

Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Química

**Foto-isomerização, Análise Estrutural e
Vibracional de Ácidos Dicarboxílicos,
Isolados em Matrizes e em Fase Sólida.**

(ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico)

Dissertação para obtenção do grau de
Mestre em Química, especialidade de
Química-Física.

Ermelinda Maria Sengo Maçôas



COIMBRA

2001

1 Introdução	1
2 O Grupo Carboxílico	3
3 Espectroscopia Vibracional com Isolamento em Matrizes	12
<i>Detalhes Experimentais</i>	16
4 Interconversão Conformacional Induzida Fotoquimicamente	19
4.1 Irradiação no Infravermelho	21
<i>Detalhes Experimentais</i>	25
5 Métodos Computacionais	26
5.1 Cálculos <i>Ab Initio</i> e DFT	27
5.2 Análise de Coordenadas Normais	33
<i>Detalhes Computacionais</i>	37
6 Ácido Oxálico	40
6.1 Geometrias e Energias	43
6.2 Irradiação na Região NIR	48
6.2.1 Irradiação a 6712 cm^{-1}	50
6.2.2 Irradiação a 6755 cm^{-1}	54
6.3 Análise Vibracional	56
6.4 População Relativa Observada vs Calculada	62
7 Ácido Malónico	66
7.1 Geometrias e Energias	68
7.2 Irradiação na Região NIR	77
7.3 Análise Vibracional	84
7.4 População Relativa Observada vs Calculada	91
8 Ácido Maleico	94
8.1 Geometrias e Energias	95
8.2 Irradiação na Região NIR e <i>Annealing</i> da Matriz	102
8.2.1 Irradiação a 6901 cm^{-1}	103
8.2.2 <i>Annealing</i> da Matriz	106

8.3 Análise Vibracional	107
8.4 População Relativa Observada <i>vs</i> Calculada	116
9 Ácido Fumárico	117
9.1 Geometrias e Energias	118
9.2 Irradiação na Região NIR e <i>Annealing</i> da Matriz	125
9.3 Análise Vibracional	130
9.4 Irradiação na Região UV	137
9.5 População Relativa Observada <i>vs</i> Calculada	140
10 Análise Vibracional das Fases Sólidas	142
10.1 Ácido Oxálico – Fase β	144
10.2 Ácido Malónico - Fases α e β	148
10.3 Ácido Maleico	158
10.4 Ácido Fumárico – Fase α	163
10.5 Aspectos Gerais	169
11 Conclusão	170
Apêndice 1	175
Apêndice 2	176
Apêndice 3	177
Apêndice 4	178
Bibliografia	179

1

Introdução

Neste trabalho pretende-se efectuar a análise estrutural e vibracional de uma série de ácidos dicarboxílicos (ácidos oxálico, malónico, fumárico e maleico) no estado monomérico e em fase cristalina. O estudo dos monómeros é feito essencialmente com base na espectroscopia de infravermelho (IR, *Infrared*) com isolamento em matrizes de gases nobres, em particular matrizes de árgon, na irradiação da amostra na região do infravermelho próximo (NIR, *Near-Infrared*) e em cálculos *ab initio* de orbitais moleculares e de Teoria da Funcional de Densidade (DFT, *Density Functional Theory*). A análise vibracional de algumas fases cristalinas é feita com base nos resultados obtidos para os monómeros, em estudos de Raios-X publicados na literatura e em dados espectroscópicos obtidos por nós através da espectroscopia de IR convencional (espectros obtidos à temperatura ambiente) ou retirados da literatura.

Recorrendo aos métodos Hartree-Fock (HF), Møller e Plesset de segunda ordem (MP2) e DFT é possível obter informação sobre o espaço conformacional de cada composto e efectuar a previsão dos seus espectros vibracionais. Estes resultados, quando complementados pelo cálculo dos modos normais efectuado sobre o campo de forças harmónico, permitem uma caracterização vibracional detalhada dos confórmeros mais estáveis das moléculas em estudo.

As vantagens decorrentes do uso da técnica de amostragem em gases nobres advêm essencialmente do isolamento do soluto numa matriz rígida onde a interacção matriz-soluto é reduzida, minimizando as perturbações sofridas pelas espécies isoladas nestas condições. O estudo dos monómeros através do isolamento em matrizes de gases nobres é particularmente vantajoso na análise de ácidos dicarboxílicos devido à sua conhecida tendência a sofrer agregação, inclusivamente em fase gasosa. Esta técnica permite-nos também efectuar estudos com variação de

temperatura quer na região de temperaturas moderadamente elevadas (variando a temperatura da amostra a depositar) quer na região de temperaturas baixas (variando a temperatura da matriz).

A irradiação da amostra com radiação sintonizável na região do infravermelho próximo permite excitar sobretons e modos de combinação envolvendo a vibração de distensão da ligação O-H, regra geral activos na promoção de processos de isomerização em moléculas hidroxiladas. A impossibilidade de registar os espectros de infravermelho próximo fez com que as frequências utilizadas na irradiação da amostra fossem escolhidas com base nas alterações provocadas nos espectros de infravermelho médio pelo varrimento de uma zona espectral apropriadamente escolhida (onde se espera ocorrerem os modos que pretendemos excitar).

Discutem-se também os dados obtidos por irradiação na região do ultravioleta (UV, *Ultraviolet*) de uma matriz de ácido fumárico, onde foi possível observar a interconversão entre isómeros geométricos (ácido fumárico $\xrightarrow{\text{UV}}$ ácido maleico).

No início deste trabalho faz-se uma apresentação genérica das principais características do grupo carboxílico e dos compostos em estudo. Segue-se, nos Capítulos 3, 4 e 5, uma descrição dos métodos espectroscópicos e teóricos a que recorreremos, com indicação (no final de cada capítulo) dos detalhes inerentes à sua utilização no âmbito deste trabalho. Nos Capítulos 6 a 9 apresentam-se os dados relevantes publicados em relação aos ácidos dicarboxílicos alvo deste estudo e discutem-se os resultados obtidos para cada composto. No Capítulo 10 efectua-se a análise de algumas das suas fases cristalinas. Por último, no Capítulo 11 resumem-se as principais conclusões deste trabalho.

Bibliografia

- [1] Carey, F. A., *Organic Chemistry*, Macgraw-Hill, 1992, Estados Unidos da América.
- [2] Muller, *Corrosion Science*, 1995, 37, 877.
- [3] Solich, M.; Krol, W. and Skirmuntt, K., *Polish J. Chem.*, 1993, 67, 433.
- [4] Kawaguchi, S.; Kitano, T. and Ito, K., *Macromolecules*, 1992, 25, 1294.
- [5] Wang, F. C.; Green, J. G. and Gerhart, B. B., *Anal. Chem.*, 1996, 68, 2477.
- [6] Tsuchiya, K.; Uchida, T.; Kobayashi, M.; Maeda, H; Konno, T e Yamanaka, H., *Urology*, 2000, 55, 495.
- [7] Abe, S.; Okubo, Y.; Ejiri, Y.; Kume, K. e Otsuki, M., *J. Gastroenterol.*, 2000, 35, 28.
- [8] Maréchal, Y., *J. Mol. Struct.*, 1988, 189, 55.
- [9] Flalupka, M. and Sander, W., *Spectrochim. Acta*, 1998, 54A, 495.
- [10] Berney, C. V.; Redington, R. L. e Lin, J., *J. Chem. Phys.*, 1970, 53, 1713.
- [11] Grenie, Y.; Cornut, J. C. e Lassegues, J. C., *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, 5844.
- [12] Fausto, R.; Batista de Cravalho, L. A. E.; Teixeira-Dias, J. J. C. e Ramos, M. N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1989, 85, 1945.
- [13] Fausto, R. E Teixeira-Dias, J. J. C., *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 1987, 150, 381.
- [14] Fausto, R., *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 1994, 315, 123.
- [15] Fausto, R. e Teixeira-Dias, J. J. C., *J. Mol. Struct.*, 1986, 144, 241.
- [16] Fausto, R., *Low Temperature Molecular Spectroscopy*, NATO ASI Series, Vol. 483, p. 125., Ed. Fausto, R., 1995.
- [17] Davies, R. W.; Robiette, A. G.; Genry, M. C. L.; Bjarnov, E. e Winnewisser, G., *J. Mol. Spectrosc.*, 1980, 81, 93.
- [18] Karle, I. L. e Karle, J., *J. Chem. Phys.*, 1954, 22, 43.
- [19] Hisatsune, J. C. e Heicklen, J., *Can. J. Spectrosc.*, 1973, 18, 77.
- [20] Lundell, J.; Räsänen, M. e Latajka, Z., *Chem. Phys.*, 1994, 189, 245.
- [21] Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L. e Räsänen, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 11715.
- [22] Kulbida, A., Ramos, M. N., Räsänen, M., Nieminen, J., Schrems, O. e Fausto, R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91, 1571.
- [23] Fausto, R., Kulbida, A. e Schrems, O., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91, 3755.
- [24] Nieminen, J.; Pettersson, M. e Räsänen, M., *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 10925.

- [25] Fausto, R.; Maçôas, E. M. S. e Kulbida, A., *J. Mol. Struct.*, **1999**, 480-481, 83.
- [26] Müller, R. P., Hollenstein, H. e Huber, J. R., *J. Mol. Spectrosc.*, **1983**, 100, 95.
- [27] Goddard, J. D.; Yamaguchi, Y. e Schaefer III, H. F., *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 1158.
- [28] Kulbida, A. e Nosov, A., *J. Mol. Struct.*, **1992**, 256, 17.
- [29] Fausto, R. ; Gil, F. P. S. E Teixeira-Dias, J. J. C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 3235.
- [30] Carreira, L. A., *J. Phys. Chem.*, **1976**, 80, 1149.
- [31] Smedt, J.; Vanhouteghem, F.; Alsenoy, C. v., Geise, H. J.; Veken, B. v. e Coppens, P., *J. Mol. Struct.*, **1989**, 195, 227.
- [32] Durig, J. R.; Berry, R. J. e Groner, P., *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 6303.
- [33] Faria, M. D. G.; Teixeira-Dias, J. J. C. e Fausto, R., *Vibrat. Spectrosc.*, **1991**, 2, 43.
- [34] Whittle, E.; Dows, D. A. e Pimentel, G. C., *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 1943.
- [35] Perutz, R. N., *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C.*, **1985**, 82, 157.
- [36] Almond, M. J. e Orrin, R. H., *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C.*, **1991**, 88, 3.
- [37] Almond, M. J., *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C.*, **1997**, 93, 3.
- [38] Galaup, J. P.; Harbec, J. Y.; Charneau, R. e Dubost, H., *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 120, 188.
- [39] Rentzepis, P. M. e Bondybey, V. E., *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4727.
- [40] Cox, P. A.; Grebenick, P.; Perutz, R. N.; Graham, R. G. e Grinter, R., *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 108, 415.
- [41] Zilm, K. W. E Grant, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2915.
- [42] Weltner, W. e Zee, J. Van, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1984**, 35, 291.
- [43] Toriyama, K.; Iwasaki, M. , Nunome, K. E Muto, H., *J. Chem. Phys.*, **1981**, 75, 1633.
- [44] Swanson, B. I. e Jones, L. H., *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 3205
- [45] Barnes, A. J., *J. Mol. Struct.*, **1984**, 112, 167.
- [46] Perutz, R. N., *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 77 .
- [47] Perutz, R. N., *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 97.
- [48] Klæboe, P e Nielsen, C. J., *Analyst.* **1992**, 117, 335.
- [49] Swanson, B. I. e Jones, L. H., *J. Mol. Spect.*, **1981**, 89, 566.
- [50] Serrallach, A. e Meyer, R., *J. Mol. Spectrosc.*, **1976**, 60, 246.
- [51] Barnes, A. J. e Whittle, G. C., Proc. 12th European Congress on Molecular Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, **1976**, p. 373.
- [52] Almond, M. J. e Downs, A. J., *Spectroscopy of Matrix Isolated Species*, in *Advances in Spectroscopy*, Vol. 17 (Clark, R. J. H. e Hester, R. E., eds.), John-Wiley, New York, **1989**, Chap. 1.
- [53] Meyer, B., *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier, New York, **1971**.

- [54] Squillacote, M.; Sheridan, R. S.; Chapman, O. L. e Anet, F. A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 3244.
- [55] Prusínowska, D.; Lapinski, L.; Nowak, M. J. e Adamowicz, I., *Spectrochim. Acta, Part A*, **1995**, *51*, 1809.
- [56] Rook, F. L. e Jacox, M. E., *J. Mol. Spectrosc.*, **1982**, *93*, 101.
- [57] Baldeschwieler, J. D. e Pimentel, G. C., *J. Chem. Phys.*, **1960**, *33*, 1008.
- [58] Lotta, T., Murto, J. e Räsänen, M., *J. Mol. Struct.*, **1984**, *114*, 333.
- [59] Güntard, Hs. H., *J. Mol. Struct.*, **1984**, *113*, 141.
- [60] Frei, H. e Pimentel, G. C., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1985**, *36*, 491.
- [61] Poliakoff, M. e Turner, J. J., *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, ed. Moore, C. B., **1980**, *5*, 175.
- [62] Räsänen, M.; Kunttu, H. e Murto, J., *Laser Chem.*, **1988**, *9*, 123.
- [63] Schrems, O., *J. Mol. Struct.*, **1986**, *141*, 451.
- [64] McDonald, P. A. e Shirk, J. S., *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*(5), 2355.
- [65] Hoffman III, W. F. e Shirk, J. S., *Chem. Phys.*, **1983**, *78*, 331.
- [66] Bondybey, V. E.; Räsänen, M. e Lammers, A., *Annu. Rep. Prog. Chem, Sect C*, **1999**, *95*, 331.
- [67] Khriachtchev, L.; Lundell, J., Isoniemi, E. e Räsänen, M., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 4265.
- [68] Bondybey, V. E., *Annu. Rep. Prog. Chem, Sect C*, **1984**, *35*, 591.
- [69] Shirk, A. E. e Shirk, J. S., *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *97*, 549.
- [70] Sander, S.; Willner, H.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Räsänen, M. e Varetto, E. L., *J. Mol. Spectrosc.*, **2000**, *203*, 145.
- [71] Atkins, P. W., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, **1983**.
- [72] Szabo, A. e Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan Publishing CO., Inc., New York, **1982**.
- [73] Richards, W. G. e Cooper, D. L., *Ab Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists*, Clarendon Press, Oxford, **1983**.
- [74] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, **1998**.
- [75] Gross, E. K. e Dreizler, R. M. (Ed.), *Density Functional Theory*, Plenum Press, Nato ASI Series, Vol. 337, **1995**.
- [76] Becke, A. D., *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.
- [77] Kohn, W.; Becke, A. D. e Parr, R. G., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 12974.
- [78] Lee, C., Yang, W. e Parr, R. G., *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- [79] Miehlich, B., Savin, A.; Stoll, H. e Preuss, H., *Chem. Phys. Letters*, **1989**, *157*, 200.
- [80] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.

- [81] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97, 9173.
- [82] Woodward, L. A., *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*, Oxford University Press, London, **1972**.
- [83] Galembeck, S. E. e Fausto, R., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1995**, 332, 105.
- [84] a) Wildberg, K. B. e Laidig, K. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5935. b) Latajka, Z., Ratajczak, H. e Person, W. B., *J. Mol. Struct.*, **1989**, 194, 89. c) Kwiatkowski, J. S., Zielinski, T. J. e Rein, R., *Adv. Quantum Chem.*, **1986**, 18, 85.
- [85] Foresman J. B. e Frisch, A., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1993**.
- [86] Schlegel, H. B., *J. Comp. Chem.*, **1982**, 3, 214.
- [87] Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B. e Frisch, M. J., *J. Comp. Chem.*, **1996**, 17, 49.
- [88] Faria, M. D. G. E Fausto, R., *Programa Build-G*, Dep. Química, Universidade de Coimbra, Portugal, **1990**.
- [89] Faria, M. D. G. E Fausto, R., *Programa Transformer*, Dep. Química, Universidade de Coimbra, Portugal, **1990**.
- [90] Faria, M. D. G. E Fausto, R., *Programa Vibrat*, Dep. Química, Universidade de Coimbra, Portugal, **1990**.
- [91] Erdem, E.; Sacak, M. e Karakisa, M., *Polymer International*, **1996**, 39(2), 153.
- [92] Kok, D. J.; Papapoulos, S. E. e Bijvoet, L. M., *Kidney Int.*, **1990**, 37, 51.
- [93] Cupisti, A.; Morelli, E., Lupetti, S., Meola, M. e Barsotti, G., *Nephron*, **1992**, 61, 73.
- [94] Alma, M. H.; Yoshioka, M.; Yao, Y. e Shiraishi, N., *J. Applied Polymer Science*, **1996**, 61(4), 675.
- [95] Derissen, J. L. e Smit, P. H., *Acta Cryst.*, **1974**, B30, 2240.
- [96] Cox, E. G.; Jeffrey, G. R., *Proc. Roy. Soc.*, **1951**, 207A, 110.
- [97] Villepin, J. e Novak, A., *Spectrochim. Acta*, **1982**, 73, 291.
- [98] Nieminen, J.; Räsänen, M. e Murto, J., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 5303.
- [99] Stace, B. C. e Oralratmanee, B. C., *J. Mol. Struct.*, **1973**, 18, 339.
- [100] Redington, L. R. e Redington, T. E., *J. Mol. Struct.*, **1978**, 48, 165.
- [101] Tyrrell, J., *J. Mol. Struct. (theochem)*, **1992**, 258, 389.
- [102] Higgins, J.; Zhou, Xuefeng, Liu, R. e Hueng, T. T. -S., *J. Phys. Chem. A.*, **1997**, 101, 2702.
- [103] Godfrey, P. D.; Mirabella, M. J. e Brown, R. D., *J. Phys. Chem. A.*, **2000**, 104(2), 258.
- [104] Náhlovská, Z.; Náhlovská, B. e Strand, T. G., *Acta Chemica Scandinavica*, **1970**, 24, 2617.
- [105] Teixeira-Dias, J. J. C.; Fausto, R. e Batista de Carvalho, L. A. E., *J. Comp. Chem.*, **1991**, 12, 1047.

- [106] Fausto, R.; Batista de Carvalho e Teixeira-Dias, J. J. C., *J. Comp. Chem.*, 1992, 13, 799.
- [107] Cyvin, S. J. e Alfheim, I., *Acta Chem. Scand.*, 1970, 24, 2648.
- [108] Redington, R. L., Liang, C. K., *J. Mol. Spectrosc.*, 1984, 104, 25.
- [109] Fröchtenicht, B.; Kaloudis, M.; Koch, M. e Huisken, F., *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, 6128.
- [110] Roedern, E. G.; Grams, F.; Brandstetter, H. e Moroder, L.; *J. Med. Chem.*, 1998, 41, 339.
- [111] Derbyshire, W.; Gorvin, T. C. e Warmer, D., *J. Mol. Phys.*, 1969, 17, 401.
- [112] Ganguly, S.; Fernandes, J. R.; Desiraju, G. R. e Rao, C. N., *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 69, 227.
- [113] Rao, C. N.; Ganguly, S. e Swamy, H. R., *Croat. Chem. Acta.*, 1982, 55, 207.
- [114] Goedkoop, J. A e Macgillavry, C. H., *Acta Cryst.*, 1957, 10, 125.
- [115] Delaplane, R. C.; David, W. I. F. e Wilson, C. C., *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 201, 75.
- [116] Fausto, R.; Maçôas, E. M. S. e Kulbida, A., *J. Mol. Struct.*, 1999, 480-481, 83.
- [117] Merchán, M.; Tomás, F. e Nebot-Gil, I., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1984, 109, 51.
- [118] Tarakeshwar, P. e Manogaran, S., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1996, 362, 77.
- [119] Muller, *Corrosion Science*, 1995, 37, 877.
- [120] Solich, M.; Krol, W. e Skirmuntt, K., *Polish J. Chem.*, 1993, 67, 433.
- [121] Tsuchiya, K; Uchida, T.; Kobayashi, M.; Maeda, H.; Konno, T. e Yamanaka, H., *Urology*, 2000, 55, 495.
- [122] Aba, S.; Okubo, Y., Kume, K. e Otsuki, M., *J. Gastroenterol.*, 2000, 35, 28.
- [123] Al-Bander, Weiss, R. A., Humpherys, M. H. e Morris, R. C., *Am. J. Physiol.*, 1973, 225, 90.
- [124] Castrano, E., *Clinical Science*, 1997, 92, 247.
- [125] Camps, J., Michel, J. e Jacquot, B., *Dental Materials*, 1995, 11, 177.
- [126] Shahat, M., *Acta Cryst.*, 1952, 5, 763.
- [127] James, M. N. G. e Williams, G. J. B., *Acta Cryst.*, 1974, B30, 1249.
- [128] Maillols, J.; Bardet, L. e Maury, L., *J. Mol. Struct.*, 1976, 30, 57.
- [129] Shahat, M., *Acta Cryst.*, 1952, 5, 763.
- [130] James, M. N. G. e Williams, G. J. B., *Acta Cryst.*, 1974, B30, 1249.
- [131] Shahat, M., *Acta Cryst.*, 1952, 5, 763.
- [132] James, M. N. G. e Williams, G. J. B., *Acta Cryst.*, 1974, B30, 1249.
- [133] Kawaguchi, S.; Kitano, T. e Ito, K., *Macromolecules*, 1992, 25, 1294.
- [134] Wang, F. C.; Green, J. G. e Gerhart, B. B., *Anal. Chem.*, 1996, 68, 2477.
- [135] Kolbach, P. e Noeboer, C., *J. Am. Aca. Dermatol.*, 1992, 27, 769.

- [136] Akao, M. e Kuroda, K., *Chem. & Pharm. Bull.*, **1990**, 38, 2012.
- [137] Brown, C. J., *Acta Cryst.*, **1966**, 21, 1.
- [138] Bednowitz, A. L. e Post, B., *Acta Cryst.*, **1966**, 21, 566.
- [139] Derissen, J. L., *J. Mol. Struct.*, **1977**, 38, 177.
- [140] Batista de Cravalho, L. A. E., Teixeira-Dias, J. J. C. e Fausto, R., *Teochem*, **1990**, 208, 109.
- [141] Pétri, N.; Jurca, B.; Monnier, M.; Hillebrand, M. e Aycard, J. P., *Spectrochim. Acta*, **1999**, 56A, 157.
- [142] Fausto, R. e Maçôas, E. M. S., *J. Mol. Struct.*, **2000** (em impressão).
- [143] Hirakawa, A. Y. and Tsuboi, M., in *Vibrational Spectra and Structure*, Durig, J. R., Ed., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1983, Vol. 12, Chapter 3, pp. 174-175.
- [144] Foo, P. D. and Innes, K. K., *J. Chem. Phys.*, **60** (1974) 4582.
- [145] Syage, J. A.; Felker, P. M. e Zewail, A. H., *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 4706.
- [146] Villepin, J. e Novak, A., *Spectrochim. Acta.*, **1978**, 34 A, 1009.
- [147] Villepin, J. e Novak, A., *Spectrochim. Acta.*, **1978**, 34 A, 1019.
- [148] Bougeard, D.; Villepin, J. e Novak, A., *Spectrochim. Acta*, **1988**, 44 A, 1281.
- [149] Nakamoto, K., "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", 4^a Edição, John Wiley & Sons, **1986**, USA.
- [150] Fateley, W. G; Dollish, F. R., McDevitt, N. T. e Bentley, F. F., "*Infrared and Raman Selection Rules for Molecular Vibrations and Lattice Vibrations: The Correlation Method*", John Wiley & Sons, **1972**, USA.
- [151] Decius, J. C. e Hexter, R. M., "*Molecular Vibrations in Crystals*", McGraw-Hill Inc, **1977**, USA.
- [152] Schettino, V. e Califano, S., "*Infrared and Raman Spectra of Molecular Crystals*" em "*Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*", Ed. Clark, R. J. H. e Hester, R. E, John Wiley and Sons, **1983**, UK.
- [153] Villepin, J.; Limage, M. -H.; Novak, A.; Toupry, N.; Postollec, M.; Poulet, H.; Ganguly, S. e Rao, C. N. R., *J. Raman Spectrosc.*, **1984**, 15, 41.

