



Propriedades Vibracionais, Ópticas, Eletroquímicas e Térmicas do derivado do ácido de Meldrum 5-[(4,6-dimetilpiridina-2-ilamino) metileno]-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona

João Antunes da Silva¹, Thiago Andrade de Toledo², Eralci Moreira Therézio³, Romildo Jerônimo Ramos⁴, Gustavo Oliveira de Meira Gusmão⁵, Jorge Luiz Brito de Faria⁶, Ricardo Rodrigues de França Bento⁷

Resumo

As propriedades vibracionais, ópticas, eletroquímicas e térmicas do derivado do ácido de Meldrum, denominado 5-[(4,6-dimetilpiridina-2-ilamino)metileno]-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (MPYM), foram investigadas por meio da combinação de espectroscopias Raman e infravermelho à temperatura ambiente, auxiliadas por cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT), espectroscopia de absorção UV-vis, voltametria cíclica e análises térmicas. Os cálculos realizados com os métodos B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/cc-pVDZ permitiram a identificação dos mínimos nas superfícies de energia potencial das moléculas. A partir desses cálculos, foi possível prever o conformero mais estável em relação ao ângulo diedral C8-N1-C7-C4. A comparação entre os espectros vibracionais experimentais e teóricos proporcionou um entendimento preciso dos modos vibracionais fundamentais e contribuiu para uma interpretação aprimorada dos espectros Raman e infravermelho experimentais. As atribuições dos modos normais de vibração, em termos da análise de distribuição de energia potencial (PED), possibilitaram uma interpretação mais abrangente dos espectros vibracionais do material investigado. O espectro UV-Visível do composto foi registrado na região entre 200 e 450 nm, e as propriedades eletrônicas HOMO e LUMO foram calculadas por meio da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT). Foi determinada a diferença de energia entre os estados eletrônicos do material (gap) como sendo de 4,43 eV, em concordância satisfatória com o valor experimental de 3,41 eV, calculado a partir da diferença entre os orbitais HOMO e LUMO. O derivado é termicamente estável até atingir a temperatura de 198°C, acima da qual a parte orgânica sofreu desfragmentação e combustão, conforme indicado pelos dados obtidos das análises de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA). Podemos inferir dos resultados que as estruturas otimizadas diferem ligeiramente dos valores experimentais e a transição eletrônica foi atribuída à banda de absorção em 283 nm, indicando estabilidade

¹ Professor, Secretaria de Estado de Educação, SEDUC-MT, jas.antuness@gmail.com

² Professor Adjunto, Faculdade de Engenharia, FAEng, UFMT, toledo@fisica.ufmt.br

³ Professor Adjunto, Instituto de Física, UFMT, therezio@gmail.com

⁴ Professor Associado, Instituto de Física, UFMT, romildo@fisica.ufmt.br

⁵ Professor Adjunto, Depto Física – Universidade Estadual do Piauí, Teresina, gomgusmao@ccn.uespi.br

⁶ Professor Associado, Departamento de Engenharia Elétrica, UFMT, hulk@fisica.ufmt.br

⁷ Professor Associado, Instituto de Física, UFMT, ricardobento@fisica.ufmt.br



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

eletroquímica do composto, enquanto a análise térmica evidenciou uma decomposição completa a 615°C.

Palavras-chave: Derivados 5-aminometilênicos; ácido de Meldrum; Espectros vibracionais; cálculos DFT.

Studies on vibrational, optical, electrochemical and thermal properties of Meldrum acid derivative 5-[(4,6-dimethylpyridine-2-ylamino) methylene]-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione.

The vibrational, optical, electrochemical, and thermal properties of a derivative of meldrum acid, namely, 5-[(4,6-dimethylpyridine-2-ylamino)methylene]-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione (MPYM), were investigated through a combination of infrared spectroscopy and Raman spectroscopy at room temperature, complemented by density functional theory (DFT) calculations, UV-visible absorption spectroscopy, cyclic voltammetry, and thermal analyses. B3LYP/6-311++G(d,p) and B3LYP/cc-pVDZ calculations were employed to identify the minima on the potential energy surfaces of the molecules. These calculations facilitated the prediction of the most stable conformer in relation to the dihedral angle C8-N1-C7-C4. The comparison between experimental and theoretical vibrational spectra yielded precise insights into the fundamental vibrational modes and enhanced the interpretation of the experimental Raman and infrared spectra. The vibrational assignments, based on potential energy distribution analysis (PED), provided a more comprehensive understanding of the vibrational spectra of the studied material. The UV-Visible spectrum of the compound was recorded in the range between 200 and 450 nm, and the electronic properties HOMO and LUMO were calculated using time-dependent DFT (TD-DFT). The energy gap calculated from the difference between the HOMO and LUMO orbitals was determined to be 4,43 eV, which closely matched the experimental value of 3,41 eV. The derivative exhibited thermal stability up to 198°C. Beyond this temperature, the organic component underwent fragmentation and combustion, as evidenced by data obtained from thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA). We can infer from the results that the optimised structures exhibit slight deviations from experimental values, and the electronic transition is assigned to the absorption band at 283 nm, indicating the electrochemical stability of the compound. Additionally, thermal analysis revealed complete decomposition at 615°C.

Keywords: 5-aminomethylene derivatives; Meldrum acid; Vibrational spectra; DFT. calculations.

1. Introdução

O ácido de Meldrum, também conhecido como 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona, é um reagente de grande utilidade na química orgânica para a síntese de compostos heterocíclicos (ÇALISKAN 2017; GHOSH 2011; IVANOV 2008; LIPSON 2009; SAMPAIO 2013; SEVENARD 2017; CHANDE 2005; JANIKOWSKA 2014; MIERINA 2015; DEY 2015; ZOLFIGOL 2015; TRUJILLO 2018; ANITHA 2012) e representa uma molécula essencial na síntese de produtos naturais e análogos (IVANOV 2008). A elevada acidez do ácido de Meldrum (pKa 7,3 em DMSO a 25°C) pode ser atribuída à presença de dois átomos de hidrogênio adjacentes



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

a dois grupos carbonila, os quais são propensos à remoção de elétrons, permitindo, assim, reações de alquilação e acilação simples. Devido à sua estrutura única e à ampla variedade de substituintes que podem ser conectados ao seu núcleo, o ácido de Meldrum é uma molécula com importantes propriedades químicas. Em temperaturas elevadas, por exemplo, o ácido de Meldrum passa por vias de decomposição distintas, as quais podem ser utilizadas em reações de cicloadição e acilação (PAŁASZ, 2016).

Além disso, o ácido de Meldrum pertence a uma classe de compostos que exibem propriedades comprovadas, tais como atividade antiparasitária (SILVA 2007), antibacteriana (SAMPAIO 2014), antimicrobiana (CAMPELO 2017), antioxidante (KUMAR 2018) e antifúngica (JANKOVIC 2016), além de ter aplicações farmacêuticas. Ele também serve como uma fonte de ácido dicarboxílico, recebendo grande atenção tanto na química quanto na farmacologia. Os derivados 5-aminometilênicos do ácido de Meldrum são intermediários valiosos em reações de cicloadição e na síntese de compostos heterocíclicos com potencial atividade farmacêutica. As características únicas do ácido de Meldrum estendem-se aos seus derivados de alquilideno, que também se mostram excepcionalmente úteis para o desenvolvimento de novas reações não facilmente acessíveis a partir de outros eletrófilos carbonílicos insaturados. Ao combinar a eletrofilicidade e dienofilicidade do ácido alquilideno Meldrum com a química de Friedel-Crafts, demonstram-se novas sínteses dos derivados cumarínicos e tetra-hidrofluorenonas por adições conjugadas, cicloadições de Diels-Alder e funcionalizações C-H (DUMAS, 2010). Essas moléculas permitem a formação assimétrica de estereocentros quaternários totalmente em carbono por meio de adições conjugadas enantiosseletivas. Estas reações empregam nucleófilos de dialquilzinco, maximizando a compatibilidade do grupo funcional, enquanto a presença de uma porção ácida de Meldrum no produto permite uma variedade de modificações pós-adição. Uma investigação completa desta reação determinou os fatores estruturais do alquilideno que contribuem para a enantiosseletividade ideal. Esses aceitadores são usados para formar estereocentros propargílicos terciários em excesso enantiomérico muito alto por uma adição extremamente suave de TMS-acetileno.

O desenvolvimento do ácido de Meldrum como agente acilante na reação de acilação de Friedel-Crafts oferece diversas vantagens sobre os eletrófilos convencionais. Os precursores são facilmente preparados por derivatização e os ácidos de Meldrum são altamente estáveis com um longo armazenamento à temperatura ambiente. Os π -nucleófilos neutros e não básicos adicionam derivados do ácido de Meldrum na presença de um ácido de Lewis para ativar ainda mais os grupos carbonila e os subprodutos voláteis, tais como o dióxido de carbono e acetona, que são gerados no processo de acilação (RENSLO, 1998). O ácido de Meldrum e seus derivados fornecem acesso a uma ampla gama de reatividades que, combinadas com a facilidade de manuseio e preparação, os tornam eletrófilos ideais (DUMAS, 2010).

Apesar dos avanços citados, ainda existem lacunas significativas no entendimento das propriedades ópticas, eletroquímicas e térmicas do ácido de Meldrum e seus derivados, destacando a necessidade de investigações mais aprofundadas. Nesta investigação, a ênfase foi nas propriedades ópticas, eletroquímicas e térmicas, bem como na atribuição dos modos vibracionais



com base em espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman), complementados por cálculos de DFT/B3LYP para o derivado 5-aminometilênicos do ácido de Meldrum, denominado 5-[(4,6-dimetilpiridina-2-ilamino)metileno]-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona ($C_{16}H_{19}N_3O_4$), conhecido como MPYM. Os resultados experimentais e teóricos corroboraram-se mutuamente, e os cálculos desempenharam um papel fundamental na elucidação dos espectros vibracionais e das propriedades moleculares.

2. Materiais e Métodos

2.1. Síntese

Os materiais precursores utilizados para sintetizar o composto foram adquiridos da Sigma-Aldrich (E.U.A.). As reações de síntese do ligante foram realizadas da seguinte forma: Em um balão de 100 mL foram adicionados em temperatura ambiente 10mmol do ácido de Meldrum e 10mmol de ortoformato de trimetila que foram submetidos a refluxo por 2 horas formando o intermediário. Após este período, adicionou-se o substituinte 2-Amino-4,6-dimetilpiridina para originar o ligante MPYM e manteve-se o refluxo por mais 30 minutos. Após repouso originou-se um sólido cristalino, o qual foi coletado por filtração a vácuo e lavado com metanol absoluto. O produto obtido foi seco em temperatura ambiente.

2.2. Caracterização Espectroscópica

O espectro na região do infravermelho foi coletado com o uso do espectrofotômetro Varian-660 na região espectral $400-3500\text{ cm}^{-1}$, com o uso da técnica de pastilhas de KBr em condições normais de temperatura e pressão, sendo utilizada uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . Já o espectro Raman foi obtido utilizando um espectrômetro Bruker Ram II equipado com um detector D418-T. A radiação da linha de 1064 nm de Nd: YAG foi usada para excitação.

A potência do laser era de 150 mW . O espectro FT-Raman foi medido na região $50\text{ a }3500\text{ cm}^{-1}$. O espectro de absorção UV-Vis foi obtido com o uso do espectrofotômetro Agilent Cary 60 na região espectral $200-800\text{ nm}$. A solução contendo 1 mmol L^{-1} do MPYM em acetonitrila. As medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 204 controlado pelo software Nova 2.1.

Foi usado um sistema de três eletrodos em uma célula eletroquímica de pequeno volume (25 mL), sendo o eletrodo de trabalho de platina, o eletrodo de referência Ag/AgCl, e o eletrodo auxiliar de platina. A solução contendo $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de Et_4NBF_4 (tetrafluoroborato de tetraetilamônio) e 1 mmol L^{-1} do MPYM em acetonitrila. Foram aplicados potenciais de oxidação e redução $2,0\text{V}$ e $-1,0\text{V}$, respectivamente.

Com velocidade de varredura de 50 mV/s . A análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas simultaneamente com o uso do equipamento Shimadzu DTG-60H. As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de $25\text{ a }1000^\circ\text{C}$, em cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica de ar com um fluxo de 100 ml/min e taxa de aquecimento de 20°C/min . A massa do composto usada no experimento foi de $7,78\text{ mg}$.

3. Métodos Computacionais

Os cálculos da teoria funcional de densidade (DFT) foram realizados para prever as propriedades fundamentais do MPYM incluindo estrutura geométrica otimizada, possíveis conformeros na fase gasosa e frequências vibracionais harmônicas dos conformeros mais estáveis, para auxiliar nas interpretações dos resultados experimentais. As superfícies de energia potencial (PES) para rotação interna foram calculadas no nível de teoria B3LYP, usando a base 6-311++ G (d, p) ao longo da coordenada de torção C8-N1-C7-C4.

Este procedimento determinou que a energia mais baixa entre as conformações foi obtida em C1. Portanto, a estrutura molecular do composto MPYM em C1 foi totalmente otimizada no método B3LYP com os conjuntos de bases 6-311++G (d, p) e cc-pVDZ no pacote de software Gaussian 09 (Frisch, 2009). Para comparar os espectros vibracionais teóricos com os experimentais, foi proposto o seguinte procedimento:

Os espectros teóricos infravermelho e Raman foram corretamente reduzidos por fatores de escala 0,967 e 0,97, respectivamente, para modos vibracionais calculados com 6-311G++ (d, p) e cc-pVDZ, de modo a compensar o erro decorrente de anarmonicidade vibracional e tratamento incompleto de correlação de elétrons, conforme indicado na *Computational Chemistry Comparison in Benchmark Database (CCCBDB)* (RUSSELL 2015). A descrição dos modos normais do MPYM foi realizada em termos de análise de distribuição de energia potencial (PED) usando o software VEDA4 (JAMROZ 2010).

Os espectros de absorção eletrônica, transições eletrônicas, energias de excitação verticais, absorbância e força de oscilação foram calculados com o método DFT dependente do tempo (TD-DFT) no nível B3LYP / 6-311 G (d, p) na fase gasosa. As propriedades eletrônicas, como as energias HOMO e LUMO, foram determinadas pela abordagem TD-DFT.

4. Resultados e Discussões

4.1. Estruturas Otimizadas

A primeira tarefa para o trabalho computacional é determinar as geometrias otimizadas dos compostos do título, então foram encontrados os possíveis conformeros do ligante MPYM utilizando a rotação na ligação C8-N1, ligando o grupo amino ao anel piridínico. Essa ligação é responsável pela flexibilidade e estabilidade conformacional dos compostos MPYM. Assim, o ângulo diedro C8-N1-C7-C4 é uma coordenada relacionada à flexibilidade conformacional.

Na Figura 1, é apresentada a estrutura otimizada do MPYM juntamente com o esquema de numeração atômica utilizado neste estudo. Como mostrado na Figura 1, a molécula consiste em um anel dioxano (R1) e um anel piridínico (R2) ligados por um grupo amino. A superfície de energia potencial (PES) do ângulo diédrico C8-N1-C7-C4, calculada no nível de teoria B3LYP, combinado com conjunto de base 6-311++ G (d, p) é mostrada na Figura 2.

O perfil rotacional interno da ligação C8-N1 foi obtido no nível de teoria B3LYP, permitindo que a coordenada torsional varie em etapas de 10° de 0° a 360°. Esta ligação de rotação para o ligante MPYM produziu um local de mínima energia em 0°, com $E = -953.849825$ Hartree para o conformero 1. Para a rotação C8-N1-C7-C4, a energia máxima -953.803774 Hartree foi obtida a 109°. Os parâmetros geométricos otimizados (comprimentos de ligação e ângulos)

pelo método B3LYP com os conjuntos de bases 6-311G (d, p) e cc-pVDZ estão listados na Tabela 1. Os valores de DRX encontrados na literatura para MPYM (SHI 2011) também são fornecidos na tabela para comparação.

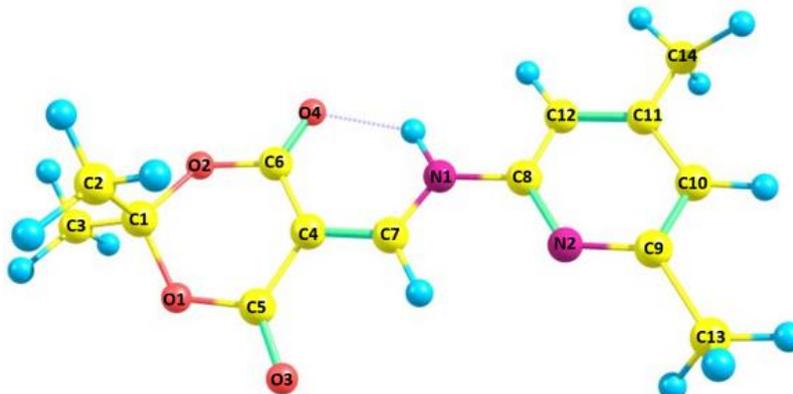


Figura 1: Estrutura química do MPYM com o esquema de numeração atômica dos carbonos (C1 a C13), oxigênios (O1 a O4), nitrogênios (N1 e N2) e hidrogênios (átomos ligados sem legenda) utilizado neste estudo. A molécula consiste de um anel dioxano e um anel piridínico ligados por um grupo amino.

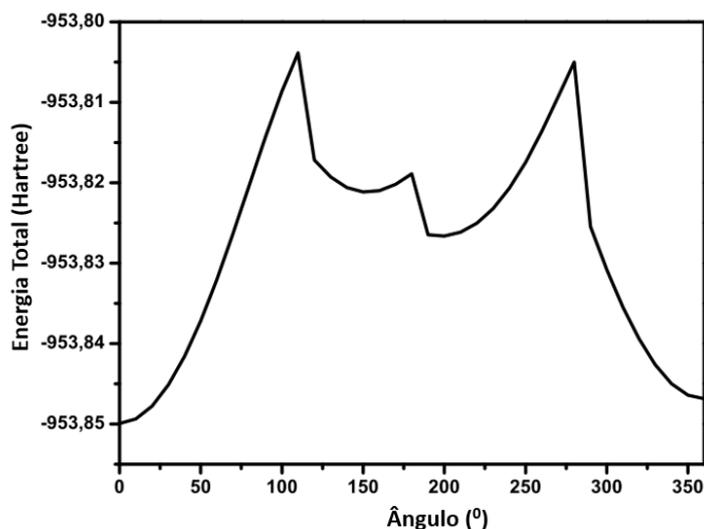


Figura 2: Perfil da superfície de energia potencial (PES) calculada (DFT) B3LYP/6-311++G(d,p) para a rotação interna em torno do ângulo diédrico C8-N1-C7-C4 de $\theta = 0^\circ$ a $\theta = 360^\circ$ no intervalo de 10°

A partir dos valores teóricos, podemos ver que a maioria dos comprimentos e ângulos de ligação otimizados são ligeiramente diferentes dos valores experimentais, devido à diferença do estado molecular. As moléculas isoladas em fase gasosa são consideradas nos cálculos teóricos, enquanto os resultados experimentais estão relacionados ao empacotamento molecular no estado sólido. Os comprimentos de ligação entre N1-C8 no composto são intermediários entre os comprimentos clássicos de ligação C-N (1,43 Å) e (1,28 Å) devido ao efeito conjugativo do composto. O ângulo C7-N1-C8 estão de acordo com o resultado experimental.



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

Tabela 1: Parâmetros geométricos experimentais e calculados obtidos com a funcional B3LYP combinada com os conjuntos de bases 6-311++G(d,p) e cc-pVDZ para o MPYM

Átomos	Comprimento de ligação (Å)		
	Experimental	6-311++G(d,p)	cc-pVDZ
O1-C5	1,367	1,372	1,374
O1-C1	1,431	1,432	1,434
O2-C6	1,356	1,357	1,359
O2-C1	1,446	1,445	1,447
C7-N1	1,324	1,337	1,338
C7-C4	1,374	1,379	1,384
O3-C5	1,211	1,205	1,211
O4-C6	1,217	1,220	1,227
N1-C8	1,407	1,408	1,408
C4-C5	1,442	1,467	1,467
C4-C6	1,442	1,455	1,456
N2-C9	1,341	1,343	1,345
N2-C8	1,326	1,325	1,329
C9-C10	1,370	1,393	1,397
C8-C12	1,381	1,399	1,403
C11-C12	1,371	1,390	1,394
C11-C10	1,370	1,401	1,405
C3-C1	1,502	1,515	1,517
C2-C1	1,507	1,526	1,527

Átomos	Ângulo de ligação (°)		
	Experimental	6-311++G(d,p)	cc-pVDZ
O1-C5-C4	115,68	115,02	115,20
O1-C1-O2	110,21	111,21	111,39
O1-C1-C3	110,33	110,22	106,34
O1-C1-C2	106,51	106,37	110,18
O2-C6-C4	116,85	116,75	116,92
O2-C1-C3	110,35	109,54	109,48
O2-C1-C2	106,15	105,98	105,94
C7-N1-C8	125,74	125,17	125,24
C7-C4-C5	118,33	117,79	117,98
C7-C4-C6	120,77	121,15	121,04
O3-C5-O1	117,68	119,06	118,91
O3-C5-C4	126,57	125,83	125,80
O4-C6-O2	118,03	118,63	118,40
O4-C6-C4	125,08	124,58	124,63
N1-C7-C4	125,42	124,49	123,99
N2-C9-C10	123,64	121,86	121,92
N2-C8-N1	116,58	117,43	117,42
N2-C8-C12	124,30	124,05	124,07
C5-O1-C1	118,08	119,59	119,26
C5-C4-C6	120,72	120,88	120,80
C6-O2-C1	117,75	119,00	118,65
C12-C8-N1	119,12	118,51	118,50
C3-C1-C2	113,15	113,39	113,41
C10-C11-C12	118,84	117,62	117,52

4.2. Propriedades Vibracionais

A molécula MPYM pertence à simetria de grupo $P2_1/c$, com 36 átomos e 102 modos normais de vibração. O número dos modos é extraído do respectivo resultado de saída dos cálculos B3LYP do composto. O espectro Raman e FTIR experimentais do composto, acompanhados com os espectros vibracionais calculados utilizando funcional B3LYP combinado com conjuntos de bases 6-311++G (d, p) e cc-pVDZ, são ilustrados nas Figuras 3 e 4. Para fins comparativos, a Tabela 2 apresenta os dados vibracionais obtidos, incluindo as frequências harmônicas fundamentais calculadas e seus correspondentes valores escalonados, o número de onda experimental Raman e FTIR, juntamente com a descrição dos modos vibracionais com base na análise PED.

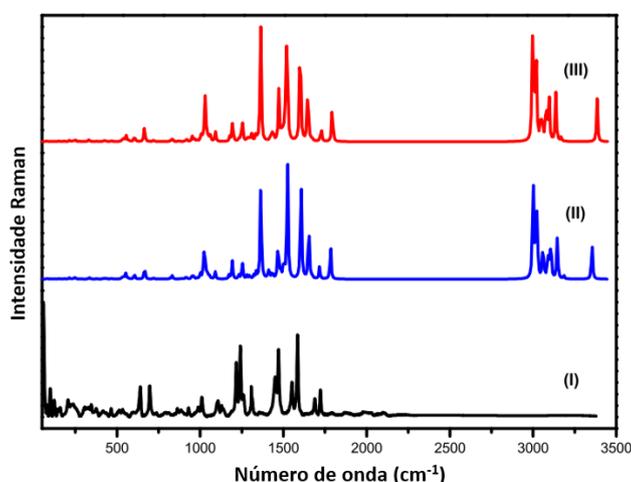


Figura 3: Espectros Raman do MPYM na região espectral entre 50-3500 cm^{-1} , onde (I) representa os resultados experimentais, (II) e (III) os resultados calculados utilizando os conjuntos de bases 6-311++G(d,p) e cc-pVDZ, respectivamente.

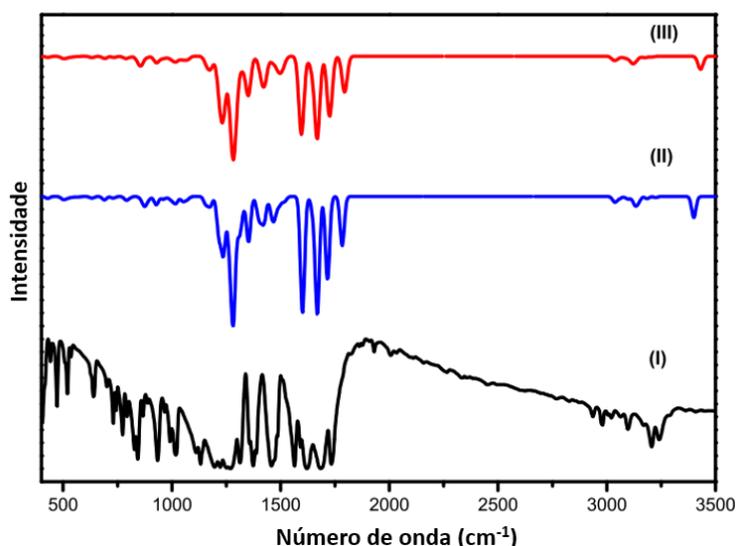


Figura 4: Espectros infravermelho do MPYM na região espectral entre 400-3500 cm^{-1} , onde (I) representam os resultados experimentais, (II) e (III) os resultados calculados utilizando os conjuntos de bases 6-311++G(d,p) e cc-pVDZ, respectivamente.



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

Tabela 2: Frequências harmônicas fundamentais calculadas usando os conjuntos de bases 6-311++G (d,p) e cc-pVDZ, juntamente com seus valores escalados correspondentes pelos fatores de escala de 0,967 e 0,97, respectivamente, as frequências experimentais Raman e FTIR, juntamente com a descrição dos modos vibracionais em termos de análise PED e uma descrição aproximada dos modos para o MPYM.

Modos	6-311G(d,p)		cc-pVDZ		ω_{Raman}	ω_{R}	Descrição com PED (%)
	γ_{calc}	ω_{scal}	γ_{calc}	ω_{scal}			
1	22	21	29	28			$\tau(\text{H11C13C9C10})$ (39)+ $\tau(\text{H12C13C9C10})$ (38)+ $\tau(\text{H13C13C9C10})$ (12)
2	29	28	35	34			$\tau(\text{C4C7N1C8})$ (13)+ $\tau(\text{C7N1C8C10})$ (56)+ $\tau(\text{C6C4C7N1})$ (13)
3	34	33	59	57			$\tau(\text{C4C7N1C8})$ (24)+ $\tau(\text{C7N1C8C10})$ (18)+ $\tau(\text{O2C6C4C7})$ (36)
4	59	58	68	66	58 vw		$\delta(\text{C4C7N1})$ (24)+ $\delta(\text{C7N1C8})$ (39)+ $\delta(\text{N1C8N2})$ (17)
5	79	76	85	83			$\tau(\text{H14C14C11C12})$ (15)+ $\tau(\text{H15C14C11C12})$ (14)+ $\tau(\text{H16C14C11C12})$ (12)+ $\tau(\text{C4C7N1C8})$ (10)+ $\tau(\text{O1C1O2C6})$ (11)+ $\gamma(\text{N2C10N2C8})$ (10)
6	84	81	89	86			$\tau(\text{H14C14C11C12})$ (16)+ $\tau(\text{H15C14C11C12})$ (17)+ $\tau(\text{C4C7N1C8})$ (11)+ $\tau(\text{O1C1O2C6})$ (13)
7	106	103	107	104	99 vw		$\tau(\text{O2C6C4C7})$ (13)+ $\tau(\text{C5O1C1O2})$ (39)
8	136	132	137	133	123 w		$\tau(\text{C5O1C1O2})$ (18)+ $\tau(\text{O1C1O2C6})$ (13)+ $\tau(\text{C1O2C6C4})$ (37)
9	169	163	168	163	158 w		$\delta(\text{C4C7N1})$ (16)+ $\delta(\text{C6C4C7})$ (27)+ $\delta(\text{N1C8N2})$ (16)
10	182	176	185	180			$\tau(\text{C12C11N2C8})$ (17)+ $\gamma(\text{C14C12N2C11})$ (18)+ $\gamma(\text{C13C10C12C9})$ (24)
11	195	189	198	192			$\tau(\text{C11N2C8C10})$ (15)+ $\tau(\text{C12C11N2C8})$ (21)
12	205	198	203	197			$\delta(\text{O2C6C4})$ (10)+ $\delta(\text{C13C9C12})$ (13)
13	213	206	206	200	206 w		$\tau(\text{H1C2C1C3})$ (16)+ $\tau(\text{H2C2C1C3})$ (25)+ $\tau(\text{H3C2C1C3})$ (25)+ $\tau(\text{H5C3C1C2})$ (13)+ $\tau(\text{H6C3C1C2})$ (13)
14	231	223	236	229			$\tau(\text{C11N2C8C10})$ (29)+ $\tau(\text{C9C10C8N2})$ (14)+ $\tau(\text{C12C11N2C8})$ (13)+ $\gamma(\text{C13C10C12C9})$ (12)
15	252	244	249	242	240 w		$\delta(\text{C2C1O1})$ (16)+ $\tau(\text{H2C2C1C3})$ (10)+ $\tau(\text{H4C3C1C2})$ (20)+ $\tau(\text{H5C3C1C2})$ (14)+ $\tau(\text{H6C3C1C2})$ (15)
16	287	278	288	280			$\tau(\text{C4C7N1C8})$ (19)+ $\tau(\text{C11N2C8C10})$ (16)+ $\tau(\text{O2C6C4C7})$ (16)
17	288	279	294	286			$\delta(\text{C13C9C12})$ (34)+ $\delta(\text{C14C11N2})$ (32)
18	297	287	295	287			$\delta(\text{C2C1O1})$ (44)+ $\tau(\text{H1C2C1C3})$ (14)
19	337	326	338	328	303 w		$\delta(\text{C3C1O1})$ (19)+ $\gamma(\text{C3C2O1C1})$ (34)
20	382	370	381	370			$\delta(\text{C13C9C12})$ (13)+ $\delta(\text{C14C11N2})$ (17)
21	388	375	388	377	375 w		$\delta(\text{C3C1O1})$ (11)+ $\gamma(\text{C3C2O1C1})$ (21)
22	396	383	399	388			$\tau(\text{H7C7C4C6})$ (16)+ $\tau(\text{C6C4C7N1})$ (40)+ $\gamma(\text{O4C4O2C6})$ (10)
23	430	416	429	417		442 w	$\delta(\text{O3C5O1})$ (12)+ $\delta(\text{O4C6O2})$ (23)+ $\delta(\text{C3C1O1})$ (10)
24	494	478	494	480	465 w	472 m	$\delta(\text{C5O1C1})$ (19)+ $\delta(\text{C1O2C6})$ (17)
25	503	487	502	488			$\delta(\text{O1C1O2})$ (32)
26	512	495	510	496			$\tau(\text{H8-C8-C7-N3})$ (11)+ $\tau(\text{H30-C33-C32-N6})$ (11)+ $\gamma(\text{C2O2O1C1})$ (14)
27	520	503	518	503	512 w	520 m	$\delta(\text{C9C10C8})$ (12)
28	533	516	530	515	531 w	536 w	$\delta(\text{N2C8C10})$ (16)+ $\delta(\text{C9C10C8})$ (10)
29	546	528	547	532			$\gamma(\text{C14C12N2C11})$ (16)+ $\gamma(\text{C13C10C12C9})$ (37)
30	572	553	571	555			$\nu(\text{C11C14})$ (25)+ $\delta(\text{C11N2C8})$ (14)+ $\delta(\text{C9C10C8})$ (10)
31	626	606	628	610	587 w		$\gamma(\text{C14C12N2C11})$ (19)+ $\gamma(\text{N2C10N2C8})$ (32)
32	633	612	632	614			$\nu(\text{C1C3})$ (11)+ $\nu(\text{O2C1})$ (22)
33	635	614	635	617			$\nu(\text{O1C1})$ (13)+ $\delta(\text{O3C5O1})$ (18)+ $\delta(\text{O4C6O2})$ (11)



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

Modos	6-311G(d,p)		cc-pVDZ		ω_{Raman}	ω_{R}	Descrição com PED (%)
	γ_{calc}	ω_{scal}	γ_{calc}	ω_{scal}			
34	691	668	690	670	640 m	640 m	$\delta(\text{C9C10C8})$ (10)
35	734	710	731	710	697 m	700 w	$\gamma(\text{O4C4O2C6})$ (33)+ $\gamma(\text{O3C4O1C5})$ (46)
36	753	728	753	732	737 vw	730 m	$\tau(\text{H9C10C9C13})$ (10)+ $\tau(\text{C11N2C8C10})$ (10)+ $\tau(\text{C9C10C8N2})$ (22)+ $\tau(\text{C12C11N2C8})$ (22)+ $\gamma(\text{N2C10N2C8})$ (16)
37	787	761	790	768		743 w	$\tau(\text{H8N1C8C10})$ (10)+ $\gamma(\text{O4C4O2C6})$ (25)+ $\gamma(\text{O3C4O1C5})$ (26)
38	804	778	805	782		774 m	$\nu(\text{C4C6})$ (11)+ $\tau(\text{H8N1C8C10})$ (11)
39	842	814	859	835		827 m	$\tau(\text{H8N1C8C10})$ (31)+ $\tau(\text{H9C10C9C13})$ (15)
40	857	829	875	850		843 m	$\tau(\text{H8N1C8C10})$ (20)+ $\tau(\text{H9C10C9C13})$ (16)+ $\tau(\text{H10C12C11C14})$ (36)
41	882	853	891	866	863 w	868 w	$\tau(\text{H9C10C9C13})$ (39)+ $\tau(\text{H10C12C11C14})$ (37)
42	893	864	893	868			$\nu(\text{C1C3})$ (35)
43	929	899	928	902		888 vw	$\nu(\text{O1C1})$ (26)+ $\nu(\text{O2C1})$ (11)
44	944	913	939	912			$\nu(\text{C1C2})$ (22)+ $\tau(\text{H5C3C1C2})$ (16)+ $\tau(\text{H6C3C1C2})$ (16)
45	959	928	959	932	930 w	934 m	$\nu(\text{C9C13})$ (22)+ $\delta(\text{C11N2C8})$ (18)
46	982	950	979	951			$\nu(\text{C11C12})$ (11)+ $\nu(\text{C11C14})$ (10)
47	996	963	997	969		966 vw	$\nu(\text{O2C6})$ (20)+ $\nu(\text{O1C5})$ (20)+ $\nu(\text{O2C1})$ (11)
48	1008	975	1004	976			$\nu(\text{N2C8})$ (11)+ $\nu(\text{N2C11})$ (13)+ $\delta(\text{C12C11N2})$ (26)+ $\delta(\text{N2C8C10})$ (14)+ $\delta(\text{C11N2C8})$ (14)
49	1016	983	1011	982			$\nu(\text{O1C5})$ (14)+ $\nu(\text{O1C1})$ (16)+ $\tau(\text{H3C2C1C3})$ (11)
50	1023	990	1019	990	988 w	992 w	$\tau(\text{H1C2C1C3})$ (18)+ $\tau(\text{H4C3C1C2})$ (30)
51	1037	1003	1033	1004	1009 w		$\nu(\text{C11C12})$ (10)+ $\tau(\text{H11C13C9C10})$ (15)+ $\tau(\text{H12C13C9C10})$ (16)
52	1045	1011	1048	1018		1017 m	$\tau(\text{H7C7C4C6})$ (73)+ $\tau(\text{C6C4C7N1})$ (12)
53	1058	1023	1051	1021			$\delta(\text{C14H3})$ (25)+ $\tau(\text{H16C14C11C12})$ (56)
54	1060	1025	1052	1022			$\delta(\text{C13H3})$ (25)+ $\tau(\text{H13C13C9C10})$ (57)
55	1072	1037	1070	1040			$\nu(\text{N1C8})$ (19)+ $\nu(\text{C11C14})$ (12)+ $\tau(\text{H14C14C11C12})$ (12)+ $\tau(\text{H15C14C11C12})$ (12)
56	1160	1122	1156	1123	1106 w	1112 vw	$\nu(\text{C4C6})$ (11)
57	1178	1139	1176	1143	1131 w	1132 w	$\nu(\text{C9C13})$ (12)+ $\delta(\text{H9C10C9})$ (29)+ $\delta(\text{H10C12C11})$ (16)
58	1217	1177	1216	1182			$\nu(\text{C8C10})$ (11)+ $\delta(\text{H9C10C9})$ (10)+ $\delta(\text{H10C12C11})$ (21)
59	1221	1181	1217	1183			$\nu(\text{C1C3})$ (16)+ $\delta(\text{C2H3})$ (10)+ $\tau(\text{H2C2C1C3})$ (12)+ $\tau(\text{H3C2C1C3})$ (15)
60	1237	1197	1237	1202	1216 s	1197 vw	$\nu(\text{O2C6})$ (16)+ $\delta(\text{H10C12C11})$ (10)
61	1269	1228	1266	1230		1223 vw	$\delta(\text{H7C7N1})$ (25)
62	1283	1241	1283	1247	1241 vs		$\nu(\text{C1C2})$ (19)+ $\gamma(\text{C2O2O1C1})$ (14)
63	1296	1254	1309	1272	1260 w		$\nu(\text{N2C11})$ (28)+ $\nu(\text{C8C10})$ (14)
64	1322	1279	1324	1287			$\nu(\text{N1C7})$ (21)+ $\nu(\text{C4C6})$ (11)+ $\delta(\text{H7C7N1})$ (25)
65	1351	1307	1353	1315	1307 m	1313 vs	$\nu(\text{N1C8})$ (21)+ $\nu(\text{C9C10})$ (12)+ $\delta(\text{H8N1C8})$ (10)
66	1395	1349	1388	1349			$\nu(\text{N1C7})$ (21)+ $\nu(\text{C4C6})$ (11)+ $\delta(\text{H8N1C8})$ (22)
67	1410	1364	1395	1356			wag(C3H3) (61)
68	1412	1366	1396	1356			wag(C14H3) (70)
69	1414	1368	1403	1363			wag(C13H3) (71)
70	1426	1379	1410	1370		1374 vs	wag(C3H3) (76)
71	1427	1380	1424	1384			$\delta(\text{H9C10C9})$ (15)
72	1464	1416	1455	1414			$\nu(\text{N2C8})$ (10)+ $\nu(\text{N2C11})$ (14)+ $\nu(\text{N1C8})$ (10)
73	1477	1429	1457	1416			$\delta(\text{C14H3})$ (80)+ $\tau(\text{H16C14C11C12})$ (12)
74	1479	1431	1458	1417			sc(C2H3) (46)+ sc(C3H3) (15)
75	1480	1432	1460	1419			sc(C2H3) (39)+ sc(C3H3) (38)
76	1486	1437	1463	1422			sc(C13H3) (80)+ $\tau(\text{H13C13C9C10})$ (12)
77	1490	1441	1472	1430			sc(C13H3) (60)
78	1496	1447	1476	1434			sc(C2H3) (13)+ sc(C3H3) (50)
79	1503	1454	1482	1440			sc(C2H3) (36)+ sc(C3H3) (38)



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

Modos	6-311G(d,p)		cc-pVDZ		ω_{Raman}	ω_{IR}	Descrição com PED (%)
	γ_{calc}	ω_{scal}	γ_{calc}	ω_{scal}			
80	1504	1455	1494	1452	1450 m	1457 vs	sc(C14H ₃) (46)
81	1515	1465	1517	1474	1470 vs		v(C4C7) (19)+ δ (H10C12C11) (10)
82	1596	1544	1601	1556	1551 m	1564 vs	v(N2C8) (21)+ v(C9C10) (22)+ δ (C12C11N2) (10)+ δ (C9C10C8) (10)
83	1643	1589	1649	1602	1585 vs	1590 w	v(C9C10) (14)+ v(C11C12) (26)
84	1668	1613	1669	1622		1621 m	v(N2C8) (11)+ v(C4C7) (13)+ v(N1C7) (13)+ δ (H8N1C8) (28)
85	1725	1669	1716	1667	1688 w	1684 m	v(O4C6) (72)
86	1794	1735	1783	1733	1722 m	1733 m	v(O3C5) (81)
87	3031	2932	3035	2949		2936 vw	v _s (C13H ₃) (100)
88	3037	2938	3039	2953			v _s (C14H ₃) (100)
89	3047	2947	3052	2966			v(H4-C3) (36)+ v(H5-C3) (30)
90	3056	2956	3060	2973		2979 w	v _s (C2H ₃) (62)
91	3083	2982	3094	3006		3005 vw	v _{as} (C13H ₂) (100)
92	3092	2991	3102	3014		3022 vw	v _{as} (C14H ₂) (100)
93	3113	3011	3125	3037			v _{as} (C13H ₃) (91)
94	3118	3019	3131	3042			v _{as} (C14H ₃) (100)
95	3119	3017	3132	3043			v _{as} (C3H ₃) (100)
96	3125	3022	3137	3048			v _{as} (C3H ₃) (79)+ v _{as} (C2H ₃) (21)
97	3134	3032	3145	3056			v _{as} (C2H ₃) (77)+ v _{as} (C3H ₃) (20)
98	3136	3033	3148	3059		3064 vw	v _{as} (C2H ₃) (91)
99	3176	3072	3185	3095			v(C12H10) (58)+ v(C10H9) (41)
100	3177	3073	3186	3096		3097 w	v(C10H9) (58)+ v(C12H10) (41)
101	3209	3104	3226	3135		3206 m	v(C7H7) (99)

Os modos de estiramento da carbonila são geralmente relatados para os derivados dos ácidos de Meldrum na região espectral 1683-1736 cm^{-1} . Esses modos vibracionais são identificados no espectro vibracional do 5-(5-etil-1,3,4-tiadiazol-2-ilamino) metileno-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona em 1734 cm^{-1} e para o 5-((5-cloropiridin-2-ilamino) metileno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (CAMPELO 2017) em 1694 e 1727 cm^{-1} (TOLEDO 2015). Neste sentido, os picos de média intensidade são observados a 1684 cm^{-1} e 1733 cm^{-1} no espectro FT-IR e em 1688 cm^{-1} e 1722 cm^{-1} no espectro Raman do MPYM e estão associados ao estiramento C=O no anel dioxano. Os resultados teóricos, respectivamente, apresentam boa aproximação quando comparados com os correspondentes resultados experimentais. As bandas observadas em 1470, 1551 e 1585 cm^{-1} no espectro Raman, e as 1564, 1590 e 1621 cm^{-1} no espectro de infravermelho são atribuídas como modos de estiramento e deformação no plano do anel piridínico. O cálculo de DFT fornece-os em 1474, 1556, 1602 e 1622 cm^{-1} .

Na região abaixo de 1313 cm^{-1} são observados os modos de torção, deformação no plano e fora do plano e estiramento para o composto, observa-se que, embora a maioria das bandas Raman e infravermelho sejam compostas de modos mistos, há algumas que podem ser vistas como vibrações simples. A



deformação no plano do anel dioxano é observada na região de 460 cm^{-1} a 520 cm^{-1} , tanto no espectro Raman quanto no espectro infravermelho, enquanto a deformação do anel piridina é observada na região em torno de 1110 cm^{-1} . A vibração de estiramento C-N, acoplada a deformação do grupo amino (CNH), é observada na região $1275 \pm 55\text{ cm}^{-1}$ (USHAKUMARI 2008). Neste trabalho, uma banda de forte intensidade é observada no espectro infravermelho em 1313 cm^{-1} , entretanto no espectro Raman é observada em 1307 cm^{-1} e em 1315 cm^{-1} para o cálculo DFT e elas estão associadas às vibrações de estiramento e deformação do grupo amino.

Os modos de dobramento do grupo metila geralmente aparecem na região entre 1360 e 1490 cm^{-1} . Um pico infravermelho muito forte é observado a 1374 cm^{-1} e está associado a uma vibração *wagging* do grupo metila C_3H_3 do composto MPYM. Este modo é atribuído com PED em 76%. Um pico é observado em 1457 cm^{-1} no espectro infravermelho, já no espectro Raman é observado em 1450 cm^{-1} e eles estão associados a uma vibração *scissoring* dos grupos metila C_2H_3 e C_3H_3 do composto MPYM. As vibrações de estiramento do grupo metila, como esperado, são observadas na região do número de onda maior que 2950 cm^{-1} . Por exemplo, os estiramentos assimétricos são observados no espectro de infravermelho em 3005 cm^{-1} para o C_{13}H_3 . Este modo é atribuído com PED em 100%. Em 3022 cm^{-1} para o C_{14}H_3 , este modo é atribuído com PED em 100% e em 3064 cm^{-1} para o C_2H_3 , com atribuição PED em 99%. Já os estiramentos simétricos são registrados em 2936 cm^{-1} para o C_{13}H_3 . Este modo é atribuído com PED em 100%. Em 2979 cm^{-1} para o C_2H_3 , com atribuição PED em 100%. O grupo amino apresenta vibração de estiramento em 3206 cm^{-1} para C_7H_7 , com atribuição PED em 100% e em 3241 cm^{-1} para o N_1H_8 .

4.3. UV-Vis e Propriedades Eletrônicas

Os orbitais mais importantes em uma molécula são os orbitais moleculares de fronteira, chamados de orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). O gap entre os orbitais de fronteira ajuda a caracterizar a reatividade química e a estabilidade cinética da molécula. Uma molécula que apresenta uma pequena lacuna entre os orbitais de fronteira demonstra maior polarizabilidade, sendo frequentemente correlacionada a uma reatividade química elevada e uma estabilidade cinética reduzida (DEY 2015). Para analisar as transmissões eletrônicas do MPYM, os espectros foram calculados usando o método TD-DFT baseado na estrutura otimizada com função B3LYP e conjuntos de bases 6-311G (d, p) na fase gasosa. Além dos cálculos em fase gasosa, foram realizados os cálculos de TD-DFT usando o modelo PCM sendo o solvente a acetronitrila. Os resultados calculados juntamente com os dados espectrais de absorção experimentais são dados na Tabela 3.

Para os cálculos de TD-DFT, as bandas de absorção estão previstas em $306,26$; $279,79$; $262,29$; $259,53$; $250,33$ e $238,08\text{ nm}$ em fase gasosa. Os cálculos de PCM revelam que a banda em $316,78\text{ nm}$ apresenta um desvio para o vermelho e as bandas em $267,58$; $260,34$; $255,5$ e $240,43\text{ nm}$ apresentam um desvio para o azul em comparação com os cálculos em fase gasosa do método TD-DFT. Além disso, os espectros experimentais e teóricos de UV-Vis do MPYM na região de comprimento de onda 200 a 450 nm são exibidos na Figura 5.

Tabela 3: Comprimento de onda de absorção experimental e calculado (λ em nm), energias de excitação (E em eV) e forças osciladoras (f) do MPYM em fase gasosa e no solvente acetoneitrila

Experimental		TD-DFT/B3LYP/6-311G (d,p)					
Acetonitrila		Fase do gás		Acetonitrila			
λ (nm)	E (eV)	λ (nm)	E (eV)	Força do oscilador (f)	λ (nm)	E (eV)	Força do oscilador (f)
334	3,71	306,26	4,04	0,7158	316,78	3,91	0,8088
283	4,38	279,79	4,43	0,003	267,58	4,63	0,0011
276	4,49	262,29	4,72	0,0014	260,34	4,76	0,0004
-	-	259,53	4,77	0,1023	255,5	4,85	0,0533
-	-	250,33	4,95	0,0042	240,43	5,15	0,0135
222	5,58	238,08	5,20	0,0059	238,05	5,20	0,0188

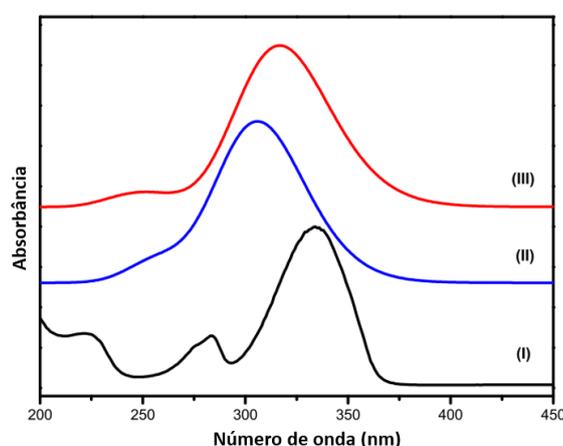


Figura 5: Espectro UV-Vis do MPYM de 200 a 450 nm, onde (I) representa os resultados experimentais, (II) refere-se a TD-DFT(B3LYP)/6-311G(d,p) e (III) a TD-DFT/PCM (B3LYP)/6-311G(d,p)

A intensidade de absorção dos materiais é medido pelo coeficiente de absorção, que é dado pela equação de Wood e Tauc (TAUC, 1970). O gap óptico (E_{g}^{opt}) pode ser determinado usando a relação de Tauc. Aqui, o gap óptico é determinado pela plotagem da raiz quadrada do produto do coeficiente de absorção e energia do fóton versus energia do fóton. Curva assim obtida deve conter uma seção de linha reta.

Então esta pequena seção da linha reta é estendida para o eixo x, e a interseção de x dessa linha fornece o gap (VIRDI 2016; SATHEESH 2015). O gráfico de Tauc do MPYM, a temperatura ambiente, é dado na Figura 6, que apresenta um valor de E_{g}^{opt} igual a 3,45eV. Este dado está em concordância com o valor E_g igual a 4,43eV calculado com o método TD-DFT. Esta absorção eletrônica é atribuída à transição HOMO para o LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$) como mostra a Figura 7, correspondente à banda prevista em 279,79 nm, energia de excitação de 4,43eV.

4.4. Propriedades Eletroquímicas

A medida de voltametria cíclica (CV) foi empregada para investigar algumas propriedades eletroquímicas do material MPYM. O voltamograma é mostrado na Figura 8. O composto foi medido em uma solução de acetoneitrila com o tetrafluoroborato de tetraetilamônio como eletrólito. Pode ser visto que

o MPYM mostra processos de oxidação e redução bem reversíveis, o que indica uma alta estabilidade eletroquímica.

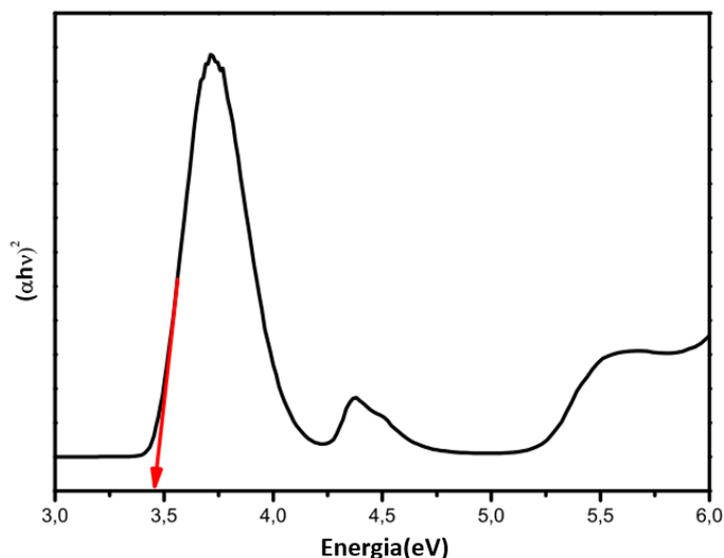


Figura 6: Gráfico de Wood-Tauc utilizado para estimar a lacuna de energia da banda (E_g)

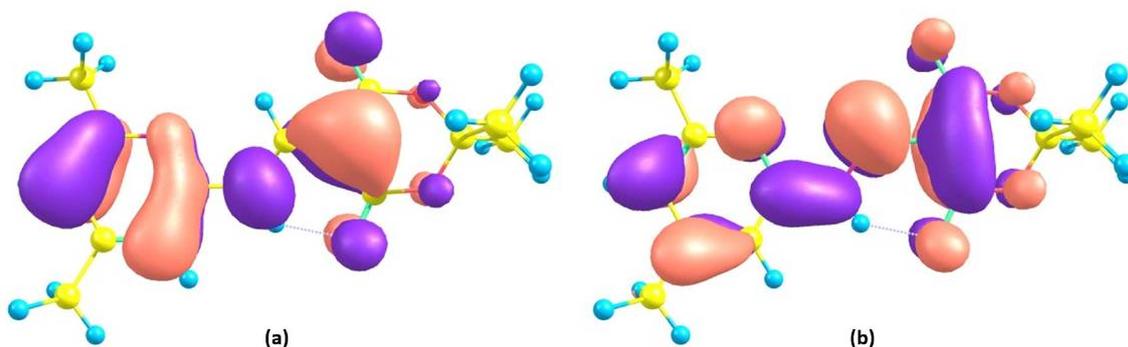


Figura 7: Os orbitais moleculares fronteiros do MPYM obtidos por TD-DFT: (a) HOMO e (b) LUMO

Em relação ao eletrodo Ag/AgCl, os potenciais de oxidação (E_{ox}^{onset}) e redução (E_{red}^{onset}) do MPYM foram 1,65 V e -0,51 V, respectivamente. A partir desses valores, conforme a referência (ZHOU 2008) foi calculado o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO), o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) e a energia de gap elétrico ($E_g^{CV}=3,45\text{eV}$) que concorda bem com a obtida a partir do espectro de absorção ($E_g^{opt}=3,44\text{eV}$).

4.5. Propriedades Térmicas

As curvas TG e DTA do MPYM são apresentadas na Figura 9. Na curva TG são visualizadas duas etapas: a primeira etapa com perda de massa de cerca de 96%; e a segunda etapa, com uma perda de 4%. A curva DTA apresenta 2 eventos endotérmicos representados por picos descendentes e 1 evento exotérmico representado por pico ascendente. Assim, a análise empregando as técnicas TG e DTA é importante para a caracterização da amostra estudada.

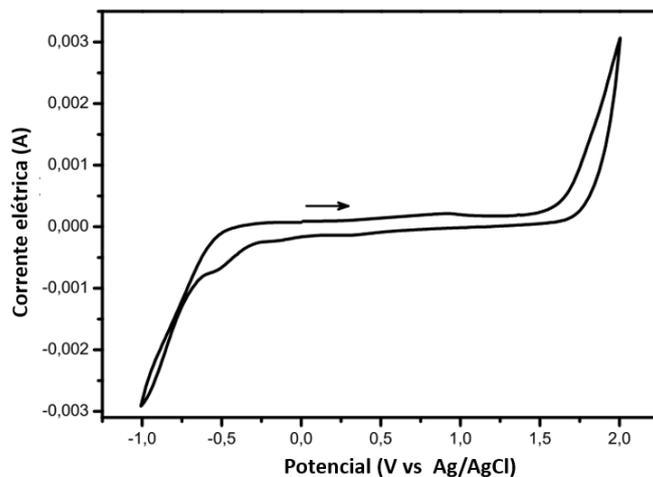


Figura 8: Voltamograma cíclico do MPYM em solução de acetonitrila. Taxa de varredura de 50 mV s^{-1}

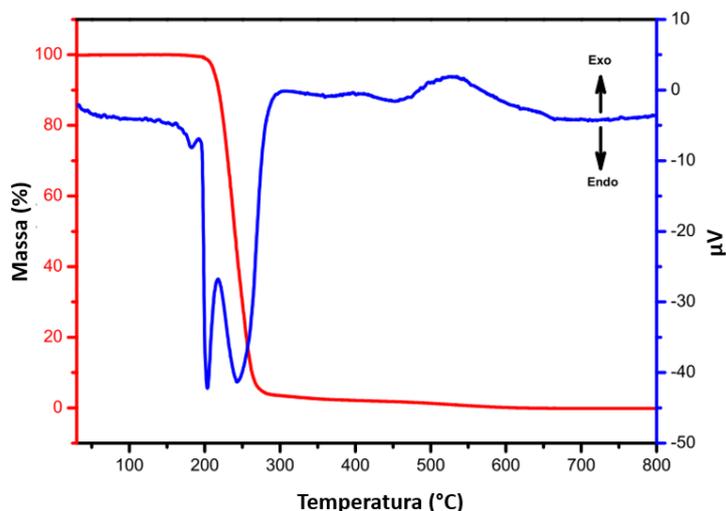


Figura 9: Curvas TG (Termogravimetria) e DTA (Análise Térmica Diferencial) do MPYM

Analisando as curvas apresentadas na Figura 9 observa-se que na curva TG, o MPYM é termicamente estável até a temperatura de 198°C . Entre 198° e 276°C , observa-se uma grande perda de massa (cerca de 96%). Esse evento é indicado na curva DTA pelo evento endotérmico com temperatura *onset* de 197°C e pico em 203°C , correspondendo ao ponto de fusão do composto. Após a fusão, observa-se um evento endotérmico com temperatura *onset* de 220°C e de pico em 243°C , correspondendo a perda de massa do MPYM. A segunda etapa mostra uma perda gradual de massa que se estende até 615°C . Esse evento está associado a um evento exotérmico com temperatura *onset* de 475°C e pico em 535°C , resultando na degradação completa da matéria orgânica, sem formação de resíduo. A análise simultânea das curvas de DTA indicam que a etapa I é um processo endotérmico, enquanto a etapa II é exotérmica. Na etapa térmico I observou-se uma perda de massa abrupta e significativa que foi interpretada como resultante da decomposição térmica do



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

anel de Meldrum nesse composto, sendo consistente com a perda de uma molécula de dióxido de carbono e de uma cetona. A etapa II pode ser atribuída a uma combinação de processos que incluem oxidação/combustão da matéria orgânica.

5. Conclusões

Neste estudo, a combinação de técnicas experimentais e teóricas possibilitou o entendimento de algumas propriedades físicas e químicas do composto MPYM, pois fornece informações fundamentais sobre a estrutura molecular, transição óptica e eletrônica, eletroquímica e estabilidade térmica. A maioria dos comprimentos de ligação otimizados é ligeiramente mais longa do que os valores experimentais, e os ângulos de ligação otimizados são ligeiramente diferentes dos valores experimentais. Atribuições vibracionais detalhadas dos compostos foram realizadas em termos de análise de distribuição de energia potencial (PED) e às suas vibrações estruturais são comparadas entre si. O espectro experimental de UV-Vis foi realizado em solução com acetonitrila e comparado com os calculados na fase gasosa usando TD-DFT e TD-DFT/PCM, sendo o solvente acetonitrila no nível de teoria B3LYP / 6-311G (d, p). A banda de absorção em 283 nm foi designada para transição eletrônica entre os orbitais de fronteiras ($\pi \rightarrow \pi^*$), atribuída para o anel dioxano. O voltamograma mostra processos de oxidação e redução bem reversíveis, o que indica uma alta estabilidade eletroquímica do composto. Finalmente a análise térmica mostra que o MPYM é estável termicamente até 198°C, a seguir sofre uma decomposição em duas etapas apresentando uma degradação completa sem formação de resíduo em 615°C.

Divulgação

Este artigo é inédito. O(s) autor(es) e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico

Referências

- Anitha, C.; Sheela, C. D.; Tharmaraj, P.; Sumathi, S. *Spectrochim. Acta Part A* 2012, 96, 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.05.053>
- Chande, M. S.; Khanwelkar, R. R. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 7787–7792. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.09.030>
- Campelo, M. J. M.; Freire, P. T. C.; Mendes Filho, J.; de Toledo, T. A.; Teixeira, A. M. R.; da Silva, L. E.; Bento, R. R. F.; Faria, J. L. B.; Pizani, P. S.; Gusmão, G. O. M.; Coutinho, H. D. M.; Oliveira, M. T. A. *J. Mol. Struct.* 2017, 1146, 828–836. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.071>
- Çalışkan, R.; Nohut, N.; Yılmaz, O.; Sahin, E.; Balci, M. *Tetrahedron* 2017, 73, 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.11.061>
- Dumas, A. M., & Fillion, E.; *Accounts of chemical research*, 2010, 43(3), 440-454. <https://doi.org/10.1021/ar900229z>
- Dey, T.; Ghosh, S.; Ghosh, S.; Mukherjee, A. K. *J. Mol. Struct.* 2015, 1092, 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.03.002>



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

De Toledo, T. A.; Da Silva, L. E.; Teixeira, A. M. R.; Freire, P. T. C.; Pizani, P. S. J. *Mol. Struct.* 2015, 1091, 317–339. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.062>

Everson da Silva, L.; Carlos Joussef, A.; Kramer Pacheco, L.; Bibas Legat Albino, D.; Mauricio Camilo Duarte, A.; Steindel, M.; Andrade Rebelo, R. *Lett. Drug Des. Discov.* 2007, 4, 154–159. <https://doi.org/10.2174/157018007779422550>

Ghosh, S.; Das, J.; Chattopadhyay, S. *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 2869–2872. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.03.123>

Ivanov, A. S. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 789–811. <https://doi.org/10.1039/B716020H>

J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).

Jamroz, M. H. (2010). *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA4*. Spectroscopy and Molecular Modeling Group, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw, Poland.

Janković, N.; Muškinja, J.; Ratković, Z.; Bugarčić, Z.; Ranković, B.; Kosanić, M.; Stefanović, S., *RSC Adv.* 2016, 6, 39452–39459. <https://doi.org/10.1039/C6RA07711K>

Johnson, R. D. III (Ed.). (2015, September). *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database*. NIST Standard Reference Database Number 101, Release 17b.

Janikowska, K.; Rachoń, J.; Makowiec, S. *Russ. Chem. Rev.* 2014, 83, 620–637. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n07ABEH004441>

Lipson, V. V.; Gorobets, N. Y. *Mol. Divers* 2009, 13, 399–419. <https://doi.org/10.1007/s11030-009-9136-x>

Kumar, S. S.; Biju, S.; Sadasivan, V. J. *Mol. Struct.* 2018, 1156, 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.057>

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.

Mierina, I.; Mishnev, A.; Jure, M. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2015, 71, 752–758. <https://doi.org/10.1107/S2053229615014308>

Pałasz, A.; *Topics in Current Chemistry*, 2016, 374, 1–37. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0026-2>

Renslo, A. R. Danheiser, R. L. *J. Org. Chem.* 1998, 63, 7840–7850. <https://doi.org/10.1021/jo981014e>

Shi, J.; Li, J.; Tong, R.; Lin, H.; Lu, C. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2011, 67, 253. <https://doi.org/10.1107/S1600536811002741>

Trujillo, C.; Goya, P.; Rozas, I. *J. Phys. Chem. A* 2018, 122, 2535–2541. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b11818>

Tauc, J.; *Materials Research Bulletin*, 1970, 5, 721–729. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(70\)90112-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90112-1)

Sevenard, D. V.; Didenko, A. V.; Lorenz, D.; Vorobiev, M.; Stelten, J.; Dulcks, T.; Sosnovskikh, V. Y. *Tetrahedron* 2017, 73, 1495–1502. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.01.065>



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

Satheesh, D. J.; Isac, J. Optical Analysis, Int. J. Sci. Res. 2015, 4, 605–610. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.031>

Sampaio, G. M. M.; Teixeira, A. M. R.; Coutinho, H. D. M.; Junior, D. M. S.; Freire, P. T. C.; Bento, R. R. F.; Silva, L. E.; Grosso, D. M. EXCLI J. 2014, 1022–1028. <http://dx.doi.org/10.17877/DE290R-7034>

Sampaio, G. M. M.; Teixeira, A. M. R.; Coutinho, H. D. M.; De Sena Junior, D. M.; Freire, P. T. C.; Caselli, P. E. S.; Gusmão, G. O. M.; Bento, R. R. F.; Silva, L. E. J. Mol. Struct. 2013, 1038, 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.12.058>

Ushakumari, L.; Varghese, H. T.; Panicker, C. Y.; Ertan, T.; Yildiz, I. J. Raman Spectrosc. 2008, 39, 1832–1839. <https://doi.org/10.1002/jrs.2047>

Virdi, K. S.; Kauffmann, Y.; Ziegler, C.; Ganter, P.; Blaha, P.; Lotsch, B. V.; Kaplan, W. D.; Scheu, C. J. Phys. Chem. C 2016, 120, 11170–11179. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00142>

Zhou, Y.; He, Q.; Yang, Y.; Zhong, H.; He, C.; Sang, G.; Liu, W.; Yang, C.; Bai, F.; Li, Y. Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 3299–3306. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800375>