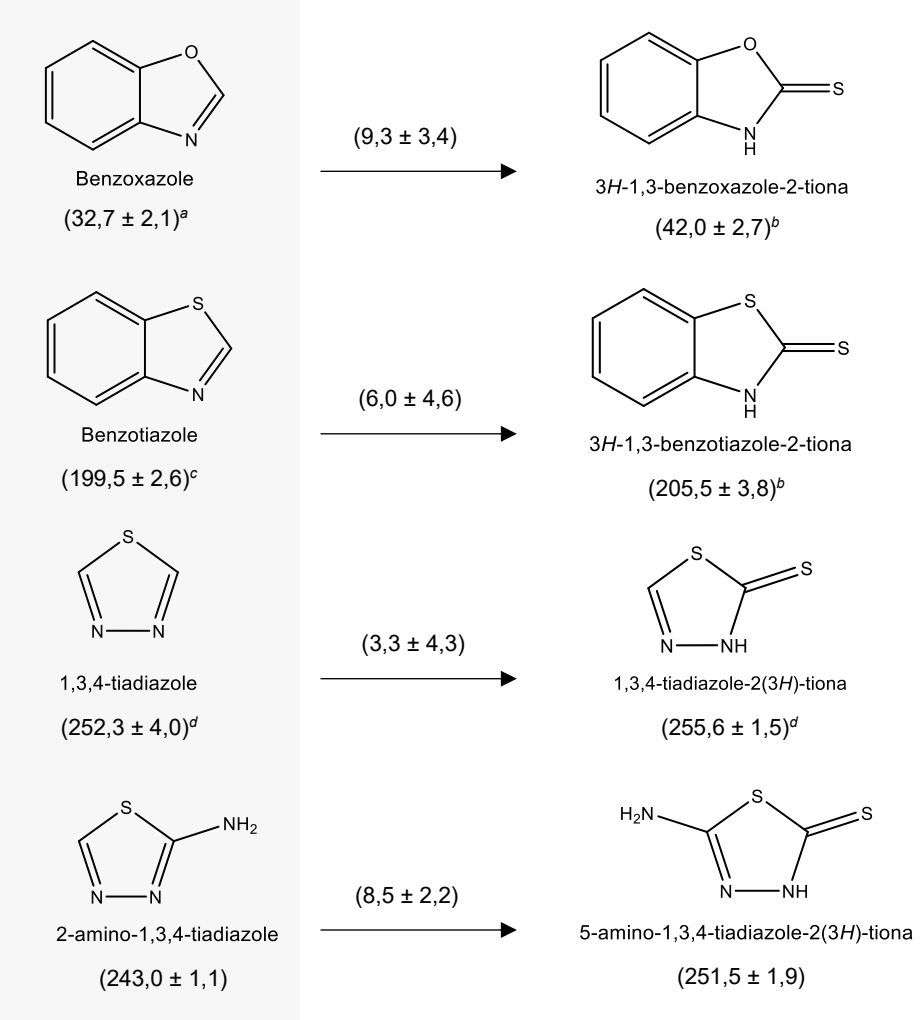


Figura 5.12 Incrementos entálpicos associados à presença de um grupo tiona no benzoxazole, benzotiazole, 1,3,4-tiadiazole e 2-amino-1,3,4-tiadiazole (valores em kJ·mol^{-1}); [a] Referência [18]; [b] Referência [19]; [c] Referência.[20]; [d] Referência [21].

Efeito energético associado à presença de um grupo metiltio/etiltio

Os incrementos entálpicos referentes à adição de um grupo metiltio/etiltio na posição 5 do 2-amino-1,3,4-tiadiazole e do 1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona, bem como no benzeno, foram calculados, estando apresentados na figura 5.13. Em relação à presença de um grupo metiltio nestas moléculas, verifica-se um ligeiro aumento entálpico, cerca de 10 kJ·mol^{-1}, enquanto no caso da adição de um grupo etiltio, observa-se uma diminuição de entalpia, cerca de 8 kJ·mol^{-1}.

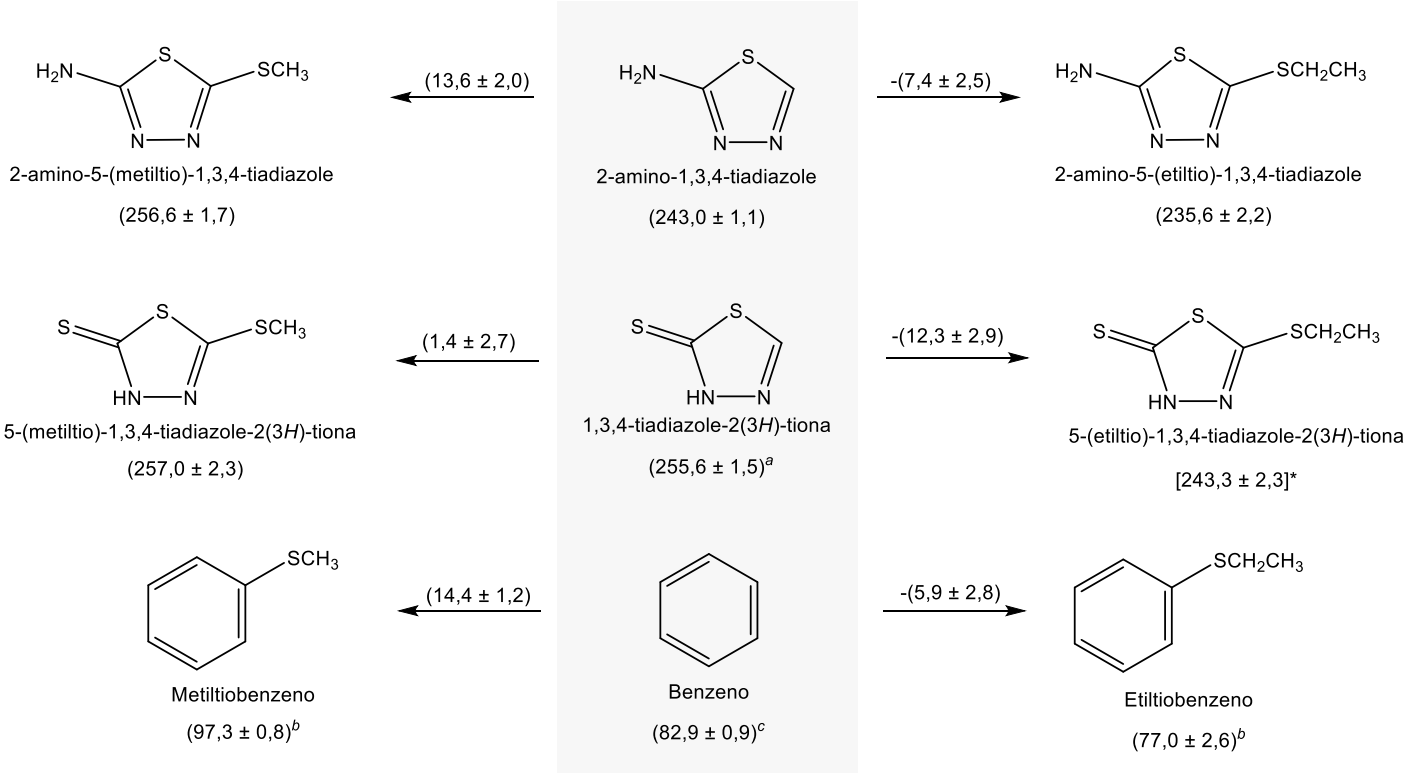


Figura 5.13 Incrementos entálpicos associados à presença de um grupo metiltio/etiltio no 2-amino-1,3,4-tiadiazole, no 1,3,4-tiadizole-2(3*H*)-tiona e no benzeno (valores em kJ·mol^{-1}); [a] Referência [21]; [b] Referência [7]; [c] Referência [8]; * Valor determinado computacionalmente.

5.4.3. Derivados do tipo 1,2,4-triazole

Os valores de $\Delta_f H^\circ_m(g)$ determinados computacionalmente para os derivados do tipo 1,2,4-triazole, registados na tabela 5.8, demonstram uma boa concordância com os respetivos valores experimentais, excluindo o 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole. A representação gráfica dos resultados obtidos está apresentada na figura 5.14.

Tabela 5.8 Entalpias de formação padrão, em fase gasosa, obtidas por via experimental e computacional dos derivados do 1,2,4-triazole estudados, a T = 298,15 K.

Composto	$\Delta_f H^\circ_m(g)$ / kJ·mol^{-1}		
	Experimental	Computacional G3(MP2)//B3LYP	Δ^a / kJ·mol^{-1}
3-metil-1*H*-1,2,4-triazole	144,0 ± 1,6	137,7 ± 4,1	6,3
4-metil-4*H*-1,2,4-triazole	211,4 ± 1,9	210,9 ± 0,4	0,5
4-amino-4*H*-1,2,4-triazole	306,3 ± 2,6 341,1 ± 1,6	333,0 ± 2,6	−21,3 8,1
1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole	—	287,4 ± 1,1	—
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	268,9 ± 1,8	274,4 ± 5,1	−5,5
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	−155,1 ± 1,3	−146,5 ± 7,7	−8,6
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de etilo	—	−169,0 ± 4,8	—

[a] $\Delta_f H^\circ_m$ (experimental, g) – $\Delta_f H^\circ_m$ (computacional, g).

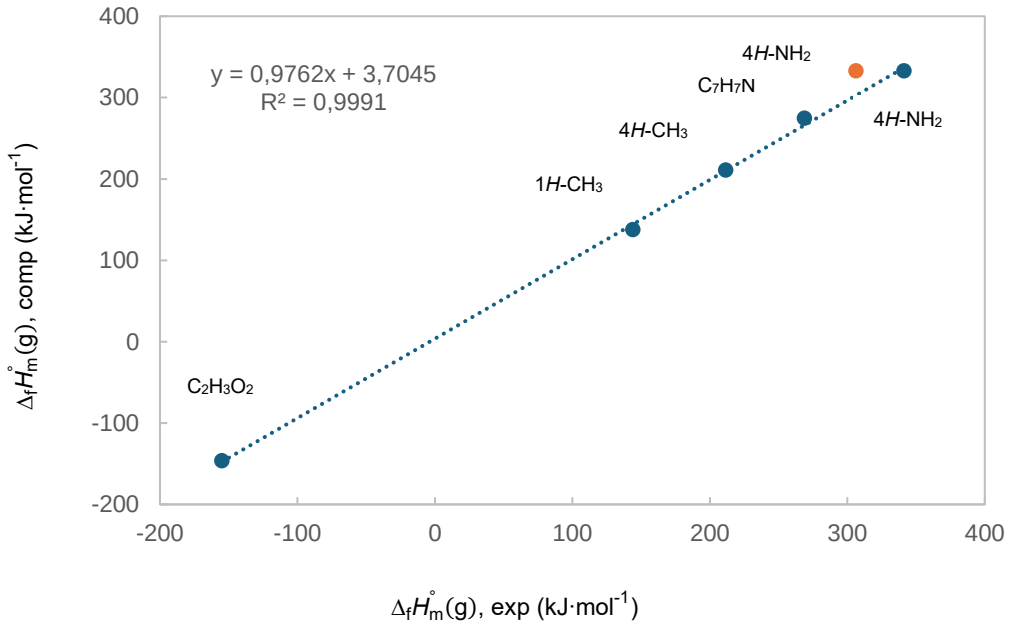


Figura 5.14 Correlação entre os resultados experimentais e computacionais obtidos para os derivados do tipo 1,2,4-triazole.

A estrutura otimizada do 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, obtida ao nível B3LYP/6-31G(*d*), está esquematizada na figura 5.15. O heterociclo apresenta uma geometria planar, enquanto o grupo amino encontra-se rodado em torno da ligação N−N, estando os átomos de hidrogénio em posições inferior e superior ao plano do anel. Esta rotação deve-se, provavelmente, à repulsão entre o par de eletrões não ligantes e os eletrões π do átomo de azoto, pertencente ao anel, ao qual está ligado o grupo amino [22].

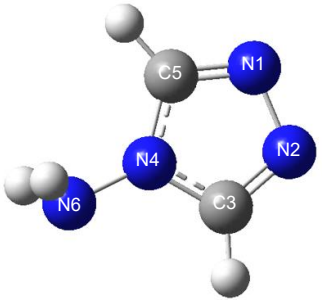


Figura 5.15 Geometria otimizada do confórmero mais estável do 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, obtida ao nível B3LYP/6-31G(*d*).

Para este composto, existem dois valores muito diferentes de $\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{\circ}$, um determinado pela técnica de microcalorimetria Calvet, (109,3 ± 1,5) kJ·mol^{-1} [6], e outro através do método de transpiração (74,8 ± 2,5) kJ·mol^{-1}, o que justifica a grande disparidade entre os valores experimentais de $\Delta_{f}H_{m}^{\circ}(g)$ (tabela 5.6). O valor de $\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{\circ}$ que nos confere mais confiança é o determinado por microcalorimetria Calvet, uma vez que o isómero 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole apresenta um valor similar, $\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{\circ}$ = (112,0 ± 0,7) kJ·mol^{-1} [6]. Deste modo, na avaliação do efeito energético relativo à adição de substituintes na estrutura do 1,2,4-triazole, usou-se o valor $\Delta_{f}H_{m}^{\circ}(g)$ = (341,1 ± 1,6) kJ·mol^{-1}.

Efeito energético associado à presença de um grupo amino/metilo

O efeito energético inerente à adição de um grupo metilo ou amino no 1*H*-1,2,4-triazole pode ser observado na figura 5.16. A entalpia de isomerização 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole → 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole apresenta um valor positivo, indicando que o isómero 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole é o mais estável entalpicamente.

A análise dos resultados de $\Delta_{f}H_{m}^{\circ}(g)$ obtidos também indica uma maior estabilidade do 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole em relação ao 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole. A diferente estabilidade dos dois isómeros pode estar relacionada aos efeitos energéticos, que resultam da interação entre os átomos de nitrogénio pertencentes ao anel e o grupo amino, isto é, a deslocalização eletrónica no anel é diferente em ambos os compostos devido às ligações adjacentes ao grupo substituinte serem diferentes. Deste modo, esta interação é superior no caso do 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole, já que uma das ligações adjacentes é efetuada com um átomo de nitrogénio pertencente ao anel. Este comportamento é também observado na estabilidade dos isómeros da aminopiridina e das aminopirimidinas [23].

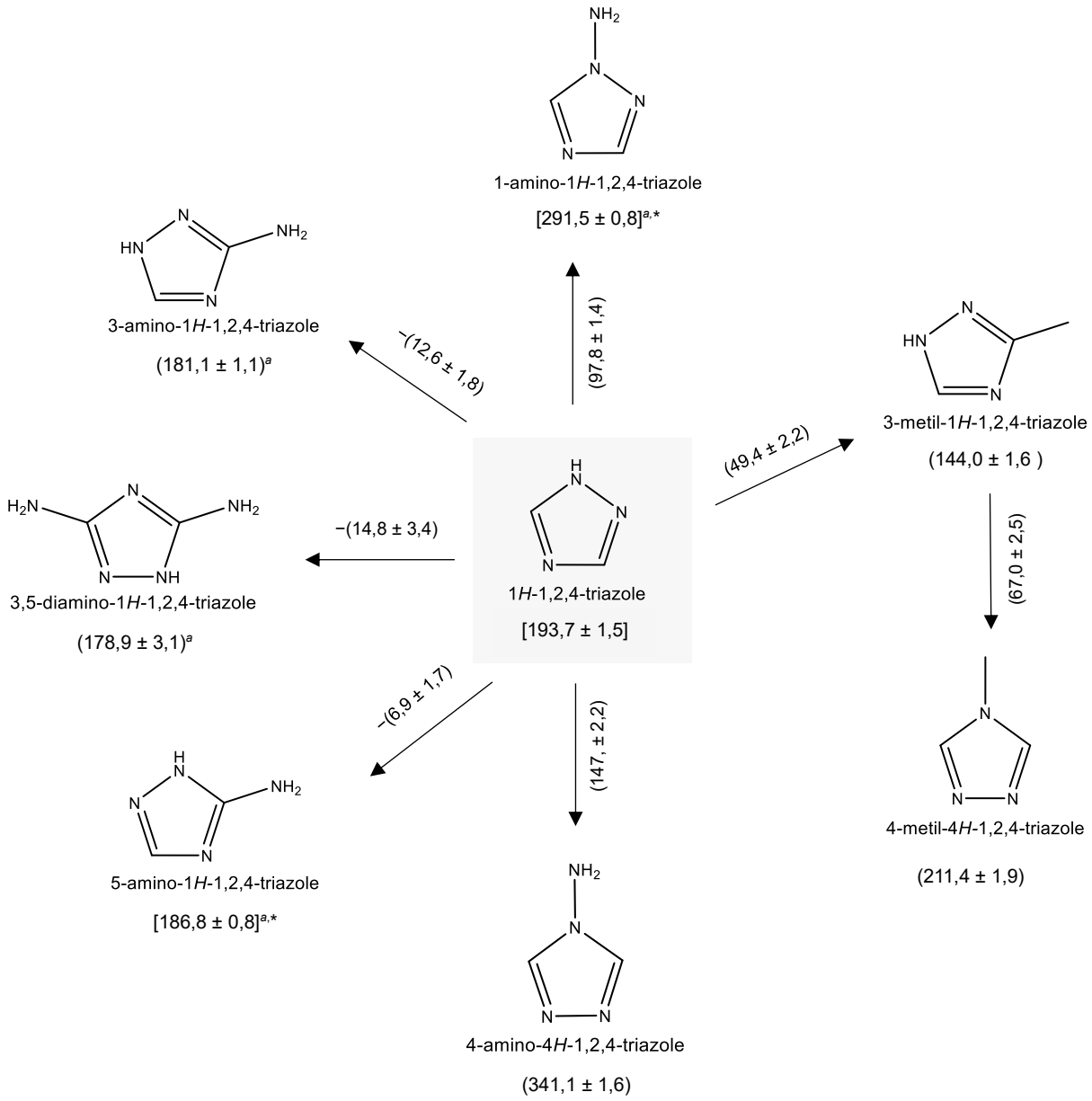


Figura 5.16 Incrementos entálpicos associados à substituição de um hidrogénio por um grupo metilo e amino na estrutura do 1*H*-1,2,4-triazole (valores em kJ·mol^{-1}); [a] Referência [6]; * Valor determinado computacionalmente.

Efeito energético associado à presença de um grupo benzilo/aminobenzilo

O efeito entálpico associado à presença de um grupo aminobenzilo na posição 1 da molécula 1*H*-1,2,4-triazole foi avaliado, obtendo-se um incremento de (75,0 ± 2,5) kJ·mol^{-1}. A concordância entre os valores experimental e computacional de $\Delta_f H^\circ_m(g)$ para o 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole (ver tabela 5.8) permitiu estimar o correspondente valor de $\Delta_f H^\circ_m(g)$ para o 1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole, (287,4 ± 1,1) kJ·mol^{-1}.

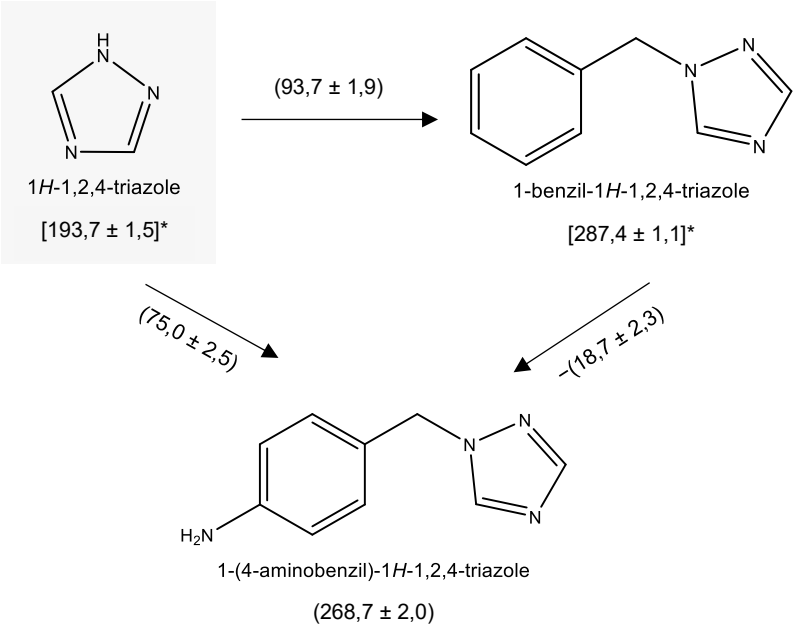


Figura 5.17 Incrementos entálpicos associados à adição de um grupo benzilo e aminobenzilo na posição 1 do 1*H*-1,2,4-triazole e de um grupo amino na posição 4 do 1-benzil-1*H*-1,2,4-triazole (valores em kJ·mol^{-1}); * Valor determinado computacionalmente.

Efeito energético associado à presença de um grupo carboxilato de metilo/etilo

Como se pode observar na figura 5.18, quando um átomo de hidrogénio é "substituído" por um grupo -$COOCH_3$, ocorre uma diminuição da entalpia em cerca de 360 kJ·mol^{-1}, enquanto se a "substituição" for de um grupo -$COOCH_2CH_3$, a diminuição no valor da entalpia é cerca de 385 kJ·mol^{-1}. As diferenças obtidas nos valores dos incrementos entálpicos para idênticas substituições no 1*H*-pirrole e no 1*H*-1,2,4-triazole serão resultantes das diferentes vizinhanças químicas no anel heterocíclico.

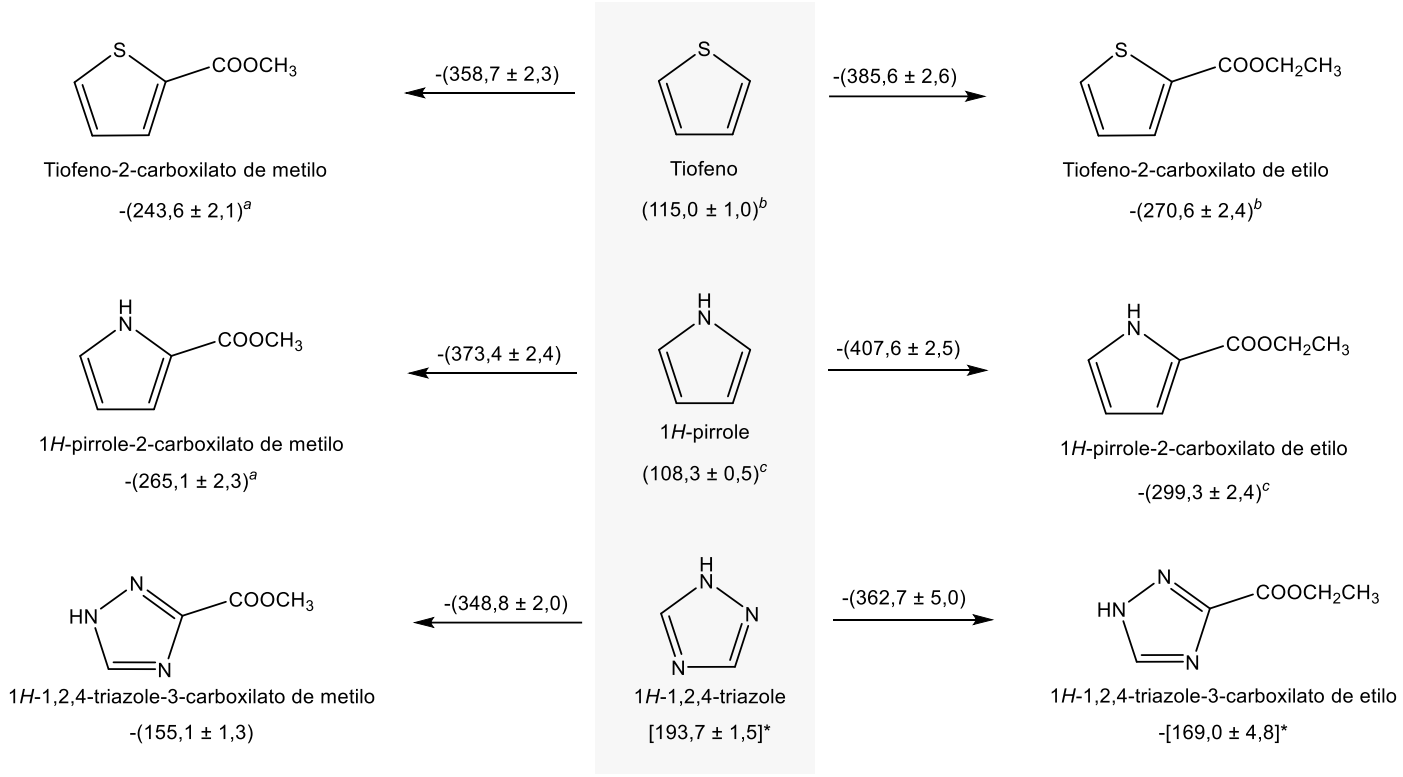


Figura 5.18 Incrementos entálpicos associados à adição de um grupo carboxilato de metilo/etilo em diferentes heterociclos (valores em kJ·mol^{-1}); [a] Referência [7]; [b] Referência [24]; [c] Referência [25]; * Valor determinado computacionalmente.

5.4.4. Derivados do tipo 1*H*-1,2,3-triazole

Os valores de $\Delta_f H^\circ_m(g)$ determinados pelas vias experimental e computacional para os dois compostos, 5-metil-1*H*-benzotriazole e 5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole, estão registados na tabela 5.9. Também as entalpias de formação do 4-metil-1*H*-benzotriazole e do 6-metil-1*H*-benzotriazole foram estimadas computacionalmente, apresentando valores semelhantes aos do isómero 5-metil-1*H*-benzotriazole. Adicionalmente, alargou-se o estudo computacional ao 1*H*-nafto[1,2-*d*][1,2,3]triazole e ao 1*H*-nafto[2,3-*d*][1,2,3]triazole para ser possível uma análise comparativa com alguns derivados do tiazole e do oxazole já estudados.

Tabela 5.9 Entalpias de formação padrão, em fase gasosa, calculadas por via experimental e computacional dos derivados do 1*H*-1,2,3-triazole estudados, a T = 298,15 K.

Composto	$\Delta_f H^\circ_m$(g) / kJ·mol^{-1}		
	Experimental	Computacional G3(MP2)//B3LYP	Δ^a / kJ·mol^{-1}
4-metil-1*H*-benzotriazole	—	293,5 ± 6,4	—
5-metil-1*H*-benzotriazole	294,0 ± 1,7	301,3 ± 3,8	−7,3
6-metil-1*H*-benzotriazole	—	299,3 ± 5,6	—
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	276,1 ± 1,5	269,3 ± 4,7	6,8
1*H*-nafto[1,2-*d*][1,2,3]triazole	—	388,9 ± 1,8	—
1*H*-nafto[2,3-*d*][1,2,3]triazole	—	412,4 ± 1,8	—

[a] $\Delta_f H^\circ_m$ (experimental, g) − $\Delta_f H^\circ_m$ (computacional, g).

Efeito energético associado à presença de um ou dois grupos metilo

Para avaliar e compreender o efeito energético inerente à presença de um grupo metilo no anel benzénico dos derivados do benzotriazole, um esquema de aditividade é apresentado na figura 5.21. Deste modo, foi considerada a "introdução" de grupos metilo na estrutura do 1*H*-benzotriazole, do benzeno e do naftaleno. No que se refere à monometilação na estrutura do 1*H*-benzotriazole nas posições 4, 5, e 6 do anel benzénico, as diferenças entre os incrementos entálpicos estão inseridas nos intervalos de incertezas associados, variando entre −42 a −36 kJ·mol^{-1}. Os incrementos entálpicos correspondentes à mesma "substituição" no benzeno, −(32,8 ± 1,4) kJ·mol^{-1}, e na posição 2 do naftaleno, −(43,9 ± 2,3) kJ·mol^{-1}, são concordantes com os do 1*H*-benzotriazole. Também os incrementos entálpicos associados à dimetilação do 1*H*-benzotriazole e do benzeno foram avaliados, sendo respetivamente −(59,4 ± 2,0) kJ·mol^{-1} e −(63,8 ± 1,3) kJ·mol^{-1}. A dimetilação nas posições 1,2- do naftaleno é concordante com os valores anteriores, −59,7 kJ·mol^{-1}. Contudo, na dimetilação nas posições 2,3- do naftaleno obteve-se um valor afastado, −(74,5 ± 1,8) kJ·mol^{-1}.

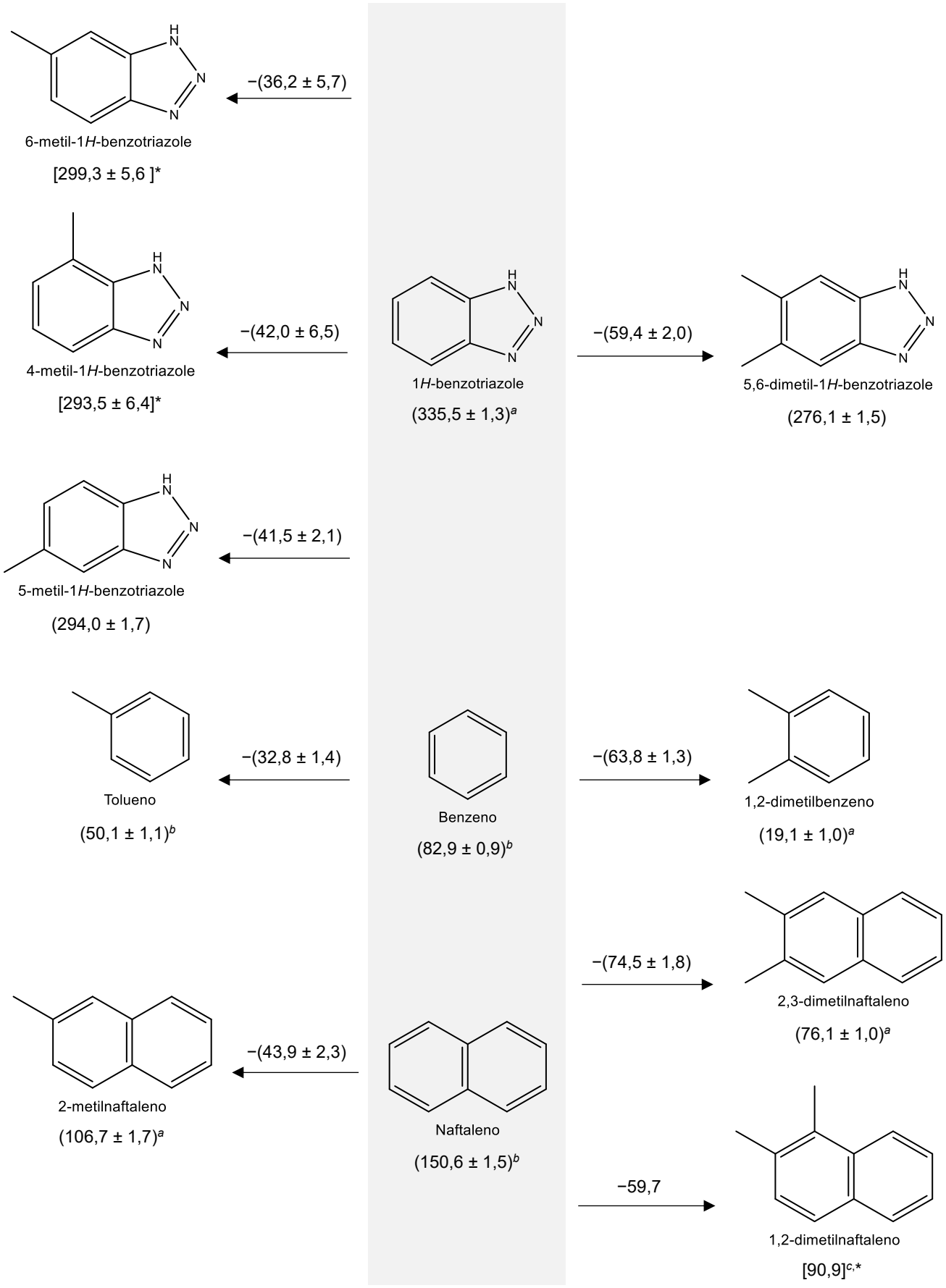


Figura 5.19 Incrementos entálpicos associados à adição de um e dois grupos metilo na estrutura do 1*H*-benzotriazole (valores em kJ·mol^{-1}); [a] Referência [7]; [b] Referência [8]; [c] Referência [26]; *Valor determinado computacionalmente.

Efeito energético associado à isomerização de derivados nafto[1,2-*d*] para nafto[2,3-*d*]

Na figura 5.20 estão registadas as entalpias de isomerização nafto[1,2-*d*][1,2,3]triazole → nafto[2,3-*d*][1,2,3]triazole, nafto[1,2-*d*]tiazole → nafto[2,3-*d*]tiazole e nafto[1,2-*d*]oxazole → nafto[2,3-*d*]oxazole. Os valores obtidos são positivos, indicando que o isómero estrutural mais estável apresenta o anel pentacíclico fundido nas posições 1 e 2 do naftaleno, independentemente do tipo de heteroátomos presentes no anel pentagonal.

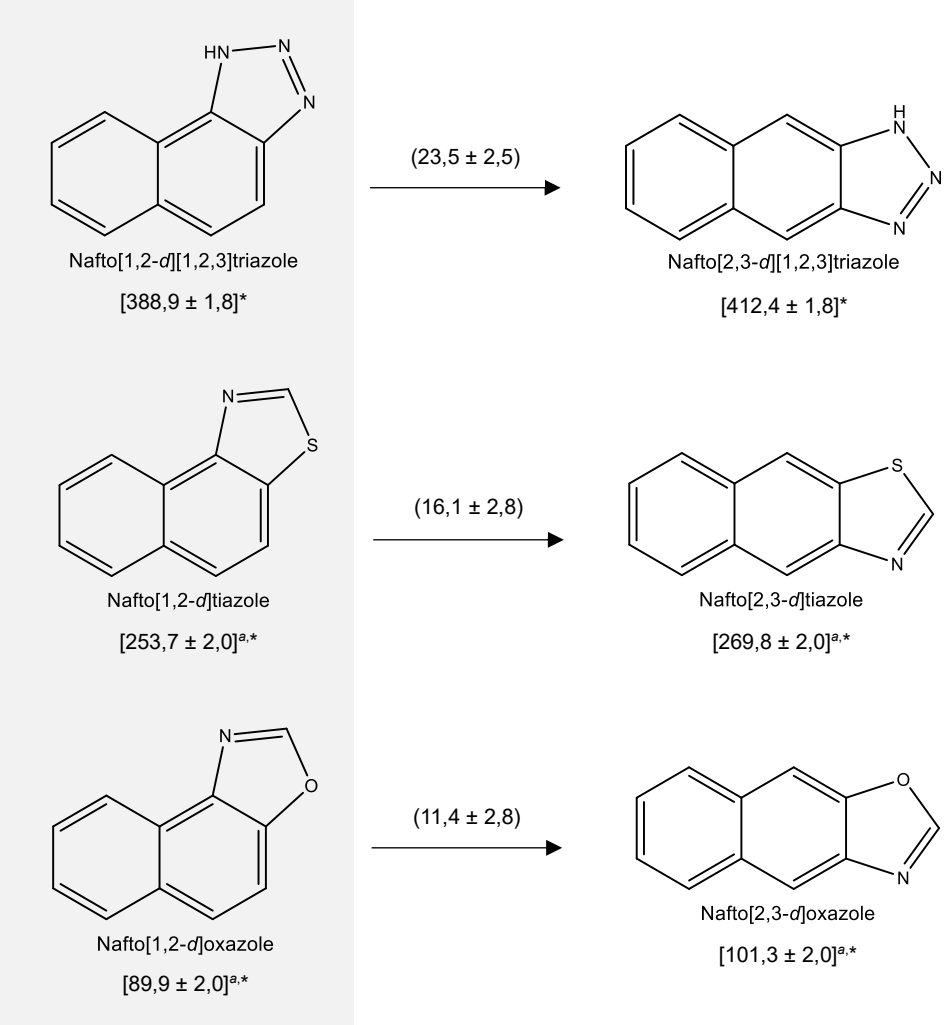


Figura 5.20 Entalpias de isomerização do naftotriazole, naftotiazole e naftoxazole (valores em kJ·mol^{-1}); [a] Referência [27]; * Valor determinado computacionalmente.

5.5. Estabilidade termodinâmica relativa

A estabilidade termodinâmica relativa dos compostos foi avaliada através do cálculo das energias de Gibbs molares de formação padrão, nas fases cristalina e gasosa, considerando as expressões químicas (5.4) e (5.5). Os valores de $\Delta_f H^\circ_m$ (cr) e $\Delta_f H^\circ_m$ (g) utilizados estão registados na tabela 5.3, Secção 5.3. Em relação ao valor da entropia molar de formação padrão, na fase gasosa, $\Delta_f S^\circ_m$(g), este foi calculado, usando os valores de entropia absolutas dos elementos constituintes [28] de cada um dos compostos (expressão 5.6), na sua forma mais estável, assim como os valores estimados de S°_m (g), ao nível de teoria B3LYP/6-31G(d). Por outro lado, o valor de $\Delta_f G^\circ_m$(cr) é obtido como o resultado da diferença entre o valor de $\Delta_f G^\circ_m$(g) com o valor da energia de Gibbs de sublimação padrão, $\Delta^g_{cr} G^\circ_m$ (ver tabela 3.51, Secção 3.5).

$$\Delta_f G^\circ_m\,(g) = \Delta_f H^\circ_m\,(g) - T\,\Delta_f S^\circ_m\,(g) \tag{5.4}$$

$$\Delta_f G^\circ_m\,(cr) = \Delta_f G^\circ_m(g) - \Delta^g_{cr} G^\circ_m \tag{5.5}$$

$$a\,C\,(\text{grafite}) + \left(\frac{b}{2}\right) H_2\,(g) + \left(\frac{c}{2}\right) N_2\,(g) + \left(\frac{d}{2}\right) O_2\,(g) + e\,S\,(\text{ortorrômbico}) \rightarrow C_a H_b N_c O_d S_e\,(\text{cr ou g}) \tag{5.6}$$

S°_m (C, grafite) = 5,740 J·K^{-1}·mol^{-1}; S°_m (H_2, g) = 130,680 J·K^{-1}·mol^{-1};

S°_m (N_2, g) = 191,609 J·K^{-1}·mol^{-1}; S°_m (O_2, g) = 205,147 J·K^{-1}·mol^{-1};

S°_m (S, ortorrômbico) = 32,056 J·K^{-1}·mol^{-1}

5.5.1. Derivados do tipo tiadiazole

Na tabela 5.10 estão registados os valores das entropias molares absolutas e de formação padrão (p^o = 0,1 MPa), $\Delta_f S^\circ_m$(g), das fases gasosa e cristalina dos tiadiazoles estudados, a T = 298,15 K.

Na tabela 5.11, encontram-se os valores da energia de Gibbs molar de formação padrão, nas fases cristalina e gasosa, à temperatura de 298,15 K.

Tabela 5.10 Entropias molares absolutas e de formação padrão de sublimação e das fases gasosa e cristalina dos tiadiazoles estudados, a T = 298,15 K.

Composto	$\frac{S^{\circ}_{m}(g)}{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f S^{\circ}_{m}(g)}{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$	$\frac{\Delta^{g}_{cr} S^{\circ}_{m}}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f S^{\circ}_{m}(cr)}{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$
2-amino-1,3,4-tiadiazole	310,1	-216,9	183,4 ± 1,1	-400 ± 1
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	345,7	-317,7	193,3 ± 0,9	-511 ± 1
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	379,1	-420,7	202,7 ± 2,2	-623 ± 2
5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	353,5	-205,6	193,0 ± 2,9	-399 ± 1
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	360,4	-69,5	202,1 ± 1,7	-272 ± 1
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	390,3	-305,2	201,3 ± 1,5	-505 ± 1
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	425,6	-406,3	236,0 ± 2,1	-642 ± 2
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	396,1	-170,3	215,4 ± 1,8	-386 ± 1
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	433,4	-639,3	212,1 ± 1,9	-851 ± 1

Tabela 5.11 Energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão de sublimação e das fases gasosa e cristalina dos tiadiazoles estudados, a T = 298,15 K.

Composto	$\frac{\Delta_f G^{\circ}_{m}(g)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta^{g}_{cr} G^{\circ}_{m}}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G^{\circ}_{m}(cr)}{kJ\cdot mol^{-1}}$
2-amino-1,3,4-tiadiazole	307,7 ± 1,1	47,6 ± 0,6	260,1 ± 1,3
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	297,9 ± 1,4	50,6 ± 0,4	247,3 ± 1,5
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	297,6 ± 2,3	49,8 ± 1,0	247,8 ± 2,5
5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	312,8 ± 2,2	65,9 ± 1,5	246,9 ± 2,7
5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	293,8 ± 2,1	52,0 ± 0,8	241,8 ± 2,2
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	347,6 ± 1,7	53,0 ± 0,8	294,6 ± 1,9
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	356,7 ± 2,2	54,7 ± 1,1	302,0 ± 2,5
5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	307,8 ± 2,3	49,7 ± 0,9	258,1 ± 2,5
2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tiadiazole	325,4 ± 2,1	48,6 ± 0,8	276,8 ± 2,0

A figura 5.21 demostra a relação entre $\Delta_f H^\circ_m$ (g), $T\,\Delta_f S^\circ_m$ (g) e $\Delta_f G^\circ_m$ (g) para os tiadiazoles estudados, observando-se uma maior contribuição entálpica para a sua estabilidade relativa, em fase gasosa, à exceção do 2-amino-5-tercbutil-1,3,4-tidiazole. A mesma relação na fase cristalina está representada na figura 5.22, sendo para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole e para os tiadiazoles-2(3*H*)-tiona estudados, a contribuição entálpica mais significativa para a sua estabilidade termodinâmica. No caso dos restantes compostos, a sua estabilidade relativa é maioritariamente influenciada pela contribuição entrópica.

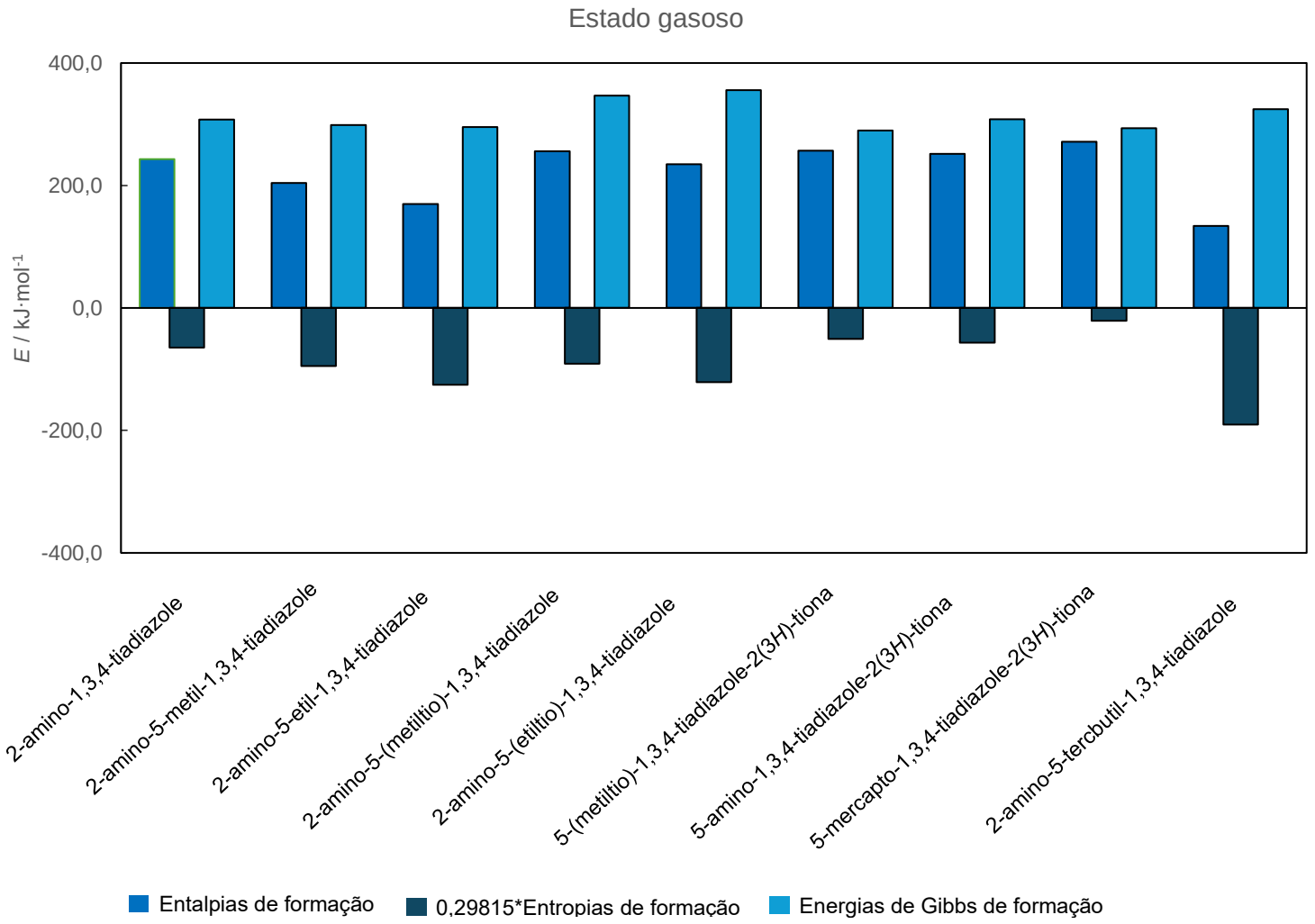


Figura 5.21 Relação entre $\Delta_f H^\circ_m$ (g), $T\,\Delta_f S^\circ_m$ (g) e $\Delta_f G^\circ_m$ (g) para os derivados dos tiadiazoles estudados.

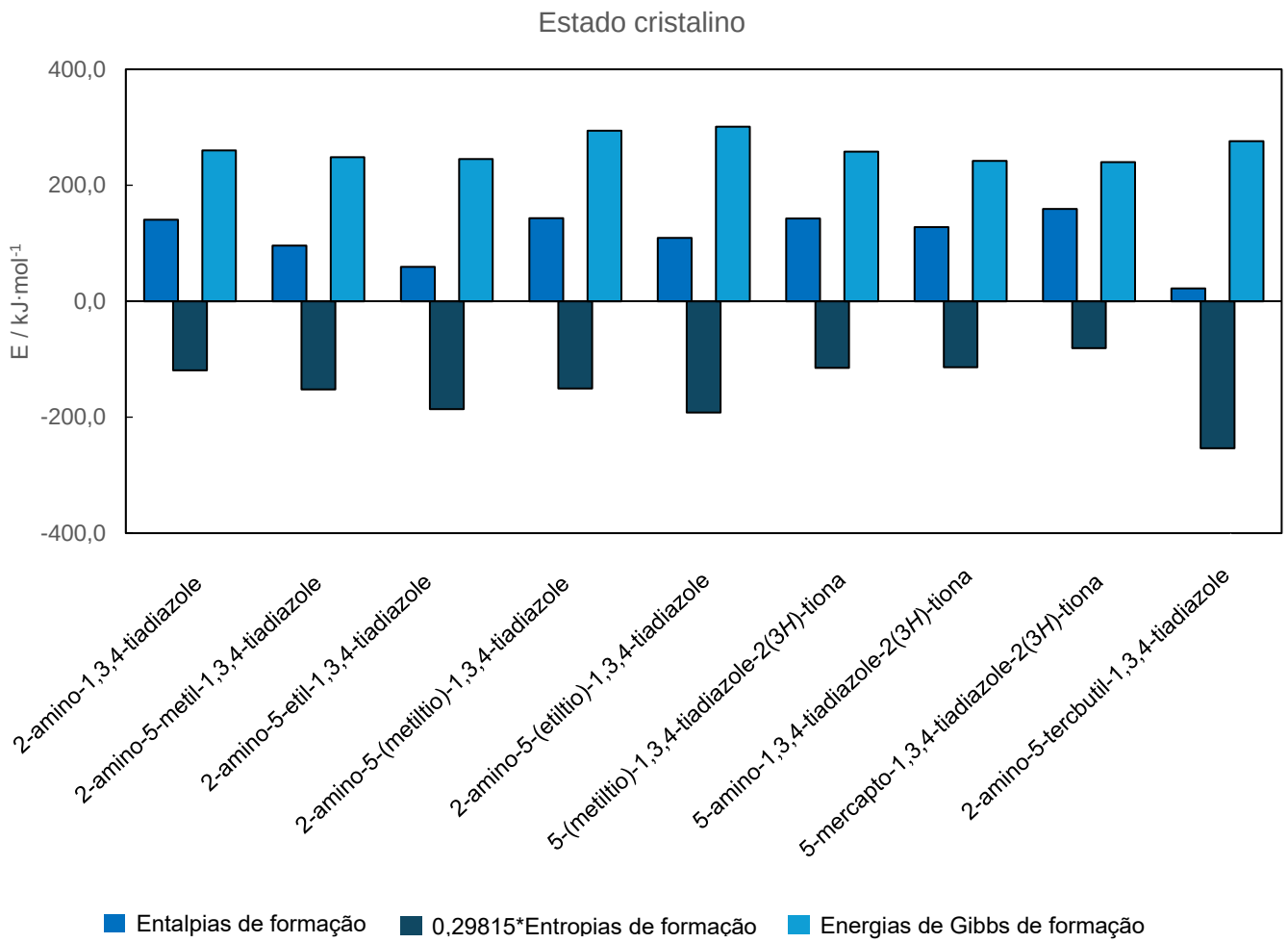


Figura 5.22 Relação entre $\Delta_f H^\circ_m$ (cr), $T\,\Delta_f S^\circ_m$ (cr) e $\Delta_f G^\circ_m$ (cr) para os derivados dos tiadiazoles estudados.

5.5.2. Derivados do tipo triazole

Os valores de $\Delta_f S^\circ_m(g)$ calculados estão apresentados na tabela 5.12, bem como os correspondentes valores das entropias molares absolutas e de formação padrão (p^o = 0,1 MPa), das fases cristalina e gasosa dos triazoles estudados, a T = 298,15 K.

Na tabela 5.13, encontram-se os valores da energia de Gibbs molar de formação padrão, nas fases cristalina e gasosa, à temperatura de 298,15 K.

Tabela 5.12 Entropias molares absolutas e de formação padrão das fases gasosa e cristalina dos triazoles estudados, a T = 298,15 K.

Composto	$\frac{S^\circ_m(g)}{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f S^\circ_m(g)}{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$	$\frac{\Delta^g_{cr} S^\circ_m}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f S^\circ_m(cr)}{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$
5-metil-1*H*-benzotriazole	368,6	-416,4	197,9 ± 1,0	-614 ± 1
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	392,3	-529,1	201,6 ± 0,9	-731 ± 1
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	377,6	-464,6	191,9 ± 1,1	-657 ± 1
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	443,1	-645,2	235,1 ± 1,5	-880 ± 1

Tabela 5.13 Energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão das fases gasosa e cristalina dos triazoles estudados, a T = 298,15 K.

Composto	$\frac{\Delta_f G^\circ_m(g)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta^g_{cr} G^\circ_m}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G^\circ_m(cr)}{kJ\cdot mol^{-1}}$
5-metil-1*H*-benzotriazole	418,1 ± 1,8	45,4 ± 0,5	372,7 ± 1,8
5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole	433,9 ± 1,5	52,4 ± 0,8	381,5 ± 1,7
1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	-16,6 ± 1,2	51,6 ± 0,5	-68,2 ± 1,4
1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	461,3 ± 1,8	53,2 ± 0,7	408,1 ± 1,9

A relação entre $\Delta_f H^\circ_m$ (g), $T\,\Delta_f S^\circ_m$ (g) e $\Delta_f G^\circ_m$ (g), para os derivados dos triazoles estudados, está apresentada na figura 5.23. A contribuição entálpica é mais significativa para a sua estabilidade relativa, à exceção do 1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo. Na figura 5.24 está demonstrada a mesma relação na fase cristalina, evidenciando uma maior contribuição entrópica para o 1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo e para o 1-(4-aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole. Os derivados do benzotriazole estudados apresentam uma maior contribuição entálpica para a sua estabilidade termodinâmica.

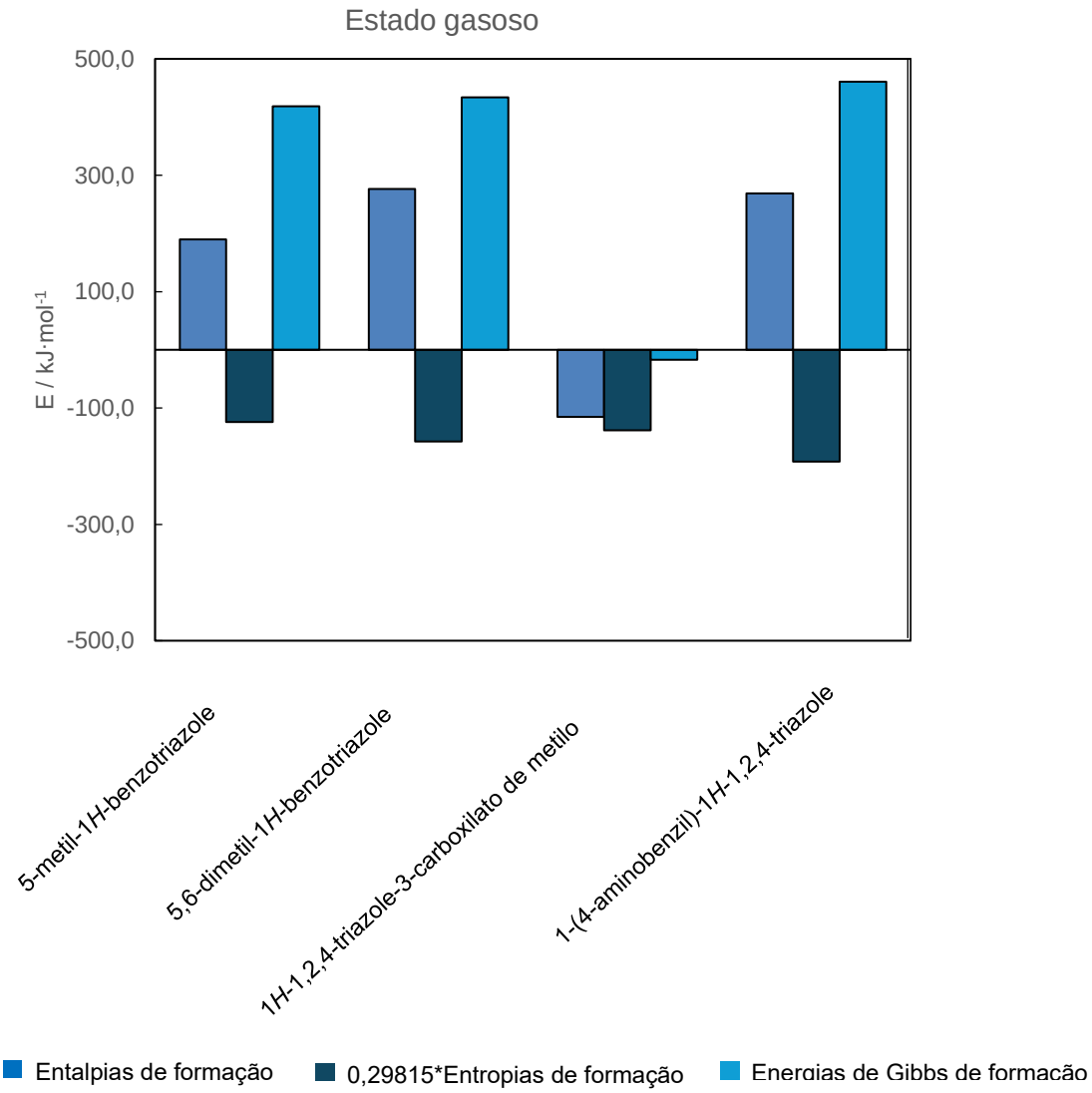


Figura 5.23 Relação entre $\Delta_f H^\circ_m$ (g), $T\,\Delta_f S^\circ_m$ (g) e $\Delta_f G^\circ_m$ (g) para os derivados dos triazoles estudados.

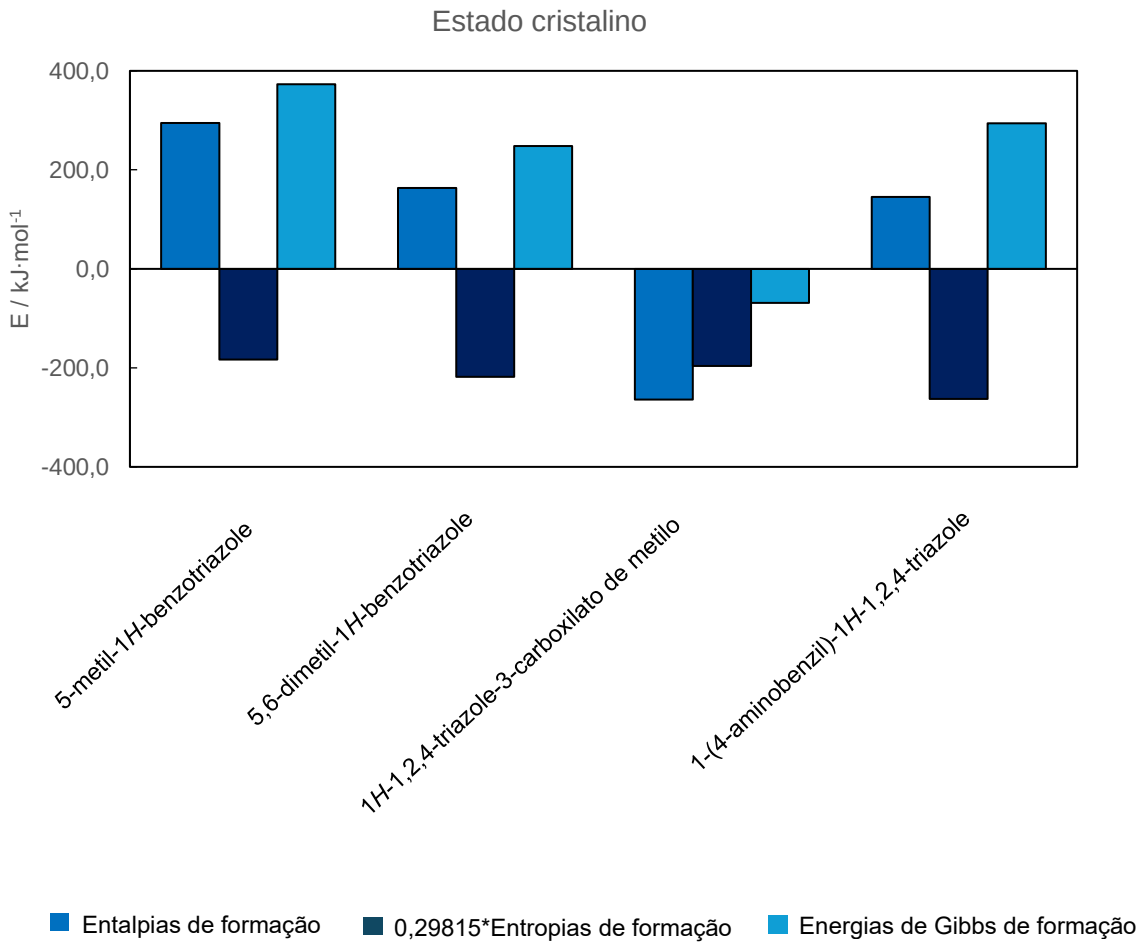


Figura 5.24 Relação entre $\Delta_f H^\circ_m$ (cr), $T\,\Delta_f S^\circ_m$ (cr) e $\Delta_f G^\circ_m$ (cr) para os derivados dos triazoles estudados.

5.6. Propriedades de fotoluminescência

5.6.1. Substâncias de referência

Os resultados obtidos nos estudos de fluorescência, em solução e no estado sólido para as substâncias de referência estão resumidos na tabela 5.10, juntamente com a respetiva informação sobre o rendimento quântico disponível na literatura.

De uma forma geral, as propriedades de fluorescência em solução demonstram uma boa concordância com os valores descritos na literatura, o que aponta para uma boa exatidão dos resultados experimentais.

No estudo de fluorescência no estado sólido surgiram algumas dificuldades, mesmo usando o método de medição absoluto, uma vez que estas análises são influenciadas por impurezas e defeitos estruturais presentes nas amostras, bem como pelo efeito de reabsorção [29].

As moléculas de pireno, no estado sólido, podem formar excímeros e, este processo, foi confirmado através da análise do espetro de emissão de fluorescência obtido, presente na figura, 5.25, onde existe uma banda de emissão larga e não estruturada, na região do infravermervelho (400-600) nm [30]. Havendo emissão de fluorescência a comprimentos de onda superiores, parte da energia parece dissipar-se de forma não radiativa, reduzindo assim o rendimento quântico de fluorescência [31]. O efeito de reabsorção da amostra também pode justificar esta diminuição do rendimento quântico, no entanto, não é pronunciado porque o espetro de fluorescência deslocou-se para comprimentos de onda superiores, o que reduz a sobreposição entre os espectros de absorção e de fluorescência (Figura 3.16, Seção 3.6.1).

A formação de excímeros no naftaleno, no estado sólido, também foi observada, através da forma do espetro de emissão de fluorescência (figura 5.10.), apresentando uma banda tipicamente mais larga e deslocada para comprimentos de onda superiores (380-500) nm [32]. O facto de a amostra ter sido estudada sob a forma de pastilha, pode justificar este processo, dado que promove a proximidade entre as moléculas de naftaleno e a formação de excímeros. Assim sendo, o valor do rendimento quântico aumenta, quando comparado com o do monómero [29].

Tabela 5.14 Sumário dos resultados espetroscópicos de fluorescência das substâncias de referência estudadas, em solução (1×10^{-4} mol·L^{-1}) e no estado sólido, à temperatura ambiente.

Amostra	λ_{exc} / nm	λ^{F}_{max} [a] / nm	ϕ_F	ϕ_F (literatura)
		Pireno		
Solução	335[b]	372,09	0,64	[0,53-0,72]
Sólida	380[c]	470,2	0,49	0,67
		Fluoreno		
Solução	260[b]	309,8	0,42	[0,50-0,71]
Sólida	320[c]	338,7	0,43	–
		Naftaleno		
Solução	276[b]	321,0	0,15	[0,10-0,23]
Sólida	320[c]	409,2	0,35	0,15
		Antraceno		
Solução	335[d]	399,3	0,28	0,28
Sólida	320[c]	534,0	0,08	0,18
		9,10-difenilantraceno		
Solução	370[b]	427,3	1,08	[0,76-1,06]
		Fluoresceína		
Solução	370[b]	534,3	0,80	0,90

[a] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência;
[b] C.d.o. de excitação determinado por espetroscopia UV-Vis;
[c] C.d.o. de excitação correspondente à absorvância máxima determinado pelo fluorímetro Quantaurus.
[d] C.d.o. de excitação recomendado por [33].

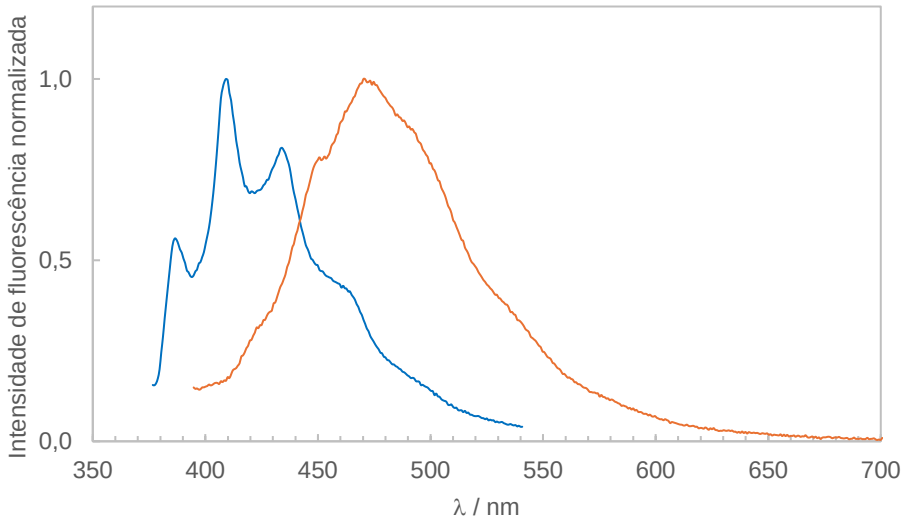


Figura 5.25 Espetros de emissão de fluorescência normalizados do naftaleno (linha azul) e do pireno (linha laranja), em fase sólida

5.6.2. Derivados do tipo 1,3,4-oxadiazole

Os resultados de fluorescência em solução e fase sólida, para os oxadiazoles estudados estão sumariados na tabela 5.15. Da sua análise, observa-se que os valores de rendimento quântico em solução e no estado sólido, para o 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole (DFO) e para o 2-(4-tercbutilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole (TBFBFO), são concordantes. Para o 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole (BFFO) e o 2,5-Bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole (BNO) verifica-se uma redução significativa do rendimento quântico no estado sólido. Esta determinação é afetada pela seleção do comprimento de onda de excitação, no entanto, realizou-se um varrimento prévio de [270-400] nm, obtendo-se o valor de 280 nm para os dois compostos. Também, o efeito de reabsorção não parece ocorrer, visto que os espetros de absorção e de emissão apresentam um desvio de *Stokes* considerável.

Tabela 5.15 Sumário dos resultados espetroscópicos de fluorescência dos oxadiazoles estudados, em solução de etanol anidro ($1\times10\text{-}4$ mol·L^{-1}) e no estado sólido, à temperatura ambiente.

Amostra	λ_{exc} / nm	λ^{F}_{max} [a] / nm	ϕ_F
2,5-difenil-1,3,4-oxadiazole (DFO)			
Solução	280[b,c]	331,1	0,67
Sólida		355,4	0,62
2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole (BFFO)			
Solução	303[b]	360,7	0,83
Sólida	280[c]	392,5	0,46
2-(4-tercbutilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazole (TBFBFO)			
Solução	305[b]	363,0	0,80
Sólida	340[c]	393,3	0,83
2,5-bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole (BNO)			
Solução	334[b]	388,0	0,79
Sólida	280[c]	416,0	0,41

[a] C.d.o. à intensidade máxima de emissão de fluorescência;
[b] C.d.o. de excitação determinado por espetroscopia UV-Vis;
[c] C.d.o. de excitação correspondente à absorvância máxima determinado pelo fluorímetro Quantaurus.

Em relação à literatura existente, Nurmukhametov e Nagornaya [34] estudaram a relação entre os espetros de absorção e emissão e a estrutura molecular de ariloxadiazoles, concluindo que, dependendo dos substituintes (fenilo, bifenilo, naftilo), o desvio batocrómico segue a tendência fenilo < β-naftilo < bifenilo < α-naftilo.

Analisando os espetros de absorção e de emissão obtidos (ver secção 3.6.2) para os oxadiazoles estudados, observou-se um aumento do desvio batocrómico à medida que o número de substituintes arilo aumentam, confirmando-se assim a tendência reportada na literatura [34].

Em relação a estudos cristalográficos para os oxadiazoles, apenas se encontrou a estrutura cristalográfica do DFO [35], onde se observou um arranjo paralelo das moléculas, o que permite interações π-π entre o anel do oxadiazole e os grupos fenilo das moléculas vizinhas (figura 5.26).

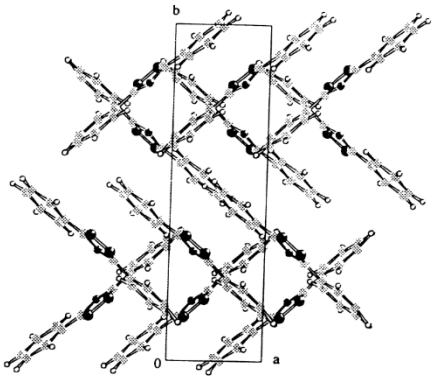


Figura 5.26 Perspetiva da estrutura cristalina do DFO [35].

Complementarmente, estudou-se em fase gasosa a estrutura molecular dos quatros oxadiazoles, cujas geometrias otimizadas, ao nível B3LYP/6-31G(d) se encontram na figura 5.27. O DFO apresenta uma geometria planar, como era esperado, estando de acordo com o descrito na literatura [36]. A geometria otimizada do BFFO mostra uma estrutura base (heterociclo e os 2 anéis fenílicos adjacentes) planar, onde a conjugação é interrompida por um grupo fenilo devido a um desvio de 90º em relação ao plano do anel pentagonal. Para o TBFBFO, a conformação mais estável é semelhante à do BFFO, em que o terceiro grupo fenilo aproxima-se mais do plano, com um desvio de apenas 37,3º. Quanto ao BNO, o heterociclo é planar e apresenta um desvio dos planos dos dois anéis naftílicos em relação ao plano do anel oxadiazole de 19,3º e de −22,0º para cada um dos grupos naftilo (figura 5.27).

As modificações estruturais na molécula de DFO, decorrentes da introdução de grupos arilo e naftilo, reduzem a simetria e induzem desvios à planaridade, o que no estado sólido contribui para a supressão de interações agregativas indesejadas e movimentos internos dissipativos, favorecendo assim um aumento do rendimento quântico de fluorescência.

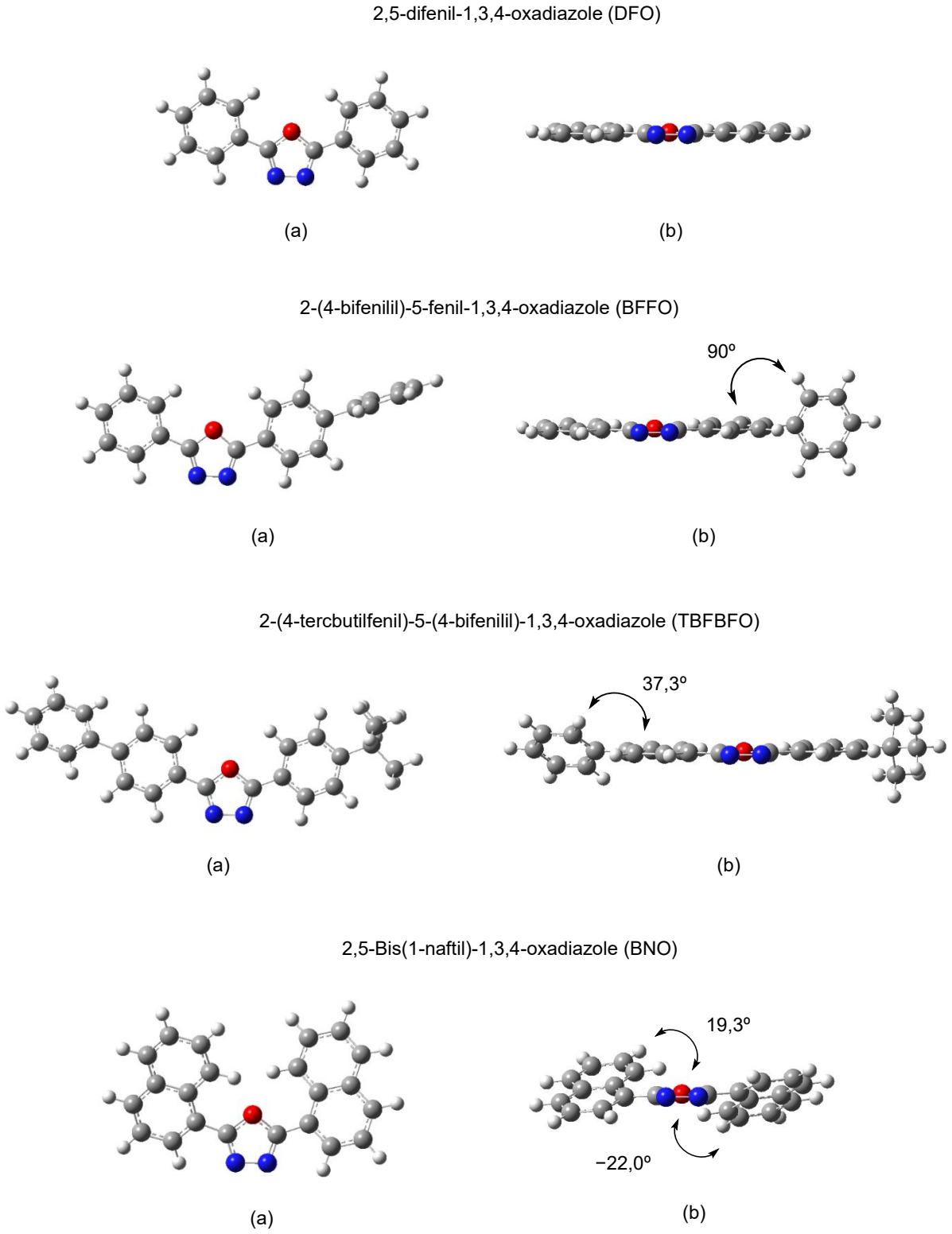


Figura 5.27 Geometrias otimizadas dos oxadiazoles estudados, obtidas ao nível B3LYP/6-31G(*d*), vistas de frente (a) e de topo (b).

Comparando as propriedades de fluorescência do BFFO e do TBFBFO, estas são semelhantes, pois a adição de apenas um grupo alquilo à estrutura, praticamente não altera as propriedades óticas do fluoróforo base. Também os espetros de emissão de fluorescência obtidos são idênticos, apresentando um ligeiro desvio batocrómico (3 nm, etanol).

Os oxadiazoles estudados apresentam um rendimento quântico de fluorescência próximo da unidade e, em termos de estabilidade térmica, os estudos de DSC mostraram que estes compostos são estáveis, pelo que se pode inferir que esta classe de compostos tem um elevado potencial para aplicações em áreas como sensores, dispositivos eletrónicos e optoelectrónicos [37,38].

5.7. Considerações finais

O presente trabalho constitui uma contribuição significativa para o estudo termodinâmico de compostos derivados do tiadiazole e do triazole, cujos dados disponíveis na literatura são escassos.

Através dos valores das entalpias de formação, em fase gasosa, obtidos experimentalmente, foi possível estudar o efeito energético associado à presença de diferentes substituintes nos anéis do tiadiazole e do triazole.

O método de cálculo computacional selecionado mostrou-se adequado para os compostos estudados, como foi evidenciado pela consistência dos resultados. Assim sendo, foi possível alargar as estimativas desses parâmetros a compostos da mesma família, para os quais o estudo experimental não foi realizado. Também se realizou um estudo tautomérico e conformacional importante para a análise estrutural dos compostos.

Apesar de o estudo das propriedades da fotoluminescência dos derivados do tipo oxadiazole se considere exploratório, proporcionou novas perspetivas de investigação que poderão ser desenvolvidas no futuro.

Por fim, seria importante alargar os estudos termoquímicos experimentais e computacionais a outros heterociclos afins, de forma a suportar correlações mais abrangentes para previsão de valores de propriedades de outros compostos.

Referências

[1] P. Walden, Z. Elektrochem. 14 (1908) 713-728, cited in: A.S. Gilbert, Thermochim. Acta 339 (1999) 131-142.

[2] F. Kurzer, J. Chem. Soc. C (1971) 2932-2938.

[3] J. Kobe, Croat. Chem. Acta 37 (1965) 215-221.

[4] A. Kreutzberger, D. Wiedemann, Arch. Pharm. 312(6) (1979) 535-540.

[5] A. Neuer, T.M. Klapötke, comunicação pessoal (2024).

[6] L.M.P.F. Amaral, T.M.T. Carvalho, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Therm. Anal. Calorim. (2024) 1-9.

[7] J.P. Pedley, *Thermochemical data and structures of organic compounds*. Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas (1994).

[8] M.V. Roux, M. Temprado, J.S. Chickos, Y. Nagano, J. Phys. Chem. Ref. Data 37 (2008).

[9] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, P. Jiménez, M.V. Roux, J.Z. Dávalos, M. Temprado, P. Cabildo, R.M. Claramunt, J. Elguero, O. Mó, M. Yánez, J. Chem. Thermodyn. 36 (2004) 533-539.

[10] Ö. Dereli, Y. Erdogdu, M.T. Gulluoglu, E. Türkkan, A. Özmen N. Sundaraganesan, J. Mol. Struct. 1012 (2012) 168-176.

[11] S. Kalaichelvana, N. Sundaraganesanb, Ö. Dereli, U. Sayind, Spectrochim. Acta, Part A 85 (2012) 198-209.

[12] N. Subramaniana, N. Sundaraganesan, Ö. Dereli, E. Türkkan, Spectrochim. Acta, Part A 83 (2011) 165-174.

[13] M. Colomina, P. Jiménez, R. Pérez-Ossorio, C. Turrión, J. Chem. Thermodyn. 11 (1979) 1179-1184.

[14] S.P. Verevkin, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998) 1029-1040.

[15] L. Infantes, O. Mó, M. Yánez, M.V. Roux, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, M. Temprado, M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, P. Cabildo, R. Claramunt, J. Elguero, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 2535-2544.

[16] M.H. Esmaiel, H.A. Basuony, M.K. Al-Nawasany, M.M. Shulkamy, I.A. Shaaban, A.M. Abuelela, W.M. Zoghaib, T.A. Mohamed, Z. Phys. Chem. 234 (2020) 415-440.

[17] N.F.A. Basir, M. Ghafarikhaligh, Z.R. Amiri, M.R. Johan, N.G. Khaligh, J. Mol. Struct. 1296 (2024) 136750.

[18] A.L.R. Silva, A. Cimas, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 57 (2013) 212-219.

[19] M.V. Roux, M. Temprado, P. Jimenéz, C.Foces-Foces, R. Notario, A.R. Parameswar, A.V. Demchenko, J.S. Chickos, C.A. Deakyne, J.F. Liebman, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 6336-6341.

[20] A.L.R. Silva, A. Cima, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 73 (2014) 3-11.

[21] A.L.R. Silva, J.M. Gonçalves V.M.F. Morais, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 165 (2022) 106644.

[22] D.B. Adams, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 3 (1993) 567-571.

[23] M.A.V. Ribeiro da Silva, T.L.P. Galvão, I.M. Rocha, A.F.L.O.M. Santos, J. Chem Thermodyn. 54 (2012) 330-338.

[24] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.F.L.O.M. Santos, J. Chem. Thermodyn. 41 (2009) 926-931.

[25] A.F.L.O.M. Santos, M.A.V. Ribe L. Infantes, O. Mó, M. Yánez, M.V. Roux, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, M. Temprado, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 9741-9750.

[26] T.S. Whiteside, M.A. Priest, C.W. Padgett, Thermochim. Acta 510 (2010) 17-23.

[27] A.L.R. Silva, V.M.F. Morais, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 127 (2018) 45-55.

[28] M.W. Chase, NIST_JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9 (1998) 1-1951.

[29] R. Katoh, K. Suzuki, A. Furube, M. Kotani, K. Tokumaru, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 2961-2965.

[30] R.D. Pensack, R.J. Ashmore, A.L. Paoletta, G.D. Scholes, J. Phys. Chem. C, 122 (2018) 21004-21017.

[31] T. Schillmöller, R. Herbst-Irmer, D. Stalk, Adv. Optical Mater 9 (2021) 2001814.

[32] J.B. Birks, Photophysics of aromatic molecules, Wiley, Nova Iorque (1970).

[33] Hamamatsu Photonics, Absolute PL Quantum Yield Spectrometer Instruction Manual, V1.12E (May 2012); Hamamatsu Photonics, PLQY Measurement Software U6039-05 Instruction Manual, V3.7.0.E.

[34] A.E. Nurmukhametov, N.G. Nagornaya**,** J. Lumin. 121 (2006) 154-159.

[35] S. Stockhausea, M.S. Wicklederb, G. Meyerb, I. Orgzallc, B. Schulz, J. Mol. Struc. 561 (2001) 175-183.

[36] A.V. Aksenov, V. Khamraev, N.A. Aksenov, N.K. Kirilov, D.A. Domenyuk, V.A. Zelensky, M. Rubin, RSC Adv. 9 (2019) 6636.

[37] L. Naik, M.S. Thippeswamy, V. Praveenkumar, G.H. Malimath, D. Ramesh, S. Sutar, H.M. Savanur, S.B. Gudennavar, S.G. Bubbly, J. Mol. Graphics Modell. 118 (2023) 108367.

[38] J.A. Rivera, A.C. Castillo, M.L.M. González,. Organic Semiconductors. In: Pech-Canul, M., Ravindra, N. (eds) Semiconductors. Springer, Cham. (2019).

Anexos

A1. Capacidades caloríficas molares padrão

Na tabela A1.1 encontram-se resumidos os valores das capacidades caloríficas molares padrão, a pressão constante, em fase gasosa, dos compostos, para diferentes temperaturas, determinadas pelo método computacional B3LYP/6-31G(d), por um fator de escala de 0,9600.

Tabela A1.1 Valores das capacidades caloríficas molares parão, a pressão constante, em fase gasosa, dos compostos estudados.

T / K	$C^{\circ}_{p,\,m}$ (g) / J·K^{-1}·mol^{-1}	T / K	$C^{\circ}_{p,\,m}$ (g) / J·K^{-1}·mol^{-1}	T / K	$C^{\circ}_{p,\,m}$ (g) / J·K^{-1}·mol^{-1}
Antraceno		Ácido benzóico		Naftaleno	
250	152,40	200	87,47	250	109,62
298,15	185,58	298,15	186,14	298,15	133,88
300	186,84	300	187,41	300	134,81
350	220,14	350	220,74	350	159,39
400	251,10	400	251,68	400	182,34
450	279,21	450	279,72	450	203,23
500	304,40	500	304,82	500	221,97
550	326,87	550	327,17	550	238,70
600	346,90	600	347,07	600	253,64
650	364,79	650	364,82	650	267,00

2-amino-1,3,4-tiadiazole		2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole		2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	
250	79,13	250	102,61	250	120,04
298,15	90,77	298,15	116,35	298,15	137,03
300	91,20	300	116,86	300	137,66
350	102,04	350	130,06	350	154,37
400	111,63	400	142,15	400	169,90
450	120,06	450	153,1	450	184,12
500	127,43	500	162,95	500	197,00
550	133,88	550	171,78	550	208,62
600	139,54	600	179,70	600	219,11
650	144,54	650	186,84	650	228,58

.../...

Tabela A1.1 (continuação)

T / K	$C^{\circ}_{p,m}$ (g) / J·K^{-1}·mol^{-1}	T / K	$C^{\circ}_{p,m}$ (g) / J·K^{-1}·mol^{-1}	T / K	$C^{\circ}_{p,m}$ (g) / J·K^{-1}·mol^{-1}
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole		2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole		5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	
250	123,56	250	141,75	250	121,35
298,15	138,67	298,15	159,90	298,15	135,40
300	139,23	300	160,57	300	135,91
350	153,49	350	178,16	350	149,12
400	166,33	400	194,32	400	160,95
450	177,79	450	208,95	450	171,43
500	187,97	500	222,11	500	180,69
550	197,01	550	233,89	550	188,84
600	205,05	600	244,46	600	196,05
650	212,24	650	253,98	650	202,45

5-amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona		5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona		2-amino-5-*terc*-butil-1,3,4-tiadiazole	
250	104,54	250	102,00	250	162,50
298,15	116,83	298,15	113,15	298,15	186,04
300	117,27	300	113,55	300	186,92
350	128,40	350	123,6	350	210,15
400	138,11	400	132,32	400	231,90
450	146,57	450	139,83	450	251,93
500	153,96	500	146,32	500	270,19
550	160,41	550	151,93	550	286,76
600	166,09	600	156,8	600	301,80
650	171,11	650	161,06	650	315,47

5-metil-1*H*-benzotriazole		5,6-dimetil-1*H*-benzotriazole		1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	
200	96,69	250	140,58	250	111,03
250	118,51	298,15	164,59	298,15	126,59
298,15	139,87	300	165,5	300	127,2
300	140,69	350	189,82	350	143,25
350	162,25	400	212,81	400	158,57
400	182,49	450	234,03	450	172,76
450	201	500	253,33	500	185,66
500	217,71	550	270,74	550	197,29
550	232,67	600	286,43	600	207,72
600	246,05	650	300,57	650	217,07

…/…

Tabela A1.1 (continuação)

T / K	$C^{\circ}_{p,m}$ (g) / J·K^{-1}·mol^{-1}
1-(4-aminobenzil)-1,2,4-triazole	
200	126,05
250	154,45
298,15	182,79
300	183,88
350	212,85
400	240,25
450	265,47
500	288,31
550	308,83
600	327,21

Na tabela A1.2 estão enumeradas as relações das capacidades caloríficas molares padrão, no estado gasoso, com a temperatura, para os compostos estudados por Microcalorimetria Calvet.

Tabela A1.2 Relação da capacidade calorífica molar padrão, no estado gasoso, com a temperatura, para os compostos estudados por Microcalorimetria Calvet.

Composto	$C^{\circ}_{p,m}$ (g) / J·K^{-1}·mol^{-1}
2-amino-1,3,4-tiadiazole	$1{,}493\times10^{-7}\,(T/\mathrm{K})^3 - 4{,}066\times10^{-4}\,(T/\mathrm{K})^2 + 0{,}433\,(T/\mathrm{K}) - 6{,}092$
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	$8{,}308\times10^{-7}\,(T/\mathrm{K})^3 - 3{,}201\times10^{-4}\,(T/\mathrm{K})^2 + 0{,}445\,(T/\mathrm{K}) - 9{,}921$
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	$3{,}814\times10^{-7}\,(T/\mathrm{K})^3 - 2{,}937\times10^{-4}\,(T/\mathrm{K})^2 + 0{,}512\,(T/\mathrm{K}) - 9{,}679$
2-amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	$1{,}343\times10^{-7}\,(T/\mathrm{K})^3 - 4{,}285\times10^{-4}\,(T/\mathrm{K})^2 + 0{,}520\,(T/\mathrm{K}) + 18{,}090$
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	$4{,}643\times10^{-7}\,(T/\mathrm{K})^3 - 2{,}798\times10^{-4}\,(T/\mathrm{K})^2 + 0{,}529\,(T/\mathrm{K}) + 27{,}128$
5-metil-1*H*-benzotriazole	$-4{,}046\times10^{-7}\,(T/\mathrm{K})^3 + 2{,}102\times10^{-4}\,(T/\mathrm{K})^2 + 0{,}416\,(T/\mathrm{K}) - 8{,}127$
1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo	$-1{,}800\times10^{-7}\,(T/\mathrm{K})^3 + 2{,}585\times10^{-5}\,(T/\mathrm{K})^2 + 0{,}359\,(T/\mathrm{K}) - 22{,}353$
1-(4-aminobenzil)-1,2,4-triazole	$-6{,}632\times10^{-7}\,(T/\mathrm{K})^3 + 4{,}591\times10^{-4}\,(T/\mathrm{K})^2 + 0{,}481\,(T/\mathrm{K}) - 16{,}503$

A2. Calorimetria diferencial de varrimento

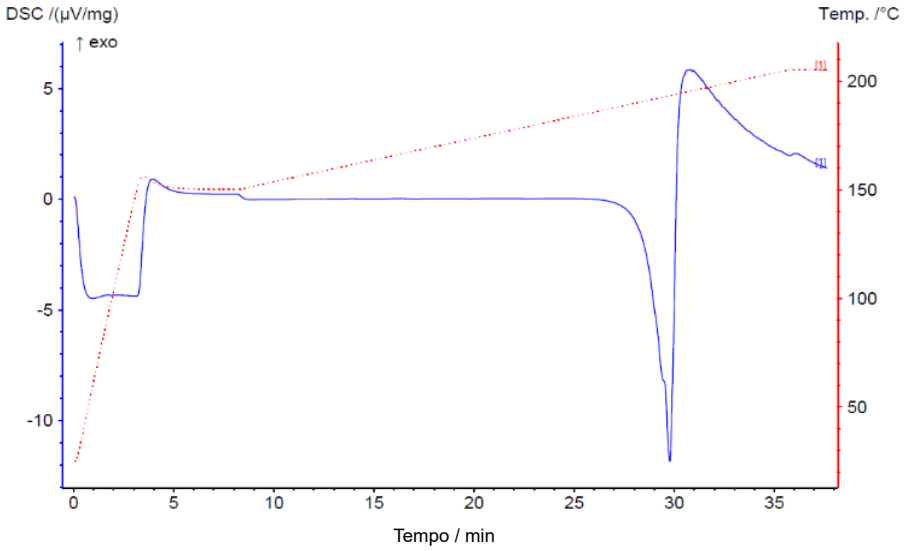


Figura A2.1 Termograma obtido para o 2-amino-1,3,4-tiadiazole pela técnica de DSC.

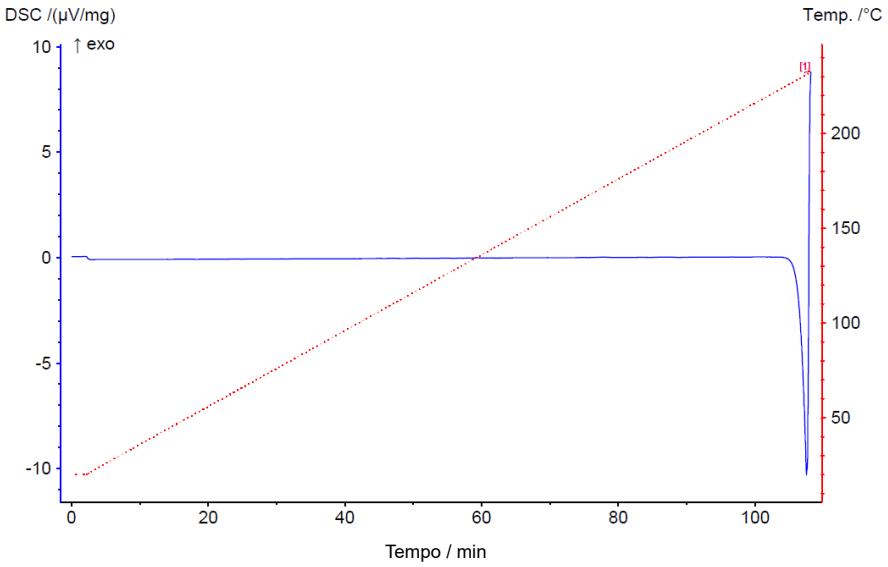


Figura A2.2 Termograma obtido para o 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole pela técnica de DSC.

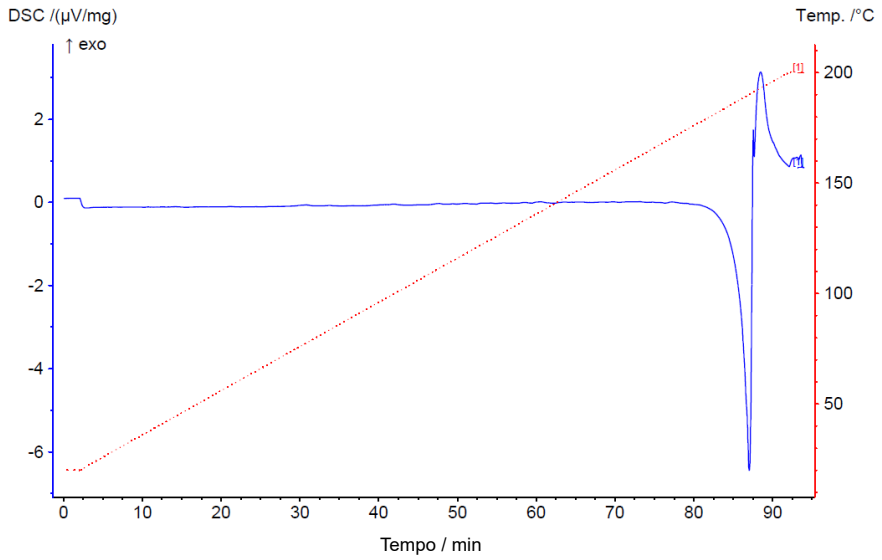


Figura A2.3 Termograma obtido para o 1*H*-1,2,4-triazole-3-carboxilato de metilo pela técnica de DSC.

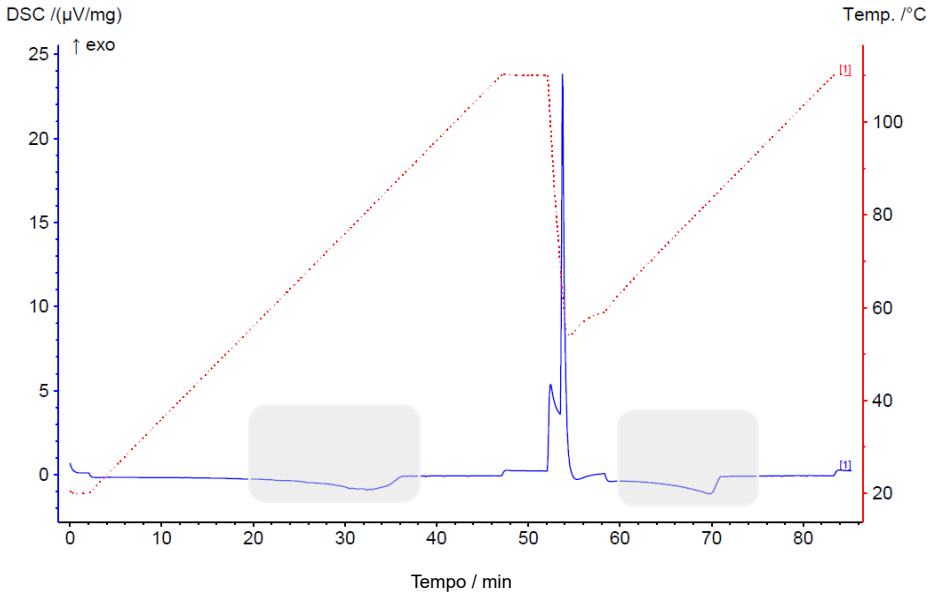


Figura A2.4 Termograma obtido para o 3-metil-1*H*-1,2,4-triazole pela técnica de DSC.

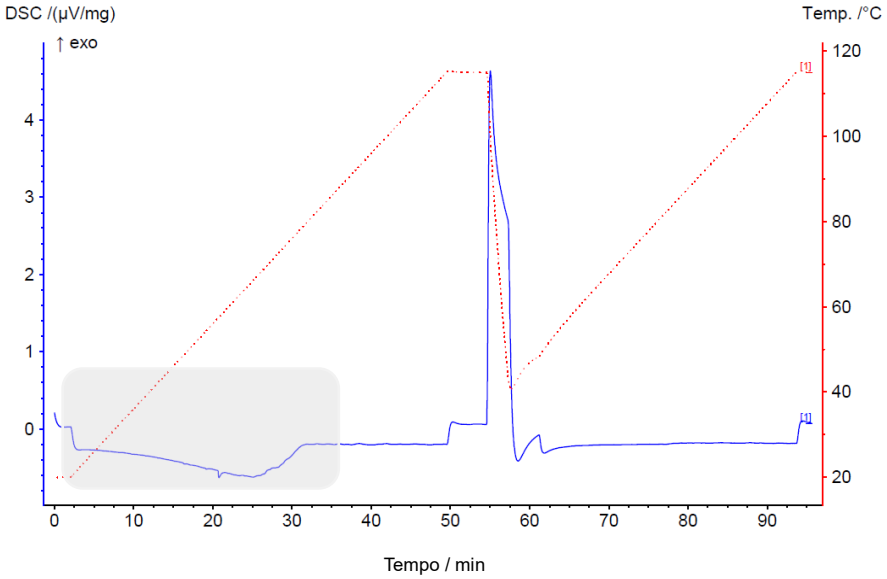


Figura A2.5 Termograma obtido para o 4-metil-4*H*-1,2,4-triazole pela técnica de DSC.

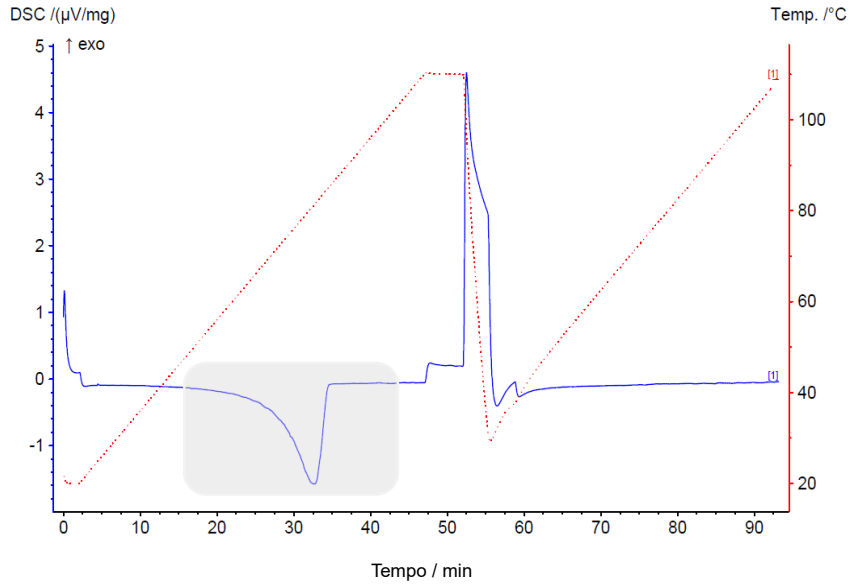


Figura A2.6 Termograma obtido para o 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole pela técnica de DSC.

A3. Análise termogravimétrica simultânea

A caracterização do perfil de degradação do composto 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole, em função da temperatura e do tempo, através de uma análise termogravimétrica simultânea, STA, em atmosfera de nitrogénio e de ar, não tendo sido observadas diferenças no comportamento térmico da amostra nas duas atmosferas consideradas. Verificou-se apenas perda de massa com o aumento de temperatura, independentemente das atmosferas consideradas, como está demonstrado nos termogramas das figuras A3.1 e A3.2.

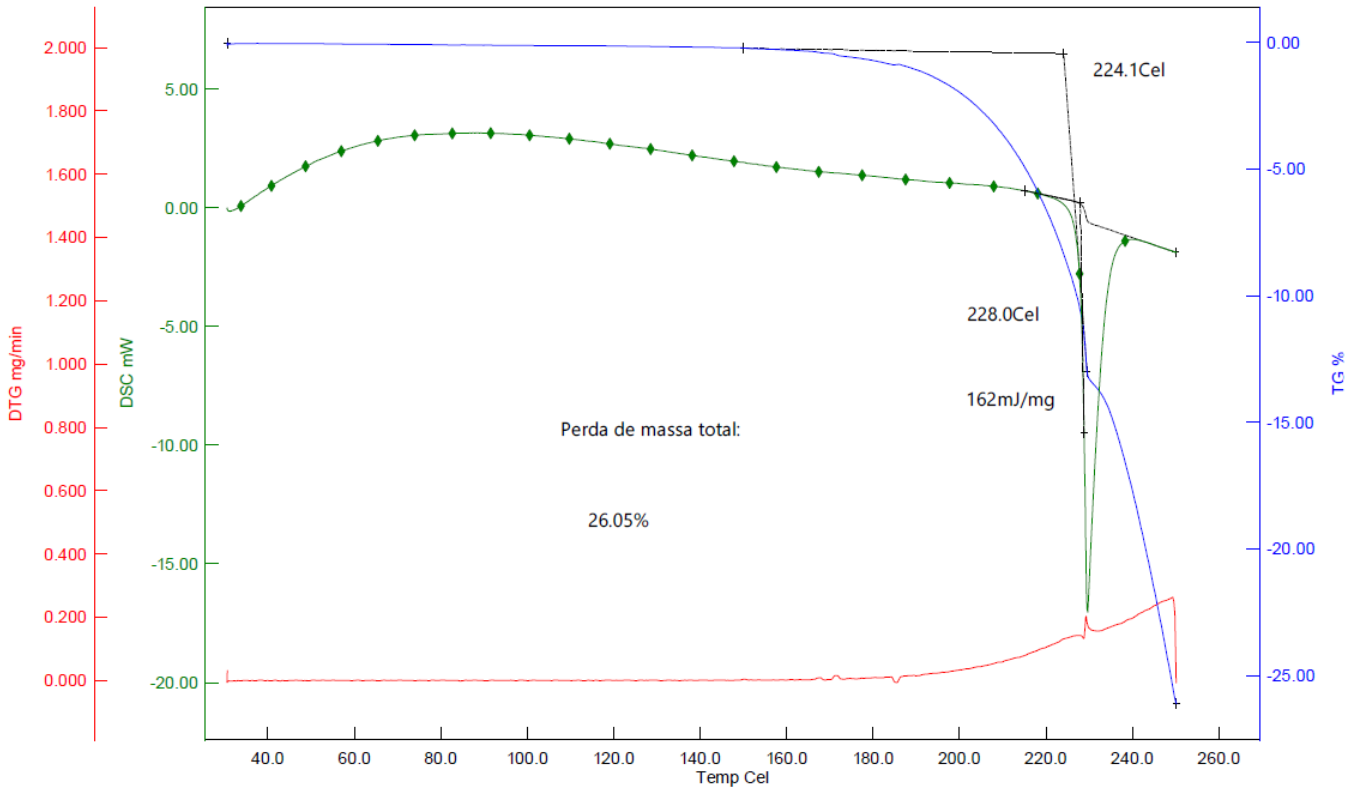


Figura A3.1 Termograma obtido pela análise termogravimétrica simultânea, em atmosfera de nitrogénio (— Sinal DSC; — Sinal DTG; — Sinal TG).

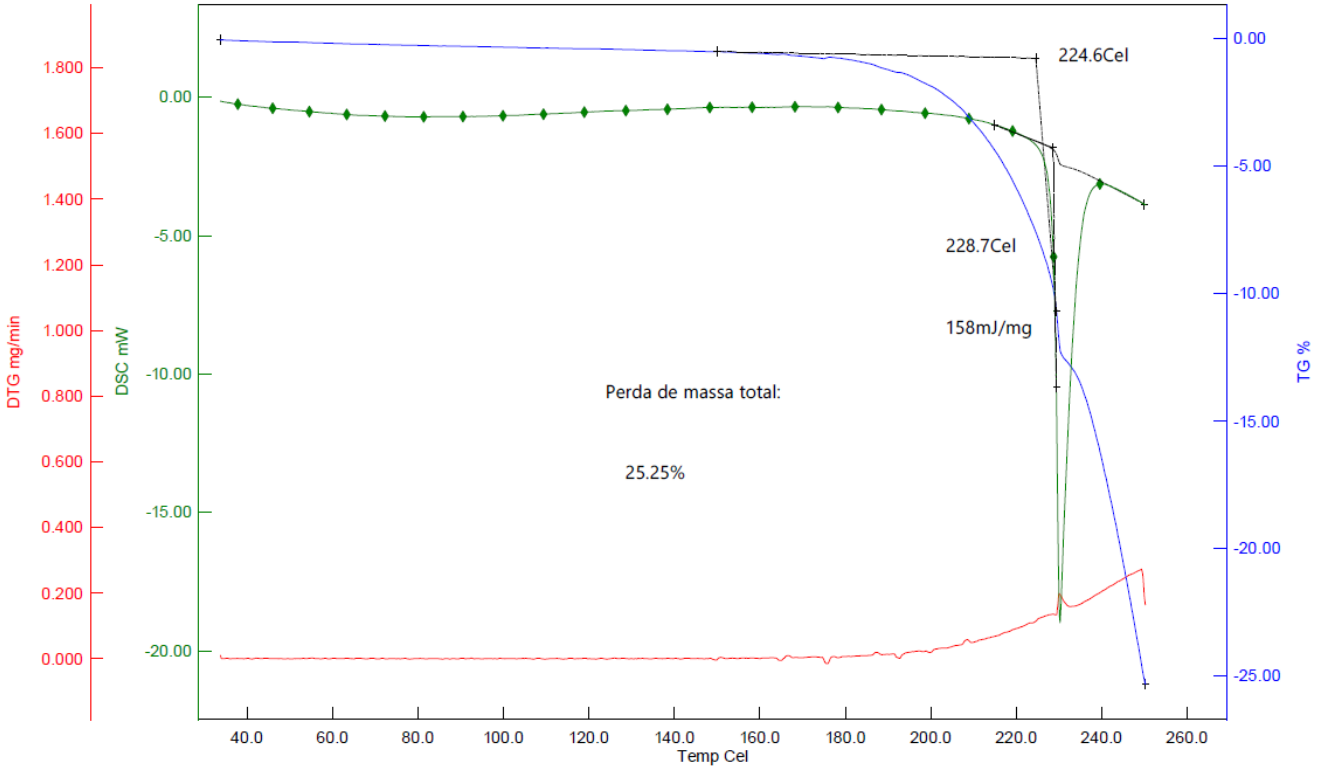


Figura A3.2 Termograma obtido pela análise termogravimétrica simultânea, em atmosfera de ar (Sinal DSC; Sinal DTG; Sinal TG).

A4. Espetroscopia FT-IR

A estrutura molecular do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona no estado sólido foi confirmada por espetrometria FT-IR/ATR (modelo Spectrum Two, PerkinElmer). O equipamento utiliza uma célula de ATR com cristal diamante (GladiATR, PIKE Technologies). O espetro foi obtido num intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}, com uma resolução de 4 cm^{-1} e à temperatura ambiente.

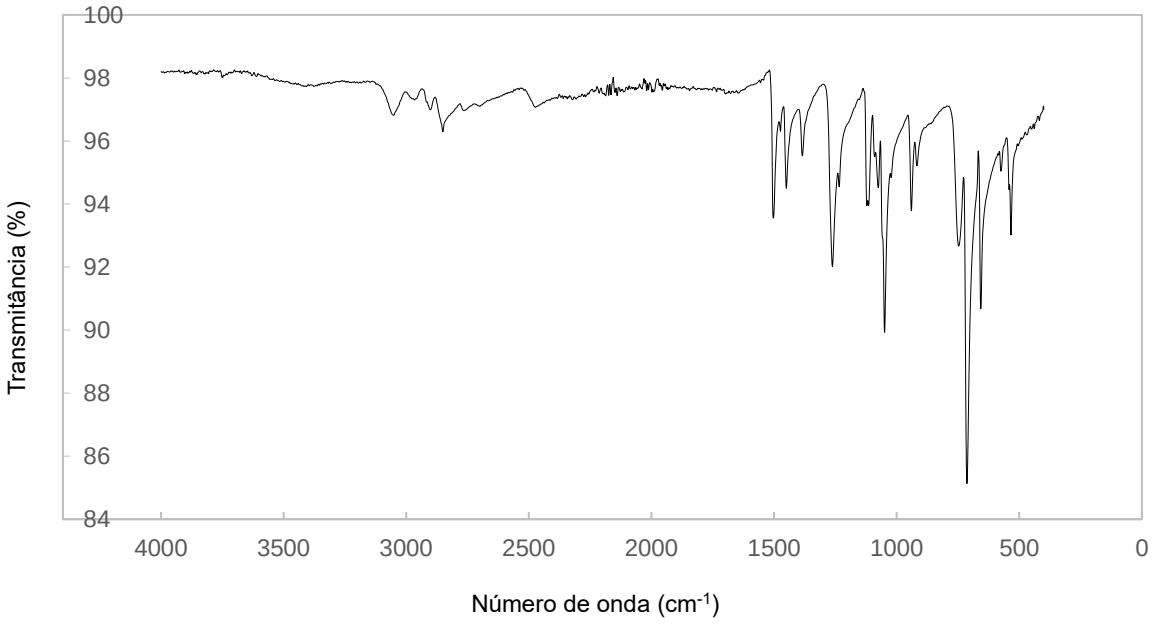
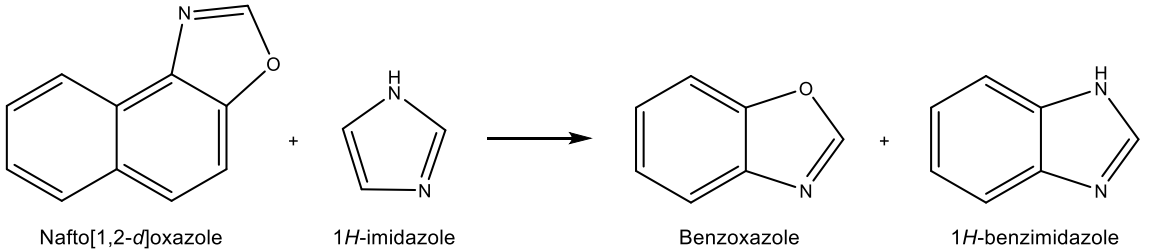
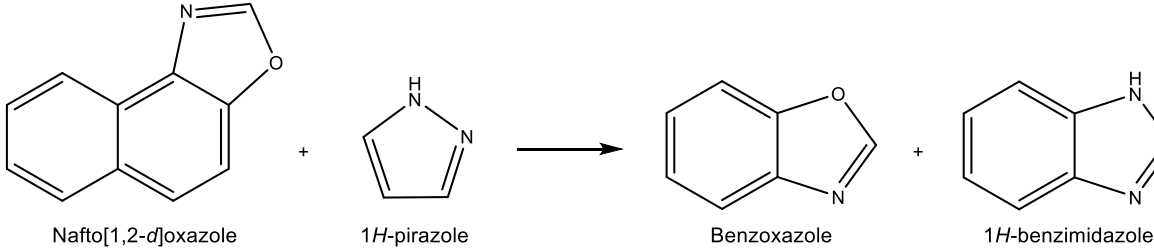
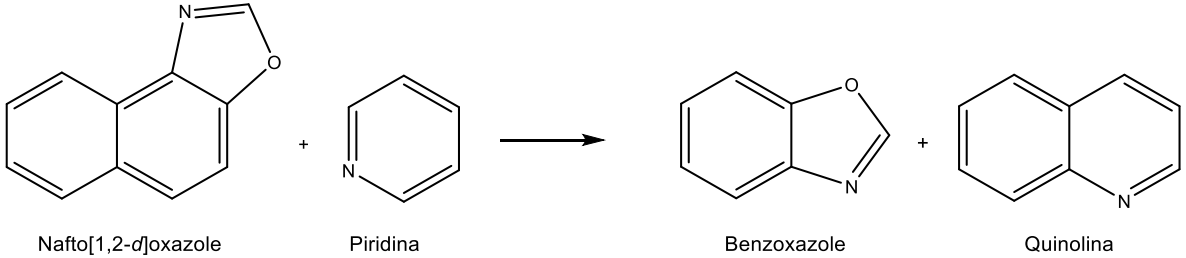


Figura A4.1. Espetro de infravermelho do 5-mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona no estado sólido.

A5. Reações de trabalho e estimativa do valor da entalpia de formação, no estado gasoso, a *T* = 298,15 K de alguns compostos estudados

Neste trabalho, as reações de trabalhado utilizadas para os nafto foram as reações, estando estas esquematizadas nas tabelas A5.1 a A5.4. Em cada uma dessas tabelas é apresentado o valor médio da entalpia de formação calculada e o valor da respetiva incerteza expandida da média, para um nível de confiança de 95%. Em anexo, na tabela A6.1, encontram-se os valores das entalpias calculadas pelo método G3MP2B3 das moléculas envolvidas nas reações de trabalho, assim como os correspondentes valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298,15 K.

Tabela A5.1 Reações de trabalho para nafto[1,2-*d*]oxazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^o_m$ (g)	$\Delta_f H^o_m$ (g)
 Nafto[1,2-*d*]oxazole + 1*H*-imidazole → Benzoxazole + 1*H*-benzimidazole	(1)	−6,69	88,2
 Nafto[1,2-*d*]oxazole + 1*H*-pirazole → Benzoxazole + 1*H*-benzimidazole	(2)	−52,65	87,7
 Nafto[1,2-*d*]oxazole + Piridina → Benzoxazole + Quinolina	(3)	1,45	91,5

…/…

Tabela A5.1 (continuação)

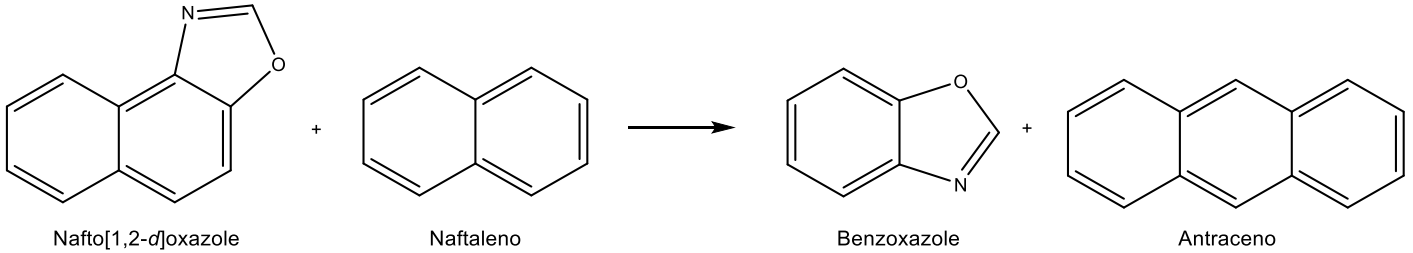
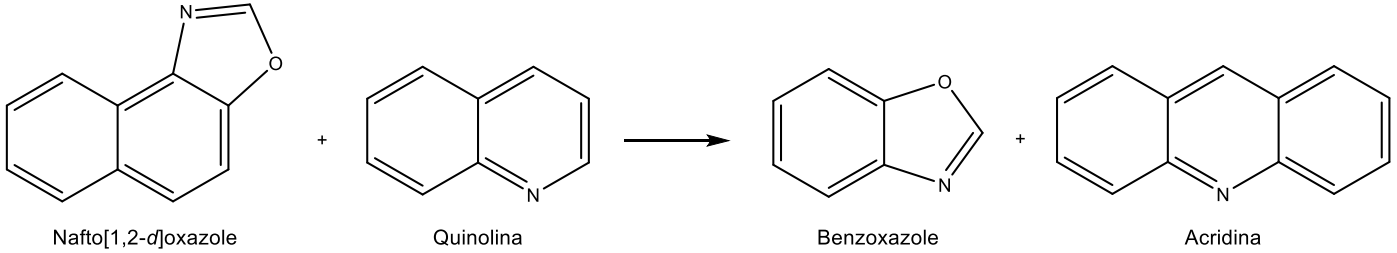
Reações de trabalho		$\Delta_r H^o_m$ (g)	$\Delta_f H^o_m$ (g)
 Nafto[1,2-*d*]oxazole + Naftaleno → Benzoxazole + Antraceno	(4)	21,24	90,3
 Nafto[1,2-*d*]oxazole + Quinolina → Benzoxazole + Acridina	(5)	16,43	89,7
	Média		89,5 ± 2,0

Tabela A5.2 Reações de trabalho para nafto[2,3-*d*]oxazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

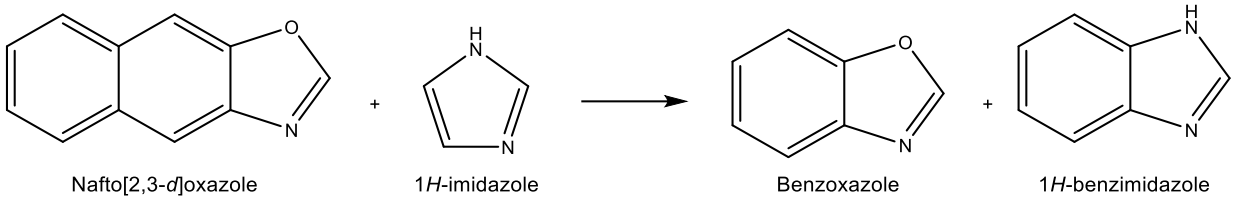
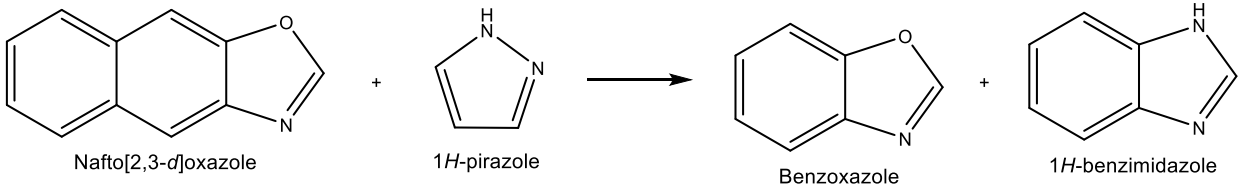
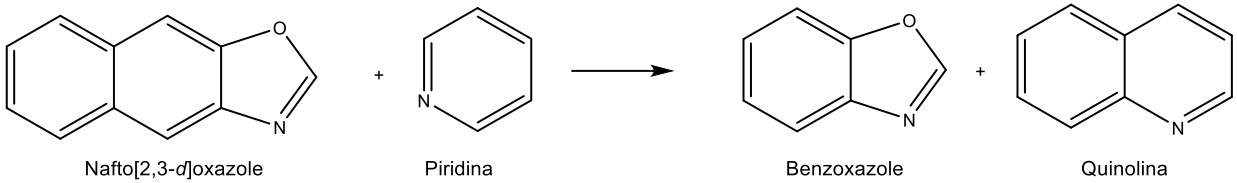
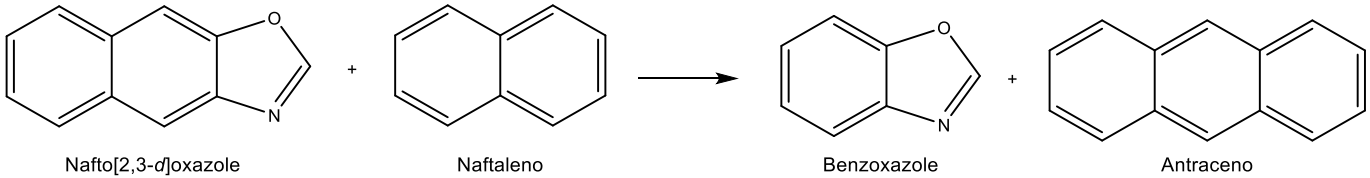
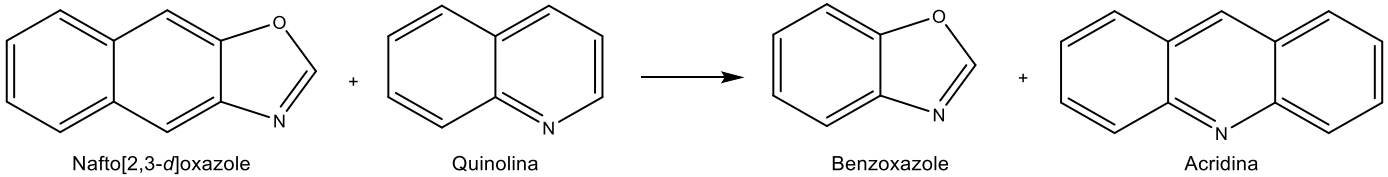
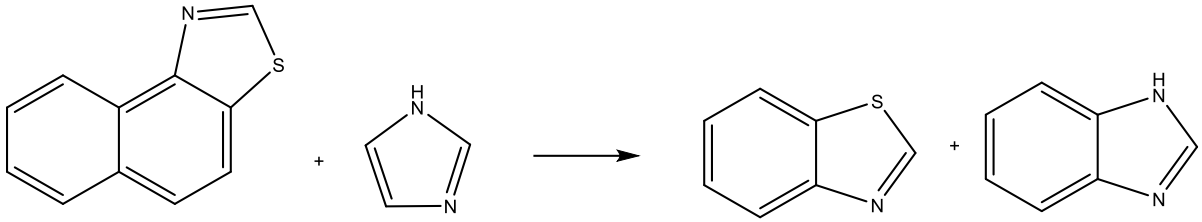
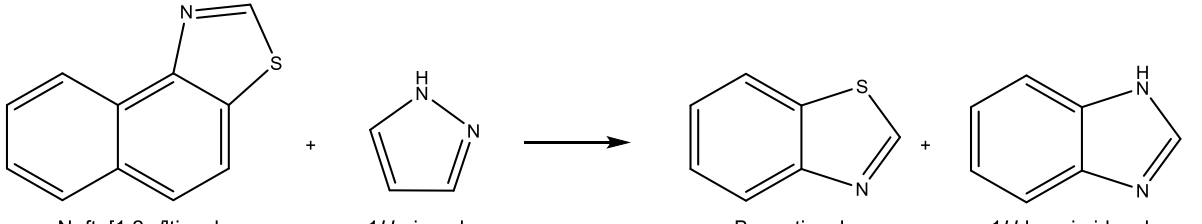
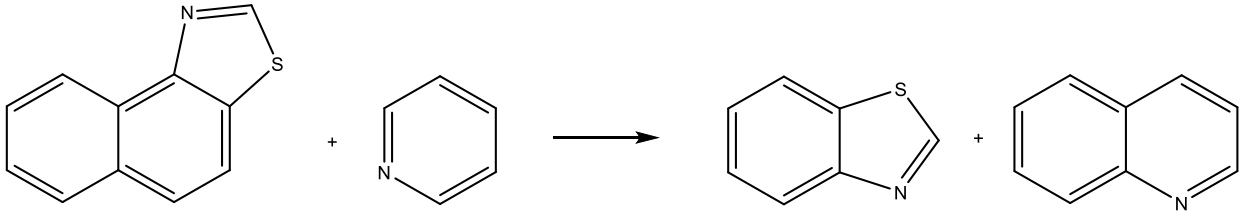
Reações de trabalho		$\Delta_r H^o_m$ (g)	$\Delta_f H^o_m$ (g)
 Nafto[2,3-*d*]oxazole + 1*H*-imidazole → Benzoxazole + 1*H*-benzimidazole	(1)	−18,49	100,0
 Nafto[2,3-*d*]oxazole + 1*H*-pirazole → Benzoxazole + 1*H*-benzimidazole	(2)	−64,45	99,4
 Nafto[2,3-*d*]oxazole + Piridina → Benzoxazole + Quinolina	(3)	−10,34	103,3
 Nafto[2,3-*d*]oxazole + Naftaleno → Benzoxazole + Antraceno	(4)	9,45	102,1
 Nafto[2,3-*d*]oxazole + Quinolina → Benzoxazole + Acridina	(5)	4,64	101,5
		Média	101,3 ± 2,0

Tabela A5.3 Reações de trabalho para nafto[1,2-*d*]tiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^o_m$ (g)	$\Delta_f H^o_m$ (g)
 Nafto[1,2-*d*]tiazole + 1*H*-imidazole → Benzotiazole + 1*H*-benzimidazole	(1)	−4,10	252,4
 Nafto[1,2-*d*]tiazole + 1*H*-pirazole → Benzotiazole + 1*H*-benzimidazole	(2)	−50,10	251,9
 Nafto[1,2-*d*]tiazole + Piridina → Benzotiazole + Quinolina	(3)	4,05	255,7

…/…

Tabela A5.3 (continuação)

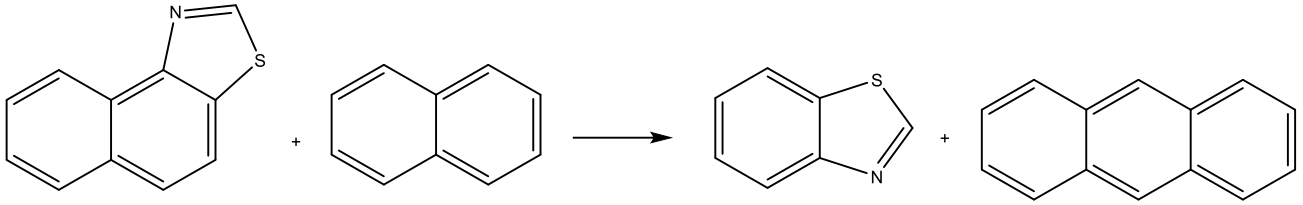
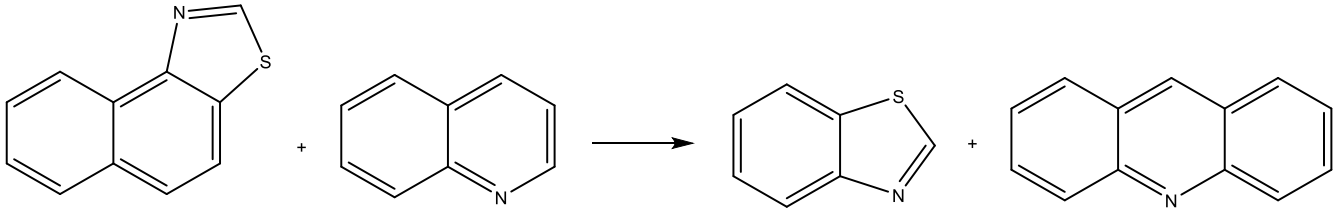
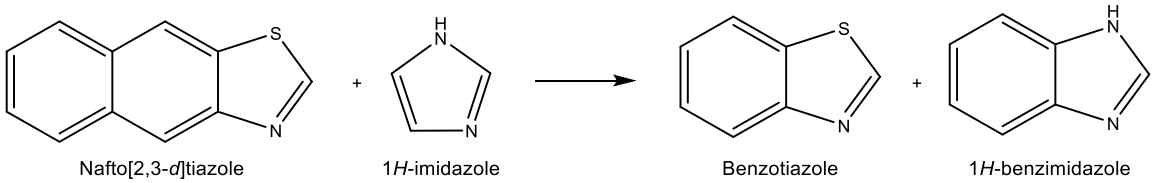
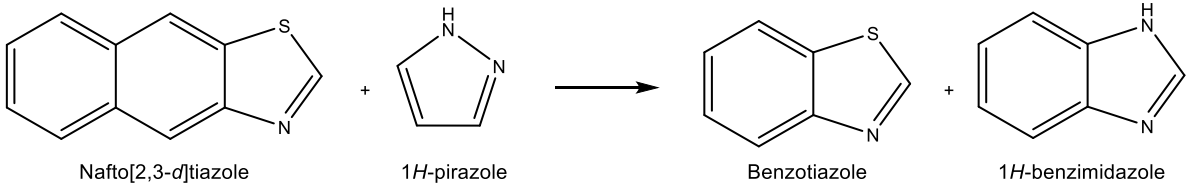
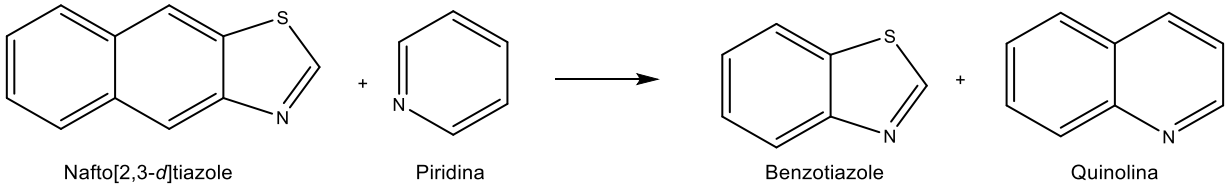
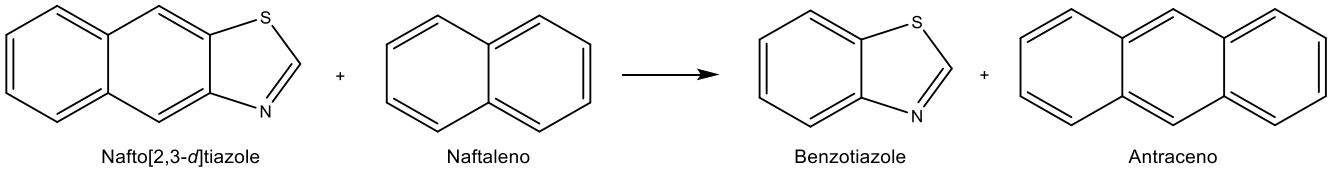
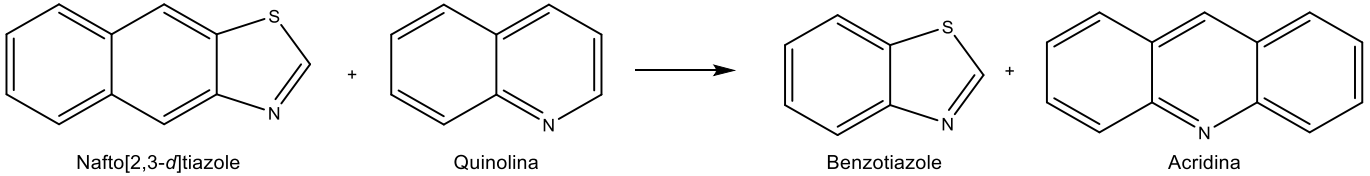
Reações de trabalho		$\Delta_r H^o_m$ (g)	$\Delta_f H^o_m$ (g)
 Nafto[1,2-*d*]tiazole Naftaleno Benzotiazole Antraceno	(4)	23,84	254,5
 Nafto[1,2-*d*]tiazole Quinolina Benzotiazole Acridina	(5)	19,03	253,9
	Média		253,7 ± 2,0

Tabela A5.4 Reações de trabalho para nafto[2,3-*d*]tiazole e respetivos valores de entalpias de formação, no estado gasoso, a T = 298,15 K (valores em kJ·mol^{-1}).

Reações de trabalho		$\Delta_r H^o_m$ (g)	$\Delta_f H^o_m$ (g)
 Nafto[2,3-*d*]tiazole + 1*H*-imidazole → Benzotiazole + 1*H*-benzimidazole		(1)	268,6
 Nafto[2,3-*d*]tiazole + 1*H*-pirazole → Benzotiazole + 1*H*-benzimidazole		(2)	2680
 Nafto[2,3-*d*]tiazole + Piridina → Benzotiazole + Quinolina		(3)	271,9
 Nafto[2,3-*d*]tiazole + Naftaleno → Benzotiazole + Antraceno		(4)	270,6
 Nafto[2,3-*d*]tiazole + Quinolina → Benzotiazole + Acridina		(5)	270,0
		Média	269,8 ± 2,0

A6. Entalpias calculadas pelo método G3(MP2)//B3LYP

Na tabela A6.1 estão registados os valores das entalpias absolutas calculadas recorrendo ao método G3(MP2)//B3LYP e os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, à temperatura de 298,15 K, para os compostos estudados e para as moléculas auxiliares utilizadas nas reações de trabalho no âmbito deste trabalho.

Tabela A6.1 Entalpias calculadas pelo método G3MP2B3 (em Hartrees) e entalpias de formação experimentais (em kJ·mol^{-1}), no estado gasoso, a T = 298,15 K, para os compostos estudados e para as moléculas e átomos auxiliares usados nas reações de trabalho.

Moléculas Auxiliares	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)	
	G3(MP2)//B3LYP (Hartrees)	Experimental (kJ·mol^{-1})
Carbono	−37,788425	(716,67 ± 0,46)[a]
Azoto	−54,524582	(472,68 ± 0,10)[a]
Hidrogénio	−0,499780	(218,00 ± 0,01)[a]
Enxofre	−397,663691	(276,98 ± 0,25)[a]
Oxigénio	−74,989704	(249,17 ± 0,10)[a]
Benzeno	−231,835119	(82,9 ± 0,9)[b]
Anilina	−287,120072	(87,1 ± 1,1)[b]
1,3,4-Tiadiazole	−584,372133	[250][c]
Piridina	−247,873421	(140,4 ± 0,7)[b]
2-aminopridina	−303,16808	(118,8 ± 1,1)[b]
Tiazole	−568,350825	[152,2][c]
2-Aminotiazole	−623,639303	(144,9 ± 2,1)[c]
Benzotiazole	−721,745582	(199,5 ± 2,3)[d]
2-Aminobenzotiazole	−777,037910	(179.8 ± 1.9)[c]
1,2,4-triazole	−241,909823	(192,7 ± 0,8)[e]
3-Amino-1*H*-1,2,4-triazole	−297,198587	(181,0 ± 1,1)[f]
Tiofeno	−552,305081	(115,0 ± 1,0)[b]
2-Metiltiofeno	−591,544283	(83,5 ± 0,9)[b]

…/…

Tabela A6.1 (continuação)

Moléculas Auxiliares	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)	
	G3MP2B3 (Hartrees)	Experimental (kJ·mol^{-1})
Tolueno	−271,074374	(50,1 ± 1,1)[e]
Quinolina	−401,263675	(200,5 ± 0,9)[b]
2-Metilquinolina	−440,506633	(159,1 ± 3,1)[g]
Furano	−229,674808	−(34,8 ± 0,7)[b]
2-Metilfurano	−268,918198	−(76,4 ± 1,2)[b]
Benzotiofeno	−705,698281	(166,3 ± 0,5)[h]
3-Metilbenzotiofeno	−744,939189	[131,9][i]
2-Etiltiofeno	−630,7791977	(53,3 ± 2,1)[b]
1*H*-Benzimidazole	−379,266767	(181,7 ± 1,4)[b]
2-Etilbenzimidazole	−457,7461924	(114,0 ± 3,0)[j]
Benzoxazole	−399,122772	(32,7 ± 4,1)[k]
2-Etilbenzoxazole	−438,369976	−[47,5][l]
2-Etilbenzotiazole	−800,225316	[121,8][l]
Etilbenzeno	−310,309539	(30,0 ± 1,0)[b]
Metiltiobenzeno	−668,828200	(97,3 ± 0,8)*b*
Etiltiobenzeno	−708,063794	(77,0 ± 2,6)[b]
Metano	−40,420537	−(74,4 ± 0,4)[b]
Etano	−79,651018	−(83,8 ± 0,3)[b]
Propano	−118,885805	−(104,7 ± 0,5)[b]
Butano	−158,120743	-(125,7 ± 0,6)[b]
1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	−982,140545	(255,6 ± 1,5)[m]
Metiltiociclopentano	−633,155516	−(68,7 ± 1,0)[b]
1-Metiltioetano	−516,638886	−(59,6 ± 1,2)[b]
1-Metiltiopropano	−555,873905	−(82,2 ± 1,0)[b]
1-Metiltiobutano	−595,108912	−(102,4 ± 1,2)[b]
3*H*-Benzoxazole-2-tiona	−796,890681	(42,0 ± 2,7)[n]

…/…

Tabela A6.1 (continuação)

Moléculas Auxiliares	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)	
	G3MP2B3 (Hartrees)	Experimental (kJ·mol^{-1})
3*H*-Benzotiazole-2-tiona	−1119,514673	(205,5 ± 0,8)[n]
1-Etiltiopropano	−595,109523	−(104,8 ± 0,9)[b]
Isopropilbenzeno	−349,546812	(3,9 ± 1,1)[o]
Ácido benzóico	−420,210274	−(294,0 ± 2,0)[b]
Ácido 3-*iso*-propilbenzóico	−537,922302	−(375,5 ± 1,9)[b]
Ácido 4-*iso*-propilbenzóico	−537,922548	−(382,7 ± 2,0)[b]
2-mercapto-1,3,4-tiadiazole	−982,131504	(282,4 ± 1,5)[m]
1,3-dihidro-2*H*-benzimidazole-2-tiona	−777,041787	(175,1 ± 1,7)[v]
Bifenilo	−462,501189	(180,3 ± 3,3)[p]
1*H*-Indole	−363,214944	(156,5 ± 1,0)[b]
2-Fenilindole	−593,880742	(254,5 ± 3,6)[q]
1*H*-Imidazole	−225,873393	(132,9 ± 0,6)[r]
2-Fenilimidazole	−456,542807	(223,2 ± 1,9)[s]
2-Fenilbenzimidazole	−609,937551	(258,0 ± 2,5)[t]
2-Fenilbenzotiazole	−952,416862	(279,4 ± 3,7)[u]
2-Mercaptobenzimidazole	−777,028206	(210,5 ± 1,2)[v]
Benzenotiol	−629,595347	(111,3 ± 1,3)[b]
2-Aminobenzimidazole	−434,558528	(151,5 ± 3,1)[w]
5-Amino-3*H*-benzimidazole-2-tiona	−832,319609	(174,6 ± 3,7)[x]
1*H*-Pirazole	−225,855886	(179,4 ± 0,8)[b]
Piridazina	−263,879629	(278,4 ± 1,3)[b]
1*H*-Tetrazole	−257,915921	(334,3 ± 4,2)[b]
Pirimidina	−263,91499	(195,7 ± 1,4)[b]
1*H*-Pirrole	−209,822530	(108,3 ± 0,5)[b]
2-Metil-1*H*-imidazole	−265,116410	(89,8 ± 1,1)[b]
3-Metil-1*H*-pirazole	−265,097291	(140,1 ± 2,6)[y]

…/…

Tabela A6.1 (continuação)

Moléculas Auxiliares	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)	
	G3MP2B3 (Hartrees)	Experimental (kJ·mol^{-1})
2-Metilpiridina	−287,115882	(99,2 ± 0,7)[b]
Tiazole	−568,350825	[152,2]
4-Metiltiazole	−607,593135	(111,8 ± 0,9)[b]
1-Metil-1*H*-pirrole	−249,051695	(103,1 ± 0,5)[b]
2-Pirrolidinona	−286,188824	−(197,4 ± 3,1)[z]
1-Metil-2-pirrolidinona	−325,420913	−(210,85 ± 0,56)[z]
Piperidina	−251,439263	−(47,2 ± 0, 6)[b]
1-Metilpiperidina	−290,670681	−(59,1 ± 1,7)[aa]
1-Metil-1*H*-imidazole	−265,103073	(125,7 ± 1,0)[bb]
Fenol	−306,986463	−(96,4 ± 0,9)[b]
p-Cresol	−346,24908	−(125,3 ± 1,6)[b]
Naftaleno	−385,223694	(150,6 ± 1,5)[p]
2-Metilnaftaleno	−424,463474	(106,7 ± 1,7)[b]
Quinolina	−401,263675	(200,5 ± 0,9)[b]
6-Metilquinolina	−440,503565	(161,0 ± 3,0)[g]
4-Metilpiridina	−287,114004	(104,0 ± 0,9)[b]
5-Metilbenzoxazole	−438,361522	−(3,5 ± 2,3)[l]
2,6-Dimetilquinolina	−479,746409	(120,9 ± 2,9)[cc]
o-Xileno	−310,313903	(19,0 ± 1,1)[dd]
1,2-Dimetilnaftaleno	−463,700096	[90,9][ee]
2,3-Dimetilnaftaleno	−463,703034	(71,6 ± 1,0)[b]
2,3-Dimetilpiridina	−326,355521	(67,1 ± 1,3)[b]
3,4-Dimetilpiridina	−326,354165	(68,8 ± 1,1)[b]
Antraceno	−538,606411	(229,4 ± 2,9)[p]
Acridina	−554,648224	(273,9 ± 2,2)[b]

…/…

Tabela A6.1 (continuação)

Moléculas Auxiliares	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)	
	G3MP2B3 (Hartrees)	Experimental (kJ·mol^{-1})
Metilbenzoato	−459,430177	−(287,9 ± 2,4)[b]
4-Metilbenzoato de metilo	−498,669924	−(312,6 ± 6,7)[ff]
2-Furoato de metilo	−457,267749	−(404,8 ± 1,0)[b]
3-Metiltiofeno	−591,544310	(82,5 ± 0,9)[b]
3-Tienilacetato de metilo	−819,1327071	−(267,6 ± 2,4)[b]
Tiofeno-2-carboxilato de metilo	−779,899802	−(243,6 ± 2,1)[gg]
3-Tiofenoacetato de etilo	−858,372300	−(295,7 ± 2,6)[gg]
1*H*-Pirrole-2-carboxilato de etilo	−476,662829	−(299,3 ± 2,4)[hh]
1*H*-Pirrole-3-carboxilato de etilo	−476,659685	−[291,1][hh]
Terc-butilbenzeno	−388,784412	−(24,4 ± 0,8)[ii]
p-Terc-butiltolueno	−428,023483	−(57,6 ± 1,0)[ii]
Ácido 3-*terc*-butilbenzóico	−577,160146	−(400,8 ± 1,9)[ii]
Ácido 4-*terc*-butilbenzóico	−577,160260	−(398,5 ± 2,0)[ii]
o-Benzenodiol	−382,132388	−(267,5 ± 1,9)[b]
p-Terc-butilcatechol	−539,081377	−(374,7 ± 2,1)[kk]
2-Amino-1,3,4-tiadiazole	−639,659929	(242,9 ± 1, 2)[ll]
2-Amino-5-metil-1,3,4-tiadiazole	−678,903530	(204,2 ± 1,4)[ll]
2-Amino-5-etil-1,3,4-tiadiazole	−718,384520	(169,8 ± 2,2)[ll]
2-Amino-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazole	−1076,655529	(255,9 ± 1,8)[ll]
2-Amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazole	−1115,891364	(234,6 ± 2,2)[ll]
5-(Metiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	−1419,136059	(256,7 ± 2,5)[ll]
5-(Etiltio)-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	−1458,372349	[243,3 ± 2,5][ll]
2-Amino-5-*iso*-propil-1,3,4-tiadiazole	−757,376725	[147,7 ± 3,9][ll]
2-Amino-5-*terc*-propil-1,3,4-tiadiazole	−796,616700	[117,0 ± 3,0][ll]
2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazole	−870,329592	(329,1 ± 3,0)[ll]

…/…

Tabela A6.1 (continuação)

Moléculas Auxiliares	$\Delta_f H^\circ_m$ (g)	
	G3MP2B3 (Hartrees)	Experimental (kJ·mol^{-1})
5-Amino-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	−1037,429168	(251,5 ± 1,9)[//]
5-Mercapto-1,3,4-tiadiazole-2(3*H*)-tiona	−1379,899619	[288,3 ± 2,6][//]
1,2,3-Triazole	−241,883033	[266,5 ± 4,7][//]
1,2,4-Triazole	−241,909823	[193,7 ± 1,4][//]
1,2,5-Triazole	−241,888887	[250,0 ± 3,4][//]
1,3,4-Triazole	−241,900712	[219,6 ± 2,0][//]
3-Metil-1*H*-1,2,4-triazole	−281,144773	[171,0 ± 0,1][//]
4-Metil-4*H*-1,2,4-triazole	−281,130143	[210,9 ± 0,4][//]
4-Amino-4*H*-1,2,4-triazole	−	[335,5± 0,8][f]
4-Metil-1*H*-benzotriazole	−434,511357	[333,2 ± 6,4][//]
5-Metil-1*H*-benzotriazole	−434,508835	(294,4 ± 2,1)[//]
6-Metil-1*H*-benzotriazole	−434,508920	[299,3 ± 5,6][//]
5,6-Dimetil-1*H*-benzotriazole	−473,74827	(276,2 ± 1,7)[//]
1*H*-Nafto[1,2-*d*][1,2,3]triazole	−548,662085	[388,9 ± 1,8][//]
1*H*-Nafto[2,3-*d*][1,2,3]triazole	−548,653120	[412,4 ± 0,4][//]
1-Benzil-1*H*-1,2,4-triazole	−511,803140	[287,4 ± 1,1][//]
1-(4-Aminobenzil)-1*H*-1,2,4-triazole	−567,088559	(268,7 ± 2,0)[//]
1*H*-1,2,4-Triazole-3-carboxilato de metilo	−469,494195	−(155,4 ± 1,2)[//]
1*H*-1,2,4-Triazole-3-carboxilato de etilo	−508,732479	−[169,0 ± 4,8][//]
Nafto[1,2-*d*]oxazole	−552,513580	[89,5 ± 2,0][//]
Nafto[2,3-*d*]oxazole	−552,509088	[101,3 ± 2,0][//]
Nafto[1,2-*d*]tiazole	−875,137379	[253,7 ± 2,0][//]
Nafto[2,3-*d*]tiazole	−875,131226	[269,8 ± 2,0][//]

[a] M.W. Chase Jr, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9 (1998) 1.

[b] J.P. Pedley, Thermochemical data and structures of organic compounds, Thermodynamics Research Centre. College Station, Texas (1994).

[c] A.L.R. Silva, M.J.S. Monte, V.M.F. Morais, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Therm. Anal. Calorim. 74 (2014) 67-77.

[d] A.L.R. Silva, A. Cimas, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 73 (2014) 3-11.

[e] P. Jiménez, M.V. Roux, C. Tourrión, J. Chem. Thermodyn. 21 (1989) 755-764.

[f] L.M.P.F. Amaral, T.M.T. Carvalho, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Therm. Anal. Calorim. (2024).

[g] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, L.M.P.F. Amaral, J. Chem. Thermodyn. 27 1995 565-574.

[h] R. Sabbah**,** Bull. Soc. Chim. France 9 (1979) 434.

[i] V.L.S. Freitas, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J.R.B. Gomes, J. Mo.l Struct.: THEOCHEM 946 (2010) 20-25.

[j] M.A.V. Ribeiro da Silva ***et al.***, J. Chem. Thermodyn. 36(6) (2004) 533-539.

[k] A.L.R. Silva, A. Cimas, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 57 (2013) 212-219.

[l] A.L.R. Silva, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (2015).

[m] A.L.R. Silva, J.M.Gonçalves, V.M.F Morais, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 165 (2022) 106644.

[n] M.V. Roux, M. Temprado, P. Jiménez, C. Foces-Foces, R. Notario, A.R. Parameswar, A.V. Demchenko, J.S. Chickos, C.A. Deakyne, J.F. Liebman, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 6336-6341.

[o] E.J. Prosen, R. Gilmont, F.D. Rossini, J. Res. NBS 34 (1945) 65-70.

[p] M.V. Roux, M. Temprado, J.S. Chickos, Y. Nagano, J. Phys. Chem. Ref. Data 37 (2008) 1855-1996.

[q] T.M.T. Carvalho, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (2016).

[r] P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrion, J. Chem. Thermodyn. 19 (1987) 985-922.

[s] L .Infantes, O. Mó, M. Yánez, M.V. Roux, P. Jimenez, J.Z. Dávalos, M.Temprado, M.A.V. Ribeiro da Silva, M.DM.C. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, P. Cabildo, R. Claramunt, J. Elguero, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 2535-2544.

[t] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, J.Elguero, P. Jiminez, M.V. Roux, J.Z. Dávalos, M.Temprado, P.Cabildo, R.M. Claramunt, O.Mó, M. Yánez, J. Chem Thermodyn. 37 (2005) 1168-1176.

[u] A.L.R. Silva, M.A.R. Matos, V.M.F. Morais, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodynamics 116 (2018) 7–20.

[v] A.L.R. Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J. Therm. Anal. Calorim. 129 (2017) 1679-1688.

[w] C.S. Santiago, G. Perdomo, H.F. Segura, R. Notario, E.O. Guareño, Thermochim. Acta 693 (2020) 178756.

[x] G. Perdomo, H. Flores, F. Ramos, R. Notario, V.L.S. Freitas, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, E.A. Camarillo, J.Z. Dávalos J. Chem. Thermodyn. 122 (2018) 65-72.

[y] M.A.V. Ribeiro da Silva, D.F. Figueiredo, J.I.T.A. Cabral, J. Chem. Thermodyn. 40 (2008) 369-374.

[z] W.V. Steele, R.D. Chirico, A. Nugyen, I.A. Hossenlopp, AIhE Symp. Ser. 85 (1989) 140-162.

[aa] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.I.T.A. Cabral, P. Gomes, J.R. Gomes, J. Org. Chem. 71 (2006) 3677-3685.

[bb] S.P. Verevkin, D.H. Zaitsau, V.N. Emel'yanenko, Y.U. Paulechka, A.V. Blokhin, A.B. Bazyleva, G.J. Kabo, J. Phys. Chem. B 115 (2011) 4404-4411.

[cc] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, L.M.P.F. Amaral, J. Chem. Thermodyn. 27(1995) 1141-1145.

[dd] E.J. Prosen, W.H. Johnson, F.D. Rossini, J. Res. NBS 36 (1946) 455-461.

[ee] T.S. Whiteside, M.A. Priest, C.W. Padgett, Thermochim. Acta 510 (2010) 17-23.

[ff] J.D.Guthrie, D.C. Pike, Y.C. Lee, Can. J. Chem. 70 (1992) 1671-1683.

[gg] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.F.LO.M. Santos, J. Chem. Thermodyn. 41 (2009) 926-931.

[hh] A.F.LO.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, J. Phys. Chem. A 117 (2013) 5195-5204.

[ii] S.P. Verevkin, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998) 1029-1040.

[jj] M. Colomina, P. Jménez, R. Pérez-Ossorio, C. Turrión, J. Chem. Thermodyn. 11 (1979) 1179-1184.

[kk] M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.V. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, J. Chem. Thermodyn. 16 (1984) 1149-1155.

[ll] Este trabalho.