



Universidade Federal de Juiz de Fora

Pós-Graduação em Química

Doutorado em Química

Stéfanos Leite Georgopoulos

**IDENTIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES
DERIVADAS DO ÁCIDO ESQUÁRICO EM
DIMETILSULFÓXIDO E EM SAIS DE
TETRAALQUILAMÔNIO**

Juiz de Fora
2014



Stéfanos Leite Georgopoulos

**IDENTIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES
DERIVADAS DO ÁCIDO ESQUÁRICO EM
DIMETILSULFÓXIDO E EM SAIS DE
TETRAALQUILAMÔNIO**

*Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química da Universidade Federal de Juiz de
Fora como requisito parcial para a obtenção do
título de Doutor em Química.*

Orientador: Professor Doutor Luiz Fernando Cappa
de Oliveira

Juiz de Fora
2014

DEDICO ESTE TRABALHO

À minha mulher, Rosilene,
pela fortaleza, pelo desprendimento afetuoso.
À Iris e ao Ian, meus filhos,
minha fonte de inspiração e minha esperança.

MEUS AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Luiz Fernando Cappa de Oliveira,
inestimável incentivador, que acreditou em mim.

Aos professores do Departamento de Química da UFJF,
especialmente ao Dr. Humberto Costa Garcia,
pelo compartilhar dos conhecimentos.

Aos meus colegas de laboratório,
pelo companheirismo fraterno e constante.

Aos funcionários do Laboratório da USP e da UFMG,
pela disponibilidade.

A todos que, de um modo ou de outro,
contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

E, especialmente, à minha mãe, Dra. Cândida Leite Georgopoulos, que, generosa e sábia, tem sido a âncora do meu batel.

Παν μετρο αριστον / Tudo na melhor medida

(De Alexandre o Grande aos seus generais, antes da batalha de Gaugamela, contra os persas)

RESUMO

A investigação das soluções de ácido esquárico (H_2SQ), diprótico, em dimetilsulfóxido, utilizando a espectroscopia Raman, com o auxílio do cálculo dos métodos numéricos, possibilitou identificar e determinar quantitativamente diversas espécies formadas em solução, distinguindo também as possíveis interações entre o solvente e o soluto e, ainda, a interação entre os solutos vizinhos. A identificação destas interações permitiu tanto a descoberta de espécies químicas na solução, como o H_2SQ não-dissociado, formando complexo e não formando complexo, como a fração de H_2SQ que se dissociou, formando o ânion monovalente hidrogeno-esquarato (HSQ^-) e o ânion divalente esquarato (SQ^{2-}). Também se fez a determinação do tipo de interação predominante que ocorre entre os H_2SQ , explicando-se a razão de surgir a cor rosa nas soluções que contêm o H_2SQ como soluto, através da interação π - π entre os anéis vizinhos. A formação de sistemas cristalinos através dos sais contendo os cátions tetraalquilamônio e os ânions originados dos oxocarbonos, tais como o íon SQ^{2-} , o ânion divalente croconato e o íon HSQ^- , fornece condições de investigar como a variação do volume do cátion influencia na forma da dissociação iônica sofrida pelo H_2SQ . Ao compararmos os diferentes sais de tetraalquilamônio, podemos perceber a avidez do ânion divalente croconato, por moléculas de água, e a preferência dos ânions derivados do H_2SQ e do próprio H_2SQ por realizar ligações de hidrogênio entre si, em solução aquosa. Estes sistemas cristalinos mostram claramente a maior “maciez” da nuvem eletrônica dos íons originados a partir da dissociação iônica do H_2SQ do que a daqueles originados no íon croconato. A formação exclusiva do íon SQ^{2-} , ligado, por ponte de hidrogênio, a outros dois H_2SQ , no esquarato de tetrabutílamônio, enquanto no sal de tetrapropílamônio há apenas dois íons HSQ^- , ligados por pontes de hidrogênio entre si, mostram o quanto o volume do cátion influencia na quantidade de dissociação iônica sofrida pelo H_2SQ .

Palavras chave: Oxocarbonos; Íons esquarato; Íons croconato; Interação soluto-solvente; Química supramolecular.

ABSTRACT

Investigations of the diprotic squaric acid (H_2SQ) solutions in dimethylsulfoxide using Raman spectroscopy supported by numerical method calculation, were able to identifying and measure the amounts of the several species present in solutions, taking into account the interactions between solvent and solute, as well as the neighbouring solutes. The identification of such interactions allowed the discover of the chemical species present in the solution, as for instance the complex and non-complex H_2SQ associated species, and the dissociated H_2SQ , as a fraction of the hydrogen squarate anion (HSQ^-) and divalent anion squarate (SQ^{2-}). In addition, the type of interaction between neighbors H_2SQ has also been determined, justifying the reason of an emerging pink color for the H_2SQ solutions, probably generated by π - π interaction between neighbor rings of H_2SQ species. The synthesis of a crystalline system originated by tetraalkylammonium cations and oxocarbon anions, as a SQ^{2-} ion, croconate divalent anion and HSQ^- ion was able to investigate how the variation of the cationic volume can influence the type of ionic dissociation presented by the different H_2SQ species. When comparing different tetraalkylammonium salts, it can be noticed a great affinity by water molecules from croconate divalent anion, and the preference of the anions derived from H_2SQ to perform hydrogen bonds between them, in aqueous solution. This crystalline system shows more “softly” electronic clouds of the ions originated from ionic dissociation of the H_2SQ than croconate ion. Exclusive formation of the SQ^{2-} ion, bonded by hydrogen bonds, for two H_2SQ species, in the tetrabutylammonium squarate salts, while in the tetrapropylammonium salts have only two HSQ^- ions, bonded by hydrogen bonds between them, has also showed how the cation volume can be an important influence for the ionic dissociation quantities suffered by H_2SQ .

Keywords: Oxocarbons; Squarate ions; Croconate ions; Solute-solvent interaction; supramolecular chemistry.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 Estrutura do íons oxocarbônicos. Os íons conhecidos são: deltato ($C_3O_3^{2-}$), esquarato ($C_4O_4^{2-}$), croconato ($C_5O_5^{2-}$), e rodizonato ($C_6O_6^{2-}$) (OLIVEIRA <i>et al.</i> , 1992).....	23
FIGURA 1.2 Espectro UV-Visível da solução aquosa do ácido rodizônico em diferentes valores de pH. A linha azul é referente ao valor de pH 2,03; a linha verde é referente ao pH 4,14; A linha violeta refere-se ao pH 4,50; a linha vermelha refere-se ao pH 4,97 e a linha marrom refere-se ao pH 7,19 (adaptação de PATTON e WEST, 1970).....	26
FIGURA 1.3: Estruturas das esquaraínas formadas a partir da reação de substituição do átomo de O, pertencente ao íon SQ^{2-} , pelos grupos floroglucinol (a) e resorcinol (b). (LOPES <i>et al.</i> , 2006).....	27
FIGURA 1.4: Espectros UV-Visível da floroglucinolesquaraína, identificando as bandas referentes às espécies ácidas e neutras. A concentração das soluções etanólicas de floroglucinolesquaraína varia de 9,0 (a) até $5,0 \times 10^{-5}$ mol/L (g). (LOPES <i>et al.</i> , 2006).....	28
FIGURA 1.5: Espectro UV-Visível do bis floroglucinolesquaraína em solução de metanol em (a) meio neutro; (b) meio ácido e (c) meio alcalino. A concentração da floroglucinolesquaraína foi mantida constante, no valor $5,0 \times 10^{-5}$ M (LOPES <i>et al.</i> , 2006).....	28
FIGURA 1.6: Espectros Raman ressonante (espectros relacionados à letra (a)) e não-ressonante (espectros relacionados à letra (b)) das espécies monoaniônica e neutra da bisfloroglucinolesquaraína. O comprimento da radiação que promove a ressonância na espécie monoaniônica é 514,5 nm, e na espécie neutra é 573,9 nm. Na espécie monoaniônica, o modo de referência, marcado com asterisco, pertence ao metanol. Na espécie neutra, o modo de referência pertence ao modo ν_{CS} do CS_2 , de uma solução etanol: CS_2 a 50%. (adaptação de LOPES <i>et al.</i> , 2006).....	29
FIGURA 1.7: Espectro Raman e o ajustamento de curvas na identificação do complexo entre o orto-cresol e a propionitrila (2256 cm^{-1} , em vermelho) e a propionitrila livre (2246 cm^{-1} , em azul), referente ao modo ν_{CN} . O espectro em preto é referente ao	

experimento. A figura da letra (a) é referente à fração molar de o-cresol em propionitrila de 0,198; (b) fração molar de 0,386 e (c) fração molar de 0,582 (adaptação de GIRLING e SHURVELL, 1998).....	36
FIGURA 1.8: Espectros Raman na região entre 900 a 1000 cm^{-1} das soluções de perclorato de magnésio (a) e de cálcio (b) em solução de acrilonitrila. As bandas são atribuídas ao modo $\nu\text{Cl-O}$. Em cima, os espectros experimentais. Embaixo, os espectros deconvoluídos (adaptação de ALÍA <i>et al.</i> , 1996).....	38
FIGURA 1.9 – Espectro Raman de espécies contendo diferentes esferas de coordenação (adaptação de LEMLEY e PLANE, 1972).....	39
FIGURA 1.10 Correspondente à seleção de bandas na solução do ácido p-toluenosulfônico, na região entre 600 a 800 cm^{-1} (adaptação de ALÍA <i>et al.</i> , 2004).....	41
FIGURA 1.11: Espectro infravermelho de acetonitrila, referente às bandas indicadoras da presença de dímeros e de monômeros (adaptação de FREEDMAN e NIXON, 1971).....	42
FIGURA 1.12: Espectros Raman dos modos $\nu\text{S=O}$ (1040 cm^{-1}) e $\nu\text{Cl-O}$ (930 cm^{-1}) das soluções de perclorato de lítio em solução de DMSO na concentração A, 2,0 mol/L; B, 1,0 mol/L e C, 0,5 mol/L. (adaptação de SASTRY e SINGH, 1985).....	44
FIGURA 1.13: Representação das diferentes combinações dos íons hidrogeno-esquarato em diferentes sistemas cristalinos. Os fragmentos representam o íon HSQ^- , o íon SQ^{2-} e o H_2SQ , e os pontos representam as hidroxilas (KOLEVA <i>et al.</i> , 2009).....	49
FIGURA 1.14: Espectros infravermelhos das soluções de acetonitrila, contendo o cátion Li^+ (a) e o cátion TBA (b). A linha cheia é referente ao solvente puro. A linha pontilhada é referente a concentração 0,7 mol/L e a linha (-·-·) é referente a concentração 0,15 mol/L. (adaptação de MOLLNER <i>et al.</i> , 2004).....	52
FIGURA 1.15: Sistema cristalino do hidrogeno-ftalato de tetraetilamônio (adaptação de JENSSEN e KÜPPERS, 1991).....	54
Figura 1.16: Sistema cristalino do hidrogeno-ftalato de tetrabutilamônio (adaptação de JENSSEN e KÜPPERS, 1991).....	54

FIGURA 1.17: Representação tridimensional da estrutura cristalina do H ₂ SQ (SEMMINGSEN <i>et al.</i> , 1977).....	58
FIGURA 4.1: Espectros Raman do DMSO puro, do H ₂ SQ sólido e da solução 4,0 mol/L.....	72
FIGURA 4.2: Espectro Raman na região entre 600 a 800 cm ⁻¹ , correspondendo aos modos $\nu(\text{CSC})$ simétrico (670 cm ⁻¹) e $\nu(\text{CSC})$ assimétrico (700 cm ⁻¹), pertencentes ao DMSO, e à respiração do anel, em 726 cm ⁻¹ e torção do anel, em 620 cm ⁻¹ , pertencentes ao H ₂ SQ. As setas indicam a variação da intensidade de acordo com o aumento da concentração.....	78
FIGURA 4.3: Espectro Raman do DMSO puro e das soluções formadas entre DMSO e metanol, na região entre 600 a 750 cm ⁻¹ , referente aos modos $\nu(\text{CSC})$ pertencente a molécula de DMSO. Nesta região, não há banda no espectro Raman do metanol puro.....	80
FIGURA 4.4: Espectros deconvoluídos na região entre 600 a 800 cm ⁻¹ de (a) DMSO puro; (b) solução 1,0 mol/L e (c) solução 2,0 mol/L.....	83
FIGURA 4.5: Gráfico entre as intensidades das bandas em 700 cm ⁻¹ e 690 cm ⁻¹ , para calcular J _A e, em seguida, determinar a concentração C = I/J referente a banda em 690 cm ⁻¹ . O valor de J _A é 1,2532.....	84
FIGURA 4.6: Gráfico das integrais de área entre as bandas em 700 cm ⁻¹ e 710 cm ⁻¹ para determinar J _A . O valor de J _A é 0,7682.....	85
FIGURA 4.7: Gráfico entre as concentrações C = I/J referentes às bandas em 690 cm ⁻¹ (eixo-x), referente ao complexo, e em 710 cm ⁻¹ (eixo-y), referente à ligação de hidrogênio. O coeficiente angular determina a quantidade de ligação de hidrogênio feita para cada complexo, e a formação do complexo foi H ₂ SQ : DMSO 1 : 1 (coeficiente angular = 1).....	87
FIGURA 4.8: Espectro Raman do DMSO puro, do H ₂ SQ sólido e das soluções na região entre 800 a 1300 cm ⁻¹ . As setas indicam o aumento da concentração.....	90
FIGURA 4.9: Espectros Raman do DMSO puro, do H ₂ SQ sólido e das diferentes soluções, na região entre 1500 a 1900 cm ⁻¹ , referente aos modos $\nu(\text{CO})$. O espectro	95

Raman do DMSO, nesta região, não apresenta bandas.....	
FIGURA 4.10: Gráfico para o cálculo do primeiro grau de dissociação (K_1) entre as bandas em 700 cm^{-1} no eixo-x, e 1810 cm^{-1} no eixo-y. O valor para $J_A = 0,23154$ e para $J_F = 1,694$	97
FIGURA 4.11: Gráfico para calcular o segundo grau de dissociação (K_2) entre as bandas em 700 cm^{-1} (eixo-x) e 1600 cm^{-1} (eixo-y). O valor para $J_A = 1,09806$ e o valor para $J_F = 1,765$	98
FIGURA 4.12 - Soluções aquosas do H_2SQ em diferentes concentrações na região entre 1000 a 1250 cm^{-1} . O espectro azul é referente à concentração $0,188\text{ mol/L}$; o espectro verde é referente à concentração $0,094\text{ mol/L}$ e o espectro laranja é referente à concentração $0,047\text{ mol/L}$	103
FIGURA 4.13: Espectro Raman das soluções aquosas do K_2SQ e da água, na região entre 1000 a 1250 cm^{-1}	104
FIGURA 4.14: Espectros Raman na região entre 1000 a 1250 cm^{-1} , referentes aos modos ν_{CC} , das seguintes espécies: (a) H_2SQ sólido e em solução aquosa; (b) H_2SQ e K_2SQ , ambos em solução aquosa.....	105
FIGURA 4.15: Espectros Raman, na região entre 1000 a 1250 cm^{-1} , referente aos modos ν_{CC} , da solução aquosa do H_2SQ , do H_2SQ sólido e dos sais derivados do H_2SQ . A linha preta é referente ao H_2SQ sólido. A linha azul é referente ao espectro do NaHSQ . A linha vermelha é referente ao espectro do Na_2SQ e a linha verde é referente ao H_2SQ em solução aquosa.....	107
FIGURA 4.16: Espectro Raman das soluções aquosas de diferentes concentrações de H_2SQ , nos modos referentes ao anel, entre 600 a 750 cm^{-1}	109
FIGURA 4.17: Espectro Raman do H_2SQ puro (espectro em preto), da DMF pura (espectro em vermelho) e das soluções $0,5\text{ mol/L}$ (espectro em azul) e $1,7\text{ mol/L}$ (espectro em verde).....	110
FIGURA 4.18: Formação de complexo entre o H_2SQ e o DMF, indicado pelo aparecimento da banda em 890 cm^{-1}	111
FIGURA 4.19: Espectro Raman do DMF puro e da solução $0,1\text{ mol/L}$, na região entre 600 a 750 cm^{-1}	112

FIGURA 4.20: Espectro Raman do H ₂ SQ puro (sólido), do DMF puro e da solução 1,7 mol/L, na região entre 600 a 750 cm ⁻¹	114
FIGURA 4.21: Espectros Raman das soluções de diferentes concentrações formada entre o H ₂ SQ e o DMF da banda atribuída à respiração do anel, na região entre 675 e 750 cm ⁻¹	114
FIGURA 4.22: Fórmula molecular do ETBA: um íon SQ ²⁻ (C ₄ O ₄ ²⁻ → SQ ²⁻), dois cátions TBA, e o íon SQ ²⁻ realiza ligações de hidrogênio com H ₂ SQ.....	116
FIGURA 4.23: Ligação de hidrogênio entre um SQ ²⁻ e dois H ₂ SQ.....	118
FIGURA 4.24: Interação eletrostática entre os dois cátions TBA e o íon SQ ²⁻ . Os H ₂ SQ foram omitidos para melhor visualização da interação eletrostática.....	119
FIGURA 4.25: Arranjo tridimensional no ETBA. Cátions e ânions ocupam diferentes planos no sistema cristalino. Os hidrogênios foram omitidos para simplificação da figura.....	121
FIGURA 4.26: Cella unitária e direção dos eixos cristalográficos a,b,c. no ETBA. Os H ₂ SQ foram omitidos para simplificação da figura.....	122
FIGURA 4.27: Fórmula do HETPA: um íon HSQ ⁻ (HSQ ⁻ → HC ₄ O ₄ ⁻) para cada cátion TPA.....	123
FIGURA 4.28: Estrutura cristalina do HETPA e as orientações nos eixos cristalográficos <u>a</u> (vermelho), <u>b</u> (verde) e <u>c</u> (azul).....	124
FIGURA 4.29: Sistema cristalino do HETPA na orientação do eixo-b. O eixo-a está descrito pela reta vermelha e o eixo-c está descrito pela reta azul. As ligações de hidrogênio estão pontilhadas em verde.....	125
FIGURA 4.30: Ligações de hidrogênio entre dois íons HSQ ⁻ no sal HETPA.....	126
FIGURA 4.31: Fórmula do CTEA: um ânion croconato (C ₅ O ₅ ²⁻), dois cátions TEA e cinco moléculas de água.....	128
FIGURA 4.32: Camadas intercaladas entre os cátions TEA em uma camada e os ânions C ₅ O ₅ ²⁻ , com as moléculas de água, formando outra camada.....	128
FIGURA 4.33: Distâncias de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e o ânion divalente croconato.....	130

FIGURA 4.34: Comparação entre as distâncias das ligações de hidrogênio com as distâncias de ligação carbono-carbono.....	131
FIGURA 4.35: Comparação entre as distâncias das ligações de hidrogênio com as distâncias entre as ligações carbono-oxigênio no sal CTEA.....	132
FIGURA 4.36: Ligação entre os íons $C_5O_5^{2-}$ pelas moléculas de água, em uma estrutura formando zig-zag no CTEA.....	133
FIGURA 4.37: Espectros infravermelhos dos sais de ETBA, HETPA e CTEA, na região entre 4000 a 500 cm^{-1}	135
FIGURA 4.38: Espectros Raman dos sais de ETBA, HETPA e CTEA, na região entre 3500 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1}	137
FIGURA 4.39: Espectros Raman do ETBA com H_2SQ e do ETBA sem H_2SQ	140
FIGURA 4.40: Espectro infravermelho do ETBA com H_2SQ e do ETBA sem H_2SQ	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Principais bandas vibracionais do H ₂ SQ sólido, do DMSO puro e das soluções de H ₂ SQ em DMSO.....	74/75
Tabela 4.2: Valores das integrais de área das bandas e das concentrações em 700 cm ⁻¹ e 690 cm ⁻¹	85
Tabela 4.3: Valores das integrais de área das bandas e das concentrações pela relação $C = I/J$ entre as bandas em 700 cm ⁻¹ e 710 cm ⁻¹	86
Tabela 4.4: Concentrações molares, relação integral de área / J_A entre as concentrações do H ₂ SQ total (1810 cm ⁻¹), do H ₂ SQ complexado (690 cm ⁻¹) e da razão entre as integrais de área entre as bandas localizadas em 1810 e 690 cm ⁻¹	88
Tabela 4.5: Concentrações molares de cada espécie após atingir o equilíbrio, para cada concentração de uma determinada solução.....	96
Tabela 4.6: Valores das integrais de banda I_A e I_F , as concentrações C_A e C_F , obtidas pela relação $C = I/J$, a concentração total $C_T = C_A + C_F$ e a fração C_F/C_T para o cálculo do K_1	98
Tabela 4.7: Valores das integrais de banda I_A e I_F , as concentrações C_A e C_F , obtidas pela relação $C = I/J$, a concentração total $C_T = C_A + C_F$ e a fração C_F/C_T para o cálculo do K_2	99
Tabela 4.8: Valores dos dois pKs, do percentual ionizado (K_1 e K_2) e dos graus de dissociação α_1 e α_2	100
Tabela 4.9: Principais modos vibracionais dos sais de tetraalquilamônio.....	139

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1): Relaciona o momento dipolar molecular induzido com o campo elétrico da radiação incidente. Definição de polarizabilidade	34
Equação (2): Relação entre a intensidade da banda Raman com a polarizabilidade da molécula	34
Equação (3): A concentração total em uma solução (C_T) é a soma da concentração da espécie não-dissociada (C_A) com a concentração da espécie dissociada (C_F). $C_T = C_A + C_F$	81
Equação (4): A intensidade da banda (I) e a concentração de uma espécie química (C) possui uma relação diretamente proporcional (J), conforme a lei de Beer. $I = JC$	82
Equação (5): Primeira dissociação iônica do H_2SQ . Equilíbrio entre as concentrações de H_2SQ e HSQ^- , para o cálculo de K_1	94
Equação (6): Segunda dissociação iônica do H_2SQ . Equilíbrio entre as concentrações de HSQ^- e SQ^{2-} , para o cálculo de K_2	94
Equação (7): Substituição da equação (4) na equação (3)	96
Equação (8): Divisão da equação (7) por C_T	96
Equação (9): Multiplicação da equação (8) por J_A	97
Equação (10): Equação geral para o cálculo de pK_1	99
Equação (11): Cálculo de pK_1	99
Equação (12): Cálculo de pK_2	99

Lista de siglas e abreviaturas

Ácido esquárico (fórmula $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$) \rightarrow H_2SQ

Ânion monovalente hidrogeno-esquarato (fórmula HC_4O_4^-) \rightarrow HSQ^-

Ânion divalente esquarato (fórmula $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$) \rightarrow SQ^{2-}

C \rightarrow Concentração molar (também pode expressar a relação $C = I/J$)

C_A \rightarrow Concentração da espécie não-dissociada

C_F \rightarrow Concentração da espécie dissociada

C_T \rightarrow Concentração total

CTEA \rightarrow croconato de tetraetilamônio

Dimetilsulfóxido \rightarrow DMSO

Dimetilformamida \rightarrow DMF

Esquarato de amônio \rightarrow $(\text{NH}_4)_2\text{SQ}$

Esquarato de lítio \rightarrow Li_2SQ

Esquarato de potássio \rightarrow K_2SQ

Esquarato de rubídio \rightarrow Rb_2SQ

Esquarato de sódio \rightarrow Na_2SQ

ETBA \rightarrow esquarato de tetrabutílamônio di-ácido esquárico

H^+ \rightarrow Cátion hidrogênio

Hidrogeno-esquarato de rubídio \rightarrow RbHSQ

Hidrogeno-esquarato de sódio \rightarrow NaHSQ

Hidrogeno-esquarato de tetrapropilamônio \rightarrow HEPTA

I → Intensidade Raman (integral de área da banda no espectro vibracional)

I_A → Intensidade Raman da espécie não-dissociada em solução

I_F → Intensidade Raman da espécie dissociada em solução

J_A → Fator molar de espalhamento Raman da espécie não-dissociada

J_F → Fator molar de espalhamento Raman da espécie dissociada

K_1 → Primeira constante de dissociação

K_2 → Segunda constante de dissociação

pATR → intensidade das bandas infravermelho obtidas pelo sistema de transmitância atenuada

p K_1 → potencial da primeira constante de dissociação

p K_2 → potencial da segunda constante de dissociação

TBA → Cátion tetrabutílamônio

TEA → Cátion tetraetilamônio

TPA → Cátion tetrapropilamônio

Unid. Arbit. → unidade arbitrária

Unid. Arb. → unidade arbitrária

SUMÁRIO

PREFÁCIO	XIX
1 INTRODUÇÃO	23
1.1 Métodos potenciométrico e condutimétrico	23
1.2 Métodos espectrofotométrico e colorimétrico	25
1.3 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C	30
1.4 Espectroscopia vibracional	33
1.5 Sais de tetraalquilamônio	47
1.6 Interação π - π entre os oxocarbonos	56
2 OBJETIVOS	61
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	62
3.1 Soluções de H_2SQ em DMSO	62
3.2 Investigação Raman das interações π - π do H_2SQ em soluções de DMSO, DMF e H_2O	64
3.3 Síntese dos sais de tetraalquilamônio	66
3.4 Equipamentos e materiais utilizados	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1 Investigação por espectroscopia Raman das soluções de H_2SQ em DMSO	72
4.2 Formação da cor rosa nas soluções de H_2SQ : interação π - π e influência na simetria molecular	102
4.2.1 Soluções aquosas de H_2SQ	103
4.2.2 Soluções de H_2SQ em DMF	110
4.2.3 Proposta anterior sobre a formação da cor rosa nas soluções de H_2SQ	115
4.3 Estrutura cristalina de variados sais de tetraalquilamônio contendo ânions oxocarbônicos	116
4.3.1 Esquarato de tetrabutílamônio di- H_2SQ (ETBA)	116

4.3.2 Hidrogeno-esquarato de Tetrapropilamônio (HETPA)	123
4.3.3 Croconato de tetraetilamônio pentahidratado (CTEA)	127
4.3.4 Espectroscopia vibracional do ETBA, CTEA e HETPA	134
5 CONCLUSÃO	146
6 PERSPECTIVAS	150
7 BIBLIOGRAFIA	154
Publicação referente a esta tese	159
Súmula curricular	160

PREFÁCIO

Espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria (SALA, 1995). As técnicas espectroscópicas obtêm informações, especialmente sobre estrutura molecular. Uma técnica espectroscópica que permanece até os dias atuais ganhando notoriedade pela possibilidade de obter considerável quantidade de informações é a espectroscopia vibracional, formada por duas técnicas complementares, mas de natureza diferente: infravermelho e Raman, as quais são as principais fontes de informações neste trabalho. Em determinadas situações, entretanto, as informações obtidas pela difração dos raios X são de importância fundamental na complementação das investigações, pois a identificação de determinadas espécies via difração dos raios X pode esclarecer quais espécies estão presentes em determinados sistemas (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005).

A espectroscopia vibracional é constituída de duas técnicas que são complementares: infravermelho, que consiste em a amostra absorver energia de radiação policromática, e Raman, que consiste em espalhamento de luz monocromática, que provoca a colisão inelástica dos fótons com a amostra (SALA, 1995). É possível a aplicação de algumas técnicas espectroscópicas na determinação quantitativa de amostras, mas são poucos os estudos desenvolvidos na utilização da espectroscopia para, simultaneamente, identificar e quantificar as espécies presentes em sistemas como, por exemplo, soluções. A nossa investigação trata de utilizar a espectroscopia vibracional para, além de identificar as espécies, determinar a quantidade de cada espécie presente em um determinado sistema no qual, em destaque, estão as soluções.

As investigações desenvolvidas nesta tese resultaram em três pesquisas: 1- investigação Raman das soluções de H₂SQ em DMSO; 2- síntese dos sais de tetraalquilamônio com os oxocarbonos; 3- e coloração rosa em diversas soluções de H₂SQ: interação π - π entre os anéis. A espectroscopia vibracional pode ser utilizada na investigação das soluções, identificando diferentes espécies, oriundas da interação entre as moléculas do solvente (FIGUEROA *et al.*, 1966), entre o solvente e o soluto (RIBEIRO *et al.*, 1997) e, nas interações entre os solutos. Obtendo os espectros das substâncias puras, do H₂SQ sólido, dos sais derivados do H₂SQ e do solvente, é gerado um banco de dados onde, cada um dos espectros das substâncias puras, isoladamente, podem contribuir na seleção de bandas, correspondendo cada banda, para cada

espécie presente na solução, desde que estas bandas estejam, preferencialmente, relacionadas aos modos que são influenciados com a dissociação iônica, isto é, os modos vibracionais que devem ser escolhidos são, preferencialmente, aqueles que podem realizar ligações com o H^+ (MILLER E MACKLIN, 1985). Esta é uma grande vantagem na utilização da espectroscopia vibracional; por ela podemos distinguir diferentes espécies e atribuímos uma determinada banda de uma região do espectro para cada espécie (GIRLING E SHURVELL, 1998), (ALÍA *et al.*, 2004). No caso da determinação dos graus de dissociação dos ácidos, utilizando a espectroscopia vibracional, muito pouca investigação foi registrada na literatura; mas, naquelas que existem, o enfoque era, especificamente, ou ácidos monoprotônicos (ALÍA *et al.*, 2004) ou ácidos poliprotônicos, analisando-se somente o primeiro grau de dissociação (RUDOLPH, 2012).

Discutirei, na introdução desta pesquisa, os métodos tradicionais, aplicados somente na determinação da concentração das soluções dos ácidos oxocarbônicos, que investigaram principalmente as espécies formadas em decorrência das dissociações iônicas. Nos sistemas cristalinos formados com os sais de tetraalquilamônio com os íons esuarato e croconato, utilizamos a difração dos raios X do monocristal, que são objetos do nosso estudo. Entretanto, buscando a objetividade, não entrarei em detalhes sobre o conceito de cada método. A partir das informações obtidas das soluções dos oxocarbonos na determinação dos graus de dissociação, e dos problemas decorrentes apresentados por cada método — seja pela presença de interferentes, ou nas propriedades que os oxocarbonos possuem em formar complexos (GELB, 1971), (GELB *et al.*, 1981), seja na propriedade que os ácidos crocônico e rodizônico têm de realizarem reação de adição com a água (PATTON E WEST, 1970), (SCHWARTZ *et al.*, 1975) — posteriormente relacionaremos estes dados descritos na literatura por estes métodos tradicionais na determinação dos graus de dissociação, com os dados obtidos por nós, por espectroscopia Raman, das espécies formadas nas soluções de H_2SQ dissolvido em DMSO. Os cristais dos sais de tetraalquilamônio dos oxocarbonos, obtidos por nós, puderam ser investigados pela técnica espectroscópica da difração dos raios X, cujas informações forneceram condições para a melhor compreensão na formação das espécies no estado sólido. Na questão sobre a síntese dos sais de tetraalquilamônio dos oxocarbonos, pela qual obtivemos sistemas cristalinos, a análise da difração dos raios X do monocristal elucidou a estrutura espacial: até então, por formarem, sobretudo líquidos iônicos, as interações intermoleculares foram descritas especialmente pela espectroscopia vibracional (CAVALCANTE E RIBEIRO, 2005). Em muitos sistemas cristalinos ocorreu a formação do

íon HSQ^- , levando pesquisadores (como Koleva e colaboradores (KOLEVA *et al.*, 2009)) a sugerirem que a espécie presente em maior número nas soluções aquosas de diferentes sistemas, formados a partir da dissociação do H_2SQ , é o íon HSQ^- , por causa da maior ocorrência na formação do íon HSQ^- nos sistemas por eles investigados. Acreditamos que a razão destes variados sistemas formarem o íon HSQ^- não foi desvendada pelo citado grupo, pois faltou o enfoque sobre a possibilidade de a polarização do contra-íon ser um fator que pode determinar a preferência na forma da dissociação iônica do H_2SQ , que se mostra bem diferenciado ao se comparar o sistema cristalino do ETBA com o sistema cristalino formado pelo HETPA, e no tipo de interação entre a água e o íon croconato, através da ligação de hidrogênio, ao formar o CTEA.

A investigação da interação π - π entre os anéis do H_2SQ é passível de ser investigada pela espectroscopia vibracional. A importância de investigar as interações π - π entre os anéis do H_2SQ pela espectroscopia Raman consiste em desvendar como ocorrem estas interações, sugerindo que a formação da cor rosa das soluções pode ser atribuída à interação π - π entre os anéis. A espectroscopia no UV-Visível é bem utilizada para explicar a mudança de cor nas espécies em solução (HUNTER E SANDERS, 1990). No caso das soluções do H_2SQ , não se observa pela espectroscopia no UV-Visível nenhum indício de uma interação de transferência de carga, esperada pela possibilidade da aproximação entre os anéis contendo elétrons π . A questão que se propõe, neste caso peculiar, é qual seria o método espectroscópico em condições de explicar a formação da cor rosa nas soluções. As diferentes espécies formadas a partir da dissociação do H_2SQ em solução apresentam espectros que caem na mesma região do espectro UV-Visível e, por isto, tornam inviável a determinação das espécies utilizando-se a técnica espectroscópica de absorção da radiação na região do UV-Visível (PATTON E WEST, 1970). Propomos ser a espectroscopia vibracional uma alternativa viável na elucidação de interações de transferência de carga, que não podem ser detectadas pela espectroscopia de absorção no UV-Visível. A modificação espectral dos grupos cromóforos na espectroscopia vibracional pode ser uma maneira de indicar a transferência de carga através das interações intermoleculares, seja por alargamento destas bandas (CAVALCANTE E RIBEIRO, 2005) seja pelo deslocamento do número de onda (ALÍA *et al.*, 2004). Além disso, existe a possibilidade de distinção entre as espécies, se as bandas caírem na mesma região do espectro vibracional, a posição das bandas pode se diferenciar em intervalos pequenos de número de onda; assim haverá possibilidade de encontrar atribuições distintas, havendo para cada espécie presente em solução uma banda correspondente (GIRLING E

SHURVELL, 1998), (ALÍA *et al.*, 2004). Poucas técnicas espectroscópicas podem distinguir interação entre os solventes, entre o solvente e o soluto e interação entre os solutos, com o mínimo de perturbação no sistema investigado, e com ampla informação pela identificação dos grupos presentes nas espécies. A incidência de radiação nas técnicas espectroscópicas vibracionais excita o movimento nuclear, mas a possibilidade de apresentar grande quantidade de informações, simultaneamente qualitativa e quantitativa, é bastante considerável (NAKAMOTO, 2009). As técnicas que identificam e determinam quantitativamente as espécies ionizáveis, realizadas pelas técnicas eletroanalíticas, por passagem de corrente elétrica na solução, não distinguem bem o íon H^+ livre do par iônico H^+X^- (GELB E ALPER, 2000). Ao se utilizar a espectroscopia de absorção da radiação na região do UV-Visível, pode ocorrer o recobrimento de bandas que poderiam representar cada espécie formada na solução e, por causa do recobrimento de bandas no espectro, não haver a distinção entre as espécies (PATTON E WEST, 1970). Lopes e colaboradores (LOPES *et al.*, 2001), observaram a mudança da coloração na interação entre o H_2SQ e a zeólita. Estas espécies, quando estão puras, são incolores; ao se misturarem, passam a ter uma interação, visivelmente manifestada na formação de um sistema intensamente colorido. Entretanto, a utilização da espectroscopia UV-Visível não obteve resultados que confirmassem a formação da intensa cor após a interação entre estas duas espécies; mas, a olho nu, estava nítida a mudança de cor. É comum atribuir à interação de transferência de carga a explicação da presença de cor nas soluções (HUNTER E SANDERS, 1990).

1 - INTRODUÇÃO

O H_2SQ , pertence ao grupo dos oxocarbonos, possui a fórmula $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$, diprótico, cujo íon SQ^{2-} , diânion, fórmula $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$, apresenta elevada simetria e um apreciável grau de deslocalização eletrônica (de OLIVEIRA *et al.*, 1992). A Figura 1.1 mostra os íons oxocarbônicos:

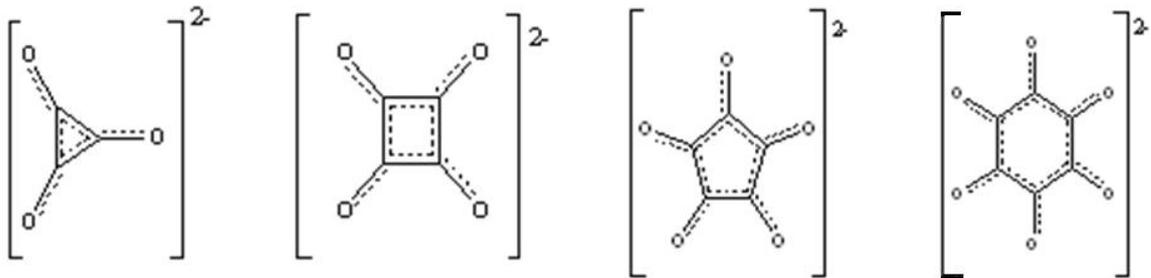


FIGURA 1.1: Estrutura dos íons oxocarbônicos. Os íons conhecidos são: deltato ($\text{C}_3\text{O}_3^{2-}$), esquarato ($\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$), croconato ($\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$), e rodizonato ($\text{C}_6\text{O}_6^{2-}$). (OLIVEIRA *et al.*, 1992).

A determinação da quantidade de espécies geradas em solução a partir da dissociação dos oxocarbonos foi feita por diversas técnicas analíticas e espectroscópicas. O que deve ser destacado é que, além de os ácidos oxocarbônicos apresentarem resultados variados na determinação dos dois graus de dissociação, utilizando-se as mesmas técnicas analíticas, também apresentaram diferentes resultados ao compararem as medidas realizadas por diferentes métodos analíticos.

1.1 - Métodos potenciométrico e condutimétrico

As primeiras determinações dos graus de dissociação dos ácidos oxocarbônicos apresentaram resultados divergentes. Para o H_2SQ , utilizando-se somente o método potenciométrico, os resultados foram divergentes na determinação do pK_1 , que variaram de 1,7, 1,2 e 0,55 (SCHWARTZ E HOWARD, 1971). Schwartz e Howard sugeriram que, para ácidos altamente dissociados, a obtenção dos valores de pK_1 através do método potenciométrico tornam-se imprecisos, pois as condições experimentais deste método exige reagentes extremamente puros e soluções altamente concentradas. No caso específico do

H₂SQ, além de ser ele um ácido forte, ainda apresenta baixa solubilidade em solução aquosa. Estas duas características do H₂SQ, levaram Schwartz e Howard a determinarem os dois graus de dissociação utilizando as medidas de condutância. A dificuldade na aplicação do método condutimétrico é própria da natureza do próprio método, que consiste em mostrar o quanto a solução conduz eletricidade; por esta razão, é um método não seletivo, isto é, não há como distinguir as diferentes espécies em virtude da falta de especificidade da condutância (GELB E ALPER, 2000). Schwartz e Howard tiveram que criar parâmetros semiempíricos que, em seguida, serviriam de apoio para a determinação dos valores dos dois graus de dissociação: pK₁ e pK₂. Os valores encontrados por Schwartz e Howard foram, para o pK₁, 0,5 e para o pK₂, 3,5. Estes são os valores dos dois graus de dissociação do H₂SQ em solução aquosa, aceitos até nos dias atuais (OLIVEIRA *et al.*, 1992). Gelb (GELB, 1971) calculou o valor de pK₁ do H₂SQ por condutimetria e, utilizando como parâmetro soluções aquosas dos ácidos oxálico e perclórico, o resultado foi o mesmo obtido por Schwartz e Howard: pK₁ = 0,5.

A determinação dos graus de dissociação dos ácidos crocônico (fórmula H₂C₅O₅) (GELB *et al.*, 1975) e rodizônico (fórmula H₂C₆O₆) (WEST E PATTON, 1970) foi realizada por espectrofotometria; mas as medidas para o ácido crocônico também foram feitas por potenciometria, para comparar com os resultados obtidos pela espectrofotometria. As primeiras determinações dos graus de dissociação do ácido crocônico e do ácido rodizônico por potenciometria foram equivocadas, porque, em ambos os ácidos, uma parcela significativa sofre adição de molécula de água, formando outra espécie. Esta descoberta foi feita por Skujins e colaboradores (SKUJINS *et al.*, 1968) que, ao analisarem o ácido rodizônico por espectrometria de massas, observaram um pico na razão massa/carga de 206, indicando a adição de duas moléculas de água no ácido rodizônico. Portanto, medidas anteriores por potenciometria e espectrofotometria das soluções aquosas de ácido rodizônico não consideraram a presença de uma espécie que surge a partir da adição de duas moléculas de água, o que tornou necessária a repetição dos cálculos dos graus de dissociação do ácido rodizônico, considerando-se a presença destas inesperadas espécies (PATTON E WEST, 1970).

Um estudo comparativo, para a determinação dos valores de pK, entre os métodos potenciométrico e condutimétrico, foi realizado por Gelb e Alper (GELB E ALPER, 2000) para diferentes ácidos fortes, incluindo o H₂SQ. Inicialmente, os pesquisadores sentiram grande dificuldade de estimar os coeficientes de atividade, além das diferentes condições experimentais de acordo com as referências anteriores, revelando um problema na

reprodutibilidade a respeito da obtenção dos dados. Gelb e Alper resolveram reproduzir fielmente as condições experimentais dos artigos anteriores, selecionados por eles. O resultado foi que, apenas em casos excepcionais, apresentaram concordância de valores entre o método condutimétrico e o método potenciométrico. Porém, a grande maioria dos ácidos fortes por eles analisados mostrou discrepâncias na obtenção dos valores de pK ao se compararem os métodos potenciométrico e condutimétrico; a comparação mostrou os valores obtidos por condutimetria de K_1 maiores do que os correspondentes valores obtidos pela potencimetria, por um fator na ordem de grandeza de 1,5 a 3. Gelb e colaboradores (GELB *et al.*, 1981) verificaram, nas soluções dos ácidos fortes, que a grande maioria dos ácidos não-dissociados estão na forma de par iônico. Considerando que as condições experimentais na aplicação dos métodos potenciométricos e condutimétricos são idênticas, Gelb e Alper (GELB E ALPER, 2000) descartaram a possibilidade de haver a formação de um íon triplo [X-H-X] pelo fato de se formar um íon muito pesado para se locomover na solução ao se aplicar a corrente elétrica. Se houvesse a formação de um íon triplo, o método condutimétrico de medida na concentração dos íons na solução, deveria apresentar menor quantidade de íons H^+ do que o método potenciométrico. Na verdade, o contrário é observado, isto é, o método condutimétrico apresenta maior quantidade de íons H^+ do que o método potenciométrico. O que foi sugerido é que o método potenciométrico faz a leitura apenas da atividade iônica do H^+ , enquanto o método condutimétrico abrange tanto o íon H^+ quanto o par iônico $H^+ X^-$. Daí a concentração do íon H^+ determinado pelo método condutimétrico ser maior do que a concentração do íon H^+ determinado pelo método potenciométrico. O eletrodo de vidro utilizado no potenciômetro apresenta atividade seletiva com os íons H^+ , isto é, somente a presença dos íons H^+ é que possibilita ao potenciômetro realizar as medidas em solução. O eletrodo no condutivímetro não é seletivo (GELB E ALPER, 2000).

1.2 - Métodos espectrofotométrico e colorimétrico

O método espectrofotométrico foi muito utilizado para determinar os dois valores de pKs correspondentes para o ácido crocônico (SCHWARTZ *et al.*, 1975) e para o ácido rodizônico (PATTON E WEST, 1970). Para o ácido rodizônico, a determinação se fez exclusivamente pelo método espectrofotométrico. As três espécies esperadas pela dissociação do ácido rodizônico deveriam ser distintas no espectro UV-Visível. Entretanto, apenas são distintas as bandas referentes ao ácido rodizônico, com $\lambda = 370$ nm (o ácido rodizônico sólido apresenta uma banda intensa no espectro UV-Visível em torno de $\lambda = 470$ nm, que desaparece

rapidamente quando o ácido rodizônico é exposto ao ar. Portanto, na banda em 370 nm pode estar incluído o ácido rodizônico adicionado com duas moléculas de água) e ao ânion divalente rodizonato, com $\lambda = 480$ nm. Não aparece uma banda referente ao íon hidrogeno-rodizonato. A figura 1.2 mostra o espectro UV-Visível da solução aquosa do ácido rodizônico.

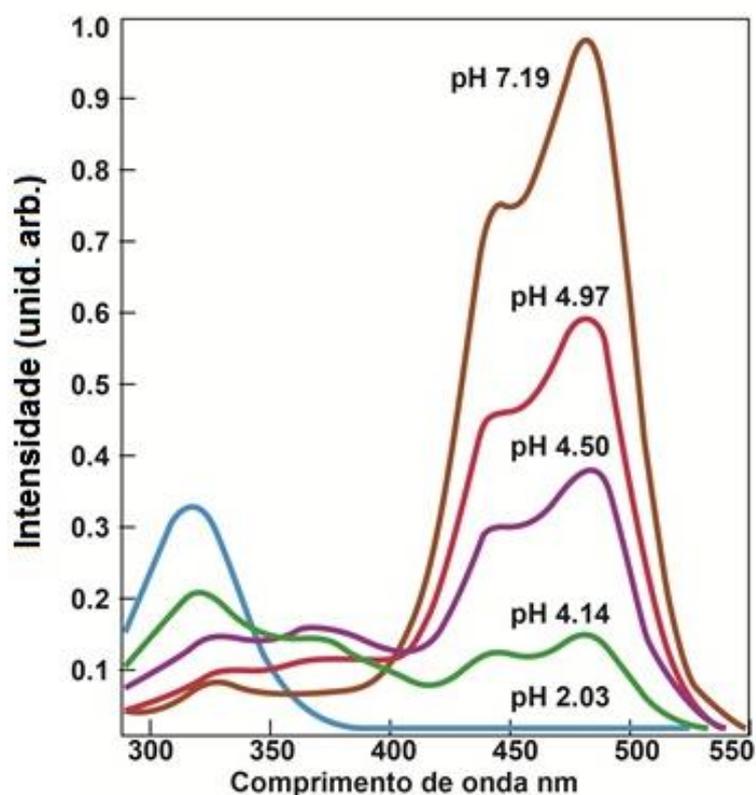


FIGURA 1.2: Espectro UV-Visível da solução aquosa do ácido rodizônico em diferentes valores de pH. A linha azul é referente ao valor de pH 2,03; a linha verde é referente ao pH 4,14; A linha violeta refere-se ao pH 4,50; a linha vermelha refere-se ao pH 4,97 e a linha marrom refere-se ao pH 7,19 (adaptação de PATTON E WEST, 1970).

No valor de pH = 2,0 temos um espectro característico do ácido rodizônico, e quando o pH = 7,0 foi observado, tivemos o espectro característico do ânion divalente rodizonato. Na faixa dos valores de pH entre 4,0 e 5,0 observa-se uma grande variação no espectro UV-Visível; e é a região onde estão apresentados os dois valores de pKs do ácido rodizônico: $pK_1 = 4,25$ e $pK_2 = 4,72$. A concentração do ácido rodizônico nas soluções com diferentes pHs foi constante: $3,0 \times 10^{-5}$ mol/L.

Para o H_2SQ , entretanto, a determinação quantitativa pelo método espectrofotométrico não foi possível, devido a sobreposição das bandas relativas ao H_2SQ , ao ânion monovalente

HSQ^- e ao ânion divalente SQ^{2-} . (PATTON E WEST, 1970). A aplicação do método colorimétrico na determinação do valor de pK_1 para o H_2SQ , utilizando-se os indicadores vermelho de cresol e 4-fenilazodifenilamina, com o auxílio da espectroscopia UV-Visível (GELB E SCHWARTZ, 1972) não foi possível, pois o H_2SQ forma complexos com os indicadores. Fazendo soluções padrões de HCl, e construindo um gráfico entre a concentração molar do HCl e a absorvância do indicador, foi observado um comportamento linear, sem apresentar desvios. O mesmo procedimento foi feito para o H_2SQ . Porém, houve desvios do comportamento linear estimado na solução contendo H_2SQ , em quase todos os pontos da curva entre a concentração molar do H_2SQ e a absorvância do indicador. Estes desvios foram atribuídos à formação de complexo entre o H_2SQ não-dissociado e os indicadores.

Uma classe de espécies oxocarbônicas mostrou bom comportamento na identificação e determinação quantitativa por espectrofotometria: as esquaraínas, que são pseudo-oxocarbonos formados a partir da substituição do átomo de O no anel do íon SQ^{2-} por outro grupo e que, neste caso, foram formadas a partir da reação entre o H_2SQ e a resorcina, e o H_2SQ e o floroglucinol (LOPES *et al.*, 2006). A Figura 1.3 mostra as esquaraínas formadas entre o H_2SQ e a resorcina, e entre o H_2SQ e o floroglucinol.

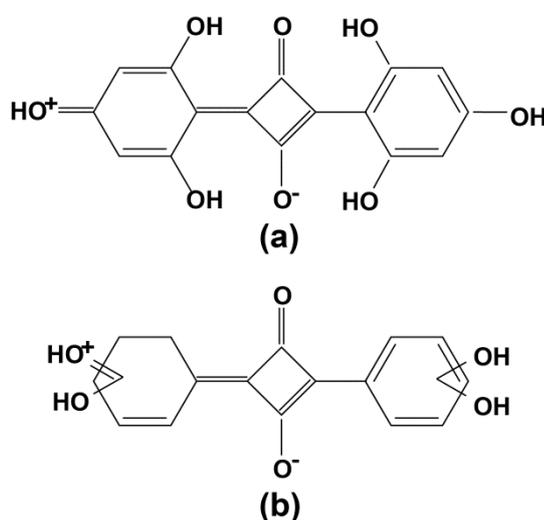


FIGURA 1.3: Estruturas das esquaraínas formadas a partir da reação de substituição do átomo de O, pertencente ao íon SQ^{2-} , pelos grupos floroglucinol (a) e resorcinol (b). (LOPES *et al.*, 2006).

Lopes e colaboradores identificaram, por espectroscopia do UV-Visível e por Raman ressonante, as espécies ácidas e neutras. A Figura 1.4 mostra os espectros UV-Visível e as atribuições das bandas referentes às espécies neutras e aniônicas.

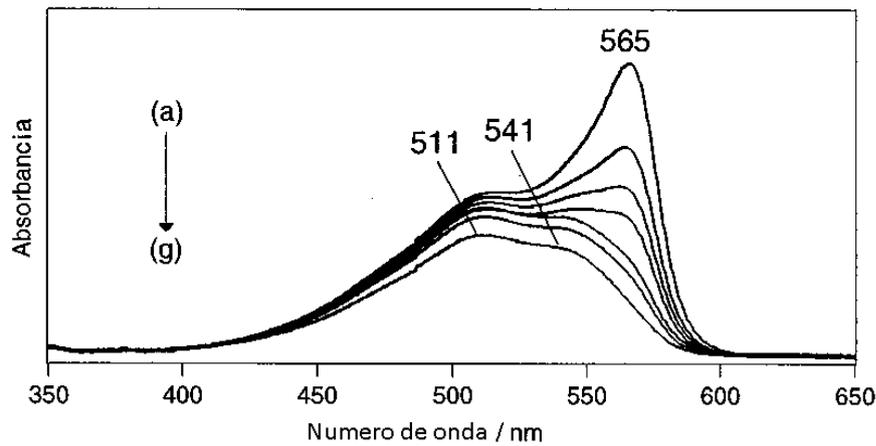


FIGURA 1.4: Espectros UV-Visível da floroglucinolesquaraína, identificando as bandas referentes às espécies ácidas e neutras. A concentração das soluções etanólicas de floroglucinolesquaraína variam de 9,0 (a) até $5,0 \times 10^{-5}$ mol/L (g). (LOPES *et al.*, 2006).

A modificação do espectro UV-Visível ao variar a concentração da esquaraína revelou a existência de mais de uma espécie nas soluções mais concentradas. Para verificar a presença de mais de uma espécie, foram modificados os valores de pK, mantendo-se constante a concentração da floroglucinolesquaraína em 5×10^{-5} mol/L, mostrada na Figura 1.5

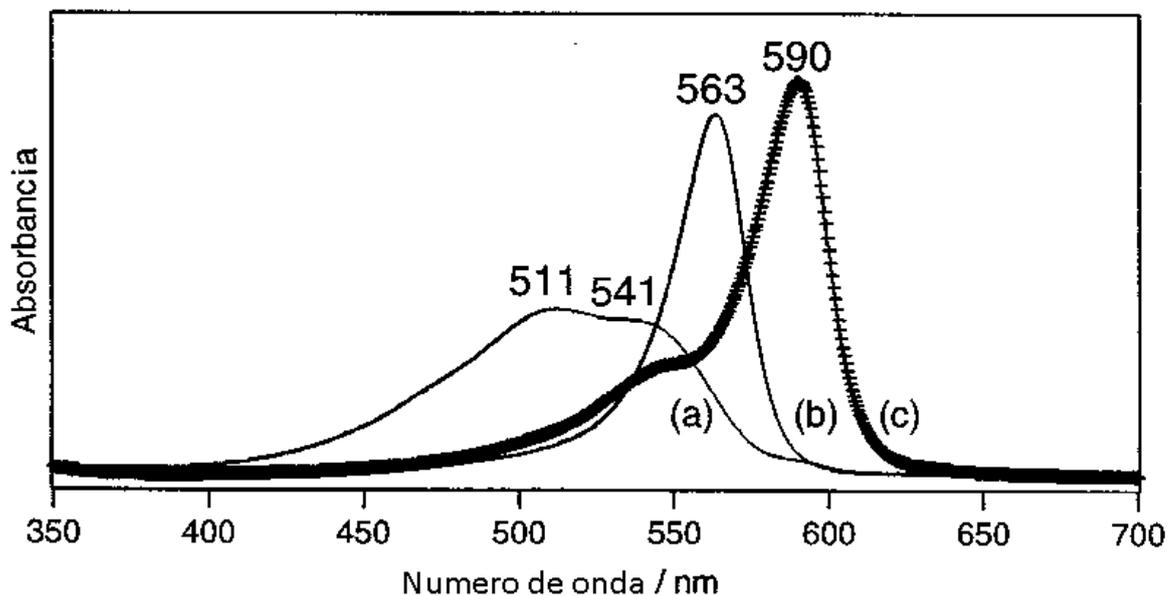


FIGURA 1.5: espectro UV-Visível do bis floroglucinolesquaraína em solução de metanol em (a) meio neutro; (b) meio ácido e (c) meio alcalino. A concentração da floroglucinolesquaraína foi mantida constante, no valor $5,0 \times 10^{-5}$ mol/L (LOPES *et al.*, 2006).

A modificação do pK das soluções de metanol permitiu observar o comportamento na formação das bandas UV-Visível, pois, de acordo com a acidez ou alcalinidade das soluções,

surgiu uma banda específica para cada grau de dissociação destas esquaraínas. Com a modificação do pK do meio sem alterar a concentração da esquaraína, foi possível identificar as bandas no espectro UV-Visível, referentes às espécies neutras e ácidas.

Os espectros Raman ressonante, da espécie química bis floroglucinolesquaraína em meio ácido e neutro, são totalmente distintos, o que tornaria bastante viável a utilização da espectroscopia Raman para a identificação e determinação quantitativa das espécies ácida e neutra, na análise de maiores concentrações. Em princípio, a única diferença estrutural entre as espécies formadas em solução seria estar a espécie neutra protonada, e a espécie ácida, desprotonada. Na figura 1.6 descrevem-se os espectros Raman ressonante de ambas as espécies.

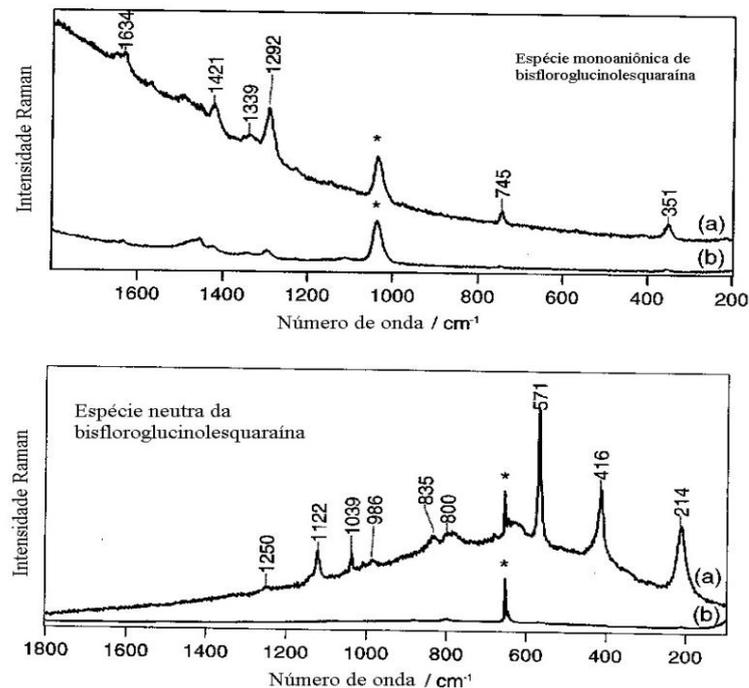


FIGURA 1.6: Espectros Raman ressonante (espectros relacionados à letra (a)) e não-ressonante (espectros relacionados à letra (b)) das espécies monoaniônica e neutra da bisfloroglucinolesquaraína. O comprimento da radiação que promove a ressonância na espécie monoaniônica é 514,5 nm, e na espécie neutra é 573,9 nm. Na espécie monoaniônica, o modo de referência, marcado com asterisco, pertence ao metanol. Na espécie neutra, o modo de referência pertence ao modo ν_{CS} do CS_2 , de uma solução etanol: CS_2 a 50%. (adaptação de LOPES *et al.*, 2006).

Podemos observar, pelo espectro Raman ressonante, a diferença: a presença ou ausência de uma única ligação OH torna absolutamente distintos estes espectros. De um modo geral, na espécie monoaniônica, as bandas estão localizadas nas regiões correspondentes aos grupos aromáticos, tanto nos anéis da espécie floroglucinol quanto nos anéis do SQ^{2-} . No caso dos anéis de SQ^{2-} , as únicas bandas que aparecem no espectro são a 745, atribuída à respiração do anel do SQ^{2-} , e a banda em 1634 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu(\text{CO})$ (ITO E WEST, 1963). Na espécie neutra, as bandas atribuídas ao íon SQ^{2-} não aparecem. As bandas que aparecem na espécie neutra, de um modo geral, são atribuídas aos modos $\nu(\text{CC})$ e $\delta(\text{CH})$. A presença ou ausência de uma ligação OH modifica drasticamente a densidade eletrônica destas espécies. Enquanto na espécie monoaniônica os elétrons estão mais deslocalizados, na espécie neutra os elétrons estão mais concentrados nos grupos constituintes desta espécie. Na espécie neutra, o íon SQ^{2-} cede elétrons para o grupo floroglucinol, enquanto na espécie monoaniônica, o íon SQ^{2-} se faz presente, em função da deslocalização eletrônica promovida pela desprotonação. Os espectros Raman ressonante destas espécies neutras e aniônica mostram o quanto a densidade eletrônica do anel do íon SQ^{2-} sofre modificação em função da presença ou ausência do íon H^+ nestas espécies, isto é, o quanto o íon SQ^{2-} é sensível à presença do íon H^+ , ainda que o íon SQ^{2-} não tenha uma ligação direta com o átomo de H.

1.3 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

A RMN de ^{13}C mostrou ser uma técnica espectroscópica bastante eficaz na identificação das espécies químicas, em soluções contendo oxocarbonos. (GELB *et al.*, 1977), (GELB *et al.*, 1978). Entretanto, a população de espécies contendo núcleos de ^{13}C , é menos de 2%, sendo esta parcela de 2% da população, apenas, que é detectada nas medidas de RMN de ^{13}C . A baixa fração da população que é detectada no espectro de RMN de ^{13}C traz uma limitação para a aplicação desta técnica, para a determinação quantitativa das espécies nas soluções. A questão da população das espécies não é um problema para a espectroscopia Raman. Entretanto, o fator que limita a técnica Raman é o baixo número de fótons que realizam a colisão inelástica com as espécies químicas (LONG, 2002).

A aplicação da técnica espectroscópica da Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C nas soluções aquosas dos ácidos oxocarbônicos foi de vital importância para confirmar a presença de espécies derivadas dos ácidos oxocarbônicos formadas a partir da adição de água na estrutura destes ácidos (GELB *et al.*, 1977), (GELB *et al.*, 1978). Entretanto, a determinação

de pK_1 e pK_2 para o ácido crocônico foi realizada pela ressonância magnética nuclear de ^{13}C (GELB *et al.*, 1977). Com o auxílio do método colorimétrico, utilizando como indicador o vermelho de cresol, foi observada uma mudança no espectro RMN de ^{13}C conforme variava o valor do pH. O ácido crocônico não forma complexo com o indicador vermelho de cresol. O espectro RMN de ^{13}C das soluções aquosas do ácido crocônico, com os valores de pH na faixa de -0,422 até 0,771, mostra a coexistência de quatro espécies: $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$, $(\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$, HC_5O_5^- e $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$. A partir do valor de pH = 1,489 até 2,357, observe-se a coexistência de duas espécies: HC_5O_5^- e $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$. No valor de pH acima de 7 foi observada apenas a espécie $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$. Enquanto o valor de pH permaneceu entre os valores -0,422 até 0,771, o espectro de RMN de ^{13}C apresentou um pico com o deslocamento químico (δ) em 88,19 ppm, que é característica de carbono com hibridação sp^3 . A presença deste pico na solução aquosa do ácido crocônico confirmou a presença de um ambiente diol em uma espécie do ácido crocônico. O deslocamento químico entre 180 e 190 ppm, presente em todas as faixas de pH, foi selecionado para indicar o grau de dissociação do ácido crocônico. Quando δ está em 180 ppm, há predominância da espécie $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$. Com o auxílio dos cálculos teóricos, foi determinado que o deslocamento químico em $\delta = 184$ ppm indica a predominância da espécie HC_5O_5^- , e o deslocamento químico a partir de $\delta = 189$ ppm indica a predominância da espécie $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$.

Para o ácido rodizônico, a utilização da RMN de ^{13}C identificou a espécie dihidratada derivada do ácido rodizônico, com a formação dos grupos hidroxila, ao se fazer adição de água, na posição *para*. (GELB *et al.*, 1978). Foi feita a adição de hidróxido de lítio (LiOH) em diferentes concentrações, com a finalidade de modificar o pH; desta forma, foi possível observar novamente o deslocamento químico (δ) no ácido rodizônico. Ao variar a concentração de LiOH na razão molar de 0 até 1,5, apareceram os picos apresentando o deslocamento químico δ em 191,3 e 95 ppm. A presença do δ em 95 ppm indica a presença do carbono com hibridização sp^3 . A partir da concentração de LiOH na razão molar de 1,3, aparece δ em 177,88 ppm, permanecendo este mesmo deslocamento químico nas concentrações superiores de LiOH. A concentração de LiOH na razão molar 2,0 mostra apenas o pico em 177,88 ppm. No ácido rodizônico, pela RMN de ^{13}C , a formação do íon HC_6O_6^- foi observada em um deslocamento químico entre 173 a 174,5 ppm.

Gelb e colaboradores investigaram as estruturas de diferentes ácidos fortes monoproticos e diproticos, inclusive para o H_2SQ , em soluções aquosas, analisando os graus de dissociação e a formação de complexo, utilizando a RMN de ^{13}C , e tendo como parâmetro,

na confirmação dos resultados, a entropia (GELB *et al.*, 1981). Nestes casos, a estrutura do complexo entre o ácido hipotético HX e a forma do indicador não-protonada H ϕ , está na forma de um íon triplo X·H₃O⁺ ϕ . A similaridade do espectro UV-Visível do H₃O⁺ ϕ e X·H₃O⁺ ϕ torna indistinguíveis estas espécies, pois o íon X⁻ não perturba ϕ de modo significativo para que haja distinção entre estas espécies. Os diferentes valores de pK₁ do H₂SQ obtidos pelo método colorimétrico (GELB E SCHWARTZ, 1972) e condutimétrico (SCHWARTZ E HOWARD, 1971) são atribuídos à formação de complexos entre o H₂SQ e o indicador. Entretanto, há uma relação direta entre a força ácida e a formação do complexo; isto é, o valor de K_C (constante de equilíbrio na formação do complexo) será tanto maior quanto for a força ácida. Entre todos os ácidos analisados, o H₂SQ apresentou os maiores valores de K_C, indicando ser o ácido mais forte da série; por esta razão, foi inferido que o H₂SQ apresentou a maior quantidade de complexo formado.

Problemas relacionados à utilização da espectroscopia de RMN de ¹³C, entre os parâmetros do ¹³C observados e calculados, vêm dos resultados de pouca concordância entre as espécies CO₂H/CO₂⁻. A divergência entre estes resultados vêm de não se considerar o efeito de solvatação inerente ao processo de dissociação aquosa. A solvatação elevada serve para dispersar a densidade eletrônica em torno da esfera de solvatação, afetando a densidade eletrônica do átomo de carbono. Comparando a força entre os ácidos e as propriedades termodinâmicas — como a energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia, referentes à dissociação iônica — utilizando como referência os valores do deslocamento químico (δ), considerou-se o efeito entrópico como principal responsável pela diferença na força entre os ácidos, pois foi notado que os valores dos pKs dos diferentes ácidos variavam de acordo com a variação dos valores da entropia, ao se analisarem os graus de dissociação.

Para os ácidos dipróticos, como no caso do H₂SQ, devem-se considerar dois diferentes valores no deslocamento químico. O $\Delta\delta_1$ representa o deslocamento devido a uma interação com o novo grupo carboxilato formado. Semelhantemente, o $\Delta\delta_2$ representa ambos os deslocamentos devido à dissociação dos dois prótons e à interação entre os dois carboxilatos formados. As mudanças nos valores da entropia ΔS_1 e ΔS_2 , relacionadas ao primeiro e ao segundo grau de dissociação, revelam a mudança na simetria do soluto e a mudança estrutural do solvente, devido à dissociação. Gelb e colaboradores (GELB *et al.*, 1981) utilizaram o deslocamento químico devido ao segundo grau de dissociação, considerando, teoricamente, que $\Delta\delta_2$ deveria ser aproximadamente 2 $\Delta\delta_1$. Para determinar se houve influência significativa

do solvente ao solvatar o ácido diprótico, criou-se a razão $r_b = \frac{\Delta\delta_1}{\Delta\delta_2 - \Delta\delta_1}$. Se o valor de r_b for aproximadamente 1, então não há influência significativa do solvente na distribuição de densidade eletrônica no soluto. Se $r_b \neq 1$, o efeito de solvatação altera a distribuição de densidade eletrônica no soluto, provocando o desvio no sinal do deslocamento químico $\Delta\delta_2$. Este desvio ocorre no H_2SQ não-dissociado, com $r_b = 0,77$, o que comprova a formação de complexo $\text{X}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$, com o H_2SQ , em sua maioria, interagindo por par iônico H^+X^- .

1.4 - Espectroscopia vibracional

A espectroscopia vibracional tem sido uma ferramenta útil na identificação e sua determinação na quantidade de diferentes espécies presentes nas soluções aquosas e não-aquosas (ALÍA *et al.*, 2004). O fundamento deste tipo de análise é a junção da lei de Beer — que determina a relação entre a intensidade de uma banda com a concentração de uma determinada espécie — com a teoria da dissociação iônica, que determina o grau de dissociação iônica com a concentração da solução. A análise das espécies formadas em solução passa primeiramente pela criação de um conjunto de dados, a partir da obtenção dos espectros das substâncias puras, do ácido e dos respectivos sais, podendo utilizar as soluções aquosas dos sais na determinação das bandas que, preferencialmente, são atribuídas aos grupos que estão envolvidos diretamente na ligação com o átomo de H ionizável. Após a criação deste conjunto de dados, determina-se a quantidade de bandas esperadas nas soluções, correspondentes a cada espécie dissociada, sendo imprescindível atribuir uma destas bandas à espécie não-dissociada. Em seguida, ao obter os espectros das soluções de diferentes concentrações, observa-se a mudança de intensidade destas bandas selecionadas na identificação de cada espécie presente na solução em relação à mudança na concentração. Se a banda aumentar de intensidade ao aumentar a concentração da solução, esta banda poderá ser atribuída ao ácido não-dissociado; se a banda diminuir de intensidade ao aumentar a concentração da solução e vice-versa, esta banda poderá ser atribuída à espécie dissociada. A associação da lei de Beer com a teoria da dissociação iônica pode ser feita, desde que se considere a variação da intensidade das bandas com a concentração das soluções da seguinte forma: nas soluções mais diluídas, espera-se que haja maior quantidade de espécies dissociadas do que de espécies não-dissociadas. Nas soluções mais concentradas, espera-se que haja maior quantidade da espécie não-dissociada do que de espécies dissociadas. Como as intensidades das bandas estão também relacionadas com a população das espécies presentes no sistema (LONG, 2002), (NAKAMOTO, 2009), para validar a comparação mantêm-se

constantes: a potência utilizada, garantindo que haja o mesmo número de fótons colidindo numa determinada área contendo a espécie a ser investigada; o comprimento de onda da radiação incidente, assegurando que a energia contida no fóton, ao colidir com a espécie analisada, tenha sempre o mesmo valor; e o ângulo de incidência entre a radiação e a amostra, uma vez que há uma dependência no valor de transferência de energia entre o fóton e a amostra, pois, ainda que o fóton possua o mesmo valor de energia inicial, a direção de colisão pode ocasionar diferente parcela de energia transferida no ato da colisão. Desta forma, a mudança de intensidade das bandas pode ser relacionada exclusivamente à variação na concentração de cada espécie presente na solução.

Em relação ao tipo de espectroscopia vibracional a ser utilizada, é necessário fazer algumas considerações: se a medida da concentração for feita pela espectroscopia Raman, o processo físico de interação da radiação com a matéria será o espalhamento da luz de uma radiação monocromática, definindo o vetor momento de dipolo induzido \mathbf{p}_0 , de acordo com a equação (1):

$$\mathbf{p}_0 = \alpha \mathbf{E} \quad (1)$$

onde \mathbf{E} é o vetor campo elétrico da radiação incidente e α é a polarizabilidade da molécula.

A intensidade da banda Raman está relacionada com a polarizabilidade da molécula, de acordo com a equação (2):

$$I = C v^4 N \alpha^2 \quad (2)$$

onde I representa o valor da intensidade; C representa uma constante; v representa a frequência da radiação incidente e α representa a polarizabilidade da espécie química. (LONG, 2002).

A intensidade das bandas Raman está associada com a população de espécies químicas, numa relação diretamente proporcional entre a quantidade de espécies e a intensidade Raman. Long relacionou a intensidade Raman com a população de espécies químicas, definindo que a intensidade de uma banda formada por N moléculas, é N vezes a intensidade Raman formada por uma molécula (LONG, 2002).

Na nossa investigação, em relação à radiação, mantivemos constante a frequência, o ângulo formado entre a radiação incidente e o eixo de dipolo elétrico da amostra, e a potência do laser. O único fator que variou foi a concentração de espécies químicas. Desta forma, asseguramos que, além da identificação espectroscópica das espécies químicas, há a possibilidade de determinar a quantidade de espécies nos sistemas investigados por nós, pois a única variável foi a concentração das espécies analisadas.

Ao utilizar a espectroscopia Raman na determinação da concentração pela intensidade da banda selecionada, é preciso também selecionar a radiação de um determinado comprimento de onda e, na medida das diferentes concentrações, permanecer com a radiação contendo o mesmo comprimento de onda, para assegurar a emissão da onda eletromagnética com a mesma frequência; e a potência do laser também deve permanecer constante, para que seja assegurada a emissão da mesma quantidade de fótons incidentes na amostra. A única modificação permitida seria variar as concentrações das soluções. De outro modo, a espectroscopia no infravermelho, cuja emissão da fonte é policromática, dispensa a seleção de radiação, pois o fenômeno de interação da radiação com a matéria é a absorção, e cada grupo que constitui a molécula absorverá uma radiação com o comprimento de onda compatível com a energia da ligação realizada entre os átomos (NAKAMOTO, 2009; SALA, 1995).

A espectroscopia vibracional tem sido utilizada, especialmente na identificação da formação de complexos e da quantidade de complexos formada em soluções aquosas e não-aquosas (GIRLING E SHURVELL, 1998; ALÍA *et al.*, 2004). Por esta razão, a espectroscopia vibracional mostra ser útil por identificar diretamente a formação de complexo, que têm sido um grande problema para ser identificado em outros métodos eletroanalíticos e espectroscópicos, na determinação dos graus de dissociação. A formação de complexos nas soluções fazem com que haja distorções nos resultados dos cálculos de pK em diversas soluções (GELB E ALPER, 2000; GELB *et al.*, 1981), (GELB E SCHWARTZ, 1972; SCHWARTZ E HOWARD, 1971). Podemos afirmar de imediato a grande utilidade que a espectroscopia vibracional tem de identificar a formação de complexos em solução e de determinar a concentração da espécie formada pelo complexo, seja qualitativamente, seja quantitativamente, tanto o complexo quanto as espécies que não formam complexos; como exemplo, citamos a formação de complexos entre o orto-cresol em propionitrila (GIRLING E SHURVELL, 1998), utilizando como sonda a banda referente ao modo ν_{CN} , na região entre 2200 a 2300 cm^{-1} , conforme mostra a figura 1.7.

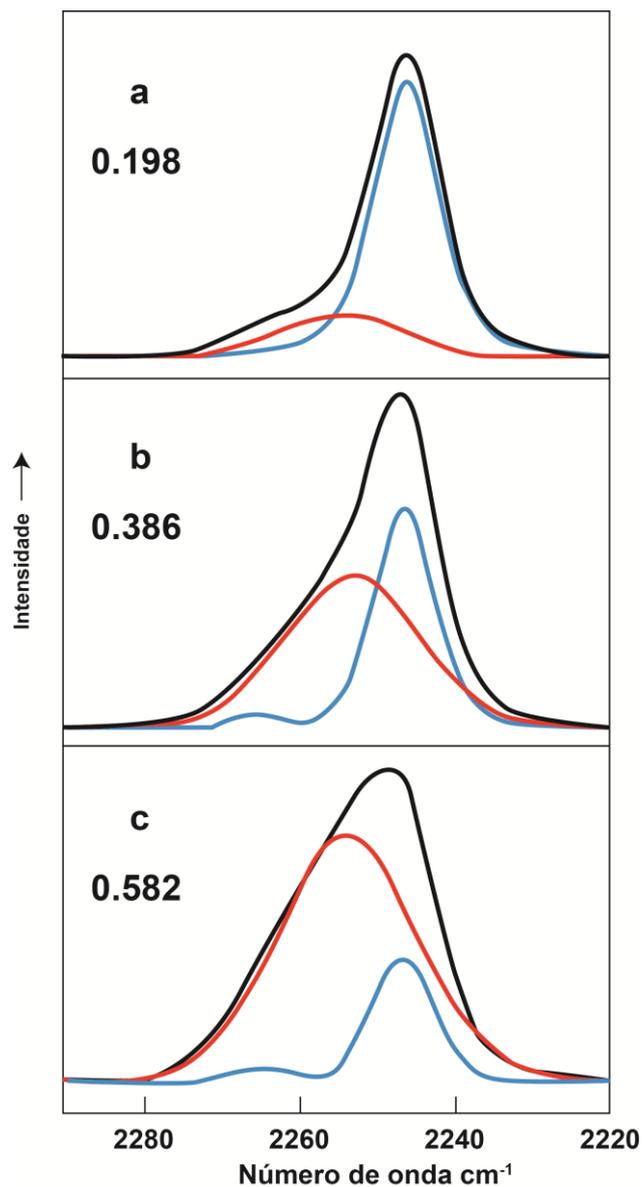


FIGURA 1.7: Espectro Raman e o ajustamento de curvas na identificação do complexo entre o orto-cresol e a propionitrila (2256 cm^{-1} , em vermelho) e a propionitrila livre (2246 cm^{-1} , em azul), referente ao modo νCN . O espectro em preto é referente ao experimento. A figura da letra (a) é referente à fração molar de o-cresol em propionitrila de 0,198; (b) fração molar de 0,386 e (c) fração molar de 0,582 (adaptação de GIRLING E SHURVELL, 1998).

A espectroscopia vibracional também pode determinar o número de coordenação dos cátions, o raio do cátion e a carga catiônica efetiva (FAWCETT *et al.*, 1994), (DENG E IRISH, 1992). Devemos considerar outra vantagem na utilização da espectroscopia vibracional: a determinação da camada de solvatação no íon SQ^{2-} (OLIVEIRA *et al.*, 1997). Com a seleção das bandas vibracionais de maior simetria pertencente ao soluto, e coletando os

raios incididos na amostra de acordo com uma adequada orientação espacial (polarização), é possível determinar a quantidade de solvente ao redor do soluto. Oliveira e colaboradores investigaram a formação da camada de solvatação em torno do íon SQ^{2-} , e selecionaram a banda em 713 cm^{-1} , referente ao modo de respiração do anel; realizaram o espectro Raman orientado, e determinaram a diferença na intensidade e na linha da banda em comparação com a banda polarizada e com a despolarizada. Com estas informações, determinaram a camada de solvatação aquosa em torno do íon SQ^{2-} . Semelhante investigação foi feita por Cavalcante e Ribeiro (CAVALCANTE E RIBEIRO, 2005), que, ao observarem os espectros Raman do ânion divalente croconato em solução aquosa e no líquido iônico formado pelo croconato de tetrabutylamônio, verificaram que as ligações de hidrogênio na solução aquosa são mais fortes do que as ligações de hidrogênio entre o ânion divalente croconato e o cátion tetrabutylamônio, no líquido iônico croconato de tetrabutylamônio.

Miller e Macklin (MILLER E MACKLIN, 1985), com o objetivo de determinar a influência do cátion Na^+ no ânion perclorato (ClO_4^-), investigaram pela espectroscopia vibracional a modificação da simetria do íon ClO_4^- em solução aquosa, na presença de grande excesso de cátions Na^+ . Como referência, Miller e Macklin fizeram soluções saturadas de NaClO_4 , utilizando, como solvente, DMF e piridina. Também analisaram os espectros do estado sólido do sal NaClO_4 . As bandas deconvoluídas do íon ClO_4^- em soluções com solventes apróticos são mais intensas do que as mesmas bandas do íon ClO_4^- em solução aquosa, mesmo a altas concentrações do cátion Na^+ . A ocorrência das menores intensidades das bandas deconvoluídas em solução aquosa é causada pela presença da ligação de hidrogênio com o ânion perclorato. Investigando o estado cristalino do NaClO_4 , anidro e monohidratado, verificaram que a perda de água também induz a uma perda de simetria do íon ClO_4^- , de simetria tetraédrica para a simetria C_{2v} . Contudo, Miller e Macklin observaram que a magnitude da divisão (separação) das bandas, ou o deslocamento da frequência, depende da força da associação iônica. Miller e Macklin determinaram também o valor de K_A , e compararam o resultado obtido pela espectroscopia vibracional com o obtido por condutância. O valor de K_A obtido por condutância foi mais elevado, e isso era esperado, porque a condutância não distingue o íon livre (dissociado) do par iônico. No espectro vibracional, o modo ν_1 (simetria A_1), em 932 cm^{-1} , foi atribuído ao íon livre, enquanto o modo ν_2 (simetria E), em 460 cm^{-1} , foi atribuído ao par iônico da espécie não dissociada. A distinção entre o íon livre e o par iônico torna a espectroscopia vibracional uma técnica

versátil para determinar com maior precisão a concentração das espécies (MILLER E MACKLIN, 1985).

Alía e colaboradores (ALÍA *et al.*, 1996), investigaram através da espectroscopia Raman, as soluções de perclorato de cálcio e de magnésio, em acrilonitrila. Nestes dois sistemas, entretanto, as bandas observadas, na região atribuída ao modo $\nu(\text{Cl-O})$, após a deconvolução, foram observadas diferentes quantidades de bandas nos dois sistemas, o que permitiram Alía e colaboradores a inferir sobre a formação de diferentes espécies químicas nestas soluções, conforme mostra a figura 1.8:

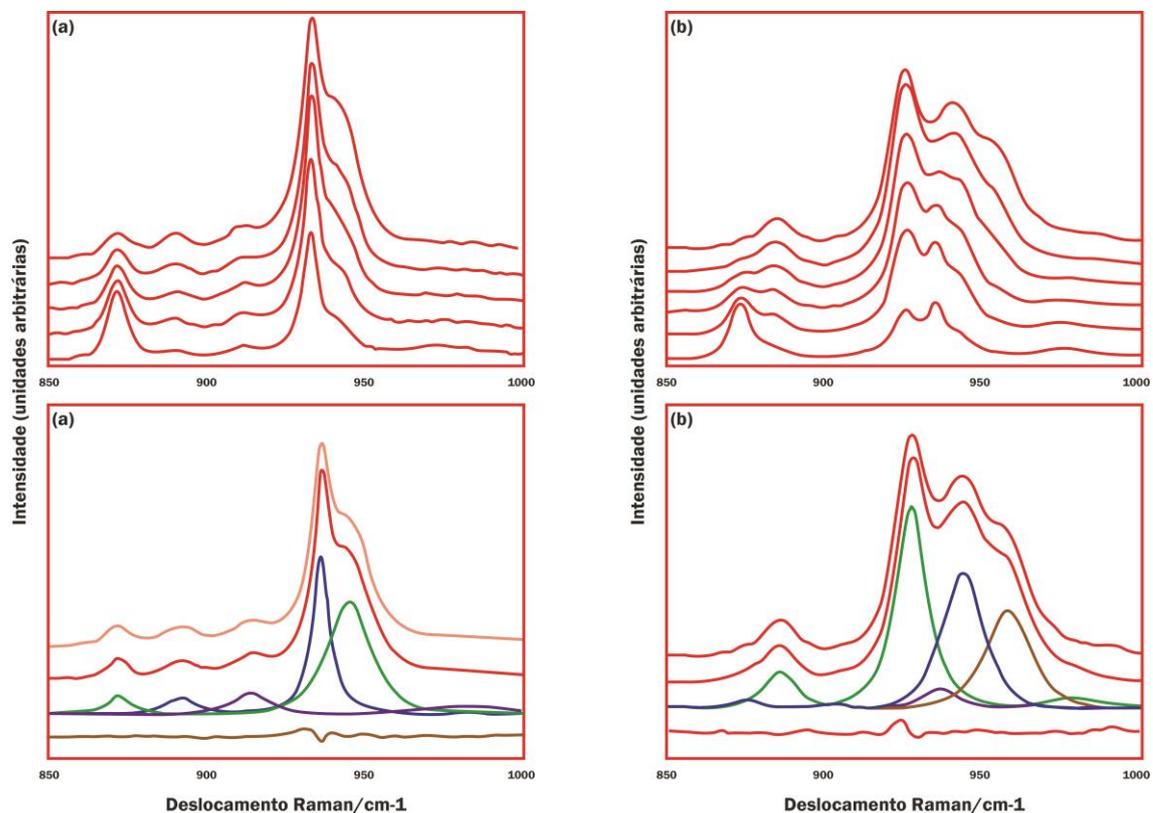


FIGURA 1.8: Espectros Raman na região entre 900 a 1000 cm^{-1} das soluções de perclorato de magnésio (a) e de cálcio (b) em solução de acrilonitrila. As bandas são atribuídas ao modo $\nu(\text{Cl-O})$. Em cima, os espectros experimentais. Em baixo, os espectros deconvoluídos (ALÍA *et al.*, 1996).

Lemley e Plane (LEMLEY E PLANE, 1972) investigaram, por espectroscopia Raman, a solução aquosa de nitrato de zinco, e foi observada diferentes bandas no espectro Raman, identificando as diferentes esferas de coordenação do cátion Zn^{2+} . A figura 1.9 é referente ao espectro Raman da solução aquosa do nitrato de zinco:

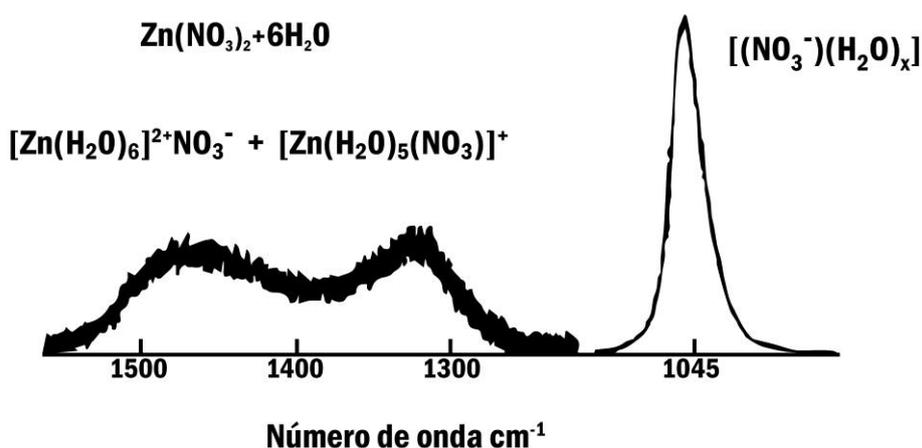


FIGURA 1.9: Espectro Raman de espécies contendo diferentes esferas de coordenação (adaptação de LEMLEY E PLANE, 1972).

A possibilidade de calcular os diferentes graus de dissociação utilizando a espectroscopia Raman despertou o nosso interesse. O cálculo do grau de dissociação e a formação do complexo das soluções de dois ácidos sulfônicos benzenosulfônico e 4-toluenosulfônico, em solução de DMSO, foi realizado por Alía e colaboradores (ALÍA *et al.*, 2004), utilizando a espectroscopia Raman.

Para iniciarmos este tipo de análise, é preciso, em primeiro lugar, identificar os grupos que estão ligados ao átomo de hidrogênio ionizável, isto é, identificar, no espectro vibracional, grupos atribuídos à parte ácida (grupo que libera o íon H^+) e grupos atribuídos à correspondente base conjugada, que é identificada pelo espectro vibracional do sal no estado sólido ou pelo espectro vibracional da solução aquosa do sal correspondente. Desta forma, cria-se um conjunto de dados, cujas informações deverão ser utilizadas ao investigarmos as espécies formadas na dissociação iônica dos ácidos. Espera-se que nas soluções destes ácidos,

na região do espectro vibracional que contém o grupo ligado ao átomo de H ionizável, haja mais de uma banda vibracional, nas quais uma das bandas corresponda ao ácido não-dissociado e as demais bandas estejam presentes em número igual ao número de espécies formadas após os correspondentes graus de dissociação. Isto é, se a solução for formada por um ácido monoprótico, haverá uma banda correspondente ao ácido não-dissociado e outra banda correspondente ao ácido dissociado. Se a solução for formada por um ácido diprótico, deverá haver uma banda correspondente ao ácido não-dissociado, e deverá haver outras duas bandas formadas em função dos dois graus de dissociação sofridos pelo ácido diprótico, correspondentes às duas espécies dissociadas. E assim sucessivamente, de acordo com a quantidade de dissociações que um ácido pode sofrer (NAKAMOTO, 2009).

A segunda parte da investigação é a correta atribuição das bandas de acordo com cada espécie formada em solução, isto é: qual banda deverá ser atribuída ao ácido não-dissociado, qual banda deverá ser atribuída à espécie dissociada gerada no primeiro grau de dissociação, qual banda deverá ser atribuída à espécie dissociada gerada no segundo grau de dissociação, e assim sucessivamente. A lei da dissociação iônica contribui na atribuição, identificando a banda correspondente à espécie dissociada e à espécie não-dissociada, pois sabe-se que, em concentrações mais elevadas de ácido, haverá proporcionalmente menor quantidade de ânions nas soluções. Nas soluções mais diluídas ocorre o contrário, isto é, a quantidade de ácido tende a ser proporcionalmente menor em relação à quantidade de ânions formados. Se a espécie ácida presente em uma determinada solução for monoprótica, a identificação de qual banda corresponderá ao ácido não-dissociado e qual banda corresponderá ao ânion ficará evidente. Entretanto, havendo mais de uma banda correspondente às espécies dissociadas, a atribuição correspondente a cada espécie dissociada torna-se menos trivial, e seria necessário obter mais informações, dentre as quais espectros dos sais correspondentes a cada grau de dissociação iônica, e as soluções correspondentes a estes sais. Em relação à espécie não-dissociada, deve-se considerar a formação de complexo entre a espécie não-dissociada e o solvente. Após a identificação da banda do ácido não-dissociado, há possibilidade de prever a quantidade de ácido que forma complexo e, conseqüentemente, torna-se possível prever também a quantidade de ácido não complexado. Há, normalmente, no espectro vibracional das soluções, uma banda atribuída à formação de complexo (ALÍA *et al.*, 2004; GIRLING E SHURVELL, 1998). Como exemplo da seleção das bandas em uma solução que contém ácido monoprótico, onde uma banda será referente ao ácido dissociado e a outra, ao ácido não-dissociado, temos a figura 1.10, referente à solução do ácido p-toluenosulfônico em DMSO:

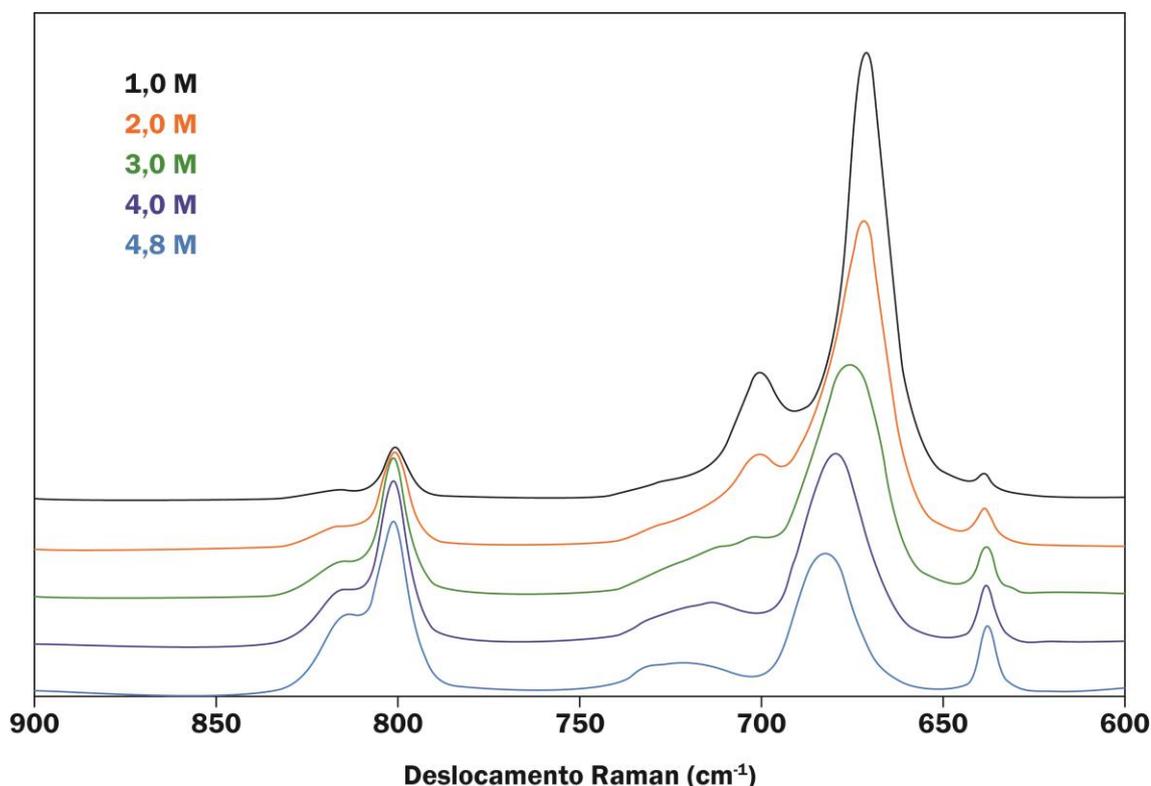


FIGURA 1.10: Correspondente à seleção de bandas na solução do ácido p-toluenosulfônico, na região entre 600 a 900 cm^{-1} (adaptação de ALÍA *et al.*, 2004).

A espectroscopia vibracional traz a possibilidade de compreender o comportamento das moléculas do solvente frente ao soluto, tornando a investigação na interação solvente-solvente necessária para observar o comportamento do grupo cromóforo ao se ligar uma molécula do solvente com a molécula do outro solvente; qual a forma do dímero (“cabeça-cauda”, dímero cíclico), e quais bandas são relacionadas à formação do dímero; e quais bandas são relacionadas ao monômero, criando, desta forma, condições para se observar a disponibilidade do grupo cromóforo na interação entre o solvente e o soluto — isto é, qual será a forma de interação entre o solvente e o soluto após a formação ou não de dímeros, de modo que é possível analisar como o grupo cromóforo do solvente estará disponível para interagir com o soluto. A interação solvente-solvente pode ser muito fraca para ser determinada pela espectroscopia no UV-Visível, mas a interação solvente-solvente, normalmente, é subtraída na investigação pela espectroscopia no UV-Visível. Entretanto, a

interação solvente-solvente pode ser muito bem determinada pela espectroscopia vibracional, de forma semelhante às demais interações intermoleculares, cada qual podendo ter uma ou mais bandas vibracionais que correspondam a cada tipo de interação intermolecular (SASTRY E SINGH, 1985; FREEDMAN E NIXON, 1971; FIGUEROA *et al.*, 1966; REIMERS E HALL, 1999). Freedman e Nixon (FREEDMAN E NIXON, 1971) estudaram o solvente acetonitrila por espectroscopia vibracional, com o objetivo de identificar as bandas de acetonitrila que indicam a formação de dímeros e as que não sofrem influência na interação entre os solventes, especificando os monômeros. Para a identificação das bandas que indicam os monômeros e os dímeros, Freedman e Nixon utilizaram matriz de argônio na temperatura de 20K. A figura 1.11 mostra os espectros de acetonitrila em diferentes proporções de argônio

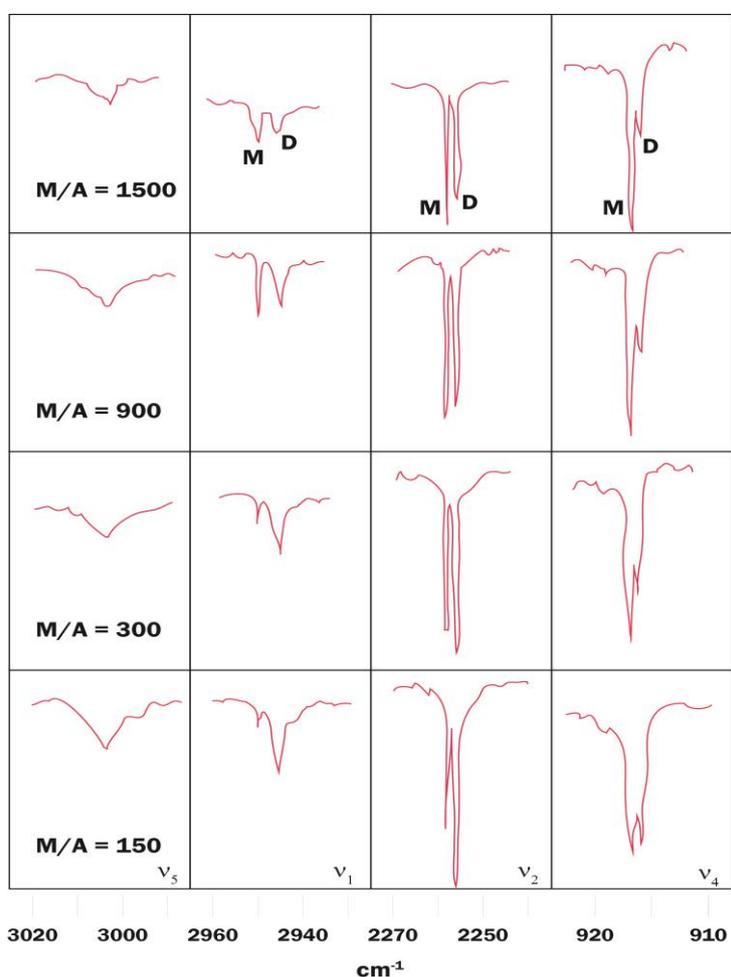


FIGURA 1.11: Espectro infravermelho de acetonitrila, referente às bandas indicadoras da presença de dímeros (representado pela letra D) e de monômeros (representados pela letra M) em matriz de argônio. A razão M/A indica quantas vezes maior a quantidade de argônio em relação à quantidade de acetonitrila (adaptação de FREEDMAN E NIXON, 1971).

O termo M/A é a razão da concentração molar de argônio por concentração molar da acetonitrila, isto é, quantas vezes mais argônio haverá em relação à acetonitrila. O termo M ao lado de determinadas bandas é atribuído ao monômero, e o termo D, ao lado de determinadas bandas, é atribuído ao dímero. As bandas analisadas são referentes aos modos $\nu(\text{CH})$ e $\nu(\text{CN})$, e mostram claramente a modificação das intensidades destas bandas em relação ao monômero e ao dímero, em diferentes proporções de concentração entre o argônio e a acetonitrila. Ao se compararem as bandas entre si, as que apresentam elevação na intensidade por haver menor proporção de acetonitrila na matriz de argônio são as bandas referentes aos monômeros. De outro modo, as bandas que apresentam elevação de intensidade por haver maior proporção de acetonitrila, são aquelas referentes aos dímeros. Freedman e Nixon determinaram a simetria molecular do monômero em C_{3v} e a simetria molecular do dímero em C_{2h} , sugerindo que a interação entre as moléculas de acetonitrila é feita pela interação dipolo-dipolo entre os dois grupos CN vizinhos.

Com referência à formação de dímero entre as moléculas de DMSO, Figueroa e colaboradores (FIGUEROA *et al.*, 1966), utilizando a espectroscopia infravermelho, construíram uma matriz, utilizando como solvente o tetracloreto de carbono. As bandas referentes ao modo $\nu(\text{SO})$, em 1000 e 1060 cm^{-1} , foram selecionadas para identificar e determinar a concentração de monômeros e dímeros no DMSO. A concentração de DMSO em solução de tetracloreto de carbono variou de 0,002 a 0,8 mol/L. A banda em 1060 cm^{-1} apareceu em todas as concentrações, mas a banda em 1000 cm^{-1} surgiu a partir da concentração 0,02 mol/L. Portanto, a banda em 1060 cm^{-1} foi atribuída ao monômero, e a banda em 1000 cm^{-1} foi atribuída ao dímero. Figueroa e colaboradores, ao conhecerem as concentrações dos monômeros e dímeros, determinaram a constante de equilíbrio e sugeriram inicialmente duas possibilidades na formação dos dímeros: os tipos “cabeça-cauda” e “cíclico”. Ao analisarem a formação dos dímeros pelas propriedades termodinâmicas, concluíram que a forma cíclica do dímero seria a mais favorável, pois se o dímero fosse do tipo “cabeça-cauda” haveria, no espectro experimental, uma banda larga onde não se faria distinção entre a espécie referente ao monômero e aquela referente ao dímero. Investigando as soluções de percloratos de metais alcalinos em DMSO e água, Sastry e Singh (SASTRY E SINGH, 1985) observaram os espectros Raman na região entre 900 a 1100 cm^{-1} referente aos modos $\nu(\text{S=O})$ (DMSO) e $\nu(\text{Cl-O})$ (perclorato). A Figura 1.12 mostra espectros Raman de diferentes concentrações do perclorato de lítio em solução de DMSO.

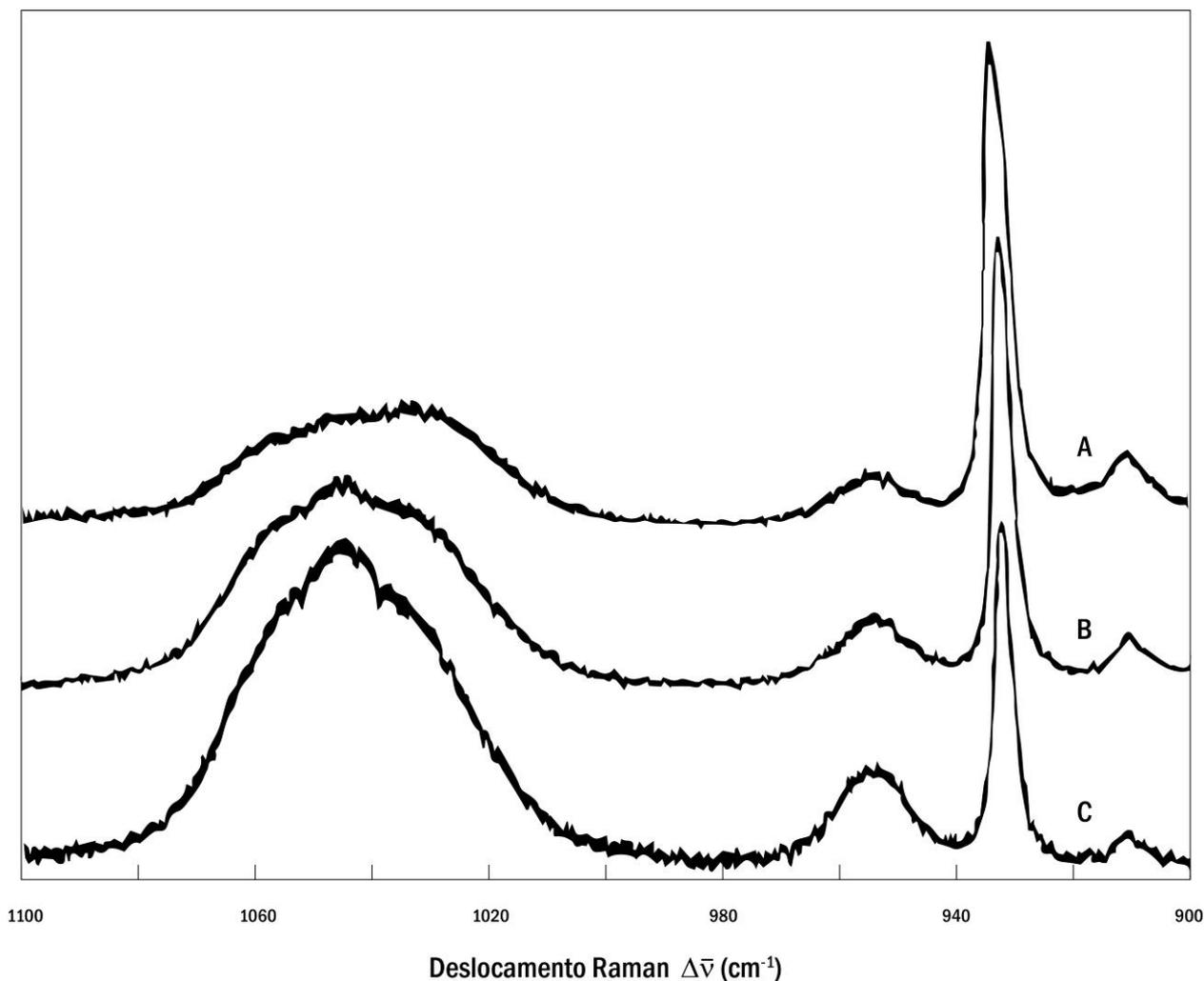


FIGURA 1.12: Espectros Raman dos modos $\nu(\text{S}=\text{O})$ (1040 cm^{-1}) e $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ (930 cm^{-1}) das soluções de perclorato de lítio em solução de DMSO na concentração A, 2,0 mol/L; B, 1,0 mol/L e C, 0,5 mol/L.(adaptação de SASTRY E SINGH, 1985).

A observação dos espectros destas soluções permitiu a Sastry e Singh identificarem três espécies originadas da interação solvente-solvente: em 1070 cm^{-1} é a região referente ao monômero; entre 1058 a 1040 cm^{-1} é a região referente ao dímero cíclico, e na região de 1025 cm^{-1} é a região referente ao dímero “cabeça-cauda”. A adição do perclorato nas soluções de DMSO pôs em maior evidência a banda em 1025 cm^{-1} , indicando a presença de par iônico. Fawcett e Kloss (FAWCETT E KLOSS, 1996) investigaram os modos $\nu(\text{SO})$ e $\nu(\text{CSC})$, referentes ao DMSO, para medir a afinidade eletrônica, previamente determinada pelo número doador de Gutmann (MAYER *et al.*, 1975) dos 23 solventes selecionados. Observou-se, em comparação com o solvente puro DMSO, que, enquanto a posição da banda referente ao modo $\nu(\text{SO})$, é deslocada para o azul (aumento no número de onda), a posição da banda referente ao modo $\nu(\text{CSC})$ é deslocado para o vermelho (diminuição do número de onda), e

vice-versa. De uma maneira geral, nas espécies aromáticas há um deslocamento $\nu(\text{SO})$ para azul e um deslocamento $\nu(\text{CSC})$ para o vermelho. Entretanto, a investigação no deslocamento do modo $\nu(\text{SO})$ não pode ser investigada para os ácidos e para os álcoois primários.

A literatura tem descrito os íons oxocarbônicos como blocos construtores para a engenharia de cristais e arquitetura molecular (BRAGA *et al.*, 2002), e as informações pela espectroscopia vibracional têm revelado o tipo de interação e ambiente químico experimentados pelas moléculas e ânions oxocarbônicos. Em particular, a espectroscopia Raman tem se mostrado uma das melhores técnicas para estudar as interações intermoleculares das espécies oxocarbônicas pela posição e intensidade das principais bandas nos espectros; e a divisão de bandas específicas, características das ligações no anel oxocarbônico, indica a coordenação dos íons metálicos (de OLIVEIRA E SANTOS, 1991) ou informa sobre o aumento na interação π - π entre os anéis oxocarbônicos vizinhos (GEORGOPOULOS *et al.*, 2006).

Os espectros Raman das soluções fornecem evidências das interações solvente-solvente, como a formação de dímeros, e das interações solvente-soluto; ligações de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e interações eletrostáticas, que indicam as propriedades dos solventes e dos solutos, são manifestações de propriedades, como momento dipolar, polarizabilidade, índice de refração e constante dielétrica (REIMERS E HALL, 1999). Por exemplo, Reimers e Hall estudaram 33 diferentes solventes misturados com acetonitrila (ACN) e investigaram diferentes tipos de interações intermoleculares (interações solvente-solvente e solvente-soluto), baseados no deslocamento do número de onda do modo $\nu(\text{CN})$ (REIMERS E HALL, 1999). Para a interação intermolecular solvente-solvente, a espectroscopia vibracional tem sido usada para estudar a fissão das ligações diméricas através da interação do soluto, e concluiu-se que a interação entre dois monômeros ACN, ao formarem dímeros, é muito fraca (REIMERS E HALL, 1999; FAWCETT *et al.*, 1993; FREEDMAN E NIXON, 1972; REIMERS E WATTS, 1984).

É bem conhecido que a associação iônica pode ser calculada pelas informações da espectroscopia Raman (ALÍA E EDWARDS, 2005); (FAWCETT *et al.*, 1994); (DENG E IRISH, 1992); (ALÍA *et al.*, 1996) usando-se duas diferentes aproximações, denominadas associação íon-solvente e íon-íon. A associação íon-solvente é estimada da interação entre os cátions e as moléculas do solvente pelo número de coordenação (DENG E IRISH, 1992), e a

interação ânion-solvente é avaliada pela perda da simetria molecular do ânion (ALÍA *et al.*, 1996; MILLER E MACKLIN, 1985; LEMLEY E PLANE, 1972).

Ribeiro e colaboradores (RIBEIRO *et al.*, 1997) investigaram soluções aquosas dos íons oxocarbonos SQ^{2-} ($\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$) e croconato ($\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$) pela espectroscopia Raman, utilizando bandas isotrópicas (polarizadas) da forma não-homogênea da banda Raman para determinar as ligações de hidrogênio com a água, através da redução dos graus de liberdade ao girar e se locomover dos íons em solução. Eles selecionaram as bandas polarizadas mais simétricas (a banda a_{1g} para o íon $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ e a banda a_1' para o íon $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$) e fizeram as integrais de área das bandas polarizadas e despolarizadas. Uma importante conclusão para este estudo foi a compreensão do impedimento da reorientação estrutural dos íons oxocarbônicos cercados pelas moléculas de água. Um estudo semelhante feito por Cavalcante e Ribeiro (CAVALCANTE E RIBEIRO, 2004) tem mostrado o deslocamento do número de onda da banda a_1' do íon $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ em solução aquosa do sal croconato de tetrabutilamônio (CTBA) e o deslocamento para o azul pela ligação de hidrogênio comparado com o CTBA puro. Este resultado permite inferir que o efeito de solvente exercido pela água, na camada de solvatação do íon croconato, é responsável pela diminuição dos comprimentos de ligação e do aumento correspondente das constantes de força para ambas as ligações CC e CO na estrutura dos oxocarbonos. A análise da forma da banda Raman do diânion croconato tem sido aceita usando-se a dinâmica molecular e a comparação feita com a solução aquosa, a solução de acetonitrila e com o CTBA puro (CAVALCANTE E RIBEIRO, 2005). A banda isotrópica simétrica (polarizada) ν_1 (CO) e ν_2 (respiração do anel) do íon croconato no CTBA puro e em acetonitrila, tem menor número de onda do que teria em solução aquosa, sugerindo que o deslocamento para o azul ocorre em solução aquosa por causa de o comprimento de ligação CC e CO do íon croconato diminuir, e porque a deslocalização eletrônica é fortemente afetada pela ligação de hidrogênio.

Há, reportados na literatura, diferentes tipos de interação molecular manifestada entre solventes orgânicos e moléculas orgânicas: o primeiro tipo de interação foi proposto por Girling e Shurvell (GIRLING E SHURVELL, 1998) e por Reimers e Hall (REIMERS E HALL, 1999), sugerindo a existência de espécies complexadas e livres a partir da interação entre o-cresol e a acetonitrila. Em contraste, no segundo tipo de interação, proposto por Alía e colaboradores (ALÍA *et al.*, 2004) estes concluíram que todas as espécies formam complexos com o solvente, por se referirem a uma interação entre um ácido orgânico forte e o DMSO. Desta forma, assumir ou não o tipo de interação que ocorre entre o solvente e o soluto, na

formação de um complexo, se há fração do soluto que não forma complexo (livre), ou se ocorre a total formação de complexos, determina o próprio limite de investigar outras propriedades, tais como o caráter iônico do soluto, possibilitando assim saber se a fração de espécies não dissociadas complexadas e a fração de espécies não dissociadas que não estão complexadas, podem fornecer condições para determinar o grau de ligação iônica ou covalente das ligações OH, e também identificar a formação do par iônico, distinguindo com maior possibilidade as espécies presentes nas soluções.

1.5 – Sais de tetraalquilamônio contendo oxocarbonos

Outra investigação feita por nós foi a análise espectroscópica vibracional e por difração dos raios X dos sais de tetraalquilamônio dos oxocarbonos. Os sais de tetraalquilamônio são muito importantes na formação de líquidos iônicos. Cavalcante e Ribeiro (CAVALCANTE E RIBEIRO, 2005) investigaram o ânion divalente croconato em três diferentes tipos de soluções: aquosa, acetonitrila e o líquido iônico formado pelo sal de TBA, observando-se os dois modos mais simétricos do íon croconato: ν_1 (ν_{CO}) e ν_2 (respiração do anel).

O ETBA é um sal, constituído a partir do íon SQ^{2-} , pertencente ao grupo dos oxocarbonos (OLIVEIRA *et al.*, 1992) contendo o cátion TBA. Os sais que contêm os cátions TBA geralmente são utilizados nas investigações em ambientes onde ocorre o mínimo de perturbação dos íons pelos solventes, analisando-se especificamente a interação eletrostática entre o cátion e o ânion, podendo-se desprezar as fracas interações exercidas pelos solventes apolares (COPENHAFER E KRAUS, 1951). A aplicação da espectroscopia vibracional, utilizando-se as radiações na região do infravermelho afastado, no estudo de diversos sais contendo cátion TBA, em solução de benzeno, permitiu observar a formação de pares iônicos nestes sais (BARKER E YARWOOD, 1974). Na investigação da simetria dos ânions divalentes tetrahalogenetos, utilizando-se a espectroscopia vibracional e comparando-se os espectros dos sais que contêm estes ânions, em solução aquosa, em sais de tetraalquilamônio e em sais que contêm cátions menores, foi observado que os espectros dos ânions em solução aquosa e nos sais de tetraalquilamônio eram muito semelhantes. A semelhança entre estes espectros sugere que a interação eletrostática dos cátions tetraalquilamônio é tão fraca que a geometria dos ânions contidos nestes sais se assemelha às mesmas espécies de ânions em solução aquosa. Nos sais que contêm os cátions menores, os espectros se diferenciam,

implicando a perda de simetria dos ânions, inferindo-se que o efeito eletrostático dos cátions menores são mais acentuados (ROSS E SIDDIQI, 1972). A comparação do efeito eletrostático do cátion lítio com o cátion TBA, nos sais de iodeto, em solução de acetonitrila, aplicando-se a espectroscopia Raman, foi selecionada como sonda a banda atribuída ao modo $\nu(\text{CN})$, na região entre 2230 e 2320 cm^{-1} . O modo $\nu(\text{CN})$ pertence ao solvente. Nas soluções de iodeto de TBA, não houve mudanças significativas nesta banda. Entretanto, nas soluções que contêm o iodeto de lítio, foi observada grande modificação, mostrando que o cátion lítio promove uma interação eletrostática muito mais forte do que o cátion TBA, sugerindo que o volume do cátion TBA possivelmente explica a interação eletrostática muito menor do que a interação eletrostática mais efetiva dos cátions menores. A interação eletrostática mais efetiva entre os sais que contêm cátions menores, em comparação com os sais que contêm o cátion tetrametilamônio, é observada através da espectroscopia vibracional, de acordo com o deslocamento do número de onda das bandas atribuídas aos ânions. Normalmente, as bandas que contêm os menores números de onda indicam menor perturbação eletrostática, e costumam ser observadas em soluções e nos sais de tetraalquilamônio. Em sais que contêm cátions menores, observam-se frequentemente deslocamentos para maior número de onda. Na formação de um solvente orgânico ideal para solubilizar aminoácidos foi demonstrado que a combinação do hidróxido de TBA com DMSO é própria para a solubilização dos aminoácidos (VERARDO E GORASSINI, 2013).

Ao formarem sistemas cristalinos, partindo do ácido ftálico e dos cátions TBA, TPA, TEA e tetrametilamônio, Jessen e küppers (JESSEN E KÜPPERS, 1991) obtiveram quatro diferentes sistemas cristalinos; e todos esses sistemas tiveram em comum o ânion hidrogeno-ftalato, apresentando uma ligação de hidrogênio intramolecular muito forte. Portanto, para cada sistema formado entre os cátions tetraalquilamônio e o íon hidrogeno-ftalato não houve distinção na formação do íon hidrogeno-ftalato ao se mudar o cátion TBA até o cátion tetrametilamônio; mas foi notado que a diminuição da força coulômbica com o aumento do raio do cátion reflete a diminuição na tendência de o grupo carboxílico ficar fora da configuração coplanar.

Os oxocarbonos, ao formarem sistemas cristalinos, apresentam respostas espectroscópicas interessantes. (KOLEVA *et al.*, 2009; BRAGA *et al.*, 2002), Koleva e colaboradores (KOLEVA *et al.*, 2009), investigando diferentes sistemas cristalinos contendo o íon HSQ^- , observaram o surgimento de bandas originadas da interação das ligações de hidrogênio no estado sólido: divisão de Davydov, que é a vibração não-degenerada de uma

molécula livre; mas, no cristal, esta mesma banda não degenerada pode ser dividida em um multipletto de bandas, em razão das interações intermoleculares. A ressonância de Fermi, que é a intensificação das bandas de combinação, muito próximas das bandas fundamentais, é encontrada na molécula livre; e, quando a molécula apresenta ressonância de Fermi, no estado sólido, pode ocorrer a combinação da divisão de Davydov com a ressonância de Fermi formando a ressonância de Fermi-Davydov. As interações intermoleculares, através das ligações de hidrogênio, podem ser mais bem compreendidas, investigando-se os sistemas cristalinos pela espectroscopia vibracional, associados com a difração dos raios X do monocristal. A figura 1.13 mostra os diferentes tipos de combinação formados pelo íon HSQ^- nos diferentes sistemas cristalinos

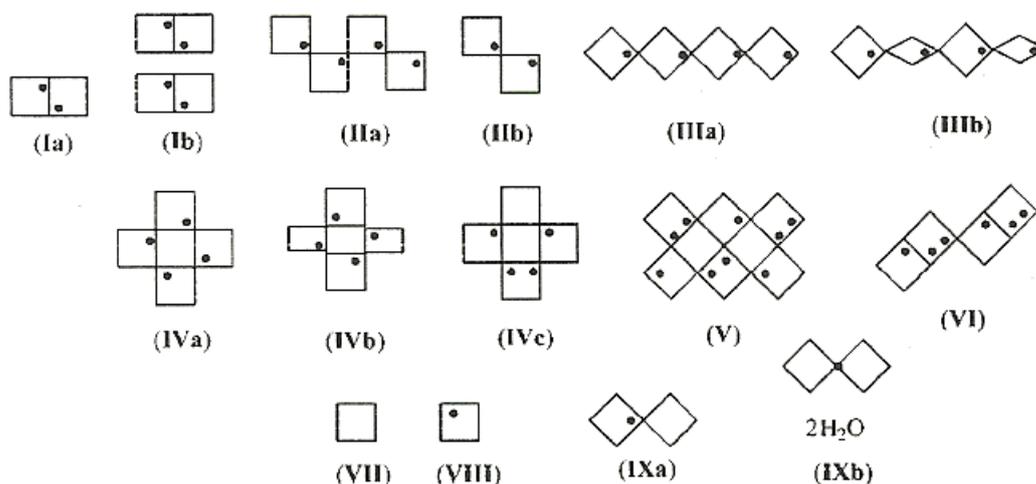


FIGURA 1.13: Representação das diferentes combinações dos íons HSQ^- em diferentes sistemas cristalinos. Os fragmentos representam o HSQ^- , o SQ^{2-} e o H_2SQ , e os pontos representam as hidroxilas (KOLEVA *et al.*, 2009).

Braga e colaboradores (BRAGA *et al.*, 2002) formaram sistemas cristalinos de croconato com diferentes metais alcalinos, e observaram a presença de duas moléculas de água nos sais com cátions menos volumosos (Li^+ ao K^+), enquanto os sais de Rb^+ e Cs^+ são anidros. Braga e colaboradores sugeriram que a presença das moléculas de água, nos sais de cátions menores, preenchem os espaços onde cátions menores deixariam lacunas, enquanto os sais com cátions maiores, isomorfos, preenchem com maior eficácia os espaços equatoriais. Santos e Gonçalves (SANTOS E GONÇALVES, 2001), ao utilizarem a espectroscopia vibracional para descrever a influência do cátion lítio e da molécula de água no croconato de

lítio, observaram que a banda, referente ao modo atribuído à respiração do anel, em 651 cm^{-1} , no sal dihidratado, é dividida em duas bandas, em 657 e 665 cm^{-1} , no sal desidratado. O desdobramento de duas bandas no sal desidratado a partir de uma única banda atribuída ao modo de respiração do anel pode indicar que a água fornece condições para preservar a simetria do ânion divalente croconato, seja coordenando com o ânion divalente croconato pela ligação de hidrogênio, ou coordenando com o cátion lítio, atenuando a carga do íon Li^+ . Portanto, ao compararmos as investigações dos sistemas cristalinos formados pelo íon croconato dos croconatos de sais alcalinos (BRAGA *et al.*, 2002), com a investigação do sistema cristalino formado pelo croconato de lítio (SANTOS E GONÇALVES, 2001), temos diferentes pontos de vista acerca da função desempenhada pela presença da molécula de água.

Em relação aos esquatros de sais alcalinos, junto com o espectro do H_2SQ , Georgopoulos e colaboradores (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005) mediram a influência do tamanho do cátion na simetria do anel do íon SQ^{2-} , comparando desde o H_2SQ até o $(\text{NH}_4)_2\text{SQ}$ (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005). Nem o H_2SQ , nem o $(\text{NH}_4)_2\text{SQ}$ contêm água. Os demais sais alcalinos apresentam moléculas de água, com uma molécula no K_2SQ (MACINTYRE E WERKEMA, 1964), duas no Li_2SQ e no Rb_2SQ e três no Na_2SQ . Comparando a simetria do anel do íon SQ^{2-} entre o Li_2SQ e o Rb_2SQ , onde ambos apresentam a mesma quantidade de moléculas de água na fórmula, constatou-se a presença de um número maior de bandas vibracionais para o Li_2SQ do que para o Rb_2SQ , observando-se que a perda de simetria do anel ocorre em função do tamanho do cátion; mas as moléculas de água não influenciam significativamente na simetria do anel no íon SQ^{2-} .

Comparando o comportamento químico dos ácidos H_2SQ , crocônico e rodizônico, nas soluções aquosas, observou-se que, enquanto o ácido crocônico sofre a adição de uma molécula de água (SCHWARTZ *et al.*, 1975), e o ácido rodizônico sofre a adição de duas moléculas de água (WEST E PATTON, 1970; SKUJINS *et al.*, 1968), o H_2SQ não sofre adição de água no anel. O comportamento distinto do H_2SQ em relação aos ácidos crocônico e rodizônico, sobre a adição de água na estrutura, pode ser um indicador na propriedade da deslocalização eletrônica do anel destes ácidos. Quanto maior o tamanho do anel, maior a quantidade de água adicionada à estrutura do anel, conforme foi observado experimentalmente por Schwartz e colaboradores, ao investigarem o ácido crocônico em solução aquosa, e por Skujins e colaboradores, ao investigarem o ácido rodizônico após a completa evaporação da água, e terem investigado o ácido rodizônico por espectroscopia de massas. A adição de água aos ácidos crocônico e rodizônico deu ensejo a erros na

determinação dos graus de dissociação destes ácidos, levando a se calcularem novamente os graus de dissociação destes ácidos; mas, nestes cálculos, os pesquisadores tiveram que considerar as espécies formadas em decorrência da adição de água no anel, o que levou a novos valores de pKs (GELB *et al.*, 1975; WEST E PATTON, 1970). A síntese de sais de tetraalquilamônio com os ânions oxocarbônicos, em princípio, poderia fornecer informações na investigação dos íons oxocarbônicos nas soluções, através de informações oriundos da espectroscopia vibracional. Os espectros vibracionais de diferentes sais de tetraalquilamônio são os que mais se aproximam, em termos da localização e da quantidade de bandas vibracionais, se comparados com os espectros vibracionais das soluções de sais, contendo os mesmos tipos de ânions. Com dados da espectroscopia vibracional coletados e, se possível, com a utilização da difração dos raios X do monocristal, há a possibilidade de investigar se houve formação de outras espécies químicas, decorrentes de adição de água na estrutura, que, no caso dos ácidos crocônico e rodizônico, levaram a medidas errôneas na determinação dos graus de dissociação destes ácidos, ao utilizarem os métodos potenciométrico e condutimétrico.

Dunsmuir e Lane (DUNSMUIR E LANE, 1971) utilizaram os espectros dos sais de céσιο, dos sais de tetraalquilamônio e das soluções aquosas, de ânions tetraédricos do tipo MCl_4^{2-} , onde o metal M pode ser o Zn, Co, Cu. Os espectros dos sais de tetraalquilamônio dos ânions MCl_4^{2-} são os que mais se aproximam dos espectros das soluções aquosas destes ânions, na localização das bandas, em número de onda, e na quantidade de bandas apresentadas nos espectros, indicando que a simetria dos ânions nas soluções aquosas e nos sais de tetraalquilamônio é a mesma. Evidenciando o reduzido poder de polarização dos cátions tetraalquilamônio, Villalba e colaboradores (VILLALBA *et al.*, 2001), através da difração dos raios X e da espectroscopia vibracional, investigaram o nitroprussiato de TBA dihidratado, sugerindo haver uma distribuição bastante homogênea de carga no interior do ânion nitroprussiato.

A investigação por espectroscopia vibracional dos sais contendo o cátion TBA, pode ser utilizada na elucidação e na distinção dos modos vibracionais na atribuição, em relação à interação cátion-solvente e na interação ânion-solvente (MOLLNER *et al.*, 2004). Ao fazerem as soluções binárias de sais de iodeto, utilizando a acetonitrila como solvente, em algumas soluções contendo o cátion Li^+ e outras soluções contendo o cátion TBA, obtiveram os espectros infravermelhos destas soluções, e investigaram principalmente o modo $\nu(CN)$, conforme mostra a figura 1.14.

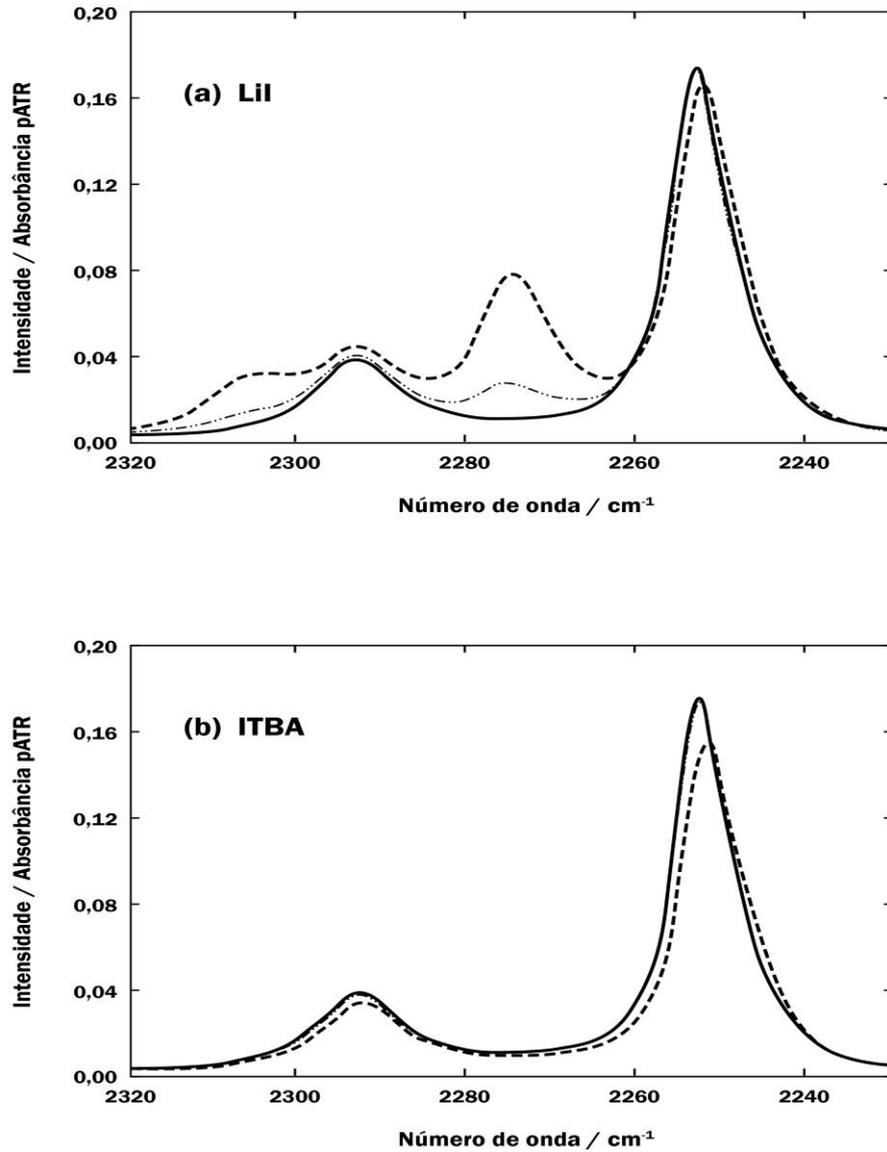


FIGURA 1.14: Espectros infravermelhos das soluções de acetonitrila, contendo o cátion Li^+ (a) e o cátion TBA (b). A linha cheia é referente ao solvente puro. A linha pontilhada é referente à concentração 0,7 mol/L, e a linha (-.-.-) é referente à concentração 0,15 mol/L. (adaptação de MOLLNER *et al.*, 2004).

O espectro infravermelho das soluções que contêm o cátion Li^+ mostra o surgimento de nova banda em 2275 cm^{-1} , referente ao modo $\nu(\text{CN})$. No solvente puro, esta mesma banda encontra-se em 2253 cm^{-1} . Entretanto, nas soluções que contêm o cátion TBA, nenhuma banda nova surgiu. A interpretação dada ao fato de surgir uma nova banda na solução contendo o cátion Li^+ e de não haver nenhuma banda nova na solução contendo o cátion TBA,

é de que um cátion bastante volumoso como o TBA tem interação muito fraca com a molécula do solvente, a ponto de não formar complexo entre o cátion e o solvente. Um cátion menor como o Li^+ interage com o grupo CN, formando um complexo. Isto é, a interação eletrostática de cátions menores perturba grupos que contêm alta densidade eletrônica, como o CN. Portanto, não formar nova banda na solução contendo cátion TBA foi imprescindível para a atribuição da banda formada na solução contendo o cátion Li^+ . Um ponto em comum nas soluções que contêm diferentes cátions foi notado: o deslocamento da banda em 2253 cm^{-1} . Este deslocamento foi atribuído à interação entre o ânion Γ^- e o grupo CN. O ânion Γ^- interage com o lado positivo do grupo CN, provocando um pequeno deslocamento para o vermelho, em relação ao modo $\nu(\text{CN})$ do solvente puro. A investigação através da espectroscopia vibracional possibilita observar uma mesma região do espectro que contém um único grupo cromóforo, a interação cátion-solvente e ânion-solvente.

Os sais que contêm o cátion TBA podem revelar um ambiente no estado sólido próximo ao do estado líquido. Foi o que ocorreu com os sais tetrahalogenocadmato (CdX_4^{2-}) de tetraalquilamônio (ROSS *et al.*, 1972). O espectro do CdI_4^{2-} tem simetria tetraédrica em solução aquosa e no sal de TBA, havendo, tanto em solução quanto no sal de TBA, o mesmo número de bandas, assumindo nos diferentes meios os mesmos números de onda. O cátion volumoso TBA não perturbou o ânion CdI_4^{2-} , preservando a simetria tetraédrica, conforme este mesmo íon apresentava em solução.

Na tentativa de medir as forças iônicas nos sais, os solventes utilizados devem apresentar baixa constante dielétrica — como, por exemplo, o benzeno, cuja interação íon-solvente é desprezível, podendo-se considerar que não há interação íon-solvente, por serem solventes apolares; por esta razão, formam soluções com expressiva quantidade de pares iônicos (COPENHAFER E KRAUS, 1951). Os sais de tetraalquilamônio apresentam boa solubilidade em solventes apolares, formando sistemas adequados para determinar a força iônica, que é muito maior do que no mesmo sal solubilizado em solventes polares onde, normalmente, os solventes polares apresentam constante dielétrica elevada. Nas medidas de condutância destas soluções o valor aumenta, ao se elevar a concentração da solução. Entretanto, a associação dos íons depende de dois fatores: do momento dipolar do par iônico e do tamanho e simetria dos íons. A formação do par iônico será tanto maior quanto maior for a simetria e o tamanho dos íons.

Diversos sais de tetraalquilamônio foram sintetizados a partir da reação dos hidróxidos de tetraalquilamônio com ácido ftálico, formando sais de hidrogeno ftalato de tetraalquilamônio (JENSSEN E KÜPPERS, 1991). Uma das interações investigadas foi a força da ligação de hidrogênio intramolecular. Não houve variação linear na distância $O\cdots O$ intramolecular na ligação de hidrogênio, mas as menores distâncias $O\cdots O$ intramolecular tendem a serem observadas em cátions maiores. Utilizando os espectros infravermelho do ácido ftálico, do hidrogeno-ftalato de potássio e do ftalato de potássio como padrões no comportamento do anel aromático e do grupo $C=O$, percebe-se um deslocamento para o vermelho destes modos em presença dos cátions tetraalquilamônio, indicando maior deslocalização eletrônica no anel, em razão da baixa polaridade destes cátions tetraalquilamônio, especialmente do cátion TBA. As figuras 1.15 e 1.16 mostram os sistemas cristalinos dos hidrogeno-ftalatos de TEA e de TBA.

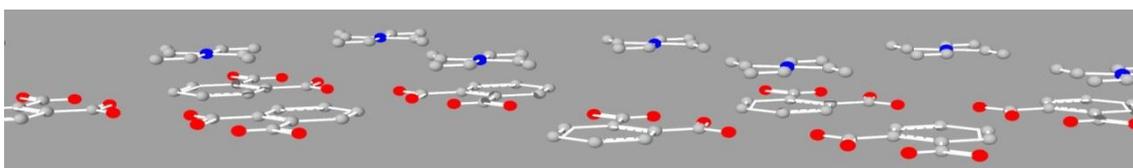


FIGURA 1.15: Figura do sistema cristalino do hidrogeno-ftalato de TEA (adaptação de JENSSEN E KÜPPERS, 1991).

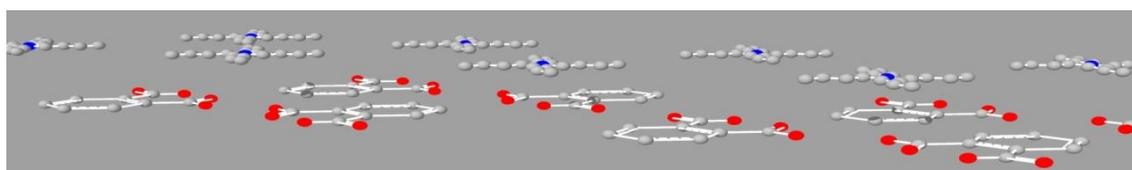


FIGURA 1.16: Figura do sistema cristalino do hidrogeno-ftalato de TBA. (adaptação de JENSSEN e KÜPPERS, 1991).

Os cátions, em ambos os sistemas, estão em posição axial em relação aos monoânions hidrogeno-ftalato, isto é, estão em cima e embaixo dos anéis. Os ânions estão bem afastados

entre si. Portanto, este sistema cristalino tem uma coesão de interação essencialmente eletrostática. As ligações de hidrogênio que surgem são intramoleculares, não realizando ligação com nenhum outro ânion hidrogeno-ftalato. Especialmente, a síntese do hidrogeno-ftalato de TBA foi realizada em água e, por esta razão, poderia conter facilmente água de cristalização. Entretanto, não houve a presença de água no sistema cristalino do hidrogeno-ftalato de TBA.

A síntese e a caracterização do pseudo-oxocarbono croconato violeta de TBA configuram um aspecto interessante, ao substituir dois átomos de O no anel de croconato por dois grupos dicianometileno (TELES *et al.*, 2006); o sal de potássio adquire a cor violeta, enquanto o sal de TBA obtém a cor verde; e, ao adicionar o cloreto de zinco à solução que contém o croconato violeta de TBA, o cristal resultante adquire a cor dourada, por causa da formação de complexo entre o átomo de Zn e os átomos de O vicinal. O espectro vibracional do complexo mostra grande deslocamento nos modos $\nu\text{C}=\text{O}$, mas não se observa nenhum deslocamento no número de onda nas bandas referentes aos modos νCN . Na comparação das estruturas cristalinas do croconato violeta de potássio com o croconato violeta de TBA, notou-se um deslocamento entre os anéis de croconato violeta, de diferentes planos cristalográficos, de 12 \AA , indicando que não ocorre empacotamento π - π entre estes anéis, ao passo que no croconato violeta de potássio eles são empacotados sem o deslocamento da distância entre os centros dos anéis de diferentes planos (deslocamento centróide-centróide). Para haver interação π - π entre os anéis de diferentes planos, é preciso que haja um deslocamento centroide-centróide no limite máximo de, aproximadamente, 3 a 4 \AA .

Na síntese das formas 1,2 e 1,3 bisdicianometileno esquarato (esquaraínas contendo dicianometileno) contendo diferentes cátions de metais alcalinos e o cátion TBA, Oliveira e colaboradores (OLIVEIRA *et al.*, 2009) perceberam a variação da simetria do anel do íon SQ^{2-} , D_{4h} (ITO e WEST, 1963) para C_{2v} , em razão da substituição de dois átomos de O por dois grupos dicianometileno no anel do íon SQ^{2-} . Analisando os espectros Raman das esquaraínas em diferentes sais, observamos, nos sais que contêm os dicianometilenos na posição *cis* do anel de SQ^{2-} , todos os modos referentes ao ânion divalente dicianometileno esquarato deslocados pro vermelho nos sais de TBA; mas os sais que contêm os grupos dicianometileno na posição *trans*, apresentaram bandas extras devido à aparição dos modos do cátion TBA.

1.6 – Interação π - π entre os oxocarbonos

As espécies oxocarbônicas são ricas em elétrons π e, pela presença de elétrons π nos anéis, os ácidos e seus respectivos sais podem adquirir variadas colorações. Entretanto, o H_2SQ e os respectivos sais derivados são incolores (de OLIVEIRA *et al.*, 1992), enquanto as esquaraínas apresentam cores variadas, dependendo do cátion (OLIVEIRA *et al.*, 2009). O ácido crocônico é incolor (BRAGA *et al.*, 2001), mas os sais de sódio e potássio podem variar entre laranja (hidratado) e amarelo (desidratado). O ácido rodizônico, em solução aquosa, pode variar a coloração, de acordo com o pH do meio. De acordo com Patton e West (PATTON E WEST, 1970), o íon rodizonato, inicialmente laranja, torna-se imediatamente incolor em meio ácido mais forte, tornando-se vagarosamente amarelo-claro. Os sais de sódio e potássio são de coloração escura. As soluções e os sistemas cristalinos dos oxocarbonos, portanto, possuem condições adequadas para a investigação e determinação da interação π - π .

Identificar e determinar quantitativamente a interação π - π entre moléculas aromáticas tem sido difícil, devido à necessidade de escolha de um modelo adequado, que possa conciliar a teoria correspondente à interação intermolecular com a observação dos sistemas aromáticos (HUNTER E SANDERS, 1990). A escolha destes modelos depende do sistema a ser investigado. De um modo geral, a energia de interação entre duas moléculas é baseada no modelo eletrostático, representada pela soma da energia eletrostática com a energia de indução, a energia de dispersão e a energia de repulsão. A forma da utilização do modelo que representa a interação π - π tem duas opções: o modelo de carga atômica, baseado na diferença de densidade eletrônica para cada átomo que constitui a espécie investigada. O segundo modelo é o solvofóbico, em que a aproximação entre os solutos contendo elétrons π , ocorre, podendo desprezar que hajam moléculas de solventes entre os solutos, isto é, entre os solutos, ao fazerem a aproximação, considera-se que não haja nenhuma molécula de solvente. Comumente, para determinar a transferência de elétrons entre espécies químicas, imagina-se que no sistema investigado, haja uma espécie contendo alta densidade eletrônica, enquanto a outra espécie apresenta baixa densidade eletrônica. Por exemplo, uma molécula rica em elétrons π , interage com outra molécula, pobre em elétrons π , realizando a transferência de carga, partindo da espécie contendo alta densidade eletrônica, indo para a espécie contendo baixa densidade eletrônica. O modelo da carga atômica é empregado quando no sistema há um átomo de metal. Como não há nenhum átomo de metal presente no sistema que analisamos, este modelo torna-se inadequado para nós. O modelo de transferência de carga, na qual, entre duas moléculas, há uma molécula doadora e a outra receptora de elétrons,

comumente espera-se ou uma banda de transferência de carga no espectro de absorção UV-Visível, ou um alargamento da banda no espectro UV-Visível. Como exemplo, Hunter e Sanders examinaram as interações π - π no empacotamento entre os anéis das porfirinas pela espectroscopia no UV-Visível, e não apareceu nenhuma banda que se possa atribuir à interação π - π . Problema semelhante foi apresentado por Lopes e colaboradores (LOPES *et al.*, 2001), ao examinarem a interação entre o H₂SQ e a zeólita, na qual, espécies inicialmente puras são incolores e, ao se unirem, formam um novo sistema, apresentam uma solução bastante colorida. Entretanto, a investigação da formação da cor pela espectroscopia UV-Visível não apresentou nenhuma banda específica, nenhum alargamento que pudesse ser atribuído à interação π - π que justificasse o aparecimento da cor intensa formada pela interação entre o H₂SQ e a zeólita.

Ranganathan e Kulkarni (RANGANATHAN E KULKARNI, 2002), determinaram a densidade de carga eletrônica por difração dos raios X, realizando um estudo comparativo das densidades eletrônicas entre os sais de sódio trihidratados dos íons esquarato, C₄O₄²⁻, e croconato, C₅O₅²⁻; e concluíram que há uma distribuição homogênea de densidade eletrônica no interior dos anéis destes íons. Entretanto, a densidade eletrônica no anel do íon esquarato é maior do que a densidade eletrônica no anel do íon croconato. As ligações de hidrogênio entre as águas de cristalização e os íons esquarato e croconato, e as interações eletrostáticas entre os cátions sódio e os ânions divalentes, conforme descrito pela determinação da densidade eletrônica por difração dos raios X, não perturbam a densidade eletrônica do anel. De fato, há uma controvérsia sobre a influência das ligações de hidrogênio nos elétrons π pertencente aos anéis dos SQ²⁻. Embora Santos e Gonçalves investiguem o croconato de lítio dihidratado utilizando a espectroscopia vibracional, Ranganathan e Kulkarni investigam o croconato de sódio trihidratado utilizando a difração dos raios X na determinação da densidade eletrônica; temos resultados distintos sobre o efeito que a molécula de água exerce na perturbação dos elétrons π presentes no anel. A difração dos raios X na determinação da densidade eletrônica não revela qualquer perturbação promovida pela molécula de água, mas a espectroscopia vibracional, por sua vez, consegue perceber a perturbação promovida pela ausência da molécula de água no croconato de lítio cristalino, ao se observarem os modos da respiração do anel do íon croconato. Na investigação do sistema cristalino formado pelo K₂SQ, Macintyre e Werkema (MACINTYRE E WERKEMA, 1964) ressaltaram a importância de relacionar o modo de empacotamento do anel do íon SQ²⁻ com a simetria do anel, D_{4h}, com a simetria D_{2h} do TCNQ. Enquanto os anéis de SQ²⁻ empacotam a metade do anel de um íon SQ²⁻ com a

metade do anel do outro íon SQ^{2-} no plano vizinho, os ânions TCNQ se empacotam interpondo-se completamente. Os cristais de SQ^{2-} são incolores, enquanto os cristais de TCNQ são verdes. De acordo com Macintyre e Werkema, a forte absorção na região do visível, característica do complexo de transferência de carga, é ausente no K_2SQ . A ausência de cor no cristal do K_2SQ sugere que há um impedimento de transferência de carga entre os anéis de SQ^{2-} . Este impedimento na transferência de carga entre os anéis do íon SQ^{2-} explica o motivo do cristal de K_2SQ ser incolor.

Um estudo da estrutura cristalina do H_2SQ por difração de nêutrons (SEMMINGSEN *et al.*, 1977) mostra que a principal interação intermolecular responsável pela coesão cristalina é a ligação de hidrogênio. A Figura 1.17 mostra o desenho tridimensional da estrutura cristalina do H_2SQ .

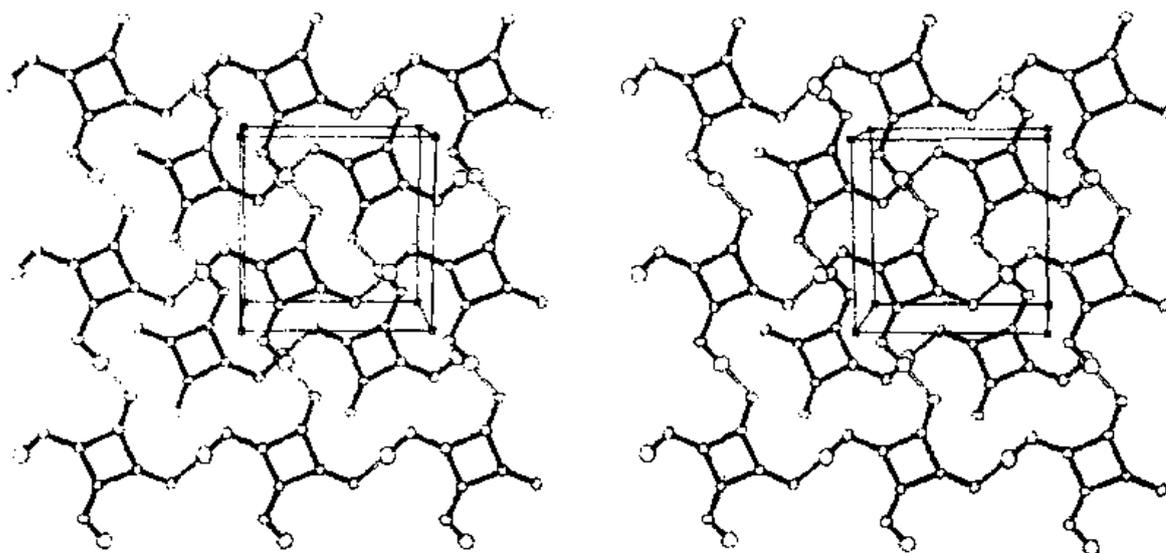


FIGURA 1.17: Representação tridimensional da estrutura cristalina do H_2SQ (SEMMINGSEN *et al.*, 1977).

Podemos observar, na representação tridimensional do sistema cristalino do H_2SQ , que os anéis de planos diferentes não se sobrepõem, o que dificulta ainda mais a transferência de carga entre os anéis de SQ^{2-} no cristal de H_2SQ , em comparação com o cristal de K_2SQ . Mesmo que, com a presença dos elétrons π nos anéis, o H_2SQ e o K_2SQ , formem cristais

incolores, em soluções eles adquirem a cor rosa. Para explicar a transferência de carga entre os solutos aromáticos, Hunter e Sanders (HUNTER E SANDERS, 1990) mencionaram o modelo solvofóbico, que descreve a interação π - π nas soluções entre os solutos aromáticos, livre das moléculas do solvente entre os anéis das moléculas aromáticas do soluto, permitindo a interação π - π .

Investigando a relação entre as ligações de hidrogênio e a deslocalização dos elétrons π por cálculos teóricos, Sobczyk e colaboradores (SOBCZYK *et al.*, 2005) consideraram as ligações de hidrogênio como interações eletrostáticas; a partir desta definição, moléculas suscetíveis de realizarem as ligações de hidrogênio e que contenham na sua estrutura elétrons π , permitem que os átomos de H e os elétrons π se influenciem através da interação eletrostática. Se, em uma molécula aromática, houver átomo de H ligado a outro átomo eletronegativo, e este átomo eletronegativo estiver ligado ao anel, a deslocalização eletrônica sofrerá perturbação. No caso do H₂SQ, consideramos conveniente adotar a ideia da perturbação que os elétrons π sofrem ao fazer a ligação de hidrogênio. Quando os átomos de H realizam ligações também com outro grupo de elevada densidade eletrônica da molécula vizinha, os elétrons π no interior do anel podem estar mais disponíveis para efetuarem as interações com anéis vizinhos.

Heine e colaboradores (HEINE *et al.*, 2005) estudaram o efeito da deslocalização eletrônica dos elétrons π , gerando corrente elétrica no interior do anel aromático, formando um campo magnético. De acordo com o ponto de vista de considerar o campo magnético na formação da interação de atração entre os elétrons π de diferentes anéis, as correntes devem ter orientações opostas entre si, gerando campos magnéticos de orientações contrárias; por este motivo, os anéis se atraem. Hunter e Sanders (HUNTER E SANDERS, 1990) consideraram especificamente a interação coulômbica na interação π - π entre os anéis, destacando, como um grande problema nos modelos coulômbicos propostos por eles, a distribuição da densidade eletrônica no anel, havendo necessidade, na própria molécula aromática, de formar polos com diferentes concentrações de carga.

Apesar da coloração rosa das soluções de H₂SQ, no espectro UV-Visível não são observadas bandas que possam ser atribuídas a uma possível transferência de carga. A possibilidade de ocorrer perturbação na estrutura dos anéis entre os H₂SQ vizinhos, ao se aproximarem, em decorrência da presença de elétrons π nesses anéis, pode ser uma justificativa para explicar a cor rosa das soluções concentradas de H₂SQ. Pelo ponto de vista

das interações magnéticas, há uma limitação para a aplicação da espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR, em inglês), pois para que seja efetuada a medida na espectroscopia EPR, seria imprescindível a espécie química ter, pelo menos, um elétron desemparelhado, sendo uma espécie paramagnética. O H_2SQ não tem nenhum elétron desemparelhado, sendo então uma espécie diamagnética. Portanto, não podemos utilizar a espectroscopia EPR para determinar as propriedades magnéticas do H_2SQ . As bandas obtidas na espectroscopia vibracional possuem energias com ordem de grandeza inferiores ao das bandas obtidas no espectro UV-Visível, mas possuem energias com ordens de grandeza superiores aos das bandas obtidas no espectro EPR. Possivelmente, a absorvidade molar no espectro UV-Visível do H_2SQ nas soluções, tenha um valor tão baixo, que no espectro UV-Visível não seja observado. Na espectroscopia vibracional, não podemos observar transferência de carga entre as espécies, e também não podemos observar as propriedades magnéticas, mas as mudanças na posição das bandas, que podem estar relacionadas com a modificação dos valores das constantes de força, observando o deslocamento da posição de determinadas bandas no espectro. O deslocamento destas bandas pode indicar modificação da densidade eletrônica nas ligações, caracterizando perturbação entre os anéis dos H_2SQ , ao se aproximarem nas soluções.

2 - OBJETIVOS

Neste trabalho, objetivamos mostrar que a espectroscopia vibracional pode ser utilizada para identificar e determinar quantitativamente as espécies químicas presentes nas soluções. Apresentar uma nova proposta de atribuição, relacionando a lei de Beer com a teoria da dissociação iônica, como outra forma de identificar as espécies químicas presentes nas soluções.

Pretendemos ainda aplicar a espectroscopia vibracional para a compreensão da formação da cor rosa nas soluções, a partir da possibilidade da interação π - π entre os anéis do H₂SQ, partindo de espécies incolores, quando puras. A provável baixa absorvidade molar, não permitindo que as bandas referentes à transferência de carga sejam observadas no espectro UV-Visível, e pelo o H₂SQ ser uma espécie diamagnética, não permitindo ser aplicada a espectroscopia EPR, induz a utilização da espectroscopia vibracional como uma viável alternativa para investigar tais interações, com a observação da modificação dos modos $\nu(\text{CC})$ e dos modos do anel, na possibilidade de elucidar tais perturbações que, provavelmente, formam a cor rosa das soluções.

Por fim, pretendemos utilizar a difração dos raios X para resolver as estruturas de sais de tetraalquilamônio dos oxocarbonos, para identificar as espécies químicas de interesse e, posteriormente, obter espectros vibracionais destes sais, para formar um conjunto seguro de dados das bandas atribuídas aos ânions e, com estas informações, utilizá-las como sondas na investigação de espécies possivelmente presentes nas soluções .

3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 – Soluções de H₂SQ em DMSO

O H₂SQ (Sigma-Aldrich, 98,5% de pureza) e DMSO (SYNTH, 99,9% de pureza) foram utilizados sem qualquer tratamento prévio. As seguintes concentrações de solução de H₂SQ em DMSO foram usadas: 0,3 mol/L; 0,5 mol/L; 1,0 mol/L; 2,0 mol/L; 3,0 mol/L e 4,0 mol/L. Estabelecemos o limite máximo de concentração em 4,0 mol/L, em razão de haver, nesta concentração, precipitação de H₂SQ em torno de vinte dias após formada a solução.

A solução 0,3 mol/L foi formada, diluindo-se a solução 0,5 mol/L. Para a obtenção da solução 0,5 mol/L, foram diluídas 2,28 gramas de H₂SQ para 40 mL de DMSO. Ainda havia precipitado no fundo da solução. Para diluir completamente o H₂SQ, a solução foi aquecida em banho-maria, a 70°C, sob a agitação de um bastão de vidro. Todo o H₂SQ foi dissolvido, e formou-se uma solução de coloração rosa. A solução de concentração 0,3 mol/L foi formada, separando-se uma alíquota de 20 mL da solução 0,5 mol/L, adicionando-se 13 mL de DMSO. A solução 0,3 mol/L continuou com coloração rosa, porém a cor da solução 0,3 mol/L tornou-se menos intensa do que a cor rosa apresentada na solução 0,5 mol/L.

A solução 1,0 mol/L foi produzida, adicionando-se 4,54 gramas de H₂SQ em 40 mL de DMSO. Formou-se um precipitado de H₂SQ no béquer. A solução foi aquecida em banho-maria, a 70°C, e agitada com bastão de vidro, até que houvesse a completa diluição do H₂SQ; e ela tornou-se novamente uma solução de coloração rosa, com intensidade na cor rosa maior do que a coloração adquirida na solução 0,5 mol/L.

A solução 2,0 mol/L foi produzida, utilizando-se 4,568 gramas de H₂SQ, diluídos em 20 mL de DMSO. Formou-se um precipitado no fundo do béquer. A solução foi aquecida em banho-maria, a 70°C, e agitada com bastão de vidro, até que houvesse a completa diluição. A intensidade da cor rosa da solução 2,0 mol/L foi maior do que a intensidade na coloração rosa da solução 1,0 mol/L.

A solução 3,0 mol/L foi produzida, utilizando-se 6,842 gramas de H₂SQ, diluídos em 20 mL de DMSO. Formou-se um precipitado no fundo do béquer. A solução foi aquecida em banho-maria, a 70°C, e agitada com bastão de vidro, até que houvesse a completa diluição. A intensidade de cor rosa da solução 3,0 mol/L foi maior do que a intensidade na coloração rosa da solução 2,0 mol/L.

A solução 4,0 mol/L foi produzida, utilizando-se 9,124 gramas de H_2SQ , diluídos em 20 mL de DMSO. Formou-se um precipitado no fundo do béquer. A solução foi aquecida em banho-maria, a 70°C , sob a agitação de um bastão de vidro, havendo a completa diluição. A intensidade da cor rosa na solução 4,0 mol/L foi maior do que a intensidade na coloração rosa da solução 3,0 mol/L. Entretanto, todas as soluções permaneceram em repouso, e somente a solução 4,0 mol/L, após 20 dias de repouso aproximadamente, apresentou precipitação de H_2SQ .

A seleção de bandas no espectro das soluções, com a finalidade de atribuir as bandas referentes às espécies iônicas presentes nas soluções analisadas, são comumente, obtidas tanto pelos espectros destes sais, derivados do ácido, quanto pelos espectros das soluções destes sais. Deste modo, forma-se um conjunto de dados que, em princípio, nos possibilita selecionar as bandas correspondentes para cada espécie presente na solução. Procura-se selecionar grupos que, preferencialmente, possam realizar ligações com o átomo de H, para que representem as espécies totalmente protonadas, parcialmente desprotonadas e totalmente desprotonadas. Deve surgir nas soluções, portanto, uma banda para cada espécie, atribuída ao grupo que realiza ligação com o átomo de H, formando uma relação que se baseia na existência da mesma quantidade de bandas para a mesma quantidade de espécies formadas em solução. Para representar uma determinada espécie em solução, através do uso pela espectroscopia vibracional, selecionando e relacionando uma banda para cada espécie, foram feitas soluções de NaHSQ em DMSO, para obtermos os espectros do íon HSQ^- em solução de DMSO. Também misturamos o sal Na_2SQ em DMSO, na tentativa de obtermos uma solução. Se conseguíssemos obter uma solução de Na_2SQ em DMSO, possivelmente seria possível obtermos espectros do íon SQ^{2-} .

Foram obtidas soluções de NaHSQ em DMSO, com os mesmos procedimentos realizados para a síntese das soluções de H_2SQ em DMSO. Entretanto, a solução de maior concentração da solução de NaHSQ em DMSO é de 0,67 mol/L, com solubilidade quase 10 vezes menor do que as soluções de H_2SQ em DMSO. Ao tentarmos obter os espectros das soluções do NaHSQ em DMSO, os resultados não foram satisfatórios, pois as bandas atribuídas ao grupo CO (selecionadas por representarem um grupo que pode se ligar ao átomo de H) não apresentam diferenças significativas nos deslocamentos destas bandas em relação ao mesmo grupo, observado nos espectros das soluções de H_2SQ em DMSO. Além disto, nos espectros das soluções de NaHSQ em DMSO, não apareceram as bandas atribuídas aos modos $\nu(\text{CC})$, sendo que, no espectro de H_2SQ em DMSO, esta mesma banda é observada a

partir da concentração 0,5 mol/L. A coloração rosa da solução de NaHSQ em DMSO na concentração 0,67 mol/L é menos intensa do que a coloração rosa da solução de H₂SQ em DMSO na concentração 0,5 mol/L.

Ao elaborarmos as soluções de Na₂SQ em DMSO, observamos que o Na₂SQ é insolúvel em DMSO. Além de constatar a permanência do precipitado branco no fundo do recipiente, a solubilidade do precipitado não foi observada nem sob aquecimento. O DMSO continuou incolor, conforme a condição inicial do DMSO puro.

A baixa solubilidade das soluções de NaHSQ em DMSO, com uma resolução insuficiente dos espectros das soluções de NaHSQ em DMSO, e a insolubilidade do Na₂SQ em DMSO, forçaram-nos a buscar alternativa para determinarmos a forma de seleção das bandas, que corresponderão a cada espécie presente nas soluções.

Os espectros Raman, com as amostras em tubo de Duran, foram obtidas usando-se o espectrômetro Raman Bruker FT modelo RFS 100, com excitação a laser de 1064 nm no modo macro e com iluminação retroespalhada e geometria coletora a 180°. Todos os espectros foram obtidos com resolução espectral de 2 cm⁻¹ e acumulação de espectros de 2000 scans, utilizando a potência do laser de 400 mW para o DMSO puro, as soluções e 50 mW de potência do laser para o H₂SQ, e os correspondentes sais no estado sólido. Todos os espectros foram obtidos pelo menos duas vezes, para garantir reprodutibilidade das posições e das intensidades das bandas. Todas as informações espectroscópicas foram tratadas com GRAMS/32AI do Galactic, e a deconvolução das bandas foi feita usando-se a função mista gaussiana/lorentziana.

3.2 – Investigação Raman das interações π - π do H₂SQ em soluções de DMSO, DMF e H₂O.

As soluções de H₂SQ em DMSO, utilizadas para a investigação das interações π - π , foram as mesmas utilizadas para identificação e determinação quantitativa das espécies presentes nas soluções, selecionando-se a região entre 1000 a 1250 cm⁻¹, conforme descrito no item 3.1.

Em relação às soluções de H₂SQ em DMF, foram feitas as seguintes concentrações: 0,1 mol/L; 0,2 mol/L; 0,3 mol/L; 0,4 mol/L; 0,5 mol/L; 1,0 mol/L; 1,5 mol/L e 1,7 mol/L. Primeiro, fizemos uma solução de máxima concentração que conseguimos obter, adicionando 0,969 gramas de H₂SQ em 5 mL de solvente DMF, obtendo uma solução 1,7 mol/L. As demais concentrações das soluções de H₂SQ em DMF foram obtidas, a partir da diluição das

soluções de concentração superior, que se aproxima da concentração que buscávamos. Obtivemos uma solução de concentração 1,5 mol/L, adicionando 0,7 mL de DMF à solução de concentração 1,7 mol/L, formando um volume final de 5,7 mL. A solução de concentração 1,0 mol/L foi alcançada, adicionando-se 3,0 mL de DMF na solução de concentração 1,5 mol/L, obtendo-se um volume final de 8,7 mL. A solução de concentração 0,5 mol/L foi conseguida, adicionando-se 9,0 mL de DMF à solução de concentração 1,0 mol/L, chegando a um volume final de, aproximadamente, 18,0 mL. A solução de concentração 0,4 mol/L foi alcançada, adicionando-se 7 mL de DMF à solução de concentração 0,5 mol/L, obtendo-se o volume final de, aproximadamente, 25 mL. A solução de concentração 0,3 mol/L foi obtida, adicionando-se 8 mL de DMF à solução de concentração 0,4 mol/L, obtendo-se o volume final de 33 mL. A solução de concentração 0,2 mol/L foi conseguida, adicionando-se 17 mL à solução de concentração 0,3 mol/L, obtendo o volume final de 50 mL. A solução de concentração 0,1 mol/L foi atingida, adicionando-se 50 mL de DMF à solução de concentração 0,2 mol/L, obtendo-se o volume final de 100 mL.

Nas soluções aquosas de H₂SQ, foram feitas soluções de concentração 0,376 mol/L; 0,188 mol/L; 0,094 mol/L e 0,047 mol/L. A elaboração das soluções aquosas de H₂SQ seguiu o mesmo procedimento conforme as soluções de H₂SQ em DMF. A solução de concentração 0,376 mol/L foi realizada adicionando-se a 20 mL de água, a cada intervalo regular de tempo, 0,3 a 0,3 gramas de H₂SQ, até atingir 2,123 gramas. A solução foi deixada em repouso, durante sete dias. Formou-se um precipitado branco que, após a filtração, pesou 1,48 gramas. O H₂SQ solubilizado foi de 0,643 gramas em 15 mL de solução; houve evaporação de 5 mL ao se aquecer a solução (pois, sob aquecimento, esperamos que a solubilidade do H₂SQ aumente). Portanto, a concentração molar máxima que obtivemos, na solução aquosa de H₂SQ, foi de 0,376 mol/L. Para a formação da solução aquosa de H₂SQ, na concentração 0,188 mol/L, adicionamos 15 mL de água, na solução aquosa inicial de 15 mL, de concentração 0,376 mol/L, formando um volume final de 30 mL de uma solução aquosa, com concentração de 0,188 mol/L. A formação da solução aquosa, de concentração 0,094 mol/L, foi conseguida, a partir da adição de 30 mL de água à solução de concentração 0,188 mol/L, formando um volume final de 60 mL. Na formação da solução aquosa, de concentração 0,047 mol/L, foi adicionado um volume de 60 mL de água, formando uma solução aquosa final de 0,047 mol/L. O procedimento de análise via espectroscopia Raman foi quase idêntico, se comparamos com os espectros Raman nas soluções de H₂SQ em DMSO e nas soluções de H₂SQ em DMF. Entretanto, foi necessário ajustar a potência do laser para 800 mW, em vez

de utilizar a potência do laser em 400 mW, para tornar as bandas mais evidentes nos espectros Raman das soluções aquosas de H_2SQ .

3.3 – Síntese dos sais de tetraalquilamônio

0,077 mol de H_2SQ foram solubilizados em 30 mL de água e foram inseridos mais 30 mL de uma solução aquosa 0,144 mol de AgNO_3 . Houve imediata precipitação, e a solução foi agitada. O precipitado não foi filtrado. Após 15 minutos de agitação, foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa 0,47 mol de brometo de TBA. Houve nova formação de precipitado — brometo de prata — e a nova solução foi agitada por mais 15 minutos. O brometo de prata foi removido por filtração. A solução ficou em repouso. Houve necessidade de filtrar a solução algumas vezes para remover um precipitado escuro de prata que se depositava no fundo do béquer. Após terem sido formados, os cristais, tiveram que ser inseridos em um dessecador contendo pentóxido de fósforo, pois eram higroscópicos. Em torno de três horas, secaram.

Mais duas rotas de síntese foram elaboradas. Uma das rotas foi a síntese do ETBA via reação de neutralização, utilizando como reagentes o H_2SQ e o hidróxido de TBA, em solução aquosa. O hidróxido de TBA foi sintetizado por nós, com utilização da resina de troca aniônica Amberlite IRA 400, a partir da solução aquosa do brometo de TBA, pesando 2 gramas, diluídos em 20 mL de água deionizada. Medimos o pH da solução que continha o cátion TBA, antes e depois de atravessar a resina de troca iônica, utilizando um peagâmetro. Antes de atravessar a resina, a solução apresentou o valor de pH 4,7. Após a solução atravessar a resina, foi novamente medido o pH, e o valor medido foi de 12,1. As medidas de pH foram confirmadas também, utilizando-se as fitas de indicador universal, para averiguar se não haveria algum problema. Ao realizar as medidas de pH, o valor observado na solução aquosa de brometo de TBA, foi de 5,7. Após esta mesma solução ter atravessado a resina, o novo valor de pH, obtido pelo peagâmetro, foi de 12,3. Após atravessar a resina, adicionaram-se 0,3545 gramas de H_2SQ na solução que continha o hidróxido de TBA. Após aproximadamente 30 dias, formou-se um precipitado branco na solução, alguns em forma de agulha, outros em forma de cubo. Selecionamos apenas os cristais em forma de agulha, pesando 0,0374 gramas, que são característicos dos sais de SQ^{2-} . Os cristais cúbicos não foram selecionados, pois são indícios de precipitação de H_2SQ . A confirmação da formação do ETBA, realizada a partir da reação entre o H_2SQ e o hidróxido de TBA, foi dada pela espectroscopia Raman, cujo espectro foi idêntico ao espectro do ETBA, produzido pelo

intermédio da formação do $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$. Em vez de utilizar o brometo de TBA, utilizamos o hidróxido de TBA, mantendo o H_2SQ como fornecedor do íon SQ^{2-} .

A outra rota foi a síntese do ETBA, do mesmo modo como se fez com a primeira rota de síntese. A diferença foi a modificação do reagente de partida, que forneceu ao sistema o íon SQ^{2-} ; e utilizamos o Na_2SQ em vez do H_2SQ , para eliminar a presença de H_2SQ em um novo sistema cristalino, na tentativa de sintetizar um ETBA, sem a presença do H_2SQ . Na primeira etapa, em solução aquosa, foram utilizados 0,531 gramas de $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$, e adicionados 0,5736 gramas de AgNO_3 . Formou-se um precipitado branco, supostamente $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$. Não foi feita a filtração, mantendo-se o precipitado no fundo da solução. Na segunda etapa, foram adicionadas 2,4513 gramas de brometo de TBA. A formação do esquarato de tetrabutílamônio foi registrada, após aproximadamente 25 dias.

Ao selecionar um cristal para realizar a difração dos raios X, observou-se que o cristal selecionado era, na verdade, o $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$. Entretanto, ao realizarmos os espectros Raman e infravermelho, comparando com os espectros dos sais de SQ^{2-} e com os espectros do brometo de TBA, percebemos que a fração analisada na espectroscopia vibracional era um esquarato de tetrabutílamônio, mas que não continha o H_2SQ . Portanto, o sal precipitado continha mistura de $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ e de esquarato de tetrabutílamônio, sem o H_2SQ . Esta situação levou-nos a investigar o quanto de Na estava presente no precipitado. O teste utilizado para a determinação quantitativa do sódio foi a fotometria de chama. Analisamos duas frações do sal, que se precipitaram em momentos diferentes. Fizemos todas as soluções, contendo HNO_3 a 2%, na concentração de 100 partes por milhão, para determinar a concentração de sódio em porcentagem de massa. Se na alíquota analisada houvesse somente $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$, haveria uma determinação de, aproximadamente, 29 partes por milhão, pois a porcentagem em massa de sódio no sal $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ é de 29 %. Entretanto, em uma das frações foi determinada a quantidade de Na em 1,8 parte por milhão, e na outra fração, foi determinada a quantidade de Na em 4,4 ppm. Estes resultados mostram que a presença de sódio nestas duas alíquotas é bem menor do que a quantidade necessária para se ter somente $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$, indicando haver, nestas duas frações precipitadas e analisadas pela fotometria de chama, a predominância maciça do sal esquarato de tetrabutílamônio, sem a presença do H_2SQ . Evidentemente, as precipitações, que ocorreram em momentos diferentes, mostraram que a quantidade de sódio como impureza também é diferente, provando que a proporção na quantidade entre o $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ e o esquarato de tetrabutílamônio, varia consideravelmente a cada precipitação. Em primeira análise, foi observado primeiro a precipitação predominante do $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$. À medida que forem ocorrendo

as precipitações, a quantidade de esquarato de tetrabutilamônio aumenta, até que acontece a formação de um líquido viscoso, característico dos sais de tetrabutilamônio (CAVALCANTE E RIBEIRO, 2005).

Realizamos outra síntese do ETBA, e procedemos da seguinte forma: misturamos 20 mL de uma solução etanólica, contendo 280 mg (2,45 mmol) de H_2SQ , em 10 mL de uma solução, contendo 832 mg (4,90 mmol) de AgNO_3 , com formação estequiométrica de 804 mg (2,45 mmol) de precipitado incolor de $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$. O segundo passo da síntese foi adicionar o precipitado de $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$, condicionado em um ambiente completamente escuro, em 20 mL de uma solução, contendo 1360 mg (4,90 mmol) de $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{Cl}$, com a formação de um material altamente viscoso, denominado $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2(\text{C}_4\text{O}_4)$, após a evaporação do solvente. Na terceira etapa, foram adicionados 10 mL de solução 50 % etanol/água, contendo 280 mg (2,45 mmol) de H_2SQ . Com a evaporação de todo o solvente, foi observada, após 20 dias, a formação de um material cristalino incolor, com rendimento de 38 %. A análise elementar do $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2[(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4)_2]$ foi calculada para o C, 64,05%; H, 9,28%; N, 3,40%. Os valores obtidos experimentalmente foram: C, 66,13%; H, 9,53%; N, 3,51%.

Para a síntese do HETPA, de fórmula $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4](\text{HC}_4\text{O}_4)$, o primeiro passo da reação foi misturar 20 mL de uma solução etanólica, contendo 280 mg (2,45 mmol) de H_2SQ , a 10 mL de outra solução, contendo 832 mg (4,90 mmol) de AgNO_3 , com formação estequiométrica de 804 mg (2,45 mmol) de precipitado incolor $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$. O segundo passo da síntese foi adicionar o precipitado de $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$, condicionado em um ambiente completamente escuro, em 20 mL de uma solução contendo 1088 mg (4,90 mmol) de $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{Cl}$, formando um precipitado branco de AgCl , que foi filtrado e descartado. Na solução, portanto, permaneceu o produto de interesse, contendo 1188 mg (2,45 mmol) de $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2(\text{C}_4\text{O}_4)$. Depois de aproximadamente 30 dias, com a evaporação do solvente observou-se que o $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ apresentou, como característica um líquido muito viscoso. O terceiro passo foi adicionar, ao produto obtido, $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2(\text{C}_4\text{O}_4)$, 10 mL de solução a 50 % etanol/água, contendo 280 mg (2,45 mmol) de H_2SQ . Depois de aproximadamente 25 dias, com a evaporação completa do solvente, foi observada a formação de um material cristalino incolor, com rendimento de 42 %. A análise elementar de HETPA, $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4](\text{HC}_4\text{O}_4)$, foi calculada para C, 64,18%; H, 9,76%; N, 4,68 %. Os valores experimentalmente obtidos foram: C, 65,13%; H, 10,02%; N, 4,52%.

Para a síntese do CTBA, cuja fórmula é $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, foram preparados 20 mL de uma solução contendo 227 mg (0,893 mmol) de $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, condicionando a mistura em um ambiente de completa escuridão, com 10 mL de uma solução, contendo 303 mg (1,78 mmol) de AgNO_3 , com formação estequiométrica de 350 mg (0,893 mmol) de um precipitado laranja de $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{O}_5$. Filtrou-se o precipitado de interesse, e então adicionaram-se 10 mL de uma solução, contendo 295 mg (1,79 mmol) de $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Cl}$, com a formação de um precipitado branco (AgCl), que foi filtrada e descartada, formando uma solução amarela, contendo $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2(\text{C}_5\text{O}_5)$ como produto de interesse. Após aproximadamente 45 dias, foi observada a formação de um material cristalino amarelo, altamente instável, que perde a cristalinidade em baixa temperatura (cerca de 20°C), tornando-se, por si próprio, um material líquido altamente viscoso. Com o aumento da temperatura no laboratório (cerca de 30°C), retornou a cristalinidade. O rendimento foi de 58 %. A análise elementar de CTBA, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ calculada foi: C, 51,41%; H, 10,27%; N, 5,71%. Os valores experimentais obtidos foram: C, 52,13%; H, 10,42%; N, 5,90%.

3.4 – Equipamentos e materiais utilizados

a) Espectroscopia de Espalhamento Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Bruker RFS 100, com laser $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ operando com uma linha de excitação de 1064 nm, na região compreendida do infravermelho próximo (com potência variável para cada amostra), utilizando um detector CCD refrigerado por N_2 líquido. Uma boa razão sinal/ruído para as medidas foi obtida a partir da realização de 2000 varreduras acumuladas por um período de aproximadamente 30 minutos, utilizando uma resolução espectral de 2 cm^{-1} para as medidas das soluções, do H_2SQ sólido e do NaHSQ e Na_2SQ . A resolução de 4 cm^{-1} foi utilizada para a medida dos sais de tetraalquilamônio. Todos os espectros foram obtidos pelo menos duas vezes para fins de repetitividade.

b) Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As análises de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Bomen FTIR MB 102, na região compreendida do espectro eletromagnético de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com um número médio de 128 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm^{-1} , utilizando como suporte pastilhas de KBr .

c) Difração de Raios X de Monocristal

As medidas de difração de raios X de monocristal foram realizadas em um difratômetro Oxford GEMINI A Ultra com detector CCD, utilizando radiação $K\alpha Mo$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente (298 K). A coleta dos dados, redução e refinamento das células unitárias foram realizados utilizando o programa CrysAlis RED, Oxford diffraction Ltda – Versão do programa 1.171.32.38 (CRYALIS RED, 2008). Este equipamento encontra-se no Laboratório de Cristalografia (LabCri) do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando-se o programa SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997). O parâmetro empírico x de correção de extinção isotrópica foi refinado de acordo com o método descrito por Larson (LARSON, 1970). Foi aplicada a correção de absorção multiscan (BLESSING, 1995). Foram atribuídos os parâmetros de deslocamento anisotrópico a todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram localizados a partir dos mapas da diferença de Fourier e os parâmetros de deslocamento isotrópico foram refinados em grupo ou fixados. As estruturas resolvidas foram ainda desenhadas pelos programas ORTEP-3 (FARRUGIA, 1997) para o Windows e Mercury (MACRAE *et al.*, 2006).

d) Análise Elementar (CHN)

As medidas de teores percentuais de C, H e N foram realizadas no aparelho Perkin Elmer modelo 2400, pertencente a central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

e) Balança Analítica

A balança analítica utilizada na realização deste trabalho foi uma SHIMADZU, modelo AY220, com carga máxima de 220 g e precisão de 10^{-5} g, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

f) Reagentes e Solventes

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram adquiridos de fontes comerciais de diversos fabricantes e fornecedores, sendo especificados como de alto grau de pureza (PA).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Investigação por espectroscopia Raman das soluções de H₂SQ em DMSO

Os espectros Raman obtidos neste trabalho abrangerão o H₂SQ e os íons derivados da dissociação iônica do H₂SQ, que podem encontrar-se ou no estado sólido ou em solução de DMSO, e a formação de complexo do H₂SQ com o DMSO.

Na Figura 4.1 podemos ver os espectros Raman do DMSO puro e do H₂SQ, obtido com excitação a 1064 nm, com resolução espectral de 2 cm⁻¹. As principais atribuições vibracionais para ambos os compostos estão listadas na Tabela 2.1. O H₂SQ, que pertence ao grupo de ponto molecular C_{2v}, tem 24 bandas previstas no espectro Raman (BAGLIN E ROSE, 1970). West e Ito (ITO E WEST, 1963), analisando a solução aquosa saturada com o íon SQ²⁻ através da espectroscopia Raman, observaram sete bandas ativas no Raman. Este número de bandas demonstra que o íon SQ²⁻ pertence ao grupo D_{4h}. As principais bandas vibracionais e a tentativa de atribuição estão descritas na Tabela 4.1:

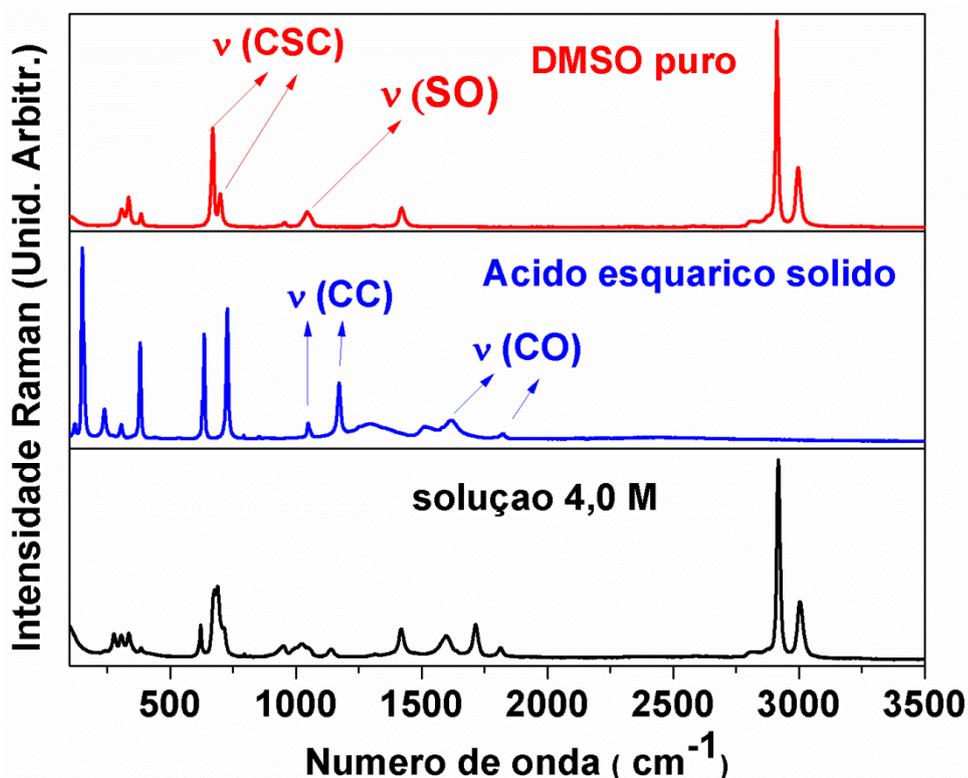


FIGURA 4.1: Espectros Raman do DMSO puro, do H₂SQ sólido e da solução 4,0 mol/L.

Observamos, na Figura 4.1, modificação em três regiões do espectro na solução 4,0 mol/L: entre 1600 a 1800 cm^{-1} , entre 1000 a 1200 cm^{-1} e entre 600 a 800 cm^{-1} . Estas regiões foram selecionadas para descreverem as propriedades das soluções, como a identificação e determinação quantitativa das espécies geradas na solução, a interação entre o solvente e o soluto, e a interação entre os solutos. A Tabela 4.1 descreve as principais bandas identificadas pelo experimento na análise das soluções. As bandas que não foram reveladas no espectro experimental, mas foram reveladas após o ajustamento das curvas pela integral de área, serão descritas posteriormente.

Ácido Esquárico sólido (cm ⁻¹)	DMSO (cm ⁻¹)	0,3 M (cm ⁻¹)	0,5 M (cm ⁻¹)	1,0 M (cm ⁻¹)	2,0 M (cm ⁻¹)	3,0 M (cm ⁻¹)	4,0 M (cm ⁻¹)	Atribuição tentativa*
	2999	2997	3000	2998	3000	3004	3005	v(CH) _{as}
	2915	2915	2912	2914	2915	2917	2917	v(CH) _{sim}
	2804	2802	2802	2805	2805	2803	2803	v(CH)
1824			1810	1814	1815	1816	1815	v(C=O) _{as}
		1715	1714	1715	1715	1715	1715	v(C=O)
1616		1602	1598	1600	1600	1600	1600	v(C=O) _{sim}
1579								v(CO) + v(CC)
1510								v(CO) + v(CC)
	1418	1419	1420	1420	1418	1418	1418	δ(CH)
	1310	1310	1309	1312	1314	1315	1313	δ(CH)
1297								δ(CH)
1172								v(CC)
			1134	1141	1141	1141	1140	v(CC)
1049							1049	v(SO)
	1045	1044	1045	1045	1047	1045		v(SO)
					1030	1027	1025	v(CC)
	954	954	956	951	954	953	951	ρ(CH)

792						797	795	$\delta(\text{CH})$
726								Respiração do anel
							713	Ligação S \cdots H com perturbação na respiração do anel
	700	700	700	700	700			$\nu(\text{CSC})_{\text{as}}$
				690	690	688	688	Complexo H ₂ SQ DMSO formado pela ligação S \cdots H
							676	$\nu(\text{CSC})_{\text{sim}}$
	670	670	670	670	673	672		$\nu(\text{CSC})_{\text{sim}}$
635								Torção do anel
		620	620	620	620	620	620	Torção do anel

Tabela 4.1: Principais bandas vibracionais do H₂SQ sólido, do DMSO puro e das soluções de H₂SQ em DMSO.

*(BAGLIN E ROSE, 1970); (HORROCKS E COTTON, 1961); (ITO E WEST, 1963)

A análise vibracional para o DMSO foi feita primeiramente por Horrocks e Cotton (HORROCKS E COTTON, 1961), que atribuíram esta molécula isolada ao grupo de ponto molecular C_s com 10 bandas ativas Raman; e uma única banda foi atribuída ao modo $\nu(SO)$. A auto-associação entre as moléculas de DMSO não foi considerada. Outra importante discussão é baseada na auto-associação do DMSO. Figueroa e colaboradores (FIGUEROA *et al.*, 1966), estudaram os espectros infravermelho do DMSO em tetracloreto de carbono, e assinalaram que a banda do modo $\nu(SO)$ em 1060 cm^{-1} é referente ao monômero, enquanto a banda em 1000 cm^{-1} é referente à interação entre as moléculas de DMSO; a formação do dímero ficou evidente somente acima da concentração $0,02\text{ mol/L}$. Entretanto, Forel e Tranquille (FOREL E TRANQUILLE, 1970) revelaram alguma contradição entre a investigação feita por Figueroa e colaboradores (FIGUEROA *et al.*, 1966) e Horrocks e Cotton (HORROCKS E COTTON, 1961), baseados nos cálculos dos modos normais para a molécula de DMSO, nos quais eles concluíram que a região entre 1000 e 1100 cm^{-1} deve ser exclusivamente atribuída ao modo $\nu(SO)$. Forel e Tranquille também alegaram que não é possível observar a banda da auto-associação devido à existência de um forte acoplamento. Mais tarde, Sastry e Singh (SASTRY E SINGH, 1985) descobriram algumas bandas escondidas, pertencentes aos modos $\nu(SO)$ na região entre 1000 e 1100 cm^{-1} . A banda em 1070 cm^{-1} foi atribuída ao monômero, enquanto a banda entre 1058 a 1040 cm^{-1} foi atribuída ao dímero cíclico, e a banda em torno de 1025 cm^{-1} , à formação do dímero linear. Além do mais, Sastry e Singh observaram também um deslocamento para o azul para o modo vibracional pertencente à banda em 700 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu(CSC)$. De outro modo, Fawcett e Kloss (FAWCETT E KLOSS, 1996) têm descrito o modo $\nu(SO)$ e o modo $\nu(CSC)$ assimétrico, pertencentes à molécula de DMSO, em termos de número doador e aceptor para 23 solventes diferentes, descritos por Mayer e colaboradores (MAYER *et al.*, 1975), mostrando claramente que, enquanto o modo $\nu(CSC)$ desloca para a região do azul, ocorre o deslocamento do modo $\nu(SO)$ para a região do vermelho, e vice-versa. Entretanto, em alguns casos, nas misturas de DMSO com ácidos e álcoois primários, não há chance na posição observada para a banda do modo $\nu(SO)$ para o DMSO.

Mais recentemente, a interação entre DMSO e metanol foi investigada pela espectroscopia RMN, sustentada pelo cálculo teórico (ROMANOWSKI *et al.*, 1995); e os autores concluíram que o complexo consiste de dois metanóis para cada molécula de DMSO, onde os dois átomos de hidrogênio, ligados cada um ao átomo de oxigênio de cada molécula de metanol, estão ligados

aos dois pares de elétrons do átomo de oxigênio pertencente ao DMSO. Usando a espectroscopia Raman, Alves e Antunes (ALVES E ANTUNES, 2007) analisaram uma relação quantitativa entre o DMSO e a formamida (FA), determinando a parte dissociada e associada, onde o DMSO atua como base de Lewis e FA atua como ácido de Lewis. Em um sistema ternário, envolvendo DMSO, FA e acetonitrila (ACN), onde o DMSO e o ACN atuam como bases de Lewis, e FA atua como ácido de Lewis, Alves e Santos (ALVES E SANTOS, 2007) detectaram simultaneamente ambos os complexos: DMSO/FA e ACN/FA, embora a quantidade de DMSO/FA seja duas vezes maior do que a quantidade de ACN/FA, revelando maior força básica do DMSO quando comparado a ACN.

Um olhar atencioso da Figura 4.1 mostra claramente que a banda em 1616 cm^{-1} , observada no H_2SQ sólido e atribuída ao modo $\nu(\text{CO})$, aparece deslocada em solução em 1600 cm^{-1} , e enquanto a banda em 635 cm^{-1} , atribuída à torção do anel, no estado sólido, em solução esta mesma banda é deslocada para 620 cm^{-1} . Ambas as bandas são atribuídas ao H_2SQ no espectro das soluções.

Vale a pena mencionar que algumas das bandas vibracionais do H_2SQ no estado sólido inseridas na Tabela 4.1 mostram mudanças significativas na posição dos números de onda, dependendo da concentração das soluções. Por exemplo, para o H_2SQ sólido, uma banda em 1824 cm^{-1} é atribuída como modo $\nu(\text{CO})$. A partir da concentração $0,5\text{ mol/L}$, a mesma banda aparece deslocada em 1810 cm^{-1} , e a partir da concentração $1,0\text{ mol/L}$ observa-se a mesma banda referente ao modo $\nu(\text{CO})$ em 1814 cm^{-1} . A banda observada em 1172 cm^{-1} , no H_2SQ sólido, atribuída ao modo $\nu(\text{CC})$, mostra um deslocamento em solução para 1134 cm^{-1} , na concentração $0,5\text{ mol/L}$; e, a partir da concentração $1,0\text{ mol/L}$, é deslocada para 1141 cm^{-1} . A partir da concentração $2,0\text{ mol/L}$, surge uma banda entre 1025 a 1030 cm^{-1} , que também é atribuída ao modo $\nu(\text{CC})$, que aparece no H_2SQ sólido em 1050 cm^{-1} .

O espectro das bandas do DMSO puro em 1310 cm^{-1} , atribuído ao modo $\delta(\text{CH}_3)$, e em 1045 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu(\text{SO})$, apresentam um comportamento de modo contrário, em relação às intensidades das bandas. Enquanto a banda relacionada ao modo $\delta(\text{CH}_3)$ aumenta de intensidade ao elevar a concentração, a banda relacionada ao modo $\nu(\text{SO})$ deveria diminuir de intensidade. A confirmação da diminuição de intensidade da banda relacionada ao modo $\nu(\text{SO})$, ao aumentar a concentração, ocorreu após investigarmos as bandas na região entre 1000 a 1200 cm^{-1} pela deconvolução dos espectros das soluções de H_2SQ em DMSO. É importante notar

também que, a partir da concentração 2,0 mol/L, a banda em 1045 (do DMSO puro) e a banda em 1030 cm^{-1} , atribuída ao H_2SQ , são ambas claramente vistas. Outras três bandas são claramente vistas no espectro do H_2SQ sólido, em 1579, 1510 e 1297 cm^{-1} , mas desaparecem em solução. Entretanto, uma nova banda, que não aparece nem no DMSO puro e nem no H_2SQ puro, surge em 1715 cm^{-1} em todas as concentrações; isto sugere que, ou esta banda está relacionada com algum tipo de interação entre o H_2SQ e o DMSO, ou está relacionada a um novo modo $\nu(\text{CO})$ pertencente ao H_2SQ em solução.

A Figura 4.2 mostra os espectros Raman, tanto do DMSO puro e do H_2SQ sólido quanto das soluções, na região entre 600 e 800 cm^{-1} .

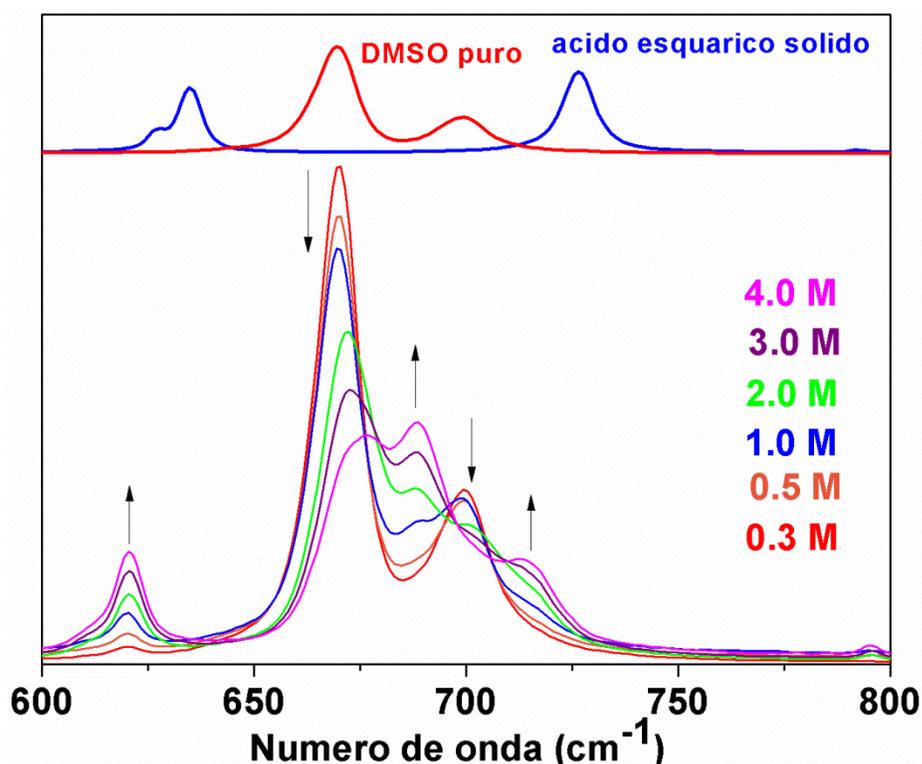


FIGURA 4.2: Espectro Raman na região entre 600 a 800 cm^{-1} , correspondendo aos modos $\nu(\text{CSC})$ simétrico (670 cm^{-1}) e $\nu(\text{CSC})$ assimétrico (700 cm^{-1}), pertencentes ao DMSO, e à respiração do anel, em 726 cm^{-1} e torção do anel, em 620 cm^{-1} , pertencentes ao H_2SQ . As setas indicam a variação da intensidade de acordo com o aumento da concentração.

A observação dos espectros mostra claramente a alteração das bandas DMSO em 670 e 700 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico do modo $\nu(\text{CSC})$. A partir da concentração 1,0 mol/L, uma nova banda pôde ser observada em 690 cm^{-1} que, por

tentativa, foi atribuída à formação de complexo entre H_2SQ e DMSO. A intensidade da coloração rosa na solução aumenta ao se intensificar a concentração, conforme sugestão de Baglin e Rose (BAGLIN E ROSE, 1970) por formar complexo entre o DMSO e o H_2SQ . Entretanto, uma observação similar foi feita por Lopes e colaboradores (LOPES *et al.* 2001), que investigaram a interação entre o H_2SQ e a zeólita, onde a cor rosa foi atribuída pela manifestação do empacotamento π , estando ou no estado sólido, ou em soluções concentradas contendo H_2SQ ou o íon SQ^{2-} . Nas soluções dos ácidos benzenosulfônicos e p-toluenosulfônicos, em DMSO, Alía e colaboradores (ALÍA *et al.* 2004) ao observarem o surgimento da banda em 690 cm^{-1} , ocorrida somente nas soluções, atribuíram esta banda como o resultado da formação de complexos entre os ácidos benzenosulfônicos e p-toluenosulfônicos, mas nenhuma mudança de cor foi observada nestes sistemas. Para o H_2SQ , no estado sólido, a banda em 727 cm^{-1} , atribuída à respiração do anel, não pôde ser observada em nenhuma concentração nas soluções de DMSO. Por outro lado, a banda em 634 cm^{-1} (no estado sólido), atribuída à torção do anel, aparece em todas as concentrações nas soluções de DMSO em 624 cm^{-1} , apresentando diferença no número de onda em 10 cm^{-1} , indicando uma forte ligação de hidrogênio estabelecida em solução.

Para a banda em 670 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu(\text{CSC})$ simétrico no DMSO, a intensidade diminui com o aumento na concentração do H_2SQ . Para a concentração abaixo de $1,0\text{ mol/L}$, não há diferença na posição do número de ondas, e a intensidade diminui muito pouco. A partir da concentração $2,0\text{ mol/L}$, foi observado um deslocamento para o azul, entre 3 a 6 cm^{-1} , acompanhado pela progressiva diminuição na intensidade da banda; e atribuímos à formação de complexo à transferência de carga, de um par de elétrons oriundo do átomo de S, pertencente ao DMSO, para realizar a ligação de hidrogênio com o átomo de H associado com o H_2SQ (FAWCETT E KLOSS, 1996). A perda de carga é principalmente responsável pela diminuição de intensidade deste modo vibracional, com um consequente deslocamento para o azul no número de onda.

Todas as outras bandas vistas nesta região ou foram atribuídas às vibrações do DMSO (670 e 700 cm^{-1}), ou foram atribuídas às interações entre o DMSO e o H_2SQ (690 e 710 cm^{-1}), influenciando o modo de respiração do anel no H_2SQ , na ligação de hidrogênio entre o DMSO e o H_2SQ . De acordo com dados da Literatura, verificamos que a forma como o DMSO realiza a ligação de hidrogênio depende do tipo de soluto, podendo ser realizada pelo átomo de O ou pelo átomo de S. Em princípio, em duas regiões no espectro a forma das ligações de hidrogênio pode

ser analisada: entre 1000 a 1100 cm^{-1} , referente ao modo $\nu(\text{SO})$, em 1044 cm^{-1} no DMSO puro, e entre 600 a 800 cm^{-1} , referente aos modos $\nu(\text{CSC})$ simétrico, em 670 cm^{-1} , e $\nu(\text{CSC})$ assimétrico, em 700 cm^{-1} . Romanowski e colaboradores, (ROMANOWSKI *et al.*, 1995), ao investigar a solução formada entre o DMSO e o metanol, utilizou a espectroscopia da RMN de ^1H , associada ao programa de cálculo MOPAC, e concluíram que a formação de complexo entre o DMSO e o metanol é formada na proporção (DMSO : metanol 1 : 2), realizada por ligação de hidrogênio; e a contribuição do DMSO na formação da ligação de hidrogênio é a utilização dos dois pares de elétrons não-ligantes, disponíveis no átomo de O.

Na Figura 4.3 mostramos os espectros Raman das soluções formadas entre o DMSO e o metanol, e selecionamos a região entre 600 a 800 cm^{-1} para analisar a ligação de hidrogênio.

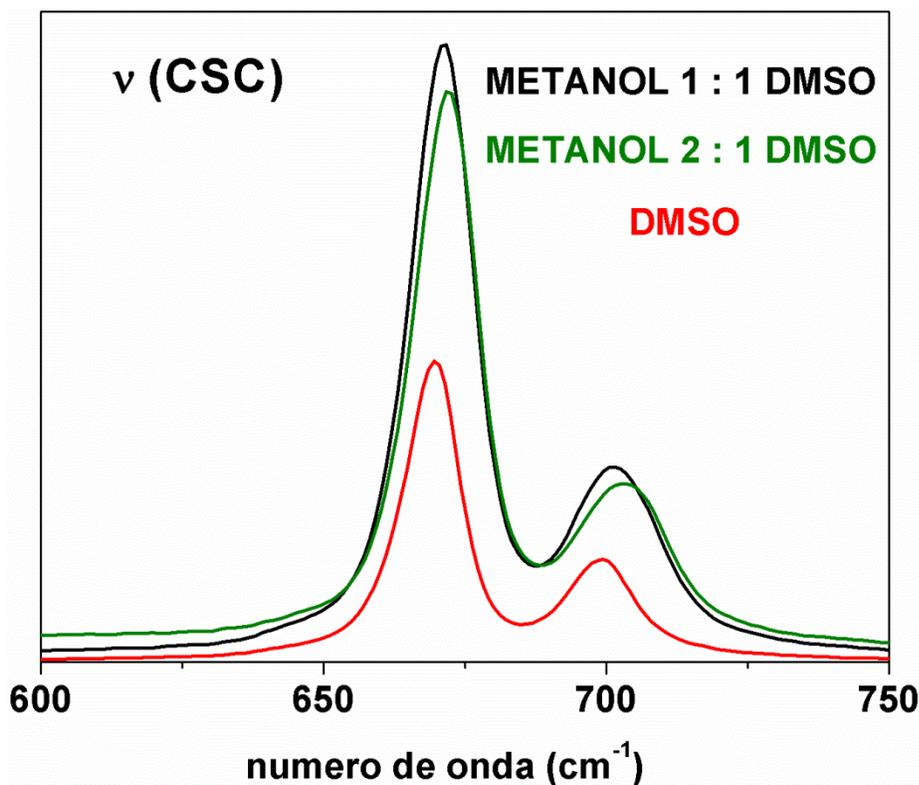


FIGURA 4.3: Espectro Raman do DMSO puro e das soluções formadas entre DMSO e metanol, na região entre 600 a 750 cm^{-1} , referentes aos modos $\nu(\text{CSC})$ pertencentes à molécula de DMSO. Nesta região, não há banda no espectro Raman do metanol puro.

Fazendo a comparação da Figura 4.2 com a Figura 4.3, observamos, na mesma região do espectro, um comportamento diferente nos modos $\nu(\text{CSC})$ simétrico (670 cm^{-1}) e assimétrico

(700 cm^{-1}) nos dois sistemas. Na solução entre o H_2SQ e o DMSO, a maior concentração que investigamos, 4,0 mol/L, tem a fração molar de 0,28. Isto significa que, na concentração 4,0 mol/L, aproximadamente, de cada 10 moléculas presentes na solução, três são H_2SQ e sete são DMSO. Na Figura 4.3, a maior proporção foi de duas moléculas de metanol para uma molécula de DMSO. Cabe lembrar que, na região entre 600 a 800 cm^{-1} , o espectro Raman do metanol não apresenta nenhuma banda. Também, as duas bandas pertencentes ao DMSO, em 670 e 700 cm^{-1} , sofrem um deslocamento para o azul entre 2 a 6 cm^{-1} ; e não há modificação nas bandas referentes aos modos $\nu(\text{CSC})$ pertencentes ao DMSO. Em contrapartida, na solução de H_2SQ em DMSO, temos significativa modificação na região do espectro entre 600 a 800 cm^{-1} , com uma fração molar bem menor de H_2SQ em solução de DMSO do que no sistema DMSO-metanol que, nesta mesma região e com a concentração bem maior de metanol, não apresentou modificação nas bandas do espectro. A diferença nos espectros entre as soluções de diferentes sistemas pode ser um indício de que, quando a molécula de DMSO realiza a ligação de hidrogênio através do átomo de S, ocorre modificação no espectro referente aos modos $\nu(\text{CSC})$, indicando a utilização do par eletrônico pertencente ao átomo de S, uma vez que o átomo de S é o átomo central da molécula de DMSO que, possivelmente, ao utilizar o par eletrônico, retira a carga do grupo CH_3 pelo efeito indutivo. Pela propriedade que a molécula de DMSO tem de realizar a ligação de hidrogênio, ora pelo átomo de O, ora pelo átomo de S, sugerimos também a utilização da espectroscopia vibracional, tendo como base o espectro vibracional da molécula de DMSO, na determinação da "maciez" ou da "dureza" de um ácido de Lewis, baseado no seguinte princípio: se houver ligação de hidrogênio pelo átomo de O no DMSO, então a molécula analisada é um ácido "duro" de Lewis; por outro lado, se a molécula em questão realizar a ligação de hidrogênio com o átomo de S, então a molécula em questão será um ácido "macio" de Lewis.

Nos cálculos dos graus de dissociação para o H_2SQ em solução de DMSO pelas informações obtidas nos espectros Raman, adotamos um método numérico, semelhante ao utilizado por Alía e colaboradores (ALÍA *et al.*, 2004), baseado na relação entre a lei de Beer com a teoria da dissociação iônica, que relaciona a concentração da solução com a intensidade de uma banda — isto é, a intensidade de uma banda é diretamente relacionada com a concentração de uma solução, a partir das duas equações a seguir.

$$C_T = C_A + C_F \quad (3)$$

onde C_T representa a concentração total da solução, C_A representa a concentração da espécie não-dissociada, e C_F representa a concentração da espécie dissociada. As concentrações de C_A e C_F são obtidas por:

$$I = JC \quad (4)$$

onde I representa a intensidade (a intensidade é a integral da área da banda investigada), J representa o fator molar de espalhamento Raman e C representa a concentração de uma determinada espécie em solução. Em uma representação gráfica das áreas integradas das intensidades (I_F contra I_A), o coeficiente linear determina o J_A e o coeficiente angular determina a relação - J_A/J_F . A fração dissociada foi obtida pela relação C_F/C_T .

A região entre 600 a 800 cm^{-1} é muito importante na análise do sistema formado entre o H_2SQ e DMSO , principalmente devido à presença de interação forte envolvendo ligação de hidrogênio, formando o grupo $\text{S}\cdots\text{H}$ e a formação de complexo entre ambos os componentes, além das espécies dissociadas que estão presentes na solução. A Figura 4.4 mostra a deconvolução das bandas exibidas na Figura 4.2, na região entre 600 a 800 cm^{-1} .

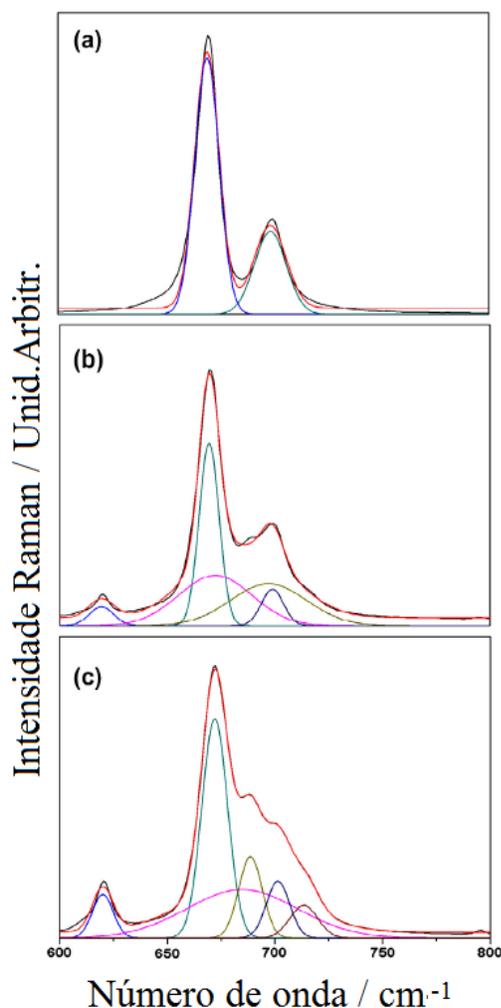


FIGURA 4.4: Espectros deconvoluídos na região entre 600 a 800 cm^{-1} de (a) DMSO puro; (b) solução 1,0 mol/L e (c) solução 2,0 mol/L.

A ligação de hidrogênio ocorre entre o átomo de S, do DMSO, e o átomo de H, do H_2SQ associado. A deconvolução espectral da solução 0,5 mol/L (com razão molar de 0,035), mostra uma banda em 710 cm^{-1} , que é atribuída por tentativa à formação da ligação de H, que perturba o modo de respiração do anel. A presença da ligação convencional do grupo SH pode ser confirmada pela banda observada em 720 cm^{-1} . As bandas deconvoluídas em 690 e 710 cm^{-1} serão selecionadas para se calcular a formação do complexo, assim como para calcular a força de ligação, ao ser realizada a ligação de hidrogênio (ALÍA *et al.*, 2004). O primeiro passo é calcular o J_A referente às bandas em 690 e 710 cm^{-1} ; e cada banda será relacionada com a banda em 700 cm^{-1} , isto é, construirá um gráfico $700 \text{ cm}^{-1} \times 690 \text{ cm}^{-1}$ e outro gráfico $700 \text{ cm}^{-1} \times 710 \text{ cm}^{-1}$. Uma

vez que foram determinados os valores de J_A , determinam-se os valores da concentração utilizando a relação $C = I/J$, com os valores de I_A das bandas em 690 cm^{-1} . Obtidos os valores da concentração, relacionam-se os valores das concentrações para a banda em 690 cm^{-1} com os valores das concentrações para a banda em 710 cm^{-1} .

A Figura 4.5 mostra o gráfico nas diferentes concentrações entre as bandas em 700 cm^{-1} e 690 cm^{-1} na determinação do valor de J_A .

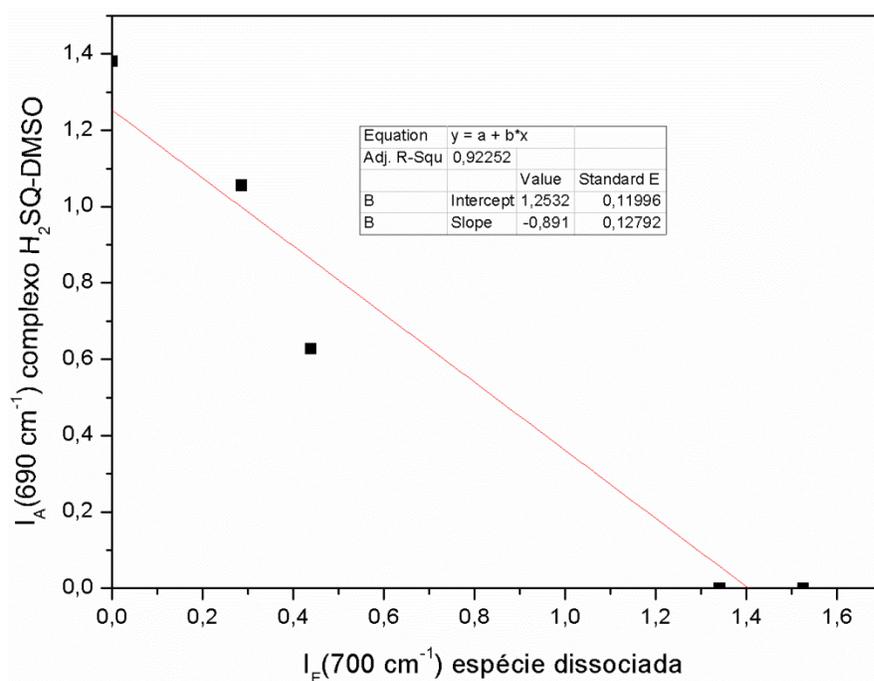


FIGURA 4.5: Gráfico entre as intensidades das bandas em 700 cm^{-1} e 690 cm^{-1} , para calcular J_A e, em seguida, determinar a concentração $C = I/J$ referente a banda em 690 cm^{-1} . O valor de J_A é 1,25.

A Tabela 4.2 mostra os valores das integrais de área das bandas e das concentrações obtidas da relação linear entre as bandas em 700 cm^{-1} e 690 cm^{-1} .

Tabela 4.2: Valores das integrais de área das bandas e das concentrações em 700 cm^{-1} e 690 cm^{-1} .

concentração	I_A	I_F	C_A	C_F	C_T
0,3M	-	1,4922338	-	1,0620762	1,0620762
0,5M	-	1,5251632	-	1,0855132	1,0855132
1M	-	1,3406551	-	0,9541922	0,9541922
2M	0,6275938	0,43851367	0,5007690	0,3121058	0,8128748
3M	1,0555974	0,28555654	0,8422813	0,2032408	1,0455221
4M	1,3809304	0	1,1018706	0	1,1018706

A Figura 4.6 mostra o gráfico entre as integrais de área, entre as bandas em 700 cm^{-1} e 710 cm^{-1} , para determinar o valor de J_A .

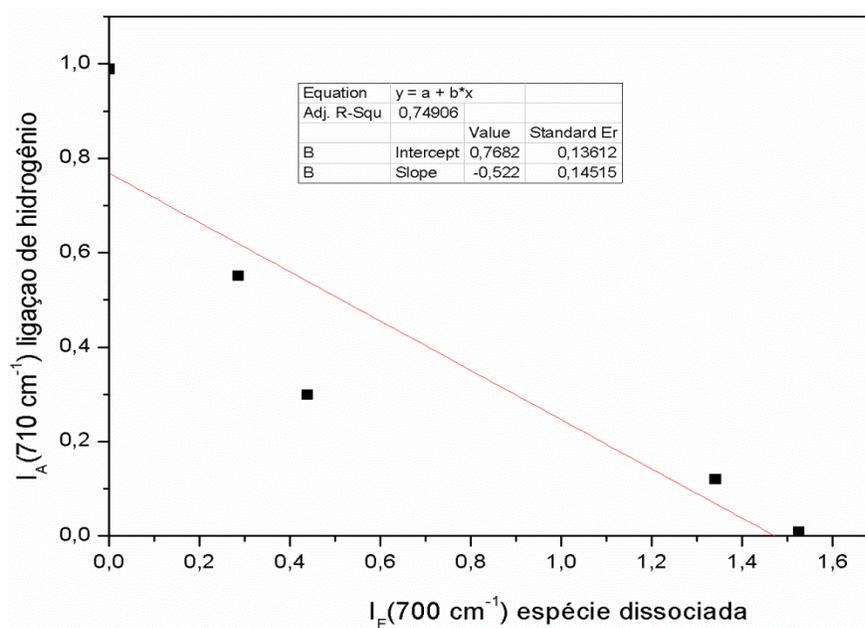


FIGURA 4.6: Gráfico das integrais de área entre as bandas em 700 cm^{-1} e 710 cm^{-1} para determinar J_A . O valor de J_A é $0,7682$.

A Tabela 4.3 mostra os valores das integrais de área das bandas e as concentrações através da relação $C = I/J$.

Tabela 4.3 - Valores das integrais de área das bandas e das concentrações pela relação $C = I/J$ entre as bandas em 700 cm^{-1} e 710 cm^{-1} .

concentração	I_A	I_F	C_A	C_F	C_T
0,3M	-	1,4922338	-	1,0139886	1,0139886
0,5M	0,008203	1,5251632	0,0106782	1,0363645	1,0470427
1M	0,1202308	1,3406551	0,1565098	0,9109893	1,0674991
2M	0,29905569	0,43851367	0,3904003	0,2032114	0,5936117
3M	0,55082989	0,28555654	0,7170396	0,1940387	0,9110783
4M	0,98874919	0	1,2870985	0	1,2870985

Obtidos os valores de C_A referentes às bandas em 690 cm^{-1} e em 710 cm^{-1} , estes mesmos valores de C_A servirão para construir o gráfico que determinará a quantidade de DMSO complexado para cada H_2SQ na solução através do coeficiente angular, conforme mostra a Figura 4.7.

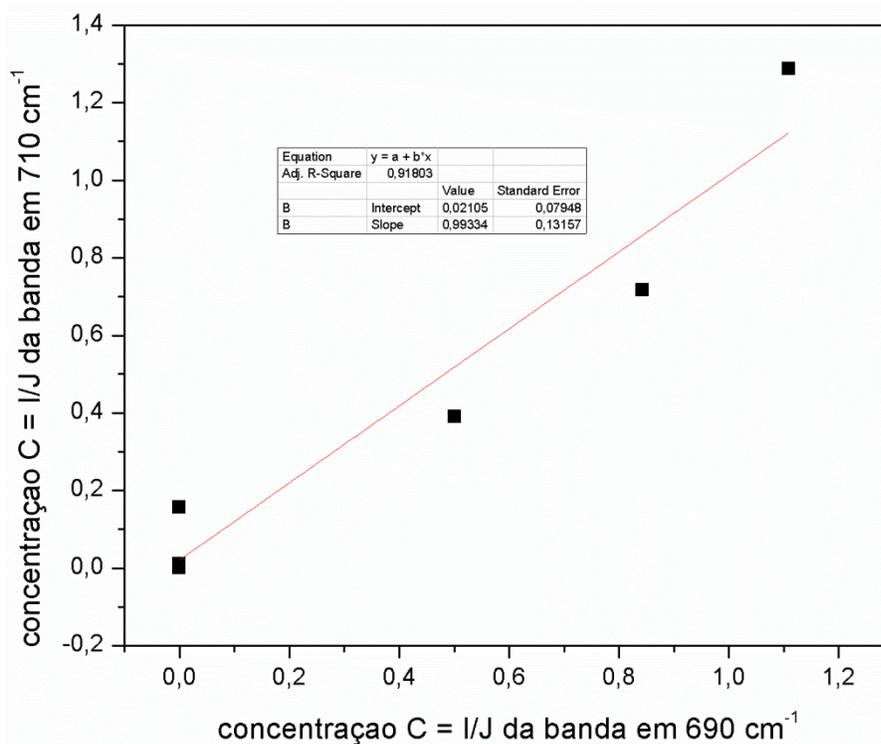


FIGURA 4.7: Gráfico entre as concentrações $C = I/J$ referentes às bandas em 690 cm^{-1} (eixo-x), referentes ao complexo, e em 710 cm^{-1} (eixo-y), referentes à ligação de hidrogênio. O coeficiente angular determina a quantidade de ligação de hidrogênio feita para cada complexo, e a formação do complexo foi $\text{H}_2\text{SQ} : \text{DMSO} \ 1 : 1$ (coeficiente angular = 1).

A comparação entre ambas as bandas tem sido feita pela relação linear referente à formação de complexo e à ligação de hidrogênio. O coeficiente angular revela a quantidade de um DMSO complexado para cada H_2SQ (1:1), e a relação inversa determina a força da ligação de hidrogênio formada para cada molécula de DMSO. As informações no artigo de Alía e colaboradores (ALÍA *et al.*, 2004) para a formação de complexo entre os ácidos sulfônicos aromáticos e o DMSO indica que é quase o dobro o número de moléculas de DMSO para cada ácido sulfônico aromático, comparando com a quantidade de DMSO complexado com o H_2SQ . Esta diferença pode ser prontamente compreendida em termos de impedimento estérico, pois ambos os grupos hidroxilas no H_2SQ estão na posição *cis*.

Em relação à formação do complexo, temos dois pontos de vista distintos: um proposto por Girling e Shurvell (GIRLING E SHURVELL, 1998), e o outro proposto por Alía e colaboradores (ALÍA *et al.*, 2004). A formação de complexo proposta por Girling e Shurvell admite um

equilíbrio entre a fração livre (não-complexada) e a complexada em uma determinada espécie em solução. A outra proposta foi sugerida por Alía, assumindo que, em uma solução contendo um ácido forte, todo o ácido não dissociado em solução estivesse complexado. Resolvemos adotar a proposta de Girling e Shurvell, admitindo que haja uma fração de H₂SQ complexado e outra fração livre.

A banda em 690 cm⁻¹ foi atribuída à formação de complexo entre o DMSO e o H₂SQ. A banda em 1810 cm⁻¹ foi atribuída à concentração total de H₂SQ. Utilizando os valores das concentrações obtidas pela relação $C = I/J$, da banda em 690 cm⁻¹ e da banda em 1810 cm⁻¹, a razão das concentrações entre estas bandas, dada por $C = I/J$, multiplicada pela concentração molar do H₂SQ total, determina a concentração do H₂SQ complexado. A fração não complexada (livre) é determinada, subtraindo-se a concentração do H₂SQ total pela concentração do H₂SQ que formou complexo.

Tabela 4.4: Concentrações molares, relação integral de área / J_A entre as concentrações do H₂SQ total (1810 cm⁻¹), do H₂SQ complexado (690 cm⁻¹) e da razão entre as integrais de área entre as bandas localizadas em 1810 e 690 cm⁻¹

concentração	H ₂ SQ total Associado (1810 cm ⁻¹) (molar)	Concentração do H ₂ SQ total (1810 cm ⁻¹) expressa pela integral de área/J _A (área/J _A)	Concentração do complexo (690 cm ⁻¹) expressa pela área/J _A	Razão entre as (área/J _A) das concentrações	Quantidade de H ₂ SQ complexado (molar)	H ₂ SQ livre (molar)
1M	0,25	0,2615	-	-	-	-
2M	1,42	0,6347	0,5007690	0,7889853	1,12	0,3
3M	2,49	0,8532	0,8422813	0,9872026	2,458	0,032
4M	4	1,053	1,1018706	1,05	4	0

A Tabela 4.4 mostra as concentrações molares pela relação I_A / J_A entre as concentrações do H₂SQ total (1810 cm⁻¹), do H₂SQ complexado (690 cm⁻¹) e da razão entre as integrais de área entre as bandas localizadas em 1810 e 690 cm⁻¹. A razão entre as I_A/J_A , multiplicada pela concentração molar do H₂SQ total, determina a concentração molar do H₂SQ complexado. A concentração molar do H₂SQ livre (não complexado) é obtida subtraindo-se a concentração molar do H₂SQ total da concentração molar do H₂SQ complexado. Com estes cálculos, determinamos a fração de H₂SQ não dissociado que forma complexo e a fração que não forma complexo. Podemos, com este resultado, determinar o caráter iônico da ligação OH no H₂SQ em solução, pois a formação do par iônico, mais a concentração dos íons HSQ⁻ e SQ²⁻, determinam a totalidade das interações iônicas existentes nas soluções. O complexo entre o H₂SQ e o DMSO é formado, aonde ocorre primeiramente a formação do par iônico H⁺ O⁻ no H₂SQ para, em seguida, haver a interação entre o DMSO e o H₂SQ. O grau covalente das ligações OH são fornecidos pela concentração de H₂SQ não complexados.

A diferença no número de onda observada no modo da torção do anel é aproximadamente constante, em torno de 15 cm⁻¹ para as soluções de todas as concentrações, quando comparadas com o modo análogo no espectro do estado sólido do H₂SQ; e pode ser usada para revelar informação relevante a respeito da ligação de hidrogênio (ALÍA *et al.*, 2004). O modo de torção do anel é de simetria B_{2g} para o íon SQ²⁻ (ITO E WEST, 1963) e B₂ para o H₂SQ (BAGLIN E ROSE, 1970), explicitamente indicando uma baixa simetria para estes modos; em ambos os casos, a banda em 620 cm⁻¹ é despolarizada (ITO E WEST, 1963); (BAGLIN E ROSE, 1970). Referentemente a este fato, é bastante usual utilizar-se a banda polarizada do modo vibracional mais simétrico para identificar a interação solvente-soluto, como a ligação de hidrogênio (RIBEIRO *et al.*, 1997; CAVALCANTE E RIBEIRO, 2004). No caso da solução de H₂SQ em DMSO, o modo da respiração do anel, em torno de 725 cm⁻¹, não pode ser visto nem nas soluções mais concentradas, Sugerimos que, mesmo sendo uma banda, atribuída a um movimento de baixa simetria, outras propriedades podem ser utilizadas para se investigar a interação solvente-soluto como, por exemplo, a camada de solvatação das espécies formadas em solução com o solvente. A atribuição do modo de torção do anel para a banda em 620 cm⁻¹, possibilita a utilização da intensidade e largura desta banda, na obtenção de informações acerca das espécies formadas, em decorrência da interação entre o solvente e o soluto, uma vez que o modo de respiração do anel, por ser um dos modos mais simétricos do H₂SQ e dos íons derivados do H₂SQ, não aparece na

solução de DMSO, conforme pode ser observado na Figura 4.2. Na ausência de uma banda polarizada, com modos vibracionais altamente simétricos, deve-se utilizar uma banda de menor simetria, cuja atribuição reflita na modificação dos movimentos associados à torção, em função da interação entre o solvente e o soluto, de modo análogo ao tratamento feito por Cavalcante e Ribeiro (CAVALCANTE E RIBEIRO, 2004), investigando propriedades não relacionadas com a polarização, por se tratar de uma banda despolarizada.

A Figura 4.8 mostra os espectros Raman do H₂SQ puro, do DMSO puro e das soluções na região entre 800 a 1300 cm⁻¹.

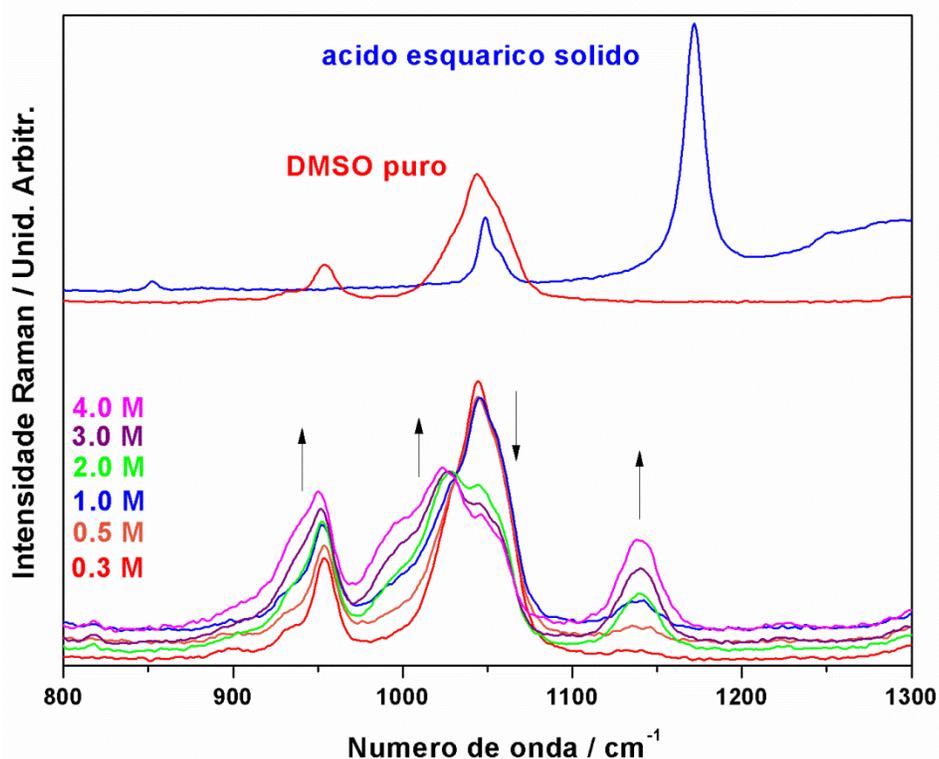


FIGURA 4.8: Espectro Raman do DMSO puro, do H₂SQ sólido e das soluções na região entre 800 a 1300 cm⁻¹. As setas indicam o aumento da concentração.

É claro, por esta figura, que a presença de dois diferentes conjuntos de bandas, um para o DMSO (em 1040 cm⁻¹) e o outro para o H₂SQ (em 1172 cm⁻¹) (modos originalmente das espécies puras), pode ser usada para discutir a presença das espécies iônicas e não-iônicas na solução, diminuir de intensidade a banda em 1040 cm⁻¹ ao elevar a concentração; e por a banda, originalmente no H₂SQ puro, em 1172 cm⁻¹, aumentar de intensidade ao elevar a concentração. A

banda em 1134 cm^{-1} , que é a banda em solução atribuída ao modo $\nu(\text{CC})$ do H_2SQ , deslocada da banda em 1172 cm^{-1} , também pode ser utilizada para calcular a relativa contribuição do DMSO e do H_2SQ na dissociação do H_2SQ em solução de DMSO. Vale mencionar que a banda em 1134 cm^{-1} é observada somente na concentração $0,5\text{ mol/L}$; ao elevar a concentração, esta banda é deslocada para maior número de onda, e aparece em 1141 cm^{-1} a partir da concentração $1,0\text{ mol/L}$. Um problema na região entre 900 a 1200 cm^{-1} é que, tanto o DMSO quanto o H_2SQ , apresentam bandas na mesma região, o que, de certo modo, dificulta a atribuição das espécies dominantes nos espectros das soluções. As análises dos espectros das soluções mostram que, nas soluções mais diluídas, a predominância é das bandas do DMSO. A partir da concentração $2,0\text{ mol/L}$ é que há significativa modificação no espectro. A banda em 1172 cm^{-1} , no H_2SQ sólido, atribuída ao modo $\nu(\text{CC})$, aparece no Na_2SQ sólido em 1132 cm^{-1} (SANTOS *et al.*, 1991); (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005).

Este perfil fornece um método definitivo para se identificar a presença da fração do íon SQ^{2-} em solução. De outro modo, o pequeno deslocamento observado para a banda em 954 cm^{-1} (deslocado para 950 cm^{-1} em todas as soluções), atribuído à torção do grupo CH_3 , pertencente ao DMSO, indica que a perturbação é menor do que aquela observada na interação do dímero, previamente reportada entre os solventes (REIMERS E HALL, 1999); (FREEDMAN E NIXON, 1972); (FIGUEROA *et al.*, 1966). Provavelmente, ao haver uma interação entre o solvente e o soluto, o efeito indutivo de transferência de cargas, saindo do grupo $-\text{CH}_3$ para o grupo SO , é então reduzido, pois o íon H^+ proveniente do H_2SQ , liga-se ao par de elétrons presente no átomo de S, tornando a distribuição de cargas entre o átomo de O e o átomo de S mais homogênea. Observamos, nas intensidades das bandas referentes ao solvente DMSO, a tendência de diminuir de intensidade ao aumentarem a concentração — exceto a banda em 950 cm^{-1} que, curiosamente, aumenta de intensidade ao aumentar a concentração da solução. Sugerimos que a banda em 950 cm^{-1} possa ser utilizada para se investigar o número de solvatação, especificamente entre o íon SQ^{2-} e o DMSO, pois, nas soluções mais diluídas, os espectros indicam a predominância do íon SQ^{2-} . O aumento na intensidade da banda em 950 cm^{-1} , ao aumentar a concentração, pode ser utilizado como mais um indício na comprovação da diminuição da concentração do íon $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$, conforme a tendência para diminuir a formação iônica ao elevar-se a concentração, de acordo com a teoria da dissociação iônica.

A banda em 1172 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu(\text{CC})$ para o H_2SQ no estado sólido, aparece deslocada para 1134 cm^{-1} em uma solução $0,5\text{ mol/L}$; e, a partir da solução $1,0\text{ mol/L}$, esta banda se desloca para 1141 cm^{-1} , um deslocamento maior do que 30 cm^{-1} . Este deslocamento pode ser compreendido em termos de uma forte interação envolvendo todo o anel oxocarbono do SQ^{2-} e as moléculas do solvente. Em comparação, este deslocamento observado para o H_2SQ é significativamente maior do que 15 cm^{-1} , previamente reportado para o ácido sulfônico aromático (ALÍA *et al.*, 2004). Uma informação adicional: a banda em 1123 cm^{-1} , observada no espectro Raman da solução aquosa contendo o íon SQ^{2-} (ITO E WEST, 1963), é numericamente muito próxima do observado aqui na solução de DMSO, em 1134 cm^{-1} , de ser outro indicador da interação muito forte entre DMSO e a espécie oxocarbônica em solução. A conclusão é que o íon SQ^{2-} é a espécie mais importante na solução de DMSO do H_2SQ ; Para confirmar esta conclusão, é importante observar que, nesta região, entre 1000 a 1200 cm^{-1} , as bandas, tanto para o H_2SQ quanto para o íon HSQ^- , são semelhantes no estado sólido (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005).

Quando a concentração da solução é elevada, duas importantes mudanças podem ser notadas: o modo $\nu(\text{CC})$ para a concentração $0,5\text{ mol/L}$ é deslocado de 1134 cm^{-1} para 1140 cm^{-1} nas maiores concentrações, e uma nova banda em 1030 cm^{-1} , que surge a partir da concentração $2,0\text{ mol/L}$, muito próxima do modo $\nu(\text{SO})$, em 1044 cm^{-1} , é também atribuída ao modo $\nu(\text{CC})$; e ambos os modos $\nu(\text{CC})$ no H_2SQ sólido têm simetria A_1 (BAGLIN E ROSE, 1970). Em contrapartida, para o íon SQ^{2-} na mesma região do espectro, no infravermelho há uma banda em 1090 cm^{-1} com simetria E_u ; e no espectro Raman há uma banda em 1123 cm^{-1} com simetria B_{1g} (ITO E WEST, 1963). No nosso caso, com o surgimento da banda em 1134 cm^{-1} na solução de concentração $0,5\text{ mol/L}$, por hipótese poderíamos, inicialmente, considerar este modo vibracional de simetria E. Ao aumentar a concentração, esta banda em 1134 cm^{-1} se fosse atribuída ao modo E, seria dividida; e duas novas bandas com menor simetria surgiriam (ALÍA *et al.*, 1996; MILLER E MACKLIN, 1985; LEMLEY E PLANE, 1972; CHAPMAN E THIRLWELL, 1964; CHAPMAN *et al.*, 1965; LEVENE *et al.*, 1966; RUDOLPH, 2012) em 1140 e 1030 cm^{-1} . Entretanto, nas análises das coordenadas normais do íon SQ^{2-} em solução aquosa, West e Ito (ITO E WEST, 1963) atribuíram à banda em 1123 cm^{-1} com simetria B_{1g} . Foi observado que não ocorre a divisão desta banda e, por esta razão, esta banda não tem simetria E. A banda em 1030 cm^{-1} tem simetria A_1 (BAGLIN E ROSE, 1970) e duas possíveis propostas a observação desta banda nas soluções mais concentradas puderam ser formuladas: a concentração do H_2SQ

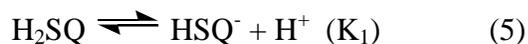
associado é maior, ou a interação intermolecular entre os grupos hidroxilas no H₂SQ com outras moléculas influencia as ligações CC e diminui a simetria do anel. Outra possibilidade é uma interação molecular entre os H₂SQ, semelhante ao que pode ser observado em soluções mais concentradas de H₂SQ em água (LOPES *et al.*, 2001).

O comportamento espectral nas soluções de concentrações maiores, com a observação da banda em 1030 cm⁻¹, remete-nos a analisar investigações anteriores, referentes aos sais derivados do H₂SQ (GEORGOPOULOS *et al.*, 2006); (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005). Em tais sistemas, no estado sólido, o modo $\nu(\text{CC})$ em 1030 cm⁻¹ foi observado nos espectros Raman dos sais para os cátions pequenos (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺), ao passo que, para cátions maiores (Rb⁺ e NH₄⁺), esta banda vibracional não é observada. Nos sais contendo o íon SQ²⁻ com cátions maiores, há uma única banda atribuída ao modo νCC , em 1120 cm⁻¹, próxima à banda do íon SQ²⁻ em solução aquosa (ITO E WEST, 1963). No estado sólido, a diminuição da simetria dos ânions nos sais com cátions menores pode ser interpretada como a maior aproximação entre os íons SQ²⁻ na estrutura cristalina no estado sólido, e algumas informações cristalográficas fornecem condições para esta discussão — por exemplo, a distância entre centroides dos anéis de SQ²⁻ para os compostos investigados (GEORGOPOULOS *et al.*, 2006); (THACKERAY E STACE, 1974; THACKERAY E SHIRLEY, 1972; SEMMINGSEN, 1977; DINNEBIER *et al.*, 2005; MACINTYRE E WERKEMA, 1964; RANGANATHAN E KULKARNI, 2002; BRAGA *et al.*, 2002). Cátions menores podem estar mais próximos dos anéis do íon SQ²⁻, havendo maior quantidade de íons SQ²⁻ perturbados; outra suposição é baseada no efeito Jahn-Teller, que é mais forte nos sistemas dos oxocarbonos com cátions menores. Como uma sugestão para nossa investigação, provavelmente a banda em 1030 cm⁻¹ surge quando ocorre a perda de simetria do anel oxocarbônico. O surgimento de mais bandas vibracionais nesta região espectral pode também ser indicativo de que uma proposta sobre a perda de simetria é ocasionada pela competição entre as forças atrativas e as repulsivas entre os ânions, como por exemplo, as interações pelo empacotamento π , em combinação com as forças atrativas entre cátions e ânions.

Devemos mencionar que a tentativa de formar soluções com o NaHSQ e com o Na₂SQ em DMSO, para estimar todas as espécies presentes, não foi possível por causa da baixa ou nenhuma solubilidade destas espécies químicas em solução de DMSO. Na determinação experimental das espécies dissociadas e associadas em solução, é usual examinarem-se os espectros Raman dos sais derivados do correspondente ácido, com a finalidade de se identificar a banda correspondente

para cada espécie. Mesmo que tenham modos vibracionais de um mesmo grupo, espera-se que, para cada espécie, a banda referente ao mesmo modo vibracional esteja localizado em um determinado valor de número de onda, apresentando cada espécie uma posição diferente em número de onda deste mesmo modo vibracional (ALÍA *et al.*, 2004).

Sobre as escolhas das bandas para se calcularem os graus de dissociação do H₂SQ em DMSO, foram selecionadas as bandas referentes aos modos $\nu(\text{C}=\text{O})_{1810}$ e $\nu(\text{C}=\text{O})_{1600}$ representando, respectivamente, as espécies H₂SQ e o íon HSQ⁻. A escolha da banda que representou o H₂SQ foi durante a determinação da fração livre ($C_F = I_F/J_F$) e, a banda que apresentou a maior porcentagem de espécies dissociadas, foi atribuída como a banda da espécie não dissociada para o cálculo do primeiro grau de dissociação. Portanto, a banda que apresentou menor porcentagem de espécies dissociadas, foi atribuída como a banda da espécie não dissociada para o cálculo do segundo grau de dissociação. Portanto, as bandas Raman usadas para calcular os graus de dissociação são referentes aos modos $\nu(\text{C}=\text{O})_{1810}$, que representam o H₂SQ, e $\nu(\text{C}=\text{O})_{1600}$, que representam o íon HSQ⁻ associado (na fração associada para o cálculo do segundo grau de dissociação). É importante observar que a banda em 1810 cm⁻¹ está relacionada ao cálculo de K₁ (a primeira constante de dissociação), enquanto a banda em 1600 cm⁻¹ é relacionada ao cálculo de K₂ (a segunda constante de dissociação). A escolha destas bandas vibracionais da carbonila na representação das espécies foi fundamentada no envolvimento direto do grupo da carbonila em gerar a ligação com o íon H⁺ na solução. Os equilíbrios representados abaixo mostram as espécies envolvidas na solução de H₂SQ em DMSO.



A Figura 4.9 mostra os espectros Raman na região do modo $\nu(\text{CO})$ do DMSO puro, do H₂SQ sólido, e das diferentes soluções, na região compreendida entre 1500 a 1900 cm⁻¹:

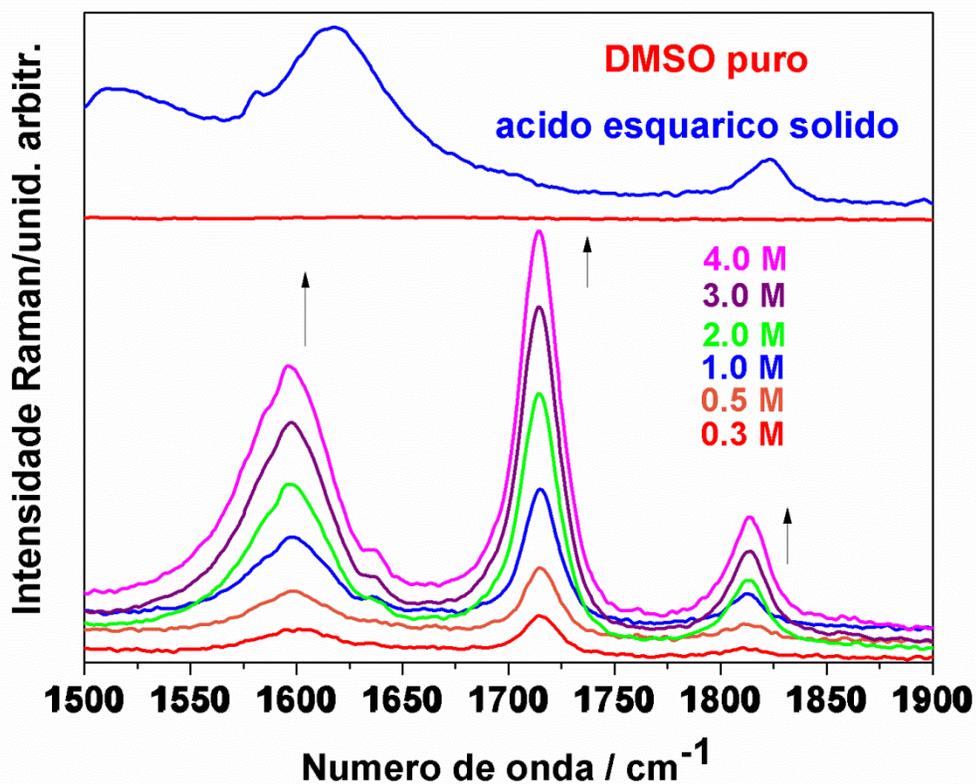


FIGURA 4.9: Espectros Raman do DMSO puro, do H_2SQ sólido e das diferentes soluções, na região entre 1500 a 1900 cm^{-1} , referente aos modos $\nu(\text{CO})$. O espectro Raman do DMSO, nesta região, não apresenta bandas.

A Tabela 4.5 mostra a relação quantitativa entre as espécies dissociadas e associadas, incluindo a parte complexada e livre pertencente à espécie associada (H_2SQ). A parte dissociada para ambas as espécies dissociadas (HSQ^- e SQ^{2-}) é exclusivamente representada pela banda em 700 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu(\text{CSC})$ assimétrico.

Tabela 4.5: Concentrações molares de cada espécie após atingir o equilíbrio, para cada concentração de uma determinada solução.

Concentração Molar (M)	Dissociada		Associada		
	HSQ ⁻ (700 cm ⁻¹) (1600 cm ⁻¹)	SQ ²⁻ (700 cm ⁻¹)	H ₂ SQ total (1810 cm ⁻¹)	H ₂ SQ complexo (690 cm ⁻¹)	H ₂ SQ livre
0,3	0,031	0,25	0,018		
0,5	0,07	0,36	0,07		
1,0	0,2175	0,5325	0,25		
2,0	0,4118	0,1682	1,42	1,12	0,3
3,0	0,50184	0,00816	2,49	2,458	0,032
4,0	0	0	4	4	0

É importante esclarecer que este modo vibracional está relacionado com a concentração das espécies dissociadas em solução devido à observação da diminuição da intensidade da banda com o aumento da concentração, de acordo com a equação (6). Baseando-se na equação (4), onde $I = JC$, e a equação (3) sobre a concentração total das soluções $C_T = C_A + C_F$, substituindo (4) em (3), forma-se a equação (7):

$$C_T = \frac{I_A}{J_A} + \frac{I_F}{J_F} \quad (7)$$

que, dividindo por C_T , transforma-se na equação (8):

$$1 = \frac{I_A}{J_A C_T} + \frac{I_F}{J_F C_T} \quad (8)$$

Rearranjando a equação (8), temos:

$$\frac{I_A}{J_A C_T} = 1 - \frac{I_F}{J_F C_T}$$

Multiplicando por J_A esta equação, temos a equação (9):

$$\frac{I_A}{C_T} = J_A - \frac{J_A I_F}{J_F C_T} \quad (9)$$

onde J_A representa o fator molar de espalhamento Raman da espécie associada, J_F representa o fator molar de espalhamento Raman da espécie dissociada, e I_A e I_F representam as áreas integradas das intensidades das espécies associada e dissociada, respectivamente.

As relações lineares utilizadas nos cálculos dos graus de dissociação estão representadas na Figura 4.10, referente a equação (5), e na Figura 4.11, referentes a equação (6):

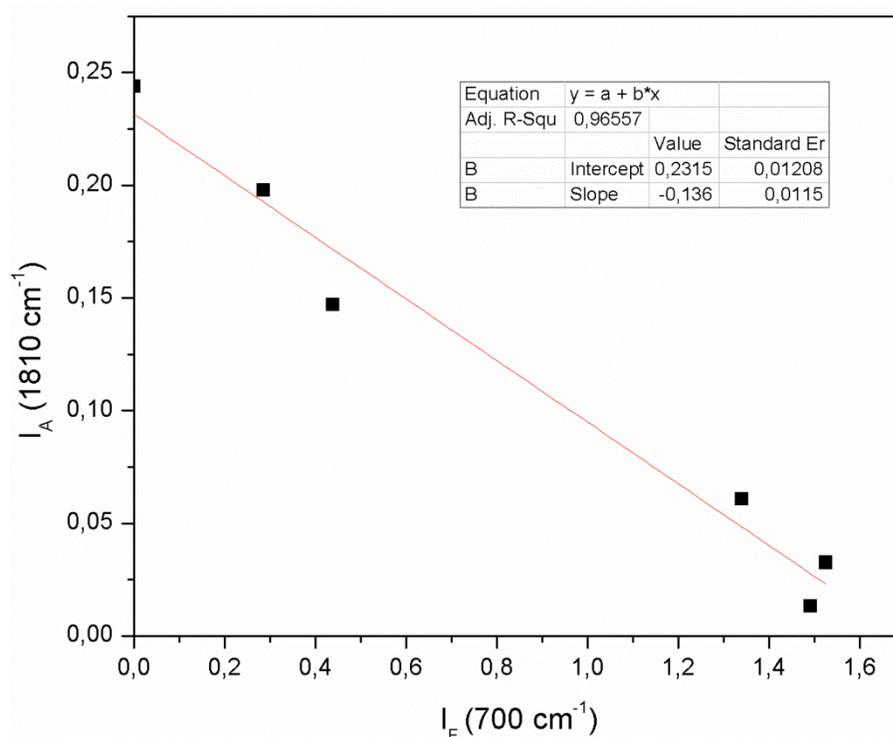


FIGURA 4.10: Gráfico para o cálculo do primeiro grau de dissociação (K_1) entre as bandas em 700 cm^{-1} no eixo-x, e 1810 cm^{-1} no eixo-y. O valor para $J_A = 0,23154$ e para $J_F = 1,694$.

A Tabela 4.6 mostra os valores das integrais de área das intensidades das bandas, I_A e I_F , as concentrações, C_A , C_F e C_T , obtidas pela relação $C = I/J$, da espécie associada, da espécie dissociada, a concentração total C_T e a fração C_F/C_T das espécies dissociadas em solução para o cálculo de K_1 , obtidas do gráfico $1810 \times 700 \text{ cm}^{-1}$, na Figura 4.10.

Tabela 4.6: Valores das integrais de banda I_A e I_F , as concentrações C_A e C_F , obtidas pela relação $C = I/J$, a concentração total $C_T = C_A + C_F$ e a fração C_F/C_T para o cálculo do K_1 .

concentração	I_A	I_F	C_A	C_F	C_T	Porcentagem de Dissociação
0,3M	0,0132632	1,4922338	0,0573	0,8809	0,9382	94
0,5M	0,03249418	1,5251632	0,14034	0,9003	1,0437	86
1,0M	0,06054624	1,3406551	0,2615	0,7914	1,0529	75
2,0M	0,14696174	0,43851367	0,6347	0,2589	0,8936	29
3,0M	0,19755251	0,28555654	0,8532	0,1686	1,0218	17
4,0M	0,2438249	0	1,053	0	1,053	-

A Figura 4.11 mostra o gráfico traçado, com o objetivo de se calcular o segundo grau de dissociação (K_2), enquanto a Tabela 4.7 mostra as integrais de área das bandas I_A e I_F , as concentrações C_A e C_F , a concentração total C_T , e a fração da espécie dissociada C_F/C_T .

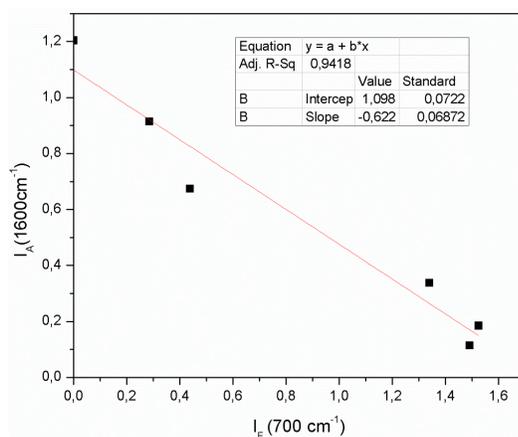


FIGURA 4.11: Gráfico para calcular o segundo grau de dissociação (K_2) entre as bandas em 700 cm^{-1} (eixo-x) e 1600 cm^{-1} (eixo-y). O valor para $J_A = 1,09806$ e o valor para $J_F = 1,765$.

Tabela 4.7: Valores das integrais de banda I_A e I_F , as concentrações C_A e C_F , obtidas pela relação $C = I/J$, a concentração total $C_T = C_A + C_F$ e a fração C_F/C_T para o cálculo do K_2 .

concentração	I_A	I_F	C_A	C_F	C_T	Porcentagem de dissociação
0,3M	0,11339464	1,4922338	0,103	0,845	0,948	89
0,5M	0,18441283	1,5251632	0,1679	0,8641	1,032	84
1,0M	0,33718461	1,3406551	0,3071	0,760	1,067	71
2,0M	0,67386205	0,43851367	0,6137	0,2484	0,8621	29
3,0M	0,91409343	0,28555654	0,8325	0,1618	0,9943	16
4,0M	1,2033596	0	1,096	0	1,096	-

O critério de escolha para determinar qual relação entre as integrais de área das bandas representaria o cálculo de K_1 e qual relação representaria o cálculo de K_2 foi a razão C_F/C_T . A relação que apresentou maior valor na razão C_F/C_T , comparando as concentrações molares iniciais das soluções, representou o cálculo do primeiro grau de dissociação iônica, que foi a relação entre os valores das integrais de área das bandas em 700 cm^{-1} e 1810 cm^{-1} . Portanto, a relação entre os valores das integrais de área das bandas em 700 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} representou o segundo grau de dissociação iônica.

A tabela 4.8 mostra os valores de pK_1 , pK_2 , α_1 e α_2 (os respectivos graus de dissociação) calculados para todas as soluções analisadas. As expressões para obtenção dos valores de pK são:

$$pK = -\log K \quad (10)$$

$$pK_1 = -\log K_1 \quad (11)$$

$$pK_2 = -\log K_2 \quad (12)$$

Tabela 4.8: Valores dos dois pKs, do percentual ionizado (K_1 e K_2) e dos graus de dissociação α_1 e α_2 .

Concentração	pK ₁	pK ₂	Percentual ionizado (K_1)	α_1	Percentual ionizado (K_2)	α_2
0,3 M	1,51 ± 0,13	0,60 ± 0,07	94	0,94	89	0,89
0,5 M	1,16 ± 0,10	0,44 ± 0,05	86	0,86	84	0,84
1,0 M	0,66 ± 0,06	0,27 ± 0,03	75	0,75	71	0,71
2,0 M	0,38 ± 0,03	0,77 ± 0,09	29	0,29	29	0,29
3,0 M	0,29 ± 0,03	2,09 ± 0,23	17	0,17	16	0,16
4,0 M	0	0	-	-	-	-
Total ($\Sigma/5$)	0,80 ± 0,07	0,84 ± 0,09	-	-	-	-

O valor calculado de pK₁ na solução de DMSO foi 0,80 ± 0,07, enquanto o valor de pK₂ foi 0,84 ± 0,09. Comparando com os valores dos pKs para o H₂SQ em solução aquosa, são 0,5 para pK₁ e 3,5 para pK₂. Estes resultados demonstram claramente que o H₂SQ é um ácido mais forte em água do que o DMSO; e, depois do primeiro grau de dissociação, a espécie dissociada predominante na solução de DMSO é o íon SQ²⁻. Esta interpretação depende da tendência na forma de dissociação do H₂SQ em solução de DMSO, que é a formação do íon SQ²⁻ em vez do íon HSQ⁻ com uma alta estabilidade na deslocalização eletrônica. O valor de pK₁ na água é menor do que no sistema DMSO; uma explicação compreensiva é dada por Rudolph (RUDOLPH, 2012) para as soluções de ácido fosfórico em água e em outros solventes. Por causa de o valor da constante dielétrica em água ser maior do que nos outros solventes, o valor de pK₁ também será maior em água do que nos outros solventes. Em contrapartida, não há discussão na literatura sobre a diferença observada entre o segundo grau de dissociação em água e em outros solventes; entretanto, as nossas informações sugerem fortemente que o valor de pK₂ em solução de DMSO, é menor do que em água em razão de o ambiente do grupo SO ter maior densidade eletrônica do que o grupo OH em água. Em outras palavras, moléculas de água têm somente dois

pares eletrônicos, ambos pertencentes ao átomo de O, enquanto o grupo SO tem três pares eletrônicos não-ligantes, nos quais dois pares de elétrons pertencem ao átomo de O e um par de elétrons pertence ao átomo de S, com um adicional par eletrônico realizando uma ligação do tipo π entre os átomos S e O. Cavalcante e Ribeiro (CAVALCANTE E RIBEIRO, 2004) mostraram a importância, nas estruturas moleculares, do solvente e do soluto na compreensão do efeito do solvente. A tendência da maior estabilização da ressonância do íon SQ^{2-} ($\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$) (de OLIVEIRA *et al.*, 1992), aliada a elevada densidade eletrônica na estrutura do grupo SO, são os principais fatores responsáveis pela presença de mais ($\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$) em DMSO do que em água.

Para a espécie complexada resultante da interação entre o H_2SQ associado e o DMSO, os cálculos têm sido realizados usando-se a intensidade da banda em 700 cm^{-1} (J_F); o mesmo procedimento tem sido usado para determinar J_A para as bandas em 690 e 710 cm^{-1} após a apropriada deconvolução da banda na mesma região. A representação gráfica para I/J fornece a concentração relativa de DMSO em torno da molécula de H_2SQ . O mesmo procedimento foi feito para se calcular o grau de dissociação, e o coeficiente angular determina a razão do DMSO para o H_2SQ no complexo (DMSO: H_2SQ 1:1). É importante notar que o inverso do coeficiente angular, para este cálculo, mede a força da ligação de hidrogênio. O resultado é que ocorre uma ligação de hidrogênio para cada DMSO complexado. Isto corresponde a dizer que há uma menor fração de DMSO que forma complexo, mas que a interação entre o DMSO e o H_2SQ , ambos formando complexo, é muito forte. Este tipo de análise pode somar na compreensão do quanto o solvente complexado contribui com a dispersão de carga do soluto. Uma interação forte ao se fazerem as ligações de hidrogênio pode determinar o grau de desvio nos resultados na determinação dos valores de pKs, utilizando, por exemplo, a espectroscopia do RMN de ^{13}C (GELB *et al.*, 1981), e a espectrofotometria (GELB, 1972), que apresentaram desvios dos resultados, enquanto a espectroscopia vibracional identifica e quantifica a espécie que gera os desvios nas outras técnicas espectroscópicas.

A interação do DMSO com os ácidos fortes, através da espectroscopia vibracional, tem sido discutida na literatura usando-se duas diferentes abordagens. Alía e colaboradores (ALÍA *et al.*, 2004) consideraram que, em ácidos fortes, toda espécie associada estaria totalmente complexada na interação do solvente. A outra abordagem, feita por Girling e Shurvell (GIRLING e SHURVELL, 1998), determinou as partes complexadas e livres na formação do complexo, assumindo a existência do equilíbrio na formação deste; a parte livre foi obtida subtraindo-se a

concentração da espécie total da concentração da parte complexada. Nesta investigação adotamos a abordagem de Girling e Shurvell; a parte associada total (determinada pela banda em 1810 cm^{-1}) e a espécie H_2SQ complexada (determinada pela banda em 690 cm^{-1}) foram obtidas pela razão I/J de cada espécie, seguidas pela razão I/J do H_2SQ total e da razão I/J do H_2SQ complexado. A parte livre do H_2SQ não complexado foi obtida subtraindo-se a concentração molar total do H_2SQ da concentração molar do H_2SQ complexado.

Mais uma vez, todas as informações obtidas nesta investigação apontam para a importância da espectroscopia Raman em analisar soluções de espécies doadoras e aceptoras. Dois diferentes cenários podem ser previstos: no caso das soluções de baixa concentração, há evidência da interação entre o H_2SQ e o DMSO resultando em alto número de íons SQ^{2-} cercados pelas moléculas de DMSO. Em contraste, para soluções mais concentradas, o H_2SQ complexado com DMSO predomina, e o íon SQ^{2-} estaria em menor quantidade.

4.2 - Formação da cor rosa nas soluções de H_2SQ : interação π - π e influência na simetria molecular.

A mudança de propriedades físico-químicas nos H_2SQ , em especial a mudança de cor nas soluções formadas de diferentes solventes do H_2SQ , que formam a cor rosa, em comparação com o H_2SQ no estado sólido, incolor, despertou curiosidade há cerca de cinquenta anos (BAGLIN E ROSE, 1970); mas, até então isto não havia sido desvendado, pois as técnicas espectroscópicas que tradicionalmente explicam a formação de cores, comumente atribuídas à transferência de carga (HUNTER E SANDERS, 1990), não forneceram suporte, no caso do H_2SQ , para explicar a formação da cor rosa nas soluções, partindo da mistura de duas espécies incolores. As soluções de H_2SQ em diversos solventes, analisadas pela espectroscopia no UV-Visível, não apresentam nenhuma banda na região do visível, e não foi observado nenhum alargamento da banda referente à transição π - π^* no anel do H_2SQ , deixando sem resposta o surgimento da cor rosa destas soluções. A espectroscopia UV-Visível não mostrou ser técnica adequada para investigar as interações π - π entre os anéis do H_2SQ (LOPES *et al.*, 2001). A determinação da região no H_2SQ , onde há a predominância na localização dos elétrons- π , passíveis de realizarem a transferência de carga, foi esclarecida por Ranganathan e Kulkarni (RANGANATHAN E KULKARNI, 2002); que mediam as densidades eletrônicas dos sais de

sódio contendo, respectivamente, os íons SQ^{2-} e croconato ($\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$), por difração dos raios X, observando maior densidade eletrônica no interior dos anéis.

Sobre a utilização da técnica espectroscópica UV-Visível, a ausência de resolução, tanto na indistinção entre as espécies presentes em solução, derivadas da dissociação iônica do H_2SQ (PATTON E WEST, 1970), quanto na não-observação de uma banda na região do visível, que poderia identificar a interação π - π (LOPES *et al.*, 2001), inviabilizou a técnica espectroscópica UV-Visível para determinar a transferência de carga entre os anéis do H_2SQ . Portanto, faz-se necessária a utilização de outra técnica espectroscópica para determinar a transferência de carga. Sugerimos a técnica espectroscópica vibracional — mais precisamente a espectroscopia Raman — para explicar a formação da cor rosa nas soluções.

4.2.1 – Soluções aquosas de H_2SQ

Analisando as soluções aquosas do H_2SQ , caracterizando a intensa coloração destas soluções, uma região do espectro Raman se destaca pela quantidade de bandas, atribuídas ao modo $\nu(\text{CC})$. A figura 4.12 mostra a perturbação no modo $\nu(\text{CC})$, pertencente ao anel do H_2SQ , na região entre 1000 a 1200 cm^{-1} , referente às soluções aquosas do H_2SQ .

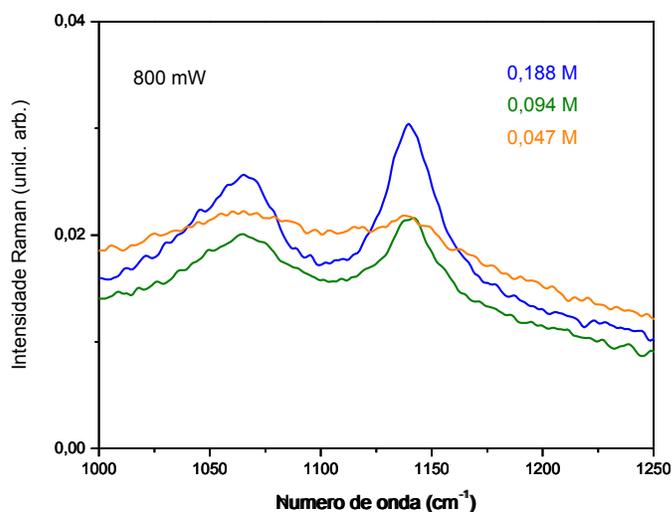


FIGURA 4.12: Soluções aquosas do H_2SQ em diferentes concentrações na região entre 1000 a 1250 cm^{-1} . O espectro azul é referente à concentração 0,188 mol/L; o espectro verde é referente à concentração 0,094 mol/L, e o espectro laranja é referente à concentração 0,047 mol/L.

No H_2SQ sólido, também verificamos a presença destas mesmas bandas. Em razão da elevada dissociação iônica que o H_2SQ sofre em solução aquosa (SCHWART E HOWARD, 1971), e analisando o espectro Raman do íon SQ^{2-} (ITO E WEST, 1963), esperávamos que na região entre 1000 a 1250 cm^{-1} encontrássemos uma única banda referente ao modo $\nu(\text{CC})$. Entretanto, Gelb e colaboradores (GELB, 1981) sugeriram que em ácidos fortes, como o H_2SQ , a predominância é de haver, em solução aquosa, formação do par iônico. A presença de dois grupos OH ligados ao anel, no estado sólido, ou de em solução aquosa, os íons H^+ estarem bem próximos aos átomos de O, perturbando o íon SQ^{2-} , faz com que haja perda de simetria do anel que constitui a estrutura do H_2SQ . A perda da simetria do anel é confirmada pela presença de duas bandas referentes ao modo $\nu(\text{CC})$. A distinção entre o íon livre e o par iônico, além da determinação quantitativa destas espécies, pôde ser investigada por espectroscopia Raman (DENG E IRISH, 1992).

A Figura 4.13 mostra, na região entre 1000 a 1200 cm^{-1} , a banda referente ao modo $\nu(\text{CC})$ na solução aquosa do K_2SQ .

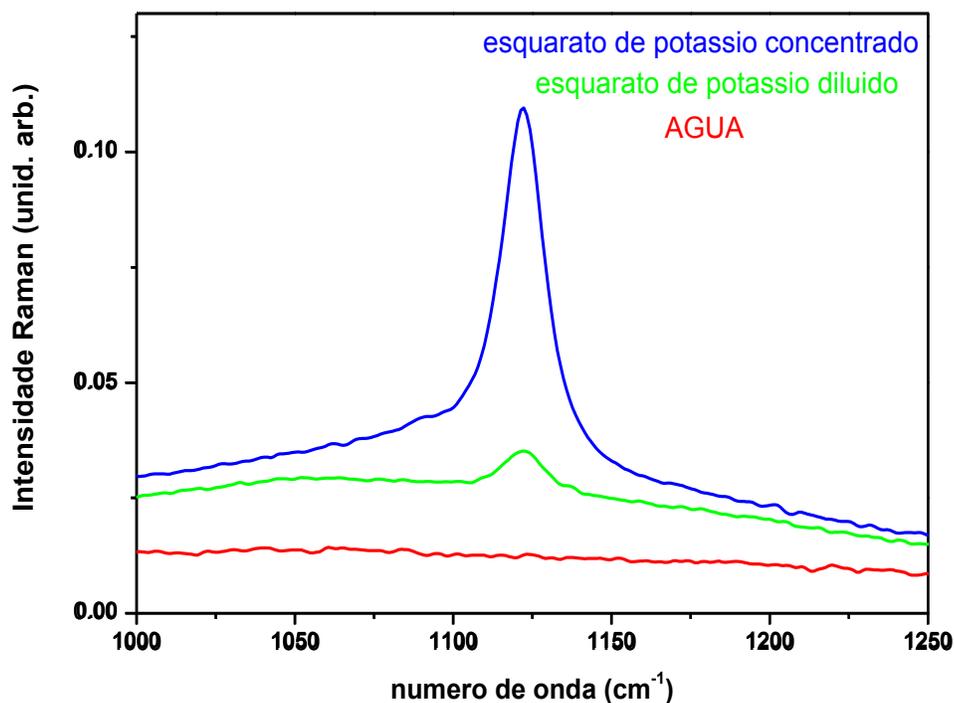


FIGURA 4.13: Espectro Raman das soluções aquosas do K_2SQ e da água, na região entre 1000 a 1250 cm^{-1} .

Ito e West (ITO E WEST, 1963) observaram a ocorrência de uma única banda no espectro Raman na solução aquosa do K_2SQ entre 1000 a 1200 cm^{-1} , o que pode sugerir que, em solução, ao haver a dissociação, o espectro apresente uma única banda em torno de 1120 cm^{-1} . Ao observarmos a largura desta banda em 1120 cm^{-1} na solução aquosa do K_2SQ , e ao compararmos o espectro Raman da solução aquosa do H_2SQ , verificamos a intensificação do modo $\nu(CC)$ na solução do K_2SQ aquoso, entre 1100 a 1200 cm^{-1} . A elevação do grau de deslocalização eletrônica do íon SQ^{2-} é observada no espectro Raman pelos modos $\nu(CC)$, nos quais, ao se aumentar o tamanho do cátion, vê-se a diminuição do número de onda entre estas duas bandas referentes aos modos $\nu(CC)$. Esta tendência na diminuição do número de ondas, aproximando as duas bandas dos modos $\nu(CC)$, foi observada até o espectro Raman do sal K_2SQ . A partir do Rb_2SQ , aparece uma única banda referente ao modo $\nu(CC)$ entre 1100 a 1200 cm^{-1} . A permanência de uma única banda $\nu(CC)$ indica o aumento da deslocalização eletrônica ao aumentar o tamanho do cátion (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005). Para a observação dos modos $\nu(CC)$ e observação da simetria do anel SQ^{2-} no H_2SQ e no sal K_2SQ , ambos em solução aquosa, a figura 4.14 mostra os espectros Raman do H_2SQ sólido, e das soluções aquosas concentradas de H_2SQ e do K_2SQ .

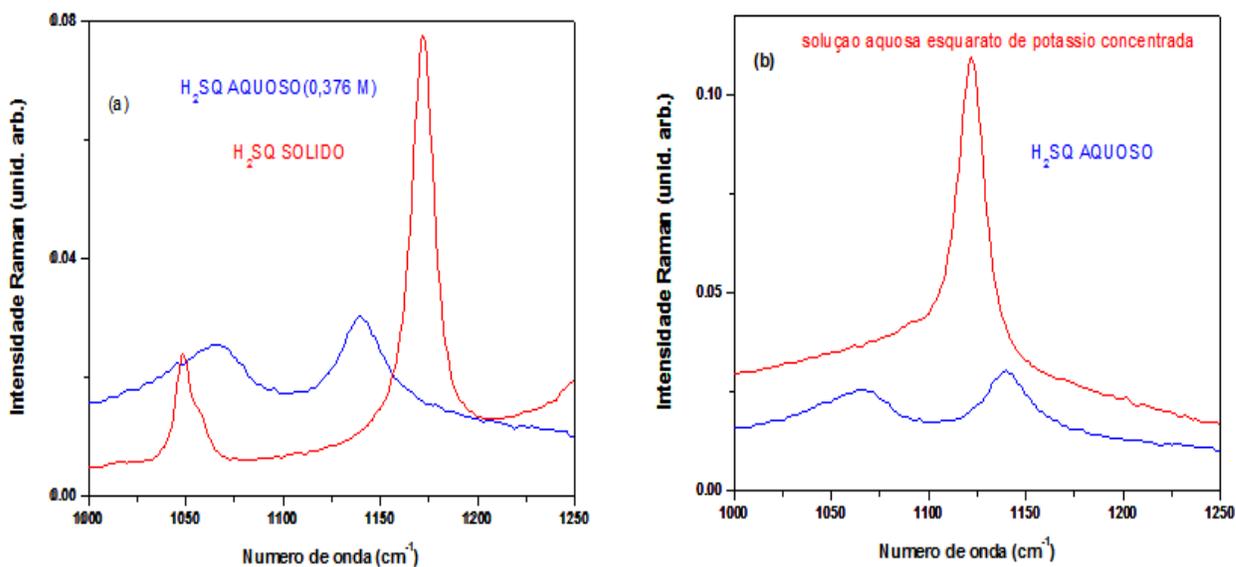


FIGURA 4.14: Espectros Raman na região entre 1000 a 1250 cm^{-1} , referentes aos modos $\nu(CC)$, das seguintes espécies: (a) H_2SQ sólido e em solução aquosa; (b) H_2SQ e K_2SQ , ambos em solução aquosa.

Podemos observar as bandas, para o H_2SQ sólido (puro), em 1172 e em 1050 cm^{-1} ; para o H_2SQ em solução aquosa, em 1140 e em 1065 cm^{-1} . A única banda presente entre 1000 a 1250 cm^{-1} , na solução aquosa do K_2SQ , encontra-se em 1122 cm^{-1} . Vê-se que o deslocamento da banda do H_2SQ puro em 1172 cm^{-1} encontra-se na solução aquosa em 1140 cm^{-1} , sugerindo uma elevação da deslocalização eletrônica no interior do anel do íon SQ^{2-} em solução aquosa. O espectro Raman da solução aquosa do K_2SQ revela uma deslocalização eletrônica ainda maior do íon SQ^{2-} , ao ser formado na solução aquosa. Podemos sugerir que, em solução aquosa do H_2SQ , embora aumente a deslocalização eletrônica no interior do anel, em comparação com o H_2SQ sólido, a perda de simetria no anel pertencente ao H_2SQ ainda é observada, indicada pela presença de outra banda referente ao modo $\nu(\text{CC})$, em 1065 cm^{-1} . A investigação do sistema cristalino formado exclusivamente pelo H_2SQ , por difração de nêutrons (SEMMINGSEN *et al.*, 1977) mostra que a interação intermolecular predominante no H_2SQ , no estado sólido, é a ligação de hidrogênio. Não há no sistema cristalino, formado exclusivamente pelo H_2SQ , nenhuma interação π - π entre os anéis, pois os anéis não sofrem empacotamento entre planos vizinhos. A não-sobreposição dos anéis do H_2SQ no estado sólido torna-o incolor (MACINTYRE E WERKEMA, 1964). A diminuição da simetria do anel ocorre em função da proximidade do íon H^+ com o átomo de O pertencente ao íon SQ^{2-} . Após a perda de simetria do anel, os elétrons π contidos no interior do anel, ao aproximarem os H_2SQ na solução, realizam as interações π - π , pois o íon H^+ , ao interagir com o átomo de O, pertencente à molécula de água, torna-se indisponível para interagir com os elétrons π . A mobilidade permitida dos H_2SQ na solução, aliada à indisponibilidade do íon H^+ pela prévia interação com o átomo eletronegativo de O pertencente à molécula de água, torna propícia a interação π - π entre os anéis vizinhos e, desta forma, explica a formação da cor rosa nas diferentes soluções de H_2SQ . Quanto maior for a concentração, maior será a intensidade da coloração das diferentes soluções, cujas espécies, quando puras, originalmente são incolores.

Podemos analisar as interações π - π entre os anéis dos H_2SQ vizinhos através dos espectros do H_2SQ sólido e dos sais derivados do H_2SQ , também sólidos, NaHSQ e o Na_2SQ , conforme mostra a figura 4.15

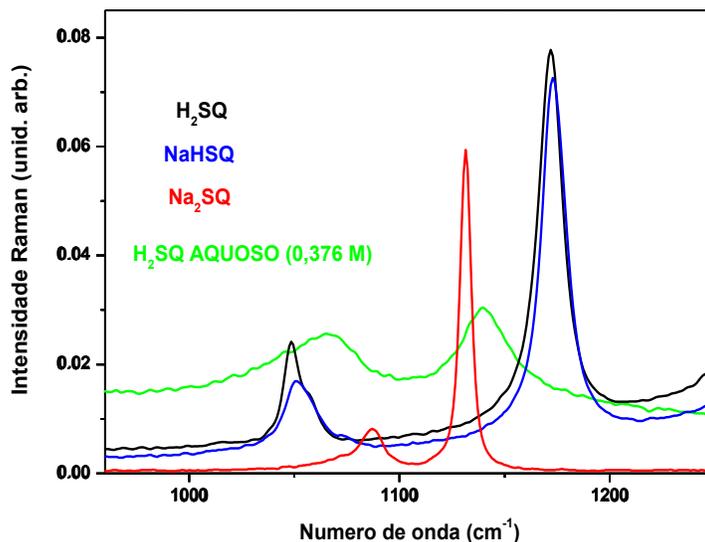


FIGURA 4.15: espectros Raman, na região entre 1000 a 1250 cm^{-1} , referente aos modos $\nu(\text{CC})$, da solução aquosa do H_2SQ , do H_2SQ sólido e dos sais derivados do H_2SQ . A linha preta é referente ao H_2SQ sólido. A linha azul é referente ao espectro do NaHSQ . A linha vermelha é referente ao espectro do Na_2SQ e a linha verde é referente ao H_2SQ em solução aquosa.

Na região entre 1000 a 1100 cm^{-1} aparece uma banda referente ao modo $\nu(\text{CC})$, em 1050 cm^{-1} no H_2SQ sólido, que é deslocada para 1065 cm^{-1} na solução aquosa do H_2SQ , conforme podemos observar na figura que compara, nesta mesma região entre 1000 a 1250 cm^{-1} , o espectro Raman do H_2SQ sólido com o espectro Raman da solução aquosa de H_2SQ . O espectro Raman do NaHSQ apresenta uma banda na mesma região do H_2SQ sólido, em 1050 cm^{-1} . O espectro Raman do RbHSQ , nesta mesma região, apresenta uma banda em 1058 cm^{-1} (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005). O Na_2SQ apresenta uma banda em 1088 cm^{-1} . Analisando a outra banda, referente ao modo $\nu(\text{CC})$, situada na região entre 1100 a 1200 cm^{-1} , o espectro do Na_2SQ apresenta uma banda em 1132 cm^{-1} , e a solução aquosa do H_2SQ apresenta uma banda em 1140 cm^{-1} . Tanto no H_2SQ sólido quanto no NaHSQ e RbHSQ aparece, nestes três espectros, uma banda com maior intensidade em 1172 cm^{-1} . O deslocamento do número de onda do modo $\nu(\text{CC})$ na região entre 1100 a 1200 cm^{-1} pode indicar o grau de deslocalização eletrônica dos elétrons π no interior do anel SQ^{2-} . As bandas em 1172 cm^{-1} , presentes tanto no espectro Raman do H_2SQ quanto nos espectros Raman dos sais dos íons HSQ^- , indicam perda de simetria dos anéis SQ^{2-} nestas espécies; e, assim, apresentam estes anéis o menor grau de deslocalização eletrônica. A solução

aquosa do H_2SQ mostra um grau mais elevado de deslocalização eletrônica em relação ao H_2SQ sólido, ao observarmos a banda que apresenta o máximo de intensidade em 1140 cm^{-1} . O grau de deslocalização eletrônica é mais elevado no Na_2SQ , que tem uma banda em 1132 cm^{-1} . A solução aquosa do íon SQ^{2-} , formada a partir da solução de K_2SQ , apresenta uma banda em 1122 cm^{-1} . Dentre todos os esquatros alcalinos investigados até agora, o maior grau de deslocalização eletrônica é observado no $(\text{NH}_4)_2\text{SQ}$, na banda que forma o máximo de intensidade em 1117 cm^{-1} (GEORGOPOULOS *et al.*, 2006). Quanto maior for o volume catiônico, menor a polarização e, por esta razão, menor a perturbação do ânion SQ^{2-} , elevando a simetria do anel.

Depois de obtermos uma referência em relação ao grau de deslocalização dos elétrons π , na região entre 1100 a 1200 cm^{-1} , analisar a banda referente ao modo $\nu(\text{CC})$, na região entre 1000 a 1100 cm^{-1} . Este modo aparece no H_2SQ (BAGILN E ROSE, 1970) e nos sais de SQ^{2-} que têm menor simetria no anel. No estado sólido, a banda referente ao modo $\nu(\text{CC})$ entre 1000 a 1100 cm^{-1} apresenta uma baixa intensidade em relação à banda referente ao modo $\nu(\text{CC})$ entre 1100 a 1200 cm^{-1} . Na solução aquosa, entretanto, as intensidades destas bandas são praticamente equivalentes, não importando a concentração de H_2SQ na solução aquosa.

Mesmo havendo diluição, a permanência destas duas bandas referentes aos modos $\nu(\text{CC})$ na região entre 1000 a 1250 cm^{-1} indica a formação do par iônico, predominante nas soluções que contêm ácidos fortes (GELB *et al.*, 1981). A proximidade entre o íon H^+ e o átomo mais eletronegativo de O, presente no íon SQ^{2-} , perturba a simetria do anel. Entretanto, esta perturbação não é revelada na solução aquosa concentrada do íon SQ^{2-} , formada pela solução do K_2SQ em água. Sugerimos que a perturbação da simetria do anel cria condições para que, ao haver aproximação entre os anéis do H_2SQ nas soluções, ocorra a interação entre os elétrons π dos diferentes anéis, formando a cor rosa. Se compararmos as soluções aquosas com a máxima concentração do íon SQ^{2-} fornecido pelo K_2SQ ($2,0\text{ mol/L}$) com a solução aquosa de concentração máxima do H_2SQ ($0,376\text{ mol/L}$), observamos que, mesmo a concentração da solução aquosa do K_2SQ superior à da concentração da solução aquosa de H_2SQ , a intensidade da coloração na solução aquosa do H_2SQ é superior à da solução contendo o íon SQ^{2-} , fornecido pela dissociação iônica do K_2SQ . A diminuição da simetria do anel, por sua vez, diminui a deslocalização eletrônica dos elétrons π no interior do anel, tornando estes elétrons π mais vulneráveis à interação π - π entre os anéis dos H_2SQ vizinhos. Os elétrons π no interior do anel de

H₂SQ, em razão da perda de simetria no anel, tornam-se mais propícios para realizarem maior interação π - π . O que observamos, justamente, apesar da maior concentração da solução aquosa de K₂SQ em relação à concentração do H₂SQ, foi que a intensidade da cor nas soluções de H₂SQ é visivelmente superior à quase ausência de coloração das soluções aquosas de K₂SQ. A diferença de concentração nas soluções aquosas entre as duas espécies, mas apresentando a coloração muito maior intensidade na espécie de concentração menor, indica que a perda de simetria do anel SQ²⁻ pode ser um fator importante na contribuição para a formação da cor na solução.

Na solução aquosa contendo H₂SQ, foi possível observar as bandas relacionadas aos modos do anel, na região entre 600 a 750 cm⁻¹. A figura 4.16 mostra os espectros dos modos referentes ao anel

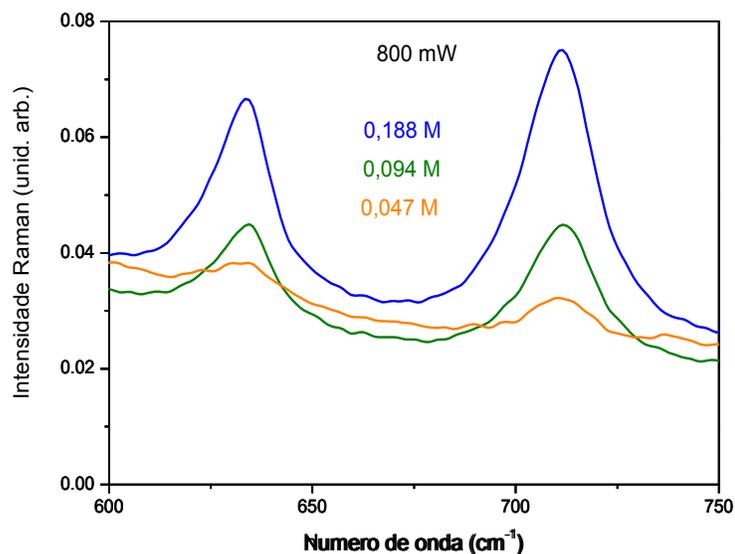


FIGURA 4.16: Espectro Raman das soluções aquosas de diferentes concentrações de H₂SQ, nos modos referentes ao anel, entre 600 a 750 cm⁻¹.

Nas soluções aquosas, as bandas em 634 cm⁻¹, referentes à torção do anel, e em 712 cm⁻¹, referentes à respiração do anel (BAGLIN E ROSE, 1970), são maiores do que as intensidades das bandas referentes aos modos ν (CC). Ao compararmos com os mesmos modos referentes ao anel

no K_2SQ , observamos que os modos do anel na solução aquosa do H_2SQ deslocam-se para o vermelho 12 cm^{-1} em relação aos mesmos modos no íon SQ^{2-} na solução aquosa de K_2SQ . Este deslocamento pode significar a diferença na interação do par iônico presente no H_2SQ , o que não ocorre no íon SQ^{2-} na solução aquosa do K_2SQ , pela ausência do par iônico. O par iônico promove um deslocamento para o vermelho, em função da interação eletrostática entre o cátion H^+ e o ânion O^- , elevando a densidade eletrônica do anel. Os modos referentes ao anel podem indicar o quanto o par iônico formado pelo H_2SQ em solução aquosa perturba a densidade eletrônica do anel SQ^{2-} .

4.2.2 - Soluções de H_2SQ em DMF.

A interação π - π entre os anéis de H_2SQ também foi observada nas soluções de DMF. Novamente, ocorre a modificação no espectro Raman das soluções de DMF em diferentes concentrações. Na região entre 1000 a 1200 cm^{-1} , mais uma vez ela pode ser utilizada para analisar a interação π - π entre os anéis do H_2SQ . A figura 4.17 mostra os espectros Raman do H_2SQ sólido, do DMF puro, e das soluções $0,5$ e $1,7\text{ mol/L}$.

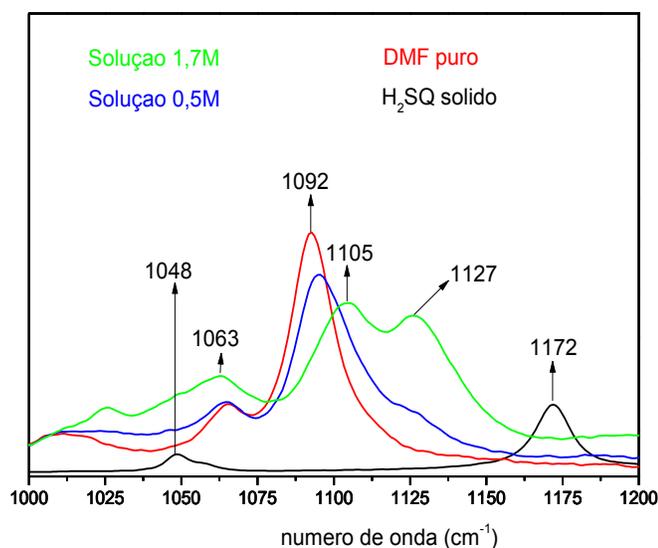


FIGURA 4.17: Espectro Raman, na região entre 1000 a 1200 cm^{-1} , do H_2SQ puro (espectro em preto), do DMF puro (espectro em vermelho) e das soluções $0,5\text{ mol/L}$ (espectro em azul) e $1,7\text{ mol/L}$ (espectro em verde).

Os deslocamentos das bandas referentes aos modos $\nu(\text{CC})$ pertencentes ao H_2SQ , nas soluções de DMF, sofrem praticamente os mesmos deslocamentos das bandas dos mesmos modos $\nu(\text{CC})$ em solução aquosa. Na região entre 1100 a 1200 cm^{-1} , a banda atribuída ao modo $\nu(\text{CC})$ no H_2SQ sólido, em 1172 cm^{-1} , sofre um deslocamento para 1127 cm^{-1} , com um deslocamento para o vermelho de 13 cm^{-1} em relação à solução aquosa, e um deslocamento para o vermelho de 7 cm^{-1} em relação à solução de DMSO. Na região entre 1000 a 1100 cm^{-1} , a banda em 1048 cm^{-1} , presente no H_2SQ sólido, não mostra com clareza o deslocamento sofrido na solução de DMF. Em torno de 1065 cm^{-1} , o espectro apresenta tanto a banda do DMF puro quanto a das soluções. Entretanto, podemos concluir que, nesta região, há uma grande contribuição do H_2SQ , por causa do aumento de intensidade da banda presente nesta região de 1065 cm^{-1} , enquanto as outras bandas atribuídas ao solvente diminuem de intensidade ao aumentarem a concentração. Sugerimos que a banda em 1065 cm^{-1} seja também atribuída ao modo $\nu(\text{CC})$ referente ao H_2SQ . A banda em 1092 cm^{-1} , referente ao modo $\delta(\text{CH})$, sofre um deslocamento para o azul nas soluções, para 1105 cm^{-1} , em razão da transferência de carga na formação do complexo, do solvente para o átomo de H ligado predominantemente por par iônico no H_2SQ . A solução de H_2SQ com DMF, em 1025 cm^{-1} , pode ser relacionada à perturbação do modo $\nu(\text{CC})$ na formação do complexo. Desta forma, sugerimos por tentativa de atribuição, que a banda em 1025 cm^{-1} é atribuída à ligação de hidrogênio entre o H_2SQ e o DMF. A Figura 4.18 mostra o aparecimento de outra banda, referente à formação de complexo entre as moléculas de DMF e o H_2SQ , em 890 cm^{-1} .

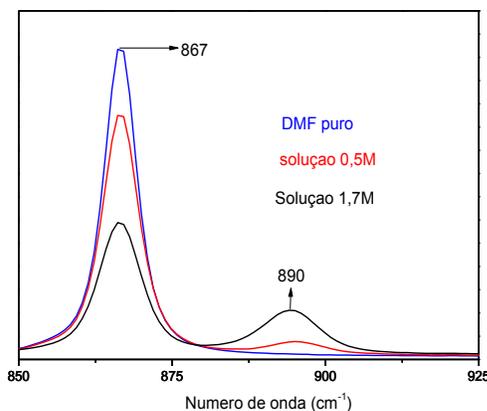


FIGURA 4.18: Formação de complexo entre o H_2SQ e o DMF, indicado pelo aparecimento da banda em 890 cm^{-1} .

Entre 800 a 950 cm^{-1} , não aparece no espectro do H_2SQ nenhuma banda. Conhecendo esta informação, não inserimos o espectro do H_2SQ . Sugerimos que o complexo seja formado entre o átomo N central da molécula de DMF com o átomo de H ligado ao H_2SQ , havendo uma doação do par eletrônico oriundo do átomo de N para o átomo de H. Semelhante ao que ocorre com a formação de complexo entre o DMSO e o H_2SQ (GEORGOPOULOS *et al.*, 2013), ocupando os átomos de H ionizáveis pertencentes ao H_2SQ com a formação de complexos, liberando os H_2SQ para realizarem as interações π - π entre os anéis, ocorre também entre o H_2SQ e a DMF. Portanto, mais uma vez, a formação de complexos favorece o aparecimento na interação π - π .

Nas soluções entre o H_2SQ e o DMF, as bandas referentes aos modos do anel apareceram em todas as concentrações, e tiveram maior destaque em relação aos mesmos modos do anel do H_2SQ nas soluções de DMSO, pois o modo atribuído à respiração do anel, em 725 cm^{-1} , não aparece nas soluções de DMSO; somente o modo referente à torção do anel, em 625 cm^{-1} . Tanto na água quanto na DMF, os modos do anel destacam-se pela maior intensidade. A menor concentração utilizada por nós, ao fazermos as soluções de H_2SQ dissolvido em DMF, foi 0,1 mol/L. A figura 4.19 mostra o aparecimento das bandas referentes aos modos do anel na solução de menor concentração, 0,1 mol/L.

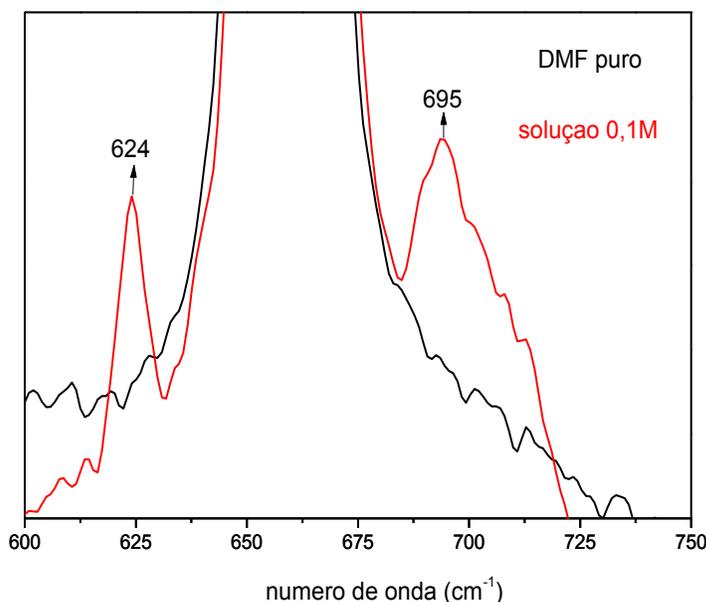


FIGURA 4.19: Espectro Raman do DMF puro e da solução 0,1 mol/L, na região entre 600 a 750 cm^{-1} .

No H₂SQ puro, a banda correspondente ao modo da respiração do anel situa-se em ca. 725 cm⁻¹, enquanto na solução de DMF esta mesma banda situa-se em 695 cm⁻¹. O deslocamento para o vermelho indica transferência de carga, saindo do solvente DMF e indo para o soluto H₂SQ. O aparecimento das bandas atribuídas aos modos do anel em baixas concentrações pode indicar a elevada densidade eletrônica no interior do anel SQ²⁻. Os modos $\nu(\text{CC})$, no espectro experimental das soluções de H₂SQ em DMF, começam a ser observados a partir da concentração 1,0 mol/L. Os modos vibracionais selecionados para investigar as interações π - π entre os anéis, foram diferentes para as soluções de DMSO, em comparação com as investigações das interações π - π para as soluções de DMF. Enquanto nas soluções de DMSO não é observada a banda atribuída à respiração do anel, tornando as bandas atribuídas aos modos $\nu(\text{CC})$ a escolha mais adequada para estudar as interações π - π , nas soluções de DMF o modo atribuído à respiração do anel torna-se a melhor opção para investigar as interações π - π entre os anéis do H₂SQ. A figura 4.20 mostra, na região entre 600 a 750 cm⁻¹, o brusco alargamento da banda atribuída à respiração do anel em solução de DMF. A banda em 705 cm⁻¹, atribuída ao modo de respiração do anel, sofre um deslocamento para o vermelho, indicando elevação de carga no interior do anel. A banda referente à torção do anel, em 635 cm⁻¹ no estado sólido, desloca-se para 630 cm⁻¹ na solução de DMF, sendo um valor muito menor, em comparação com a banda em 705 cm⁻¹. É visivelmente maior o alargamento da banda referente à respiração do anel na solução de DMF. Como o alargamento da banda é um dos indícios da interação π - π entre os anéis (HUNTER e SANDERS, 1998), sugerimos que a melhor banda para estudar as interações π - π entre os anéis, na solução de DMF, é a banda atribuída á respiração do anel, localizada em 705 cm⁻¹. A largura da banda atribuída ao modo da respiração do anel aumenta para cada concentração, conforme mostra a figura 4.21. Nota-se que o alargamento da banda atribuída à respiração do anel é observada desde as menores concentrações. Entretanto, o aumento da concentração na solução, mesmo mostrando o aumento da intensidade da banda referente ao soluto, como era de se esperar (LONG, 2002), o alargamento também pode indicar a interação π - π .

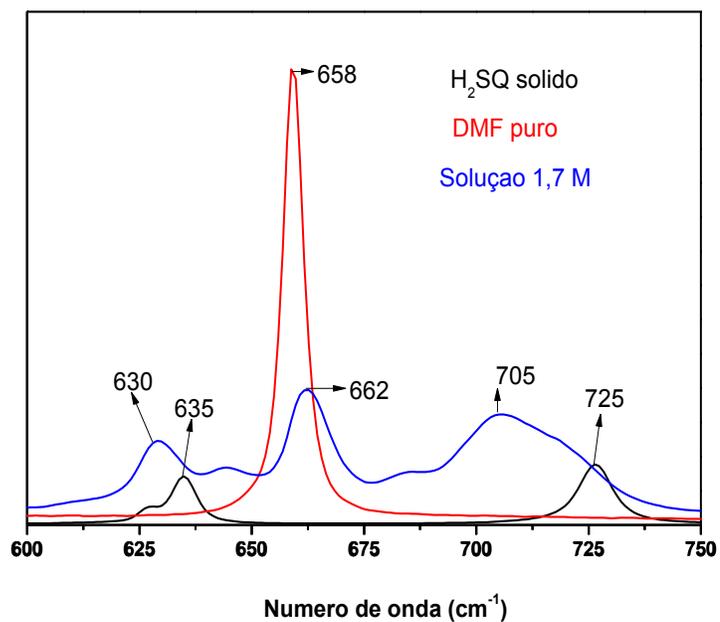


FIGURA 4.20: Espectro Raman do H₂SQ puro (sólido), do DMF puro e da solução 1,7 mol/L, na região entre 600 a 750 cm⁻¹.

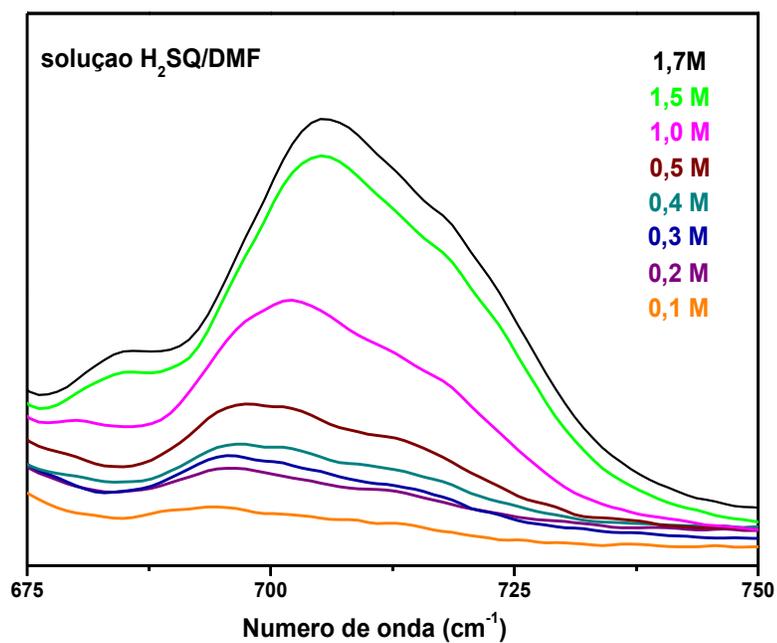


FIGURA 4.21: Espectros Raman das soluções de diferentes concentrações formadas entre o H₂SQ e o DMF da banda atribuída à respiração do anel, na região entre 675 e 750 cm⁻¹.

4.2.3 - Proposta anterior sobre a formação da cor rosa nas soluções de H₂SQ

A justificativa para a formação da cor rosa nas soluções contendo o íon SQ²⁻, é controversa. Farnia e colaboradores (FARNIA *et al.*, 2000) atribuíram o surgimento da cor rosa das soluções de H₂SQ à formação espontânea dos radicais C₄O₄^{•-}. Por outro lado, ao analisarmos a estrutura do H₂SQ, nas suas soluções foram observadas a formação, para os ácidos não-dissociados, predominantemente, por pares iônicos, por ser o H₂SQ um ácido muito forte (GELB *et al.*, 1981). Se há formação de par iônico, o surgimento de um elétron desemparelhado espontaneamente, na região onde fica localizado o átomo de O eletronegativo, torna-se improvável, pois a presença do par iônico emparelha dois elétrons em um mesmo orbital, tornando nulo o momento magnético dos elétrons. Analisando a formação do ânion radical, Patton e West investigaram a formação de radicais nos íons oxocarbônicos (PATTON E WEST, 1973) e observaram que é necessário realizar a oxidação eletrolítica dos ânions oxocarbônicos, pois a formação de radicais dos íons oxocarbônicos C_nO_n²⁻ não é espontânea. Mesmo atravessando a corrente elétrica nas soluções aquosas dos íons oxocarbônicos, não foi obtido sinal de EPR. Foi necessário sintetizar os sais que contêm o cátion bis(trifenilfosfina)imina, e solubilizar em solvente não-aquoso para, após a passagem de corrente elétrica para a realização da oxidação eletrolítica, formar e identificar os radicais com os íons oxocarbônicos. A não-espontaneidade na formação dos radicais dos oxocarbonos foi mais bem compreendida quando as estruturas eletrônicas dos íons oxocarbônicos foram investigadas por West e colaboradores, (WEST *et al.*, 1981); eles concluíram que os ânions oxocarbônicos não apresentam elétrons desemparelhados nas respectivas estruturas. Como não atravessamos corrente elétrica nas soluções de H₂SQ, eliminamos a possibilidade de formar radicais nestas soluções, reforçando a nossa proposta de ser a interação π-π entre os anéis associada à perda de simetria destes anéis, ao haver formação predominante de par iônico, os responsáveis pela cor rosa destas soluções. Note-se que, ao aumentar a concentração de H₂SQ nas soluções, maior quantidade de par iônico é formada e, portanto, mais intensa torna-se a cor rosa das soluções de H₂SQ.

4.3 - Estrutura cristalina de variados sais de tetraalquilamônio contendo ânions oxocarbônicos

4.3.1 - Esquarato de tetrabutilamônio — H₂SQ (ETBA)

A Figura 4.22 mostra a fórmula molecular do esquarato de tetrabutilamônio; a Figura 4.23 mostra as interações via ligações de hidrogênio, e a Figura 4.24 mostra as interações eletrostáticas do material cristalino obtido na primeira síntese.

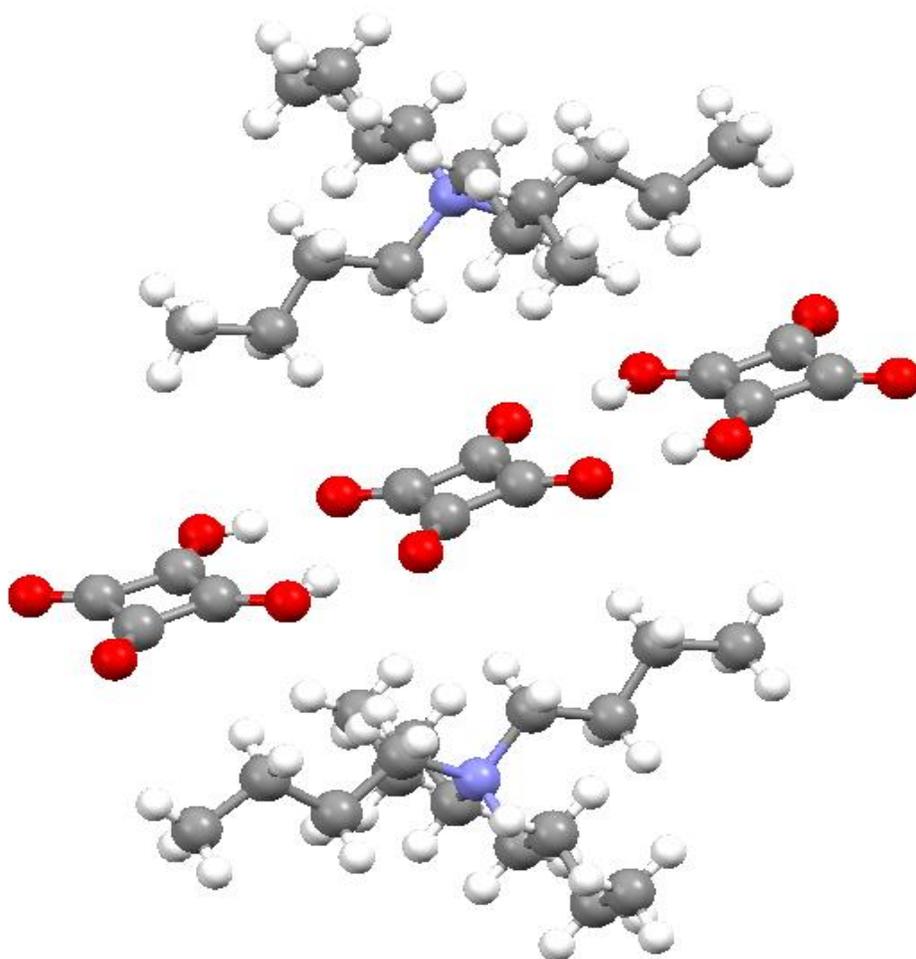


FIGURA 4.22: Fórmula molecular do ETBA: um ânion SQ²⁻; dois cátions TBA; e o íon SQ²⁻ realiza ligações de hidrogênio com dois H₂SQ.

Houve várias tentativas de sintetizar material cristalino dos sais de tetraalquilamônio com os oxocarbonos. Cavalcante e Ribeiro, ao sintetizarem o croconato de tetrabutylamônio, obtiveram apenas um líquido iônico (CAVALCANTE e RIBEIRO, 2005). O material cristalino formado por um ânion SQ^{2-} , dois cátions TBA e dois H_2SQ foi possível, provavelmente, pela presença do H_2SQ , que permitiu a estabilização do material cristalino por ligações de hidrogênio entre o íon $C_4O_4^{2-}$ e os dois H_2SQ . Sugerimos que as interações eletrostáticas e as ligações de hidrogênio tiveram um equilíbrio de forças, em que foi atenuada a interação cátion-ânion pelas ligações de hidrogênio, pois a formação das ligações de hidrogênio possivelmente propiciou a diminuição da densidade eletrônica do anel, dissipando a carga do anel do SQ^{2-} na união do átomo de O oriundo do íon SQ^{2-} com o H oriundo do H_2SQ . O grande volume do cátion TBA, dissipa, por si só, a carga unitária catiônica, tornando fraca a atração eletrostática exercida pelo cátion TBA. Por outro lado, o anel do íon SQ^{2-} , sem a presença dos H_2SQ , apresentaria uma intensidade de carga muito elevada, devida à alta densidade eletrônica presente no anel (RANGANATHAN E KULKARNI, 2002), não havendo nenhuma outra molécula capaz de dissipar a alta densidade eletrônica via ligação de hidrogênio, que tem um campo eletrostático muito forte, atraindo fortemente o cátion TBA. Por outro lado, esta forte atração eletrostática exercida pelo íon SQ^{2-} pode causar uma grande perturbação que, sem a formação da ligação de hidrogênio, não permite uma ordenação entre os grupos presentes, sendo incapaz de formar um material cristalino com propriedades de realizar a difração dos raios X.

O material cristalino formado entre um íon SQ^{2-} , dois cátions TBA e dois H_2SQ é um bom exemplo de que as análises das interações intermoleculares, como as ligações de hidrogênio, podem servir para atenuar a força de atração eletrostática do ânion, gerada pela presença de elétrons π no anel do íon SQ^{2-} , ao mesmo tempo em que serve para complementar a fraca interação eletrostática do cátion TBA, trazendo equilíbrio ao sistema (VILLALBA *et al.*, 2001). Em razão da fraca interação eletrostática do cátion TBA, o anel do íon SQ^{2-} torna-se altamente simétrico quanto às distâncias de ligação, tornando os elétrons π mais deslocalizados e, portanto, mais suscetíveis de realizarem as interações π - π entre anéis de diferentes planos.

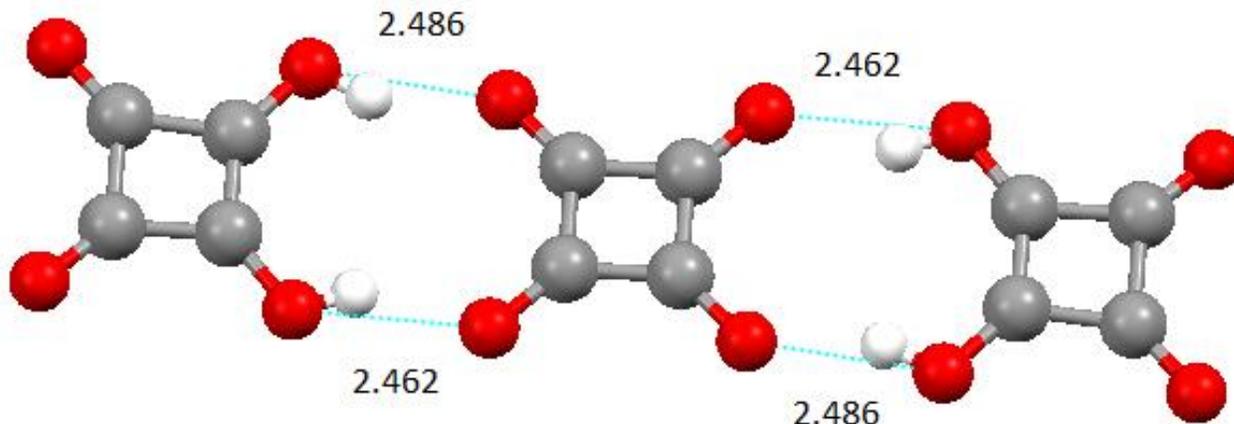


FIGURA 4.23: Ligação de hidrogênio entre um SQ^{2-} e dois H_2SQ

A formação da ligação de hidrogênio tem um aspecto muito curioso: no nosso material cristalino não foi observada a formação do íon HSQ^- . Dados da literatura sugeriram, por medidas de condutividade elétrica nas soluções aquosas, que a quantidade de formação de espécies derivadas do H_2SQ em solução aquosa deveria ter uma relação quantitativa entre o HSQ^- e SQ^{2-} de 1000 vezes maior quantidade de HSQ^- do que SQ^{2-} (SCHWARTZ E HOWARD, 1971). Koleva e colaboradores (KOLEVA *et al.*, 2009) compilaram sistemas cristalinos contendo quinze formas de ligação de hidrogênio, predominantemente, entre os íons HSQ^- , reforçando a hipótese, por meio de diferentes sínteses, sobre a tendência do H_2SQ de formar sais, dissociando-se uma única vez, surgindo quase predominantemente o íon HSQ^- em todos os sistemas cristalinos sintetizados por Koleva e colaboradores; mas uma menor parte dos sistemas cristalinos formou simultaneamente os íons HSQ^- e SQ^{2-} . Entretanto, como podemos observar no sistema cristalino que constitui o ETBA, formou-se o SQ^{2-} e o H_2SQ , na proporção de dois H_2SQ para um SQ^{2-} , mas não formou-se o íon HSQ^- . Outro fato curioso foi todos os átomos de O, pertencentes ao íon SQ^{2-} , estarem realizando ligações de hidrogênio com dois H_2SQ .

Uma discussão a respeito de o íon HSQ^- não se ter formado no sistema cristalino do ETBA é que comumente atribuímos a dissociação iônica unicamente ao ânion, isto é, a dissociação iônica ocorre em função da exclusiva capacidade do ânion em doar íons H^+ nas soluções. Não é cogitada a possibilidade de o cátion presente na solução fornecer condições de contribuir para a

dissociação iônica, influenciado pela simetria e pelo volume do cátion, e a consequente capacidade de polarização deste mesmo cátion. Sugerimos que a contribuição na dissociação do ácido, de acordo com o tipo de cátion presente na solução, modifica a quantidade e os tipos de espécies formadas em solução. Analisando a quantidade de espécies presentes na solução, originadas pelo H_2SQ , de cada três H_2SQ , apenas um se dissocia, duas vezes, enquanto os outros dois não se dissociam. Portanto, os tipos de espécies originados a partir do H_2SQ , no sistema cristalino do ETBA, são dois: H_2SQ e SQ^{2-} .

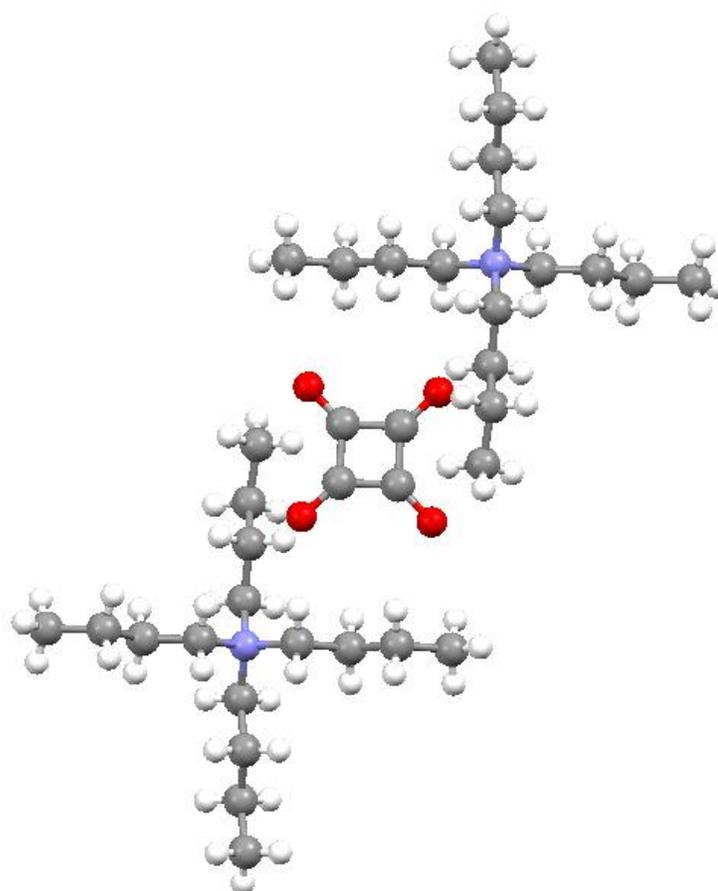


FIGURA 4.24: Interação eletrostática entre os dois cátions TBA e um ânion SQ^{2-} . Os H_2SQ foram omitidos para melhor visualização da interação eletrostática.

A posição dos cátions TBA está entre os anéis do SQ^{2-} . Em materiais cristalinos contendo cátions menores, verificamos que os cátions encontram-se nas bordas do anel, tornando livres os anéis de diferentes planos para que ocorra a interação π - π . Ao se compararem vários sais alcalinos de SQ^{2-} , foi observado que a simetria do anel aumenta quando aumenta o volume do cátion (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005). Com o aumento da simetria, aumenta a deslocalização eletrônica no anel e, com isto, maior interação π - π . Quanto maior for o volume do cátion, maior será a dispersão da carga positiva, e menor será a perturbação eletrostática no anel, tornando-o mais simétrico. Neste nosso sistema, podemos visualizar perfeitamente a simetria do anel do H_2SQ e a do íon SQ^{2-} , conforme mostra a figura 4.25. É clara a redução da simetria do anel SQ^{2-} no H_2SQ , comparado ao íon SQ^{2-} . Pela difração dos raios X, avaliamos que a condição de ressonância do anel é maior no íon SQ^{2-} , ao observarmos os comprimentos das ligações CC e CO, que promovem a deslocalização eletrônica dos elétrons π presentes no anel, disponibilizando o anel do íon SQ^{2-} para a interação π - π . Os cátions TBA, que estão entre os anéis dos íons SQ^{2-} , impedem a interação π - π entre os anéis dos íons SQ^{2-} de diferentes planos.

A Figura 4.25 mostra o arranjo tridimensional no cristal de ETBA. A disposição dos cátions TBA e do conjunto formado por dois H_2SQ ligados para cada SQ^{2-} está intercalada; isto é, em um plano temos o conjunto dos esquaratos, e no outro plano temos o conjunto dos cátions TBA. Os grupos terminais CO, pertencentes ao H_2SQ , impedem uma ligação em cadeia, e estes conjuntos dos esquaratos estão mais afastados entre si do que os cátions TBA. O arranjo espacial, comparando o conjunto dos esquaratos e os cátions TBA, pode revelar as interações de repulsão entre os conjuntos dos esquaratos, o que não ocorre com os cátions TBA. O maior afastamento entre os conjuntos dos esquaratos, em comparação com os afastamentos dos cátions TBA, sugerem que o campo elétrico aniônico é maior do que o campo elétrico catiônico. A grande densidade eletrônica presente no anel do íon $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ permitiu a realização das ligações de hidrogênio com outros dois H_2SQ , mostrando clara diferença na interação com outro H_2SQ em relação àquela com a molécula de água, mesmo que o meio onde ocorreu a reação seja aquoso. Piggot e colaboradores (PIGGOT *et al.*, 2004) tentaram sintetizar um agente antitumoral, utilizando um complexo de rutênio com o íon metoxiesquarato, do sal metoxiesquarato de TBA. Em meio aquoso, houve hidrólise do íon metoxiesquarato, formando o íon SQ^{2-} e o H_2SQ ; com isto, surgiu a espécie formada por dois cátions TBA, um íon SQ^{2-} e dois H_2SQ , a mesma espécie química que obtivemos ao sintetizar o ETBA. A obtenção da mesma espécie em condições

diferentes revela uma tendência em formar o mesmo sistema cristalino. Para observarmos a influência do H_2SQ na formação deste sistema cristalino, em uma primeira etapa sintetizamos o ETBA, utilizando o Na_2SQ como fonte do íon SQ^{2-} , realizando a mesma síntese, conforme a descrição na parte experimental. Formou-se um líquido iônico. Em uma segunda etapa, foi feita uma solução aquosa de H_2SQ , que foi adicionada ao ETBA sem H_2SQ , e deixada em repouso. Desta forma, novamente formou-se a mesma espécie química ETBA, com os dois H_2SQ ligados ao íon SQ^{2-} . Sugerimos que, no mecanismo cinético na formação do ETBA, ocorreu primeiro a dissociação iônica do mesmo H_2SQ duas vezes para, depois da dissociação iônica e a ocorrência da interação eletrostática entre os dois cátions TBA e um íon SQ^{2-} , formar-se a ligação de hidrogênio entre os dois H_2SQ e o íon SQ^{2-} .

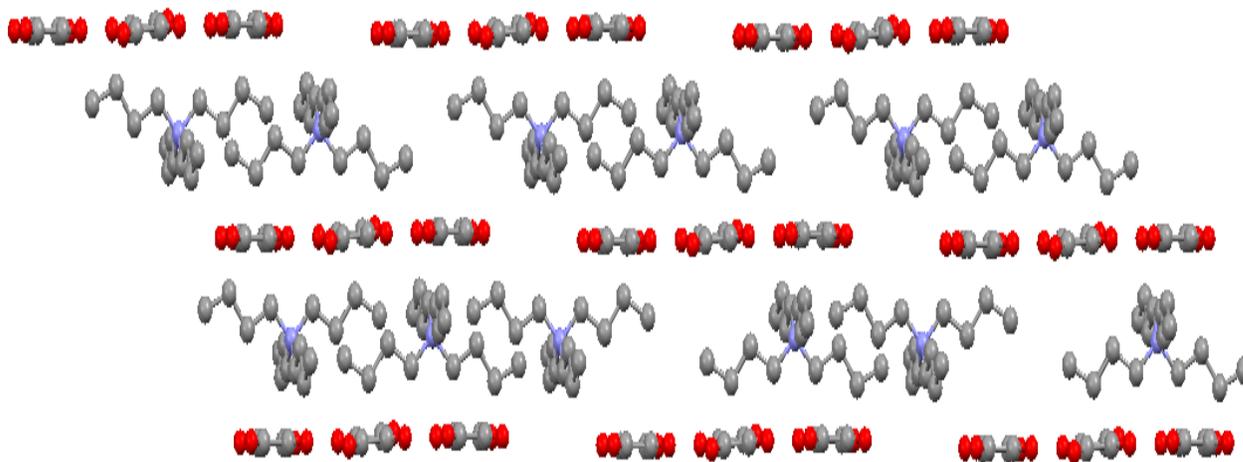


FIGURA 4.25: Arranjo tridimensional no ETBA. Cátions e ânions ocupam diferentes planos no sistema cristalino. Os hidrogênios foram omitidos para simplificação da figura.

A Figura 4.26 mostra a cela unitária e a direção dos eixos cristalográficos a, b, c no ETBA. Os vértices da cela unitária são preenchidos pelos centros dos anéis do íon SQ^{2-} . O eixo cristalográfico c é perpendicular à direção dos anéis dos íons SQ^{2-} , pois é o eixo que mostra os anéis do íon SQ^{2-} emparelhados. A distância está muito acima daquela considerada para descrever uma interação π - π , em torno de $3,4 \text{ \AA}$ (MACINTYRE E WERKEMA, 1964), pois os anéis perpendiculares, no eixo c , estão distantes em torno de $12,6 \text{ \AA}$. Uma investigação

interessante seria medir a condutividade elétrica no cristal, e comparar com a condutividade elétrica de cristais com cátions menos volumosos, tentando compreender melhor o quanto a distância entre os anéis ou a baixa polaridade do cátion TBA podem influenciar na condutividade elétrica destes cristais e, deste modo, observar se há outros tipos de interação que possam explicar a presença ou ausência de condutividade elétrica no sistema cristalino. Sugerimos, contudo, que as ligações de hidrogênio entre um íon SQ^{2-} e dois H_2SQ , são indispensáveis à formação do sistema cristalino no ETBA.

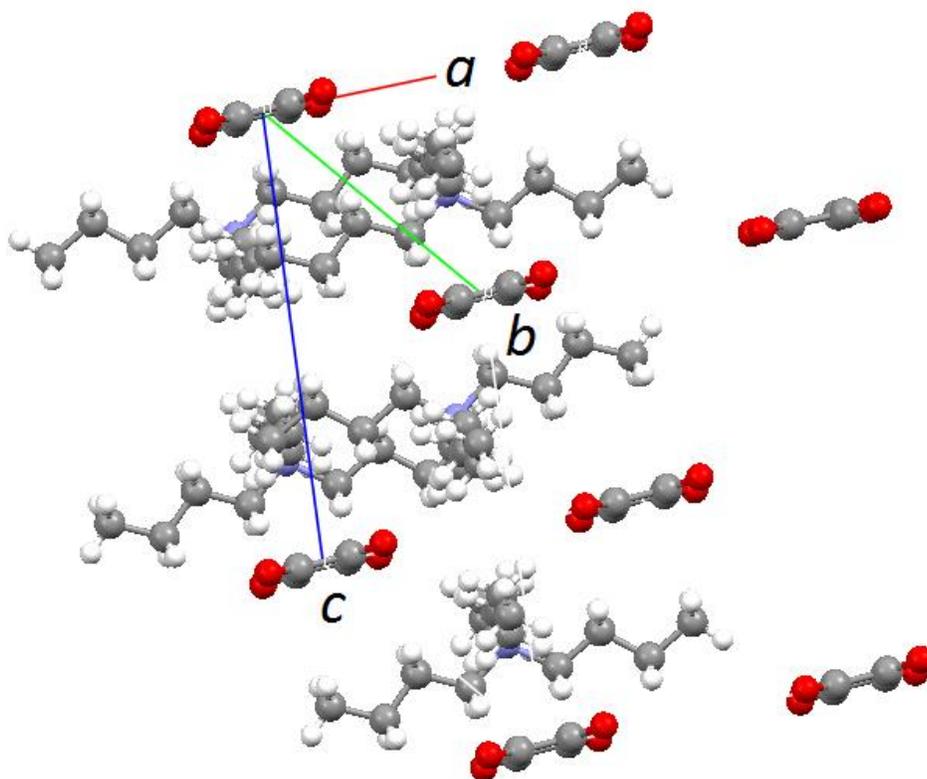


FIGURA 4.26: Cella unitária e direção dos eixos cristalográficos a,b,c. no ETBA. Os H_2SQ foram omitidos para simplificação da figura.

4.3.2 - Hidrogeno-esquarato de tetrapropilamônio (HETPA)

A fórmula do HETPA está descrita na figura 4.27. A proporção é de um cátion TPA para cada íon HSQ^- . Cada íon HSQ^- realiza ligação de hidrogênio com outro íon HSQ^- . Comparando a fórmula do HETPA com a fórmula do ETBA, observamos que, enquanto há um favorecimento na formação do íon HSQ^- no HETPA, no ETBA aparece tanto o íon SQ^{2-} quanto o H_2SQ . Entretanto, não se forma o íon HSQ^- que seria, em termos de dissociação iônica, a espécie intermediária, situada entre o H_2SQ e o íon SQ^{2-} . No HETPA, ocorre a formação exclusiva do íon HSQ^- .

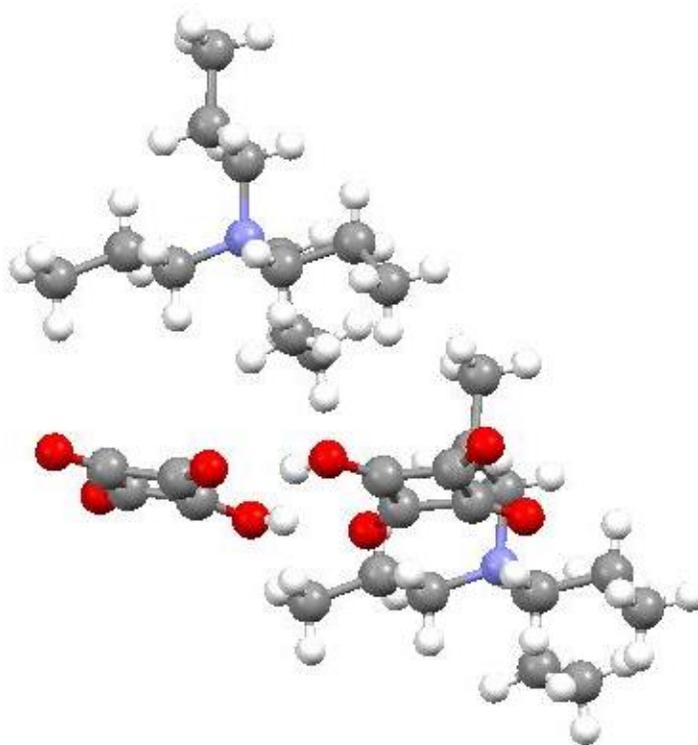


FIGURA 4.27: Fórmula do HETPA, mostrando um íon HSQ^- para cada cátion TPA.

A Figura 4.28 mostra a disposição espacial entre os cátions e os ânions no HETPA, comparando com a orientação dos eixos cristalográficos. O arranjo espacial dos cátions e ânions não segue orientação preferencial a nenhum eixo cristalográfico. As ligações de hidrogênio ocorrem exclusivamente entre apenas dois íons HSQ^- , mas cada dois íons HSQ^- estão cercados

pelos cátions TPA. A forma da ordenação entre as espécies no sistema cristalino descrito pelo HETPA pode ser melhor ilustrada na figura 4.29, ao observarmos a orientação no eixo *b*. Os dois ânions HSQ⁻, ao realizarem as ligações de hidrogênio, estão cercados pelos cátions TPA “em forma de cruz”. Sugerimos que primeiro é formada a ligação de hidrogênio entre os ânions HSQ⁻, para depois os cátions TPA se acomodarem ao redor destes dois íons HSQ⁻. De acordo com a posição dos íons HSQ⁻, a “cruz” formada pelos cátions TPA está acomodada na forma vertical ou horizontal. Podemos sugerir que, após a realização das ligações de hidrogênio, os outros íons HSQ⁻ sofrem repulsão coulômbica entre si ao se aproximarem, mas a repulsão coulômbica é atenuada com a aproximação dos cátions TPA, que circundam os ânions HSQ⁻. Ao analisarmos as estruturas dos íons HSQ⁻ no sal de rubídio (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005), observaremos a formação de ligação de hidrogênio do tipo “cabeça-cauda” entre os íons HSQ⁻, formando uma sequência infinita. No caso dos íons HSQ⁻ no sal de HETPA, o isolamento dos ânions HSQ⁻ de dois em dois, pode ser atribuído ao grande volume dos cátions tetraalquilamônio (JESSEN E KÜPPERS, 1991).

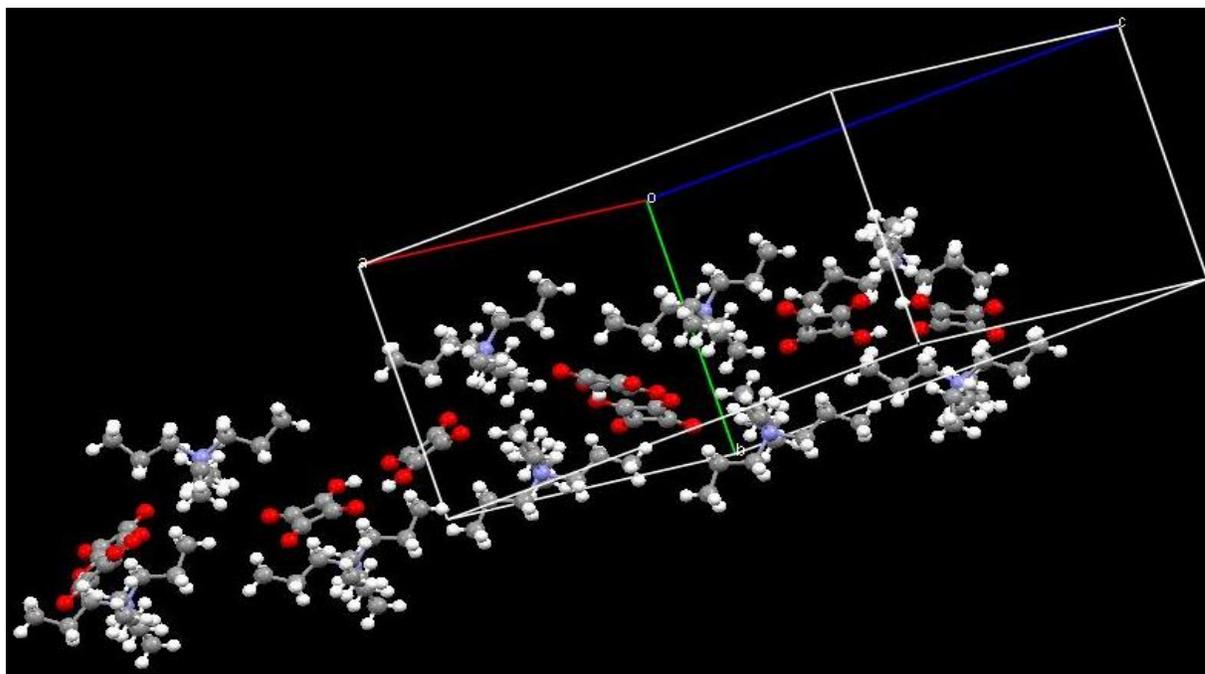


FIGURA 4.28: Estrutura cristalina do HETPA e as orientações nos eixos cristalográficos *a* (vermelho), *b* (verde) e *c* (azul).

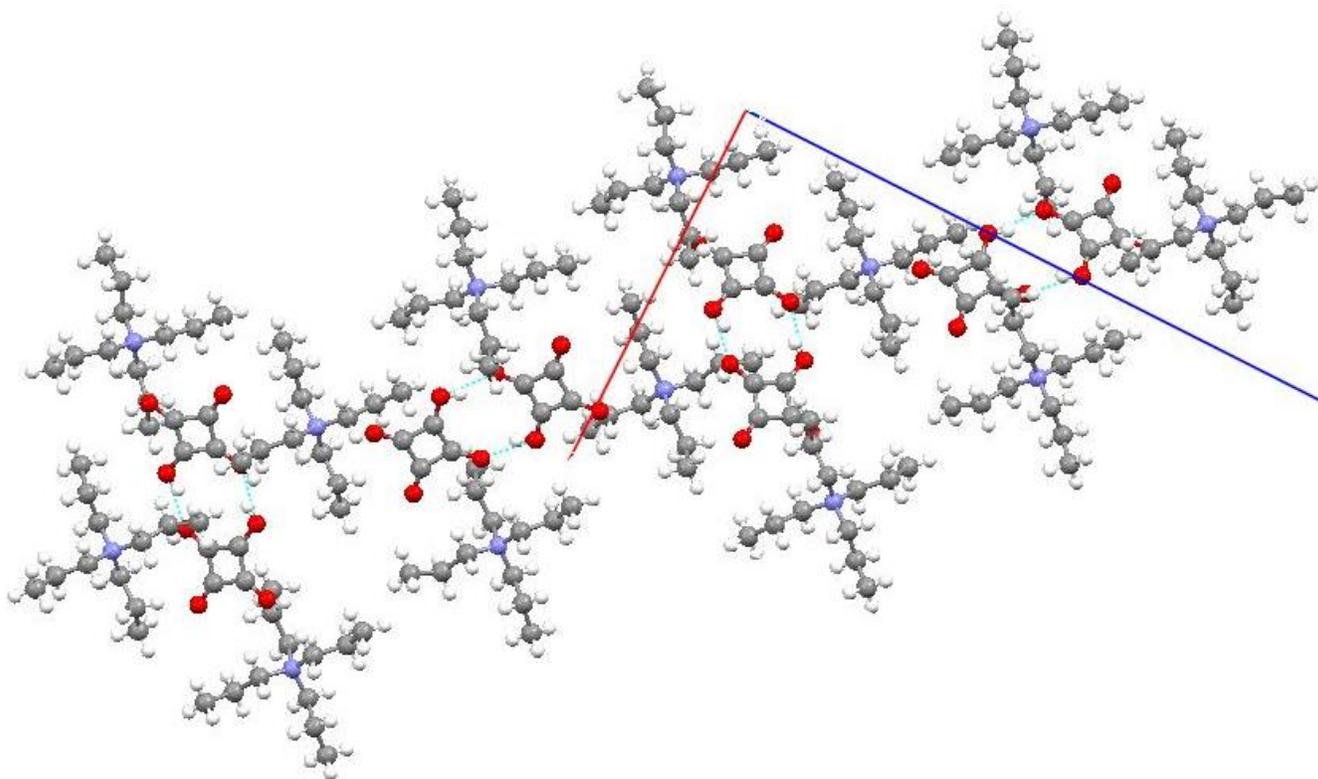


FIGURA 4.29: Sistema cristalino do HETPA na orientação do eixo-b. O eixo-a está descrito pela reta vermelha e o eixo-c está descrito pela reta azul. As ligações de hidrogênio estão pontilhadas em verde.

As ligações de hidrogênio entre os ânions estão mostradas com maior especificidade de acordo com a figura 4.30. Comparando o sistema cristalino do HETPA com o ETBA, ambos sintetizados em solução aquosa, vemos que a forma de dissociação ocorre de forma absolutamente diferenciada. Ao observarmos o tamanho dos dois cátions, percebemos que o cátion TBA tem quatro grupos CH_2 a mais na estrutura do que o cátion TPA. Esta diferença de tamanho pode indicar o limite tênue nas diferentes polarizações dos cátions tetraalquilamônio e a forma da dissociação iônica do H_2SQ . Copenhaver e Kraus (COPENHAVER E KRAUS, 1951), medindo a condutância elétrica em solução de benzeno de sais com cátions, muitos dos quais possuindo cadeias alquila em sua estrutura, afirmaram que a associação do íon-dipolo é governada por dois fatores: o momento dipolar do par iônico e o tamanho e simetria dos íons.

Íons volumosos e altamente simétricos possuem um momento dipolar elevado e, portanto, apresentam maior associação íon-dipolo. Os cátions TBA formam sais com elevado momento dipolar, por serem íons de elevada simetria e elevado tamanho. Nos dois sistemas cristalinos sintetizados por nós — ETBA e HEPTA — a única variação foi o tamanho do cátion TBA com o tamanho do cátion TPA. Ambos os cátions são altamente simétricos. O tamanho do cátion, nos sais de tetraalquilamônio por nós investigados, é determinante para influenciar na forma de dissociação do H_2SQ . Sugerimos que, no caso do ETBA, haja um elevado momento dipolar formado entre o cátion TBA e o ânion SQ^{2-} , que pode ter sido maior do que o momento dipolar entre o átomo de H e o ânion SQ^{2-} . Sendo o cátion TBA monovalente, e o ânion SQ^{2-} divalente, dois cátions TBA possivelmente contribuíram com maior momento dipolar do que o átomo de H, facilitando a dissociação do H_2SQ em dois íons H^+ e um SQ^{2-} , substituindo-os pelos cátions TBA. O cátion TPA, por ser menos volumoso do que o cátion TBA, provavelmente apresenta um momento dipolar menor. Entretanto, ocorreu uma dissociação do H_2SQ , sendo maior o momento dipolar na interação eletrostática entre um cátion TPA e o íon HSQ^- do que o íon H^+ . Entretanto, o momento dipolar entre o segundo cátion TPA e o ânion HSQ^- não formou uma interação eletrostática suficiente para ocorrer a segunda dissociação iônica, referente ao íon HSQ^- .

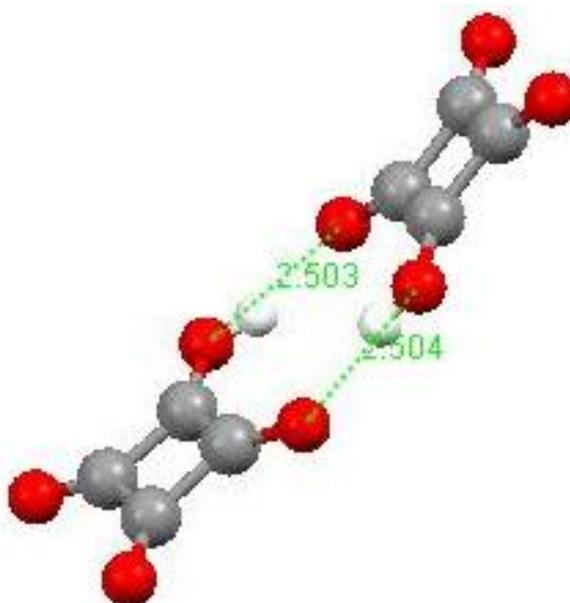


FIGURA 4.30: Ligações de hidrogênio entre dois ânions HSQ^- no sal HETPA.

4.3.3 - Croconato de tetraetilamônio pentahidratado (CTEA) $[(C_2H_5)_4N]_2C_5O_5 \cdot 5H_2O$

O CTEA tem a fórmula estrutural, contendo dois cátions TEA, um ânion divalente croconato, e cinco moléculas de água, conforme está descrito na figura 4.31. Neste sistema cristalino do CTEA, ao contrário dos sais de tetraalquilamônio que contém o H_2SQ , o íon HSQ^- e o íon SQ^{2-} , formaram-se ligações de hidrogênio somente com moléculas de água. No ETBA e no HETPA, as ligações de hidrogênio foram formadas exclusivamente entre H_2SQ e SQ^{2-} no ETBA, e entre dois íons HSQ^- no HEPTA. Em nenhum destes sais (ETBA e HETPA) houve presença de água no sistema cristalino. A Figura 4.32 mostra a disposição em camadas dos íons $C_5O_5^{2-}$, as moléculas de água formando uma camada, e a outra camada formada pelos cátions TEA. A localização dos cátions TEA nas posições axiais dos anéis mostra que as posições equatoriais nos íons $C_5O_5^{2-}$ ficariam livres das interações iônicas. Entretanto, os espaços não ocupados pelos cátions TEA nas posições equatoriais foram preenchidos pelas moléculas de água, possivelmente atribuídos ao elevado momento dipolar entre dois cátions TEA e um ânion $C_5O_5^{2-}$. Assim, para o ânion $C_5O_5^{2-}$, a atenuação da carga foi feita pelas ligações de hidrogênio entre cinco moléculas de água para cada íon $C_5O_5^{2-}$. Braga e colaboradores (BRAGA *et al.*, 2002), ao formarem sistemas cristalinos com sais de croconato de metais alcalinos, observaram que nos cátions menores havia a presença de duas moléculas de água, enquanto nos sais contendo cátions maiores não houve presença de água. Analisando somente pelo aspecto do tamanho do cátion, Braga e colaboradores sugeriram que a presença de duas moléculas de água servem para o preenchimento de espaços que os cátions menores não puderam ocupar.

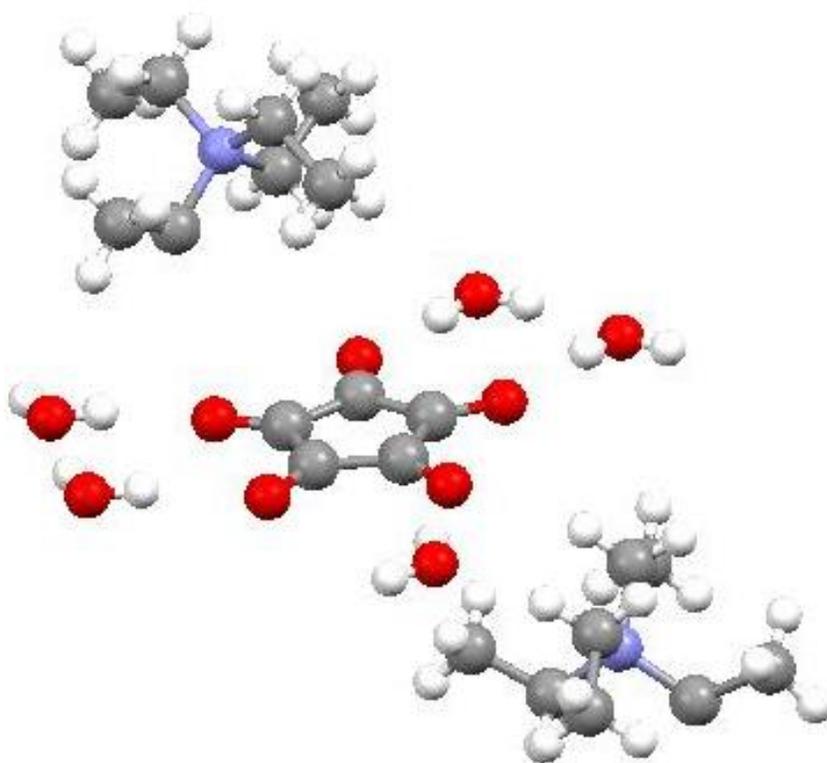


FIGURA 4.31: Fórmula do CTEA: um ânion croconato ($C_5O_5^{2-}$), dois cátions TEA e cinco moléculas de água.

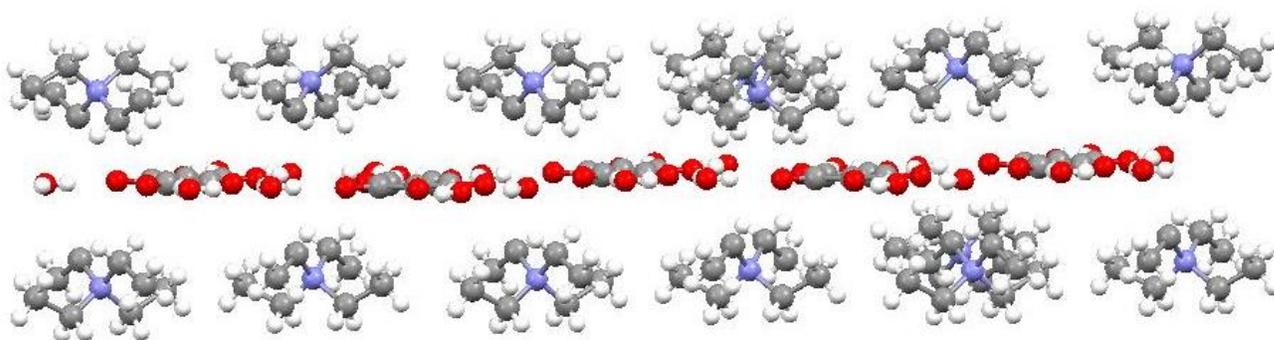


FIGURA 4.32: Camadas intercaladas entre os cátions TEA em uma camada e os ânions $C_5O_5^{2-}$, com as moléculas de água, formando outra camada.

No sistema cristalino do CTEA, a presença das moléculas de água serviu, inclusive, como apoio imprescindível para a formação do sistema cristalino. Também podemos inferir, do sistema

cristalino do CTEA, que as moléculas de água realizam as ligações de hidrogênio em todos os sítios disponíveis no íon $C_5O_5^{2-}$. Situação semelhante ocorre no ETBA, onde todos os sítios do íon $C_4O_4^{2-}$ estão ocupados com ligações de hidrogênio. Entretanto, no ETBA, as ligações de hidrogênio são feitas exclusivamente entre dois $H_2C_4O_4$ e um íon $C_4O_4^{2-}$. Portanto, todos os locais para ocorrerem as ligações químicas estão preenchidos com ligações de hidrogênio, enquanto as interações eletrostáticas são realizadas em uma distância muito maior do que aquela existente entre as ligações de hidrogênio. Nos três sais ETBA, HETPA e CTEA, as interações eletrostáticas estão a uma distância muito maior do que as ligações de hidrogênio, em torno de 4 Å. O que podemos sugerir é que a presença das moléculas de água no sistema cristalino, formado pelo CTEA, apresenta função diferente daquela descrita por Braga e colaboradores (BRAGA *et al.*, 2002), nos diferentes sais de croconato alcalino. No CTEA, a presença das moléculas de água na estrutura representa a própria existência do sistema cristalino.

A Figura 4.33 mostra as distâncias de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e o ânion divalente croconato, que possibilitaram a formação do sistema cristalino. Podemos observar que, de cada cinco moléculas de água, duas fazem ligações de hidrogênio com três íons $C_5O_5^{2-}$, sendo cada molécula de água ligando dois íons $C_5O_5^{2-}$, apresentando as menores distâncias de ligação de hidrogênio: 2,694 Å e a outra 2,725 Å. Além disso, esta mesma molécula de água realiza uma terceira ligação de hidrogênio com outra molécula de água, que também está ligada ao anel do íon $C_5O_5^{2-}$. Entretanto, a molécula de água que realiza a terceira ligação de hidrogênio com a molécula de água que está ligada a dois íons $C_5O_5^{2-}$, tem a maior distância de ligação de hidrogênio com o íon $C_5O_5^{2-}$, em 2,981 Å. Cada átomo de O pertencente ao íon $C_5O_5^{2-}$ realiza uma única ligação de hidrogênio, com uma molécula de água, totalizando cinco moléculas de água para cada íon $C_5O_5^{2-}$. As distâncias nas ligações de hidrogênio não são equivalentes, de modo que parece haver alguma perda de simetria no anel do íon $C_5O_5^{2-}$.

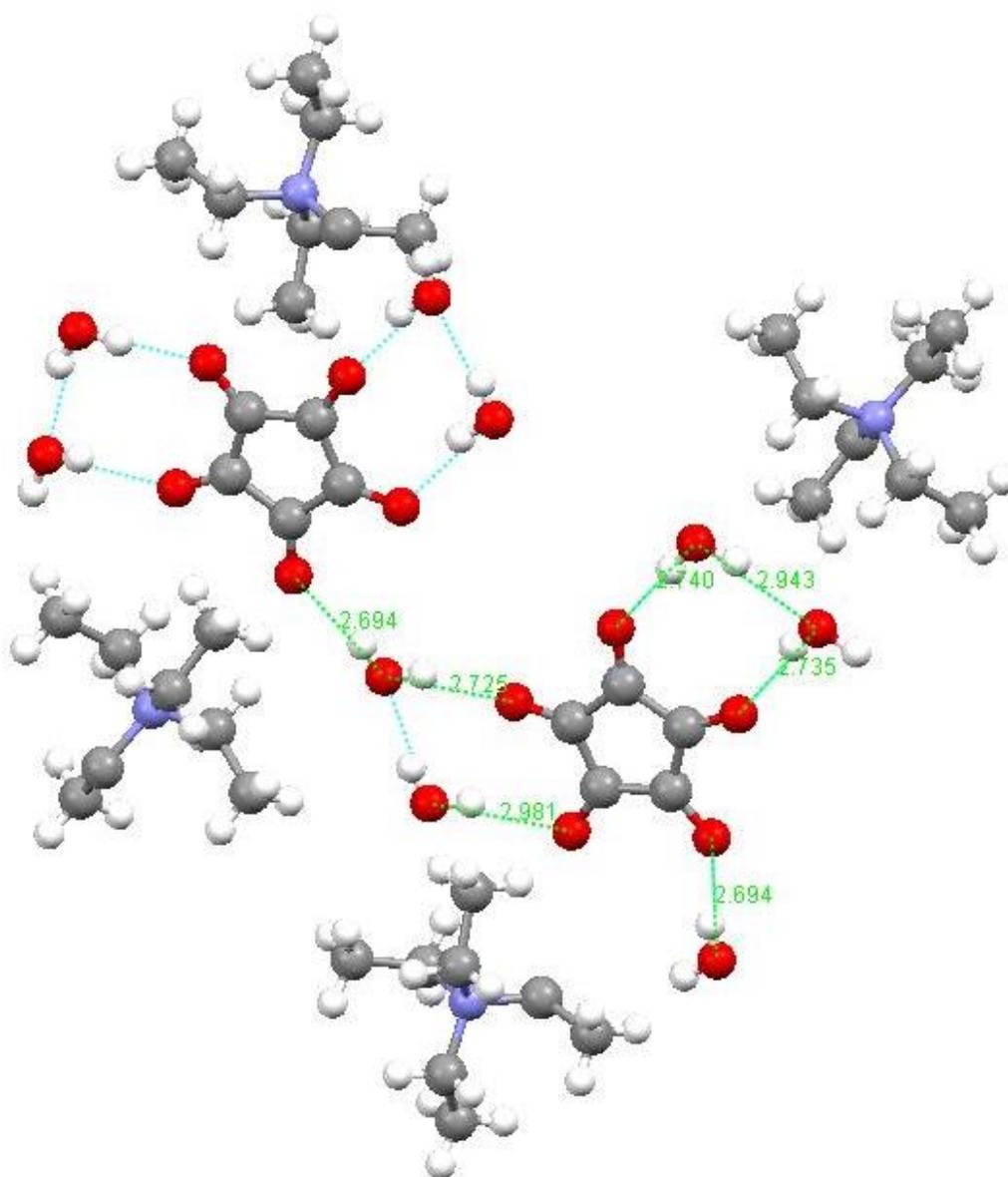


FIGURA 4.33: Distâncias de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e o ânion divalente croconato.

A Figura 4.34 compara as distâncias das ligações de hidrogênio com as distâncias das ligações carbono-carbono no interior do anel do íon $C_5O_5^{2-}$. As distâncias carbono-carbono diferenciam-se em 0,004 Å, variando desde 1,471 Å até 1,467 Å. Comparando com a variação nas distâncias das ligações de hidrogênio, observamos entre 2,981 Å até 2,694 Å, numa diferença de 0,287 Å. Pelo ponto de vista da cristalografia, o anel pertencente ao íon $C_5O_5^{2-}$ sofre pouca influência pela ligação de hidrogênio (CAVALCANTE E RIBEIRO, 2005).

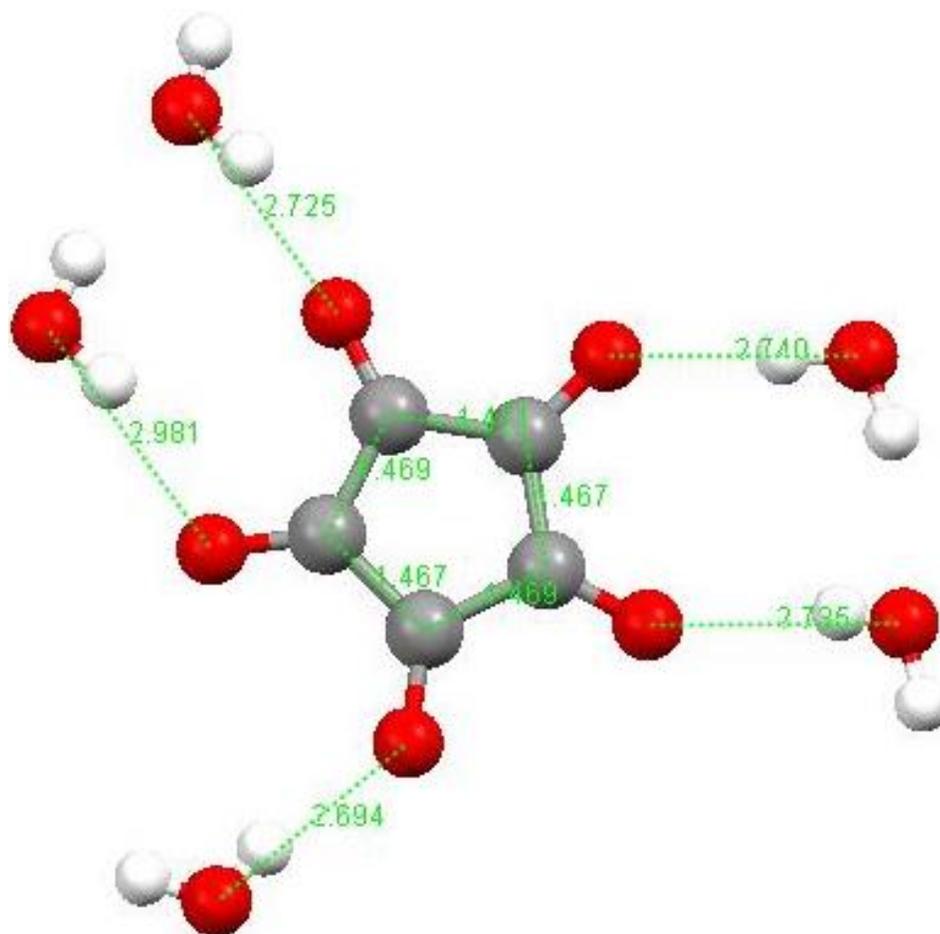


FIGURA 4.34: Comparação entre as distâncias das ligações de hidrogênio com as distâncias de ligação carbono-carbono.

A Figura 4.35 compara as distâncias de ligação entre os carbonos e os oxigênios, e as comparamos com as distâncias nas ligações de hidrogênio. O valor da maior distância é 1,246 Å, e o valor da menor distância é 1,237 Å, constituindo uma diferença de 0,009 Å. Comparando a diferença entre os valores na ligação carbono-oxigênio com a diferença entre os valores na ligação carbono-carbono, veremos que os grupos CO são mais influenciados pelas ligações de hidrogênio do que os grupos CC. Cavalcante e Ribeiro (CAVALCANTE E RIBEIRO, 2005), utilizando a espectroscopia Raman, comparando os modos ν_1 ($\nu(\text{CO})$) e ν_2 , referentes à respiração do anel, do íon $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ em três ambientes diferentes, notaram que o modo referente à respiração do anel sofre maior influência das ligações de hidrogênio do que o modo $\nu(\text{CO})$. Como a estrutura do anel é formada pelas ligações CC, analisando o sistema cristalino do CTEA,

observamos maior diferença entre os comprimentos de ligação CO do que nos comprimentos de ligação CC, mostrando, por difração dos raios-X, que a ligação CO sofre maior perturbação pela ligação de hidrogênio do que a ligação CC. As perspectivas sobre qual modo sofre maior influência no íon $C_5O_5^{2-}$ de acordo com as ligações de hidrogênio no CTEA, foram diferentes dos sistemas analisados por Cavalcante e Ribeiro (CAVALCANTE E RIBEIRO, 2005). As moléculas de água, originadas do solvente, interagiram com o íon $C_5O_5^{2-}$ de forma heterogênea.

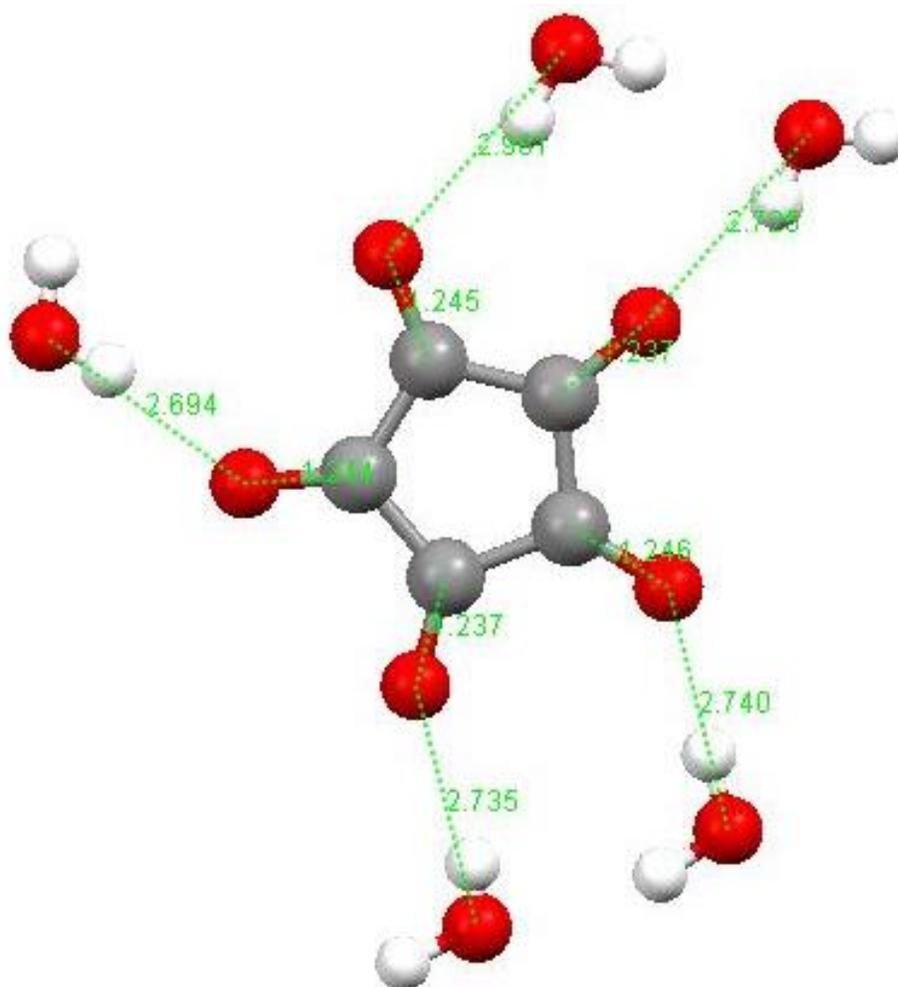


FIGURA 4.35: Comparação entre as distâncias das ligações de hidrogênio com as distâncias entre as ligações carbono-oxigênio no CTEA.

As ligações entre os íons $C_5O_5^{2-}$ serão mais uma vez discutidas na Figura 4.36, mostrando a importância da molécula de água na união entre os íons $C_5O_5^{2-}$. Os íons $C_5O_5^{2-}$ vão se unindo por ligação de hidrogênio com as moléculas de água, ao longo do eixo-c cristalográfico. Duas moléculas de água fazem com que um íon $C_5O_5^{2-}$ se una a outros dois íons $C_5O_5^{2-}$, dispendo estes

ânions em forma de “zig-zag”. Sugerimos que, além da presença de água ser fundamental na formação do sistema cristalino, contribuindo para as ligações de hidrogênio, a quantidade de moléculas de água em torno do íon $C_5O_5^{2-}$ encontra-se de acordo com a busca da estabilidade eletrostática do íon $C_5O_5^{2-}$, com a densidade eletrônica em torno principalmente da ligação CO (RANGANATHAN E KULKARNI, 2002).

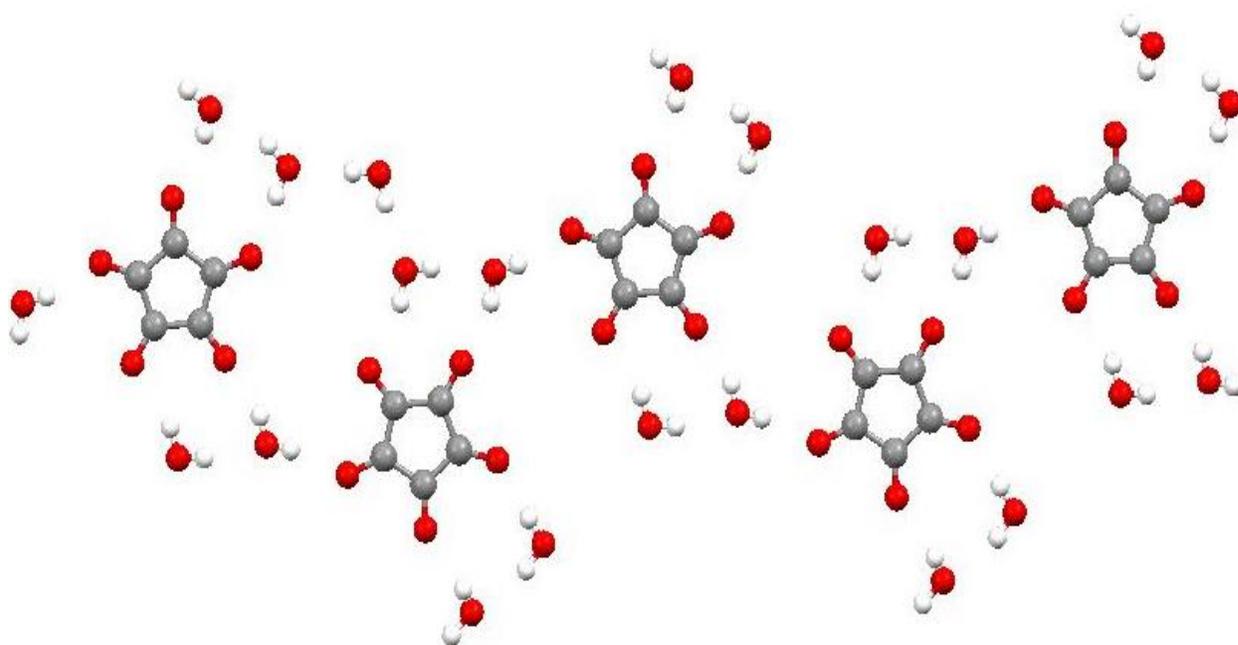


FIGURA 4.36: Ligação entre os íons $C_5O_5^{2-}$ pelas moléculas de água, em uma estrutura formando zig-zag no CTEA.

Na história dos oxocarbonos, a questão da adição de moléculas de água nos anéis de alguns ácidos oxocarbônicos, pode revelar propriedades interessantes acerca da deslocalização eletrônica e da densidade eletrônica em torno do anel. Nos ácidos oxocarbônicos, a adição de água pode apresentar uma relação inversa com a deslocalização eletrônica do anel, formada por ressonância. Só haverá adição de água onde o grau de ressonância for menor. Portanto, a adição de água nos anéis dos ácidos oxocarbônicos pode ser um critério experimental para medir o grau de ressonância destes ácidos. Também pode revelar o grau de maciez ou dureza da base de Lewis formada pelos ânions divalentes esuarato ($C_4O_4^{2-}$), croconato ($C_5O_5^{2-}$) e rodizonato ($C_6O_6^{2-}$).

Como a água é uma base “dura” de Lewis, da série dos íons divalentes dos oxocarbonos, o íon $C_4O_4^{2-}$ é o que apresenta a base mais “macia”, isto é, a ligação de hidrogênio entre o ânion divalente oxocarbônico e a molécula de água é mais efetiva a partir do íon croconato, onde a densidade eletrônica está mais concentrada no átomo de O presente na estrutura. No anel do íon SQ^{2-} não ocorre interação na ligação de hidrogênio porque a densidade de carga eletrônica é maior no interior do anel, desfavorecendo a ligação de hidrogênio entre a molécula de água e o íon SQ^{2-} .

4.3.4 - Espectroscopia vibracional do ETBA, CTEA e HETPA

A identificação de espécies pela difração dos raios X assegura que outras técnicas espectroscópicas, tais como a espectroscopia vibracional, possam coletar informações com maior segurança das espécies previamente analisadas, trazendo maior exatidão na atribuição de bandas referentes a cada espécie. Os sais de tetraalquilamônio apresentam propriedades interessantes, pois os ânions, ainda que inseridos em um estado sólido, apresentam espectros semelhantes aos ânions em soluções (ROSS *et al.*, 1972). Por outro ponto de vista, são sais que apresentam baixo grau de perturbação por interações intermoleculares, podendo ser utilizados para identificar bandas que surgem em decorrência de interações no estado sólido em sais contendo cátions menores (DUNSMUIR E LANE, 1971). A Figura 4.37 é referente aos espectros infravermelho dos sais de ETBA, HETPA e CTEA, analisados na região espectral entre 4000 a 500 cm^{-1} , apresentando uma resolução de 4 cm^{-1} .

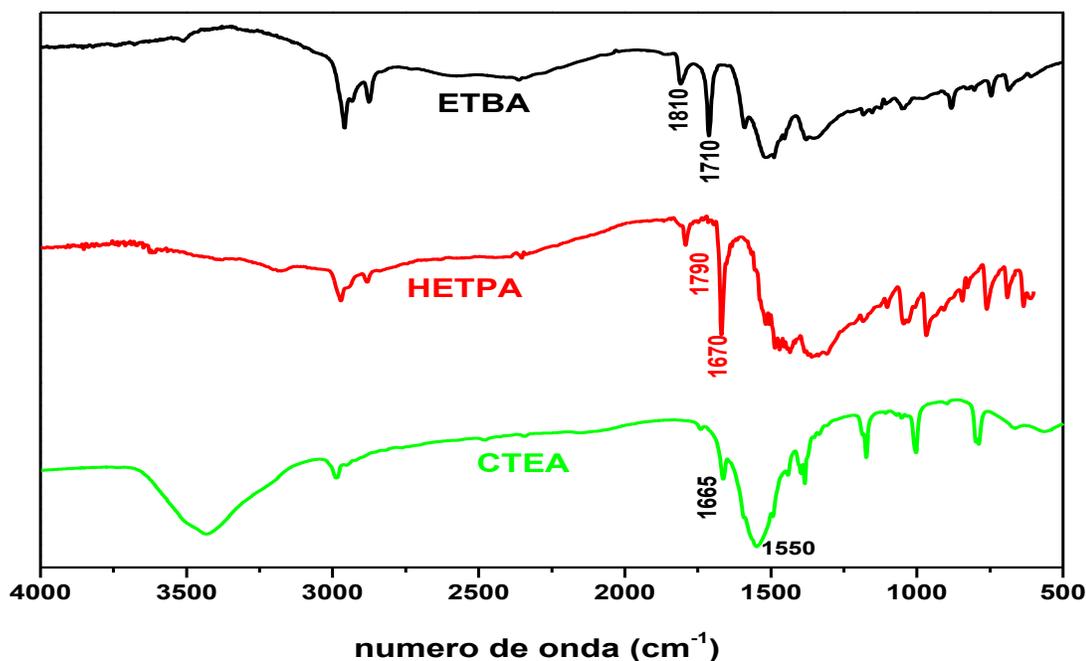


FIGURA 4.37: Espectros infravermelhos dos sais de ETBA, HETPA e CTEA, na região de 4000 a 500 cm^{-1} .

Os espectros na região do infravermelho do CTEA, HETPA e ETBA mostram que as bandas referentes aos modos $\nu(\text{CO})$, pertencentes às espécies oxocarbônicas, estão em evidência. A difração dos raios X do monocristal mostra, nas espécies oxocarbônicas, a presença das ligações CO, das ligações CC, e o anel que faz parte nas estruturas. Portanto, os espectros infravermelho dos ânions oxocarbônicos destacam bem as bandas atribuídas aos modos $\nu(\text{CO})$, enquanto outros grupos oxocarbônicos não se destacam. A complementação da análise estrutural das espécies oxocarbônicas através da espectroscopia vibracional pode fornecer mais informações com a utilização da espectroscopia Raman. Associando as informações obtidas pela técnica da espectroscopia no infravermelho com a técnica da espectroscopia Raman, podemos ter melhor condição da estrutura molecular, indicando a simetria local do ânion, de possibilitar o surgimento de bandas relacionadas à estrutura dos oxocarbonos, além do surgimento do grupo $\nu(\text{CO})$.

Na Figura 4.38 podemos observar os espectros Raman do CTEA, HETPA e ETBA. Podemos observar que a única espécie que não mostra coincidência, apresentando o mesmo número de onda, no aparecimento dos modos $\nu(\text{CO})$ no espectro infravermelho e no Raman, é o CTEA, patenteando elevada simetria no ânion divalente $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$. Em razão da presença do H_2SQ no ETBA, e por conter apenas o íon HSQ^- no ETBA, a simetria destas espécies é reduzida por

causa da presença de H^+ ionizável e das ligações de H formadas entre as espécies dos íons SQ^{2-} e HSQ^- , que diminuem a simetria molecular. A coincidência de modos $\nu(CO)$ apresentarem os mesmos números de onda, mostrados tanto na espectroscopia do infravermelho quanto na espectroscopia Raman, revela perda de simetria local dos ânions oxocarbônicos no HETPA e ETBA (GEORGOPOULOS *et al.*, 2006). Devemos considerar que a região entre 1800 a 1600 cm^{-1} não apresenta nenhuma banda atribuída aos cátions tetraalquilamônio, o que a torna uma região bastante propícia para a investigação das espécies oxocarbônicas. Podemos dizer que, de modo geral, as bandas atribuídas aos cátions tetraalquilamônio diminuem de intensidade após formarem os sais com os ânions oxocarbônicos, o que pode indicar maior transferência de carga, atuando, como doadores, os cátions tetraalquilamônio, e como receptores, os ânions oxocarbônicos. A comparação entre o HETPA e o ETBA, através da espectroscopia no infravermelho e Raman, fornece condições para determinar melhor qual banda atribuída ao modo $\nu(CO)$ pode representar uma determinada espécie oxocarbônica, isto é, uma banda atribuída ao modo $\nu(CO)$ pode ser atribuída ao H_2SQ e outra banda atribuída ao modo $\nu(CO)$ pode representar o íon HSQ^- ou o íon SQ^{2-} . Koleva e colaboradores (KOLEVA *et al.*, 2009), analisando os diversos sais de HSQ^- , por difração dos raios X e por espectroscopia no infravermelho, observaram que as intensidades das bandas referentes aos modos $\nu(CO)$ são diretamente proporcionais à quantidade de íons HSQ^- presentes por cela unitária no sistema cristalino. O contexto estrutural dos sistemas cristalinos produzidos pelos sais de tetraalquilamônio pode fornecer dados para investigações de espécies originadas a partir da dissociação iônica do H_2SQ em soluções, utilizando a espectroscopia vibracional, pois os espectros vibracionais dos ânions presentes nos sais que contêm os cátions tetraalquilamônio apresentam o comportamento mais próximo dos mesmos ânions em solução (DUNSMUIR E LANE, 1971). Portanto, as informações fornecidas por Koleva e colaboradores (KOLEVA *et al.*, 2009) a respeito da intensidade das bandas atribuídas aos modos $\nu(CO)$ na espectroscopia vibracional, com a quantidade de íons HSQ^- na cela unitária, aproveitando a grande semelhança dos espectros vibracionais dos ânions nos sais de tetraalquilamônio, com os espectros destes mesmos ânions em soluções, podem fornecer condições para determinar tanto o número de espécies quanto a quantidade destas espécies, atribuindo cada modo $\nu(CO)$ a cada espécie oxocarbônica.

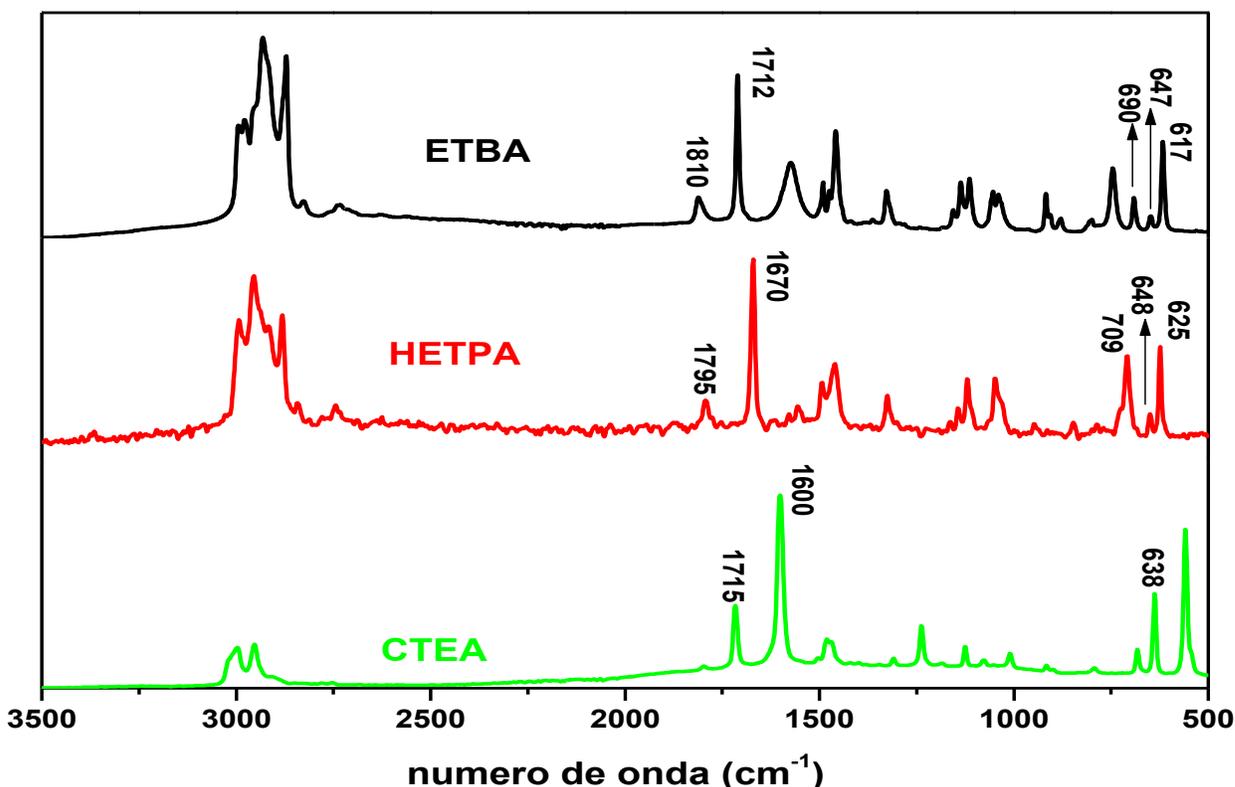


FIGURA 4.38: Espectros Raman dos sais de ETBA, HETPA e CTEA, na região entre 3500 a 500 cm^{-1} , com a resolução de 4 cm^{-1} .

Sabendo que o H_2SQ pode se dissociar duas vezes, formando o ânion monovalente HSQ^- na primeira dissociação, e o íon SQ^{2-} na segunda dissociação, percebemos claramente que a forma de dissociação do H_2SQ foi influenciada pelo tamanho do cátion. Jenssen e Küppers, (JENSSEN E KÜPPERS, 1991) ao sintetizarem sais de tetraalquilamônio com o ânion hidrogeno-ftalato, utilizando o ácido ftálico, que também é diprótico, como fornecedor da fração aniônica destes sais, observaram a formação somente do ânion monovalente hidrogeno-ftalato através da difração dos raios X do monocristal. Cada espécie teve exclusivamente a utilização de um tipo de cátion tetraalquilamônio. Os cátions utilizados foram: tetrametilamônio, tetraetilamônio, tetrapropilamônio e tetrabutílamônio, formando quatro diferentes espécies, sendo que todas estas espécies contêm o ânion monovalente hidrogeno-ftalato. Os espectros vibracionais destes sais, na região característica do ânion monovalente hidrogeno-ftalato, permaneceram com a mesma quantidade de bandas atribuídas aos grupos $\nu(\text{CO})$, sofrendo deslocamento entre estas bandas na

ordem de 10 cm^{-1} . Os dois ácidos, o H_2SQ e o ftálico, ainda que sejam dipróticos, mostram diferentes comportamentos frente aos cátions tetraalquilamônio. Provavelmente, o tamanho do cátion que realiza a interação eletrostática com o H_2SQ tem grande determinação no deslocamento da nuvem eletrônica do H_2SQ . Enquanto o H_2SQ tem a simetria C_{2v} (BAGLIN E ROSE, 1970), o íon HSQ^- tem a simetria D_{2h} , formada em um pseudo-dímero numa ligação cabeça-cauda através da ligação de hidrogênio (THACKERAY E STACE, 1974), e o íon SQ^{2-} tem a simetria D_{4h} (ITO E WEST, 1963). A interação entre o íon H^+ e o cátion tetraalquilamônio mostra possivelmente uma competição na transferência de carga, que favorece a formação de simetria do ânion em determinadas condições. Como os cátions maiores transferem elétrons com mais facilidade para os ânions do que os cátions menores (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005), a dissociação no H_2SQ é favorecida de acordo com a capacidade de transferência de carga do cátion, que perturba apropriadamente a nuvem eletrônica, favorecendo uma ou duas dissociações. Devemos considerar que as ligações de hidrogênio provavelmente servem para diminuir os efeitos de distorção na simetria aniônica, através de uma transferência de carga altamente favorecida pelo tamanho do cátion.

A Tabela 4.9 traz todas as informações a respeito dos principais modos vibracionais, na região entre 1800 a 1600 cm^{-1} , atribuída aos modos $\nu(\text{CO})$, e na região entre 700 a 600 cm^{-1} , atribuída aos modos do anel. Nas demais regiões no espectro vibracional predominam as bandas referentes aos cátions tetraalquilamônio, que se mostraram menos significativas na discussão a respeito da perturbação das espécies ao utilizarmos a espectroscopia vibracional.

Tabela 4.9: Principais modos vibracionais dos sais de tetraalquilamônio

CTEA		HETPA		ETBA		Tentativa de atribuição
Raman (cm ⁻¹)	IV (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IV (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IV (cm ⁻¹)	
				1812		v(CO)
					1810	v(CO)
1800						v(CO)
		1795				v(CO)
			1792			v(CO)
	1738					v(CO)
1715						v(CO)
				1712		v(CO)
					1710	v(CO)
		1670	1670			v(CO)
	1663					v(CO)
1600						v(CO)
		709				Resp. anel
				691	691	Resp. anel
			687			Resp. anel
		648				Torção anel
				647		Torção anel
638						
			635			Torção anel
		623				Torção anel
				617	617	Torção anel
			614			Torção anel

Para o sal do ETBA houve, em comparação com o espectro Raman do sal do HETPA, a intensificação do modo $\nu(\text{CO})$ em 1810 cm^{-1} , e o aparecimento da banda atribuída ao modo $\nu(\text{CO})$, em 1715 cm^{-1} , que não aparece no espectro do H_2SQ sólido e nem nos sais de metais alcalinos de HSQ^- e de SQ^{2-} . A partir da informação que obtivemos da difração dos raios X a respeito do ETBA, realizamos outra síntese; em vez de utilizarmos o H_2SQ como partida, o reagente inicial foi o Na_2SQ , em solução aquosa. Uma das sínteses formou precipitado, mas conteve sódio como impureza, e a quantidade de sódio nas amostras foi medida por fotometria de chama, em soluções aquosas contendo a concentração em 100 ppm. Se não houvesse a troca do sódio pelo cátion tetrabutilamônio, esperaríamos que houvesse uma concentração de sódio em torno de 29 ppm; mas obtivemos quantidades de sódio que variaram entre 1,8 a 4,4 ppm, caracterizando que pode haver um Na_2SQ entre 7 a 15 espécies de esquarato de tetrabutilamônio. A finalidade na utilização do Na_2SQ como reagente de partida foi evitar a presença de H_2SQ na estrutura. Este precipitado não forneceu cristal com qualidade para serem realizadas medidas por difração dos raios X do monocristal; mas foi feita a investigação deste precipitado pela espectroscopia vibracional, e comparamos estes resultados com os espectros vibracionais do ETBA, para mostrar quais bandas deverão ser atribuídas ao H_2SQ no ETBA. Os espectros Raman, do ETBA contendo H_2SQ e do ETBA sem H_2SQ , podem ser vistos na figura 4.39.

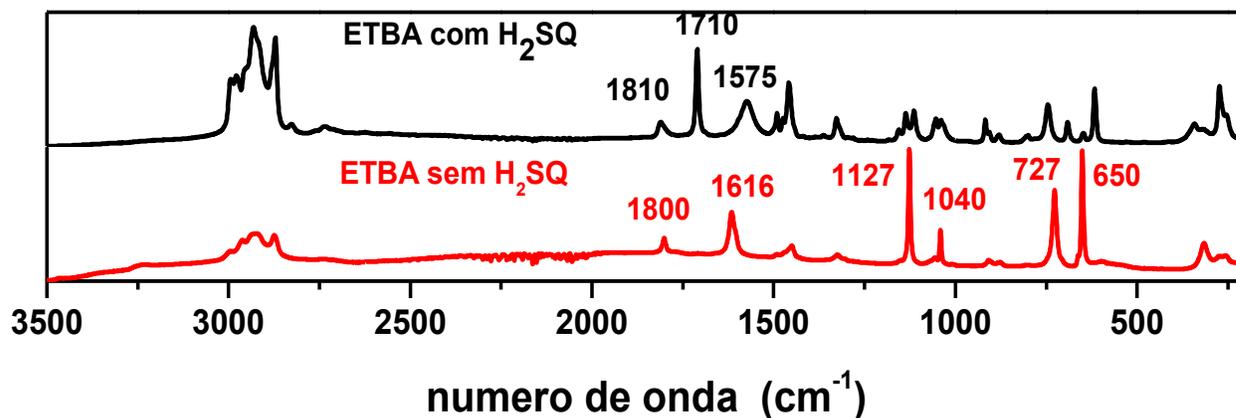


FIGURA 4.39: Espectros Raman do ETBA com H_2SQ e do ETBA sem H_2SQ

Foram obtidos também os espectros infravermelho do ETBA com H_2SQ e do ETBA sem H_2SQ , conforme mostra a Figura 4.40. As bandas de nosso interesse são, principalmente, aquelas atribuídas ao H_2SQ e ao ânion SQ^{2-} .

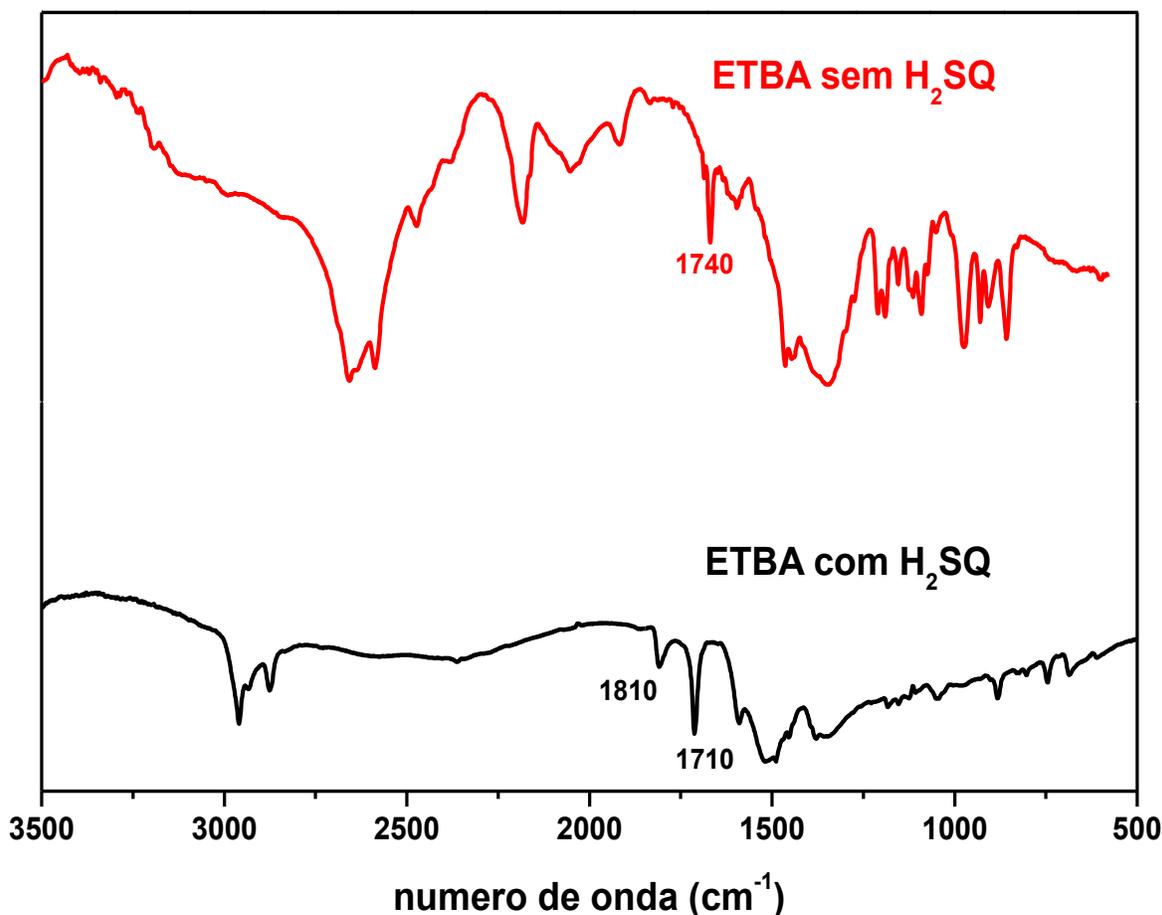


FIGURA 4.40: Espectro infravermelho do ETBA com H_2SQ e do ETBA sem H_2SQ .

A outra síntese do ETBA utilizando o Na_2SQ como reagente inicial teve a proporção bem estabelecida, para não haver excesso de sódio. Não se formou cristal, apenas um líquido iônico. Após a adição de uma solução aquosa de H_2SQ , formou-se novamente cristal de ETBA, contendo a mesma fórmula, um íon SQ^{2-} ligado por hidrogênio com dois H_2SQ , e contendo dois cátions tetrabutilamônio. Esta síntese foi importante, pois revela que a precipitação do ETBA, contendo o íon SQ^{2-} e o cátion tetrabutilamônio, é possível em presença de impureza, tal como o sódio, ou

através da adição de H_2SQ , via ligação de hidrogênio entre dois H_2SQ com um íon SQ^{2-} , com possibilidades de obter, desta forma, um sistema cristalino.

Analisando a banda em 1650 cm^{-1} no RbHSQ , podemos observar que os modos $\nu(\text{CC})$ e os modos do anel são maiores, apesar da banda em 1650 cm^{-1} apresentar uma intensidade quase equivalente a estes modos. De outro modo, no HETPA , a banda em 1670 cm^{-1} apresenta, com bastante evidência, a maior intensidade entre todos os modos. Podemos dizer que o modo $\nu(\text{CO})$, na região entre 1600 a 1700 cm^{-1} , é apropriado para apresentar a variação da intensidade em relação ao número de íons HSQ^- presentes na cela unitária. Georgopoulos e colaboradores (GEORGOPOULOS *et al.*, 2013), ao relacionarem as bandas dos modos $\nu(\text{CO})$ para cada espécie presente na solução de H_2SQ em DMSO , atribuíram a banda em 1615 cm^{-1} referente a quantidade dos ânions monovalentes HSQ^- presentes em solução dos ânions monovalentes HSQ^- presentes em solução. Comparando os espectros infravermelho e Raman do ETBA com o ETBA via Na_2SQ , vemos, no espectro infravermelho do ETBA via Na_2SQ , uma banda atribuída ao modo $\nu(\text{CO})$ em 1740 cm^{-1} , enquanto no ETBA há duas bandas atribuídas ao modo $\nu(\text{CO})$: uma banda de menor intensidade, em 1807 cm^{-1} , e outra banda com maior intensidade, em 1712 cm^{-1} . Os espectros Raman do ETBA apresentam bandas referentes aos modos $\nu(\text{CO})$ em 1810 , 1710 e 1575 cm^{-1} , enquanto o ETBA via Na_2SQ apresenta bandas Raman, referentes aos modos $\nu(\text{CO})$, em 1800 e 1615 cm^{-1} . Podemos inferir de imediato que a banda em 1715 cm^{-1} do ETBA pode ser atribuída ao modo $\nu(\text{CO})$ do H_2SQ , exclusivamente. A coincidência das bandas atribuídas aos modos $\nu(\text{CO})$ no espectro infravermelho e Raman da ETBA indica perda de simetria, ocasionada pela presença do H_2SQ na estrutura que, além da ligação de hidrogênio realizada por dois H_2SQ para cada íon SQ^{2-} , ocasiona a perda de simetria do íon SQ^{2-} ; o próprio H_2SQ tem menor simetria molecular em relação ao íon SQ^{2-} . O aparecimento exclusivo da banda em 1800 cm^{-1} no espectro infravermelho do ETBA — além da intensidade relativa desta mesma banda $\nu(\text{CO})$ em 1800 cm^{-1} do ETBA no espectro Raman ser maior do que esta mesma banda em 1800 cm^{-1} no ETBA via Na_2SQ — possibilita atribuir a banda em 1800 cm^{-1} predominantemente pertencente ao H_2SQ . Esta atribuição à banda em 1800 cm^{-1} para o modo $\nu(\text{CO})$ do H_2SQ é reforçada quando investigamos os espectros infravermelho e Raman do HETPA , onde este modo apresenta intensidade muito menor, tanto no espectro infravermelho quanto no espectro Raman. A comparação dos espectros infravermelho e Raman entre o ETBA , o HETPA e o ETBA via Na_2SQ permitem-nos atribuir as bandas nos modos $\nu(\text{CO})$ em 1800 e 1715 cm^{-1} referentes à

espécie H_2SQ . Estas atribuições estão de acordo com a atribuição feita na determinação de espécies formadas em solução de H_2SQ em DMSO (GEORGOPOULOS *et al.*, 2013).

A exclusiva formação do íon HSQ^- no HETPA, mostra de imediato quais bandas referentes aos modos $\nu(\text{CO})$ que podem ser atribuídas ao íon HSQ^- . Tanto o espectro infravermelho quanto o espectro Raman no HETPA mostram a banda em 1670 cm^{-1} como a mais intensa de todas, mesmo se comparada com as bandas atribuídas aos modos $\nu(\text{CH})$, situadas em torno de 3000 cm^{-1} , sendo as bandas $\nu(\text{CH})$ normalmente muito intensas. Koleva e colaboradores (KOLEVA *et al.*, 2009) observaram que as bandas $\nu(\text{CO})$ se intensificam de acordo com o número de íons HSQ^- contidos na cela unitária (Z). Comparamos os espectros Raman do HETPA com o do sal RbHSQ (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005). Além das diferentes formas de ligação entre os íons HSQ^- , o que podemos ressaltar são os diferentes valores de Z na cela unitária de cada sal. Enquanto no sal RbHSQ o valor de Z é igual a 4 (quatro), no HETPA, o valor de Z é igual a 16 (dezesesseis). As bandas mais intensas do sal RbHSQ são os modos $\nu(\text{CC})$ e os modos do anel. Duas bandas atribuídas aos modos $\nu(\text{CO})$, tanto no RbHSQ quanto no HETPA, são analisadas: uma, em torno de 1800 cm^{-1} , e outra, situada entre 1600 a 1700 cm^{-1} . Em relação à banda em torno de 1800 cm^{-1} , uma das bandas atribuídas ao modo $\nu(\text{CO})$, mesmo apresentando um elevado valor de Z no HETPA, ela ainda apresenta uma intensidade muito baixa, o que mostra não ser uma banda apropriada para determinar a quantidade de íons HSQ^- . Os espectros do RbHSQ e do HETPA permitem que atribuamos, com maior segurança, a banda referente ao modo $\nu(\text{CO})$, na região entre 1600 e 1700 cm^{-1} , com a quantidade de íons HSQ^- em diferentes sistemas.

A formação de três diferentes espécies, a partir da dissociação do H_2SQ em solução aquosa, em dois diferentes sistemas cristalinos, utilizando como contra-íon os cátions tetraalquilamônio, foi singularmente interessante. Se analisarmos o sistema cristalino do $(\text{NH}_4)_2\text{SQ}$ (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005) com o NH_4HSQ (KOLEV *et al.*, 2008), constatamos que o $(\text{NH}_4)_2\text{SQ}$ se formou espontaneamente, enquanto para ser formado o NH_4HSQ , precisaram ser criadas condições especiais. Isto implica dizer que na formação predominante de uma ou outra espécie iônica, comumente se faz apenas o balanceamento estequiométrico (GEORGOPOULOS *et al.*, 2005) ou se criam condições especiais para produzir diferentes ânions (KOLEV *et al.*, 2008). Na formação dos sistemas cristalinos nos sais de tetraalquilamônio, tanto no HETPA quanto no ETBA, em ambos os sistemas o fator determinante, que distingue estas espécies, foi a

dissociação parcial HETPA ou a não-dissociação ETBA, ao se adicionar excesso de H₂SQ. Deve-se esclarecer que a quantidade de H₂SQ adicionado teve a mesma quantidade molar, ao se sintetizarem as duas espécies.

O CTEA é a que apresenta exclusivamente um ânion com elevada simetria. Ao compararmos os espectros infravermelho e Raman do CTEA, observamos que não há coincidências na aparição de bandas com o mesmo número de ondas. Da banda referente aos modos νCO , no espectro infravermelho aparece uma banda em 1663 cm^{-1} , enquanto no espectro Raman aparecem duas bandas: em 1795 cm^{-1} e em 1600 cm^{-1} . Tanto a banda em 1663 cm^{-1} no CTEA, quanto a banda em 1665 cm^{-1} no $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ apresentam baixa intensidade. Nas bandas que surgiram em torno de 3500 cm^{-1} , atribuídas ao modo $\nu(\text{OH})$, observamos maior intensidade no CTEA do que no $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$. Isto se deve à maior quantidade de moléculas de água em torno do íon $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$, no sal CTEA, (são cinco), em comparação com a quantidade de moléculas de água no $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$, que são duas (BRAGA *et al.*, 2002). A maior quantidade de moléculas de água no CTEA, em comparação com o $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$, também é revelada na espectroscopia Raman, onde todas as bandas do íon $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ no CTEA, apresentam menor intensidade do que estas mesmas bandas no $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$. A menor intensidade nas bandas referentes ao CTEA, reflete a maior quantidade de ligações de hidrogênio, pois as ligações de hidrogênio diminuem as intensidades das bandas (MILLER e MACKLIN, 1985). A maior simetria do $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ no CTEA, em comparação com o $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$, é revelada no espectro infravermelho, entre 1520 a 1560 cm^{-1} . No CTEA há o aparecimento de apenas uma banda em 1548 cm^{-1} , enquanto no $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$, surgem duas bandas: uma em 1557 e a outra em 1526 cm^{-1} . Podemos inferir que a simetria no íon $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$, no CTEA, é maior do que a simetria no $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$. A comparação dos espectros Raman do CTEA com o espectro Raman do $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$, mostra a presença de duas bandas atribuídas aos modos $\nu(\text{CO})$: no CTEA, estas bandas estão localizadas em 1716 e 1601 cm^{-1} , enquanto no $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$, as bandas estão localizadas em 1724 e 1606 cm^{-1} . A banda em 1724 cm^{-1} , no $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$, apresenta intensidade um pouco mais elevada do que a banda em 1716 cm^{-1} , no CTEA. Pode ser esta banda uma possível sonda na espectroscopia vibracional, da quantidade de moléculas contidas na cela unitária, uma vez que as bandas em 1601 cm^{-1} , no CTEA, e em 1606 cm^{-1} , no $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$, não mostram mudanças significativas na intensidade. O espectro Raman da solução aquosa do $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ apresentou duas bandas com elevada intensidade, referentes aos modos $\nu(\text{CO})$: 1715 e 1600 cm^{-1} . A banda em 1715 cm^{-1} na solução aquosa apresentou a maior intensidade, em relação

ao mesmo modo no CTEA e no $K_2C_5O_5$. Possivelmente, a diferença de intensidade deste modo $\nu(CO)$ na solução aquosa é devido ao maior grau de liberdade no estiramento da ligação CO, que foi reduzida no CTEA e no $K_2C_5O_5$, em razão da interação iônica, que é bem menor na solução aquosa. A banda em 1600 cm^{-1} na solução aquosa é mais larga do que nos sais. O alargamento, provavelmente, se deve à formação de diferentes espécies de $C_5O_5^{2-}$, em função das ligações de hidrogênio com as moléculas de água. A menor interação eletrostática na solução aquosa torna o íon $C_5O_5^{2-}$ mais influenciável pelas moléculas de água. Nos sais, a banda em 1600 cm^{-1} é mais estreita, o que mostra a predominância de uma espécie aniônica nos sistemas cristalinos.

5 - CONCLUSÃO

A espectroscopia Raman foi utilizada no estudo de soluções de H₂SQ em DMSO, por causa do forte caráter básico de Lewis do DMSO, e o H₂SQ e os íons HSQ⁻ e SQ²⁻ são bons espalhadores de luz; e, por causa da propriedade em espalhar bem a luz, estas espécies puderam ser medidas pela espectroscopia Raman. Nas soluções de baixa concentração, a formação do íon SQ²⁻ é favorecida. As bandas dos espectros Raman, que são importantes para a análise da interação entre os H₂SQ na solução de DMSO, ocorrem na região entre 1000 a 1200 cm⁻¹, características do modo $\nu(\text{CC})$. É importante notar que estas bandas são muito semelhantes, em posição do número de onda, do espectro do Na₂SQ sólido e do espectro do íon SQ²⁻ em solução aquosa.

O valor de pK₁ calculado para a solução de H₂SQ em DMSO é $0,80 \pm 0,07$, enquanto o valor de pK₂ é $0,84 \pm 0,09$. A diferença entre os valores dos pKs entre a água e o DMSO pode ser explicada pelo ambiente eletrônico e pelas propriedades físicas de ambos os solventes. O valor de pK₁ em água é maior que em DMSO por que o valor da constante dielétrica da água é maior que no DMSO. Entretanto, o valor de pK₂ em DMSO é maior do que a água e este resultado pode ser escrito para a mais rica densidade eletrônica do DMSO comparado com a água. A formação de complexo entre o H₂SQ e o DMSO ocorre com um H₂SQ associado para cada DMSO onde o átomo de hidrogênio do H₂SQ é ligado ao átomo de S da molécula de DMSO.

A região espectral entre 600 a 750 cm⁻¹ é crítica para a compreensão dos graus de dissociação e da formação de complexo entre o H₂SQ e o DMSO por meio da ligação de hidrogênio, usando-se as bandas deconvoluídas para determinar a concentração quantitativa molar para cada espécie em solução. A banda em 700 cm⁻¹ representa as espécies dissociadas totais, que são os íons HSQ⁻ e SQ²⁻, simultaneamente, enquanto na região entre 1600 a 1850 cm⁻¹, as bandas em 1810 e 1600 cm⁻¹ representam as espécies associadas, correspondendo, respectivamente, às espécies químicas H₂SQ (1810 cm⁻¹) e o íon HSQ⁻ (1600 cm⁻¹), permitindo os cálculos dos graus de dissociação e a determinação da formação de complexo pela ligação de hidrogênio entre o H₂SQ associado e o DMSO. Nas soluções de H₂SQ em DMSO, a região entre 1000 a 1200 cm⁻¹ é também importante para a investigação da interação entre moléculas de H₂SQ vizinhos e da formação do íon SQ²⁻ em solução. O íon SQ²⁻ é mais evidente em soluções diluídas, quando na região do modo $\nu(\text{CC})$ apresentar-se uma única banda. Um número maior de bandas,

na região do modo $\nu(\text{CC})$, evidencia a perda de simetria molecular, e é observado ao se compararem os espectros Raman de diferentes concentrações, nas soluções de H_2SQ em DMSO. Em outras palavras, a região referente ao modo $\nu(\text{CC})$ pode ser usada para investigar a interação entre os H_2SQ vizinhos que parecem se comportar semelhantemente ao estado sólido, envolvendo empacotamento π , ligação de hidrogênio e interações eletrostáticas. Portanto, a região espectral dos números de onda entre 1000 a 1200 cm^{-1} é usada para a investigação da interação soluto-soluto envolvendo as espécies H_2SQ .

A espectroscopia vibracional apresentou condições para identificar todas as espécies presentes em solução de H_2SQ em DMSO. Houve a identificação e a determinação quantitativa tanto das espécies dissociadas quanto da espécie associada, determinando ainda, no caso da espécie associada, a quantidade de espécies que formaram complexos e das que não formaram complexos. O H_2SQ complexado é o H_2SQ formado por par iônico; e, após haver a presença do par iônico, forma-se o complexo entre o H_2SQ e o solvente DMSO, por ligação de hidrogênio entre o átomo de S, pertencente ao DMSO, e o átomo de H ionizável, pertencente ao H_2SQ . A identificação e a determinação quantitativa destas espécies mostra definitivamente a imprescindível vantagem na utilização da espectroscopia vibracional, em comparação com as outras técnicas analíticas na identificação e determinação quantitativa das espécies. No espectro vibracional de uma solução, pode haver deslocamentos no número de onda nas bandas atribuídas ao soluto, em função das interações intermoleculares, mas a capacidade de atribuir a cada espécie presente em solução uma determinada banda do espectro, mostra a possibilidade em determinar todas as espécies em solução, sem haver interferência significativa que prejudique a identificação e a determinação quantitativa destas espécies, presentes em solução, como ocorre em muitas técnicas espectroscópicas e eletroanalíticas.

A investigação dos sistemas cristalinos formados por sais contendo cátions tetraalquilamônio com os ânions SQ^{2-} , HSQ^- e croconato foram interessantes na medida em que nos sistemas cristalinos destes cristais, especialmente o CTEA, houve a formação de cinco moléculas de água, havendo uma ligação de hidrogênio com cada átomo de O presente no anel do ânion croconato, formando um sistema cristalino que mais se assemelha a solução aquosa. Notamos que, nos sais de tetraalquilamônio, contendo o H_2SQ e seus derivados provenientes da dissociação iônica, foi necessária a adição de mais H_2SQ para que pudesse formar um sistema cristalino. No caso do CTEA, as moléculas de água realizavam as ligações em cadeia entre os

íons croconato. O quadro mostra que o íon croconato é uma base de Lewis mais “dura” do que o íon SQ^{2-} , pois a maior avides do íon croconato pelas moléculas de água do que o íon SQ^{2-} pode indicar maior deslocalização eletrônica no interior do anel do íon SQ^{2-} , em comparação com o íon croconato. Três observações podemos realizar de acordo com os sistemas cristalinos formados pelo ETBA, HETPA e CTEA: a evidência da maior deslocalização eletrônica do SQ^{2-} , em comparação com o íon croconato; a forma inicial das ligações de hidrogênio entre as cinco moléculas de água; e o íon croconato, fornecendo mais informações acerca da solvatação do íon croconato em solução aquosa, utilizando os dados obtidos pela difração dos raios-X do monocristal, e a forma de dissociação do H_2SQ , influenciado de acordo com o volume do contra-íon, mostrando a necessidade de investigar a polaridade que o contra-íon exerce sobre o H_2SQ .

A investigação pela espectroscopia vibracional das soluções de H_2SQ em DMSO, ao se analisar a região entre 1000 a 1200 cm^{-1} , atribuída aos modos $\nu(\text{CC})$, sugere a interação π - π entre os anéis vizinhos do H_2SQ . Observamos que, ao elevar a concentração de H_2SQ , mais intensa fica a cor rosa destas soluções. Também verificamos que a formação de complexos entre o H_2SQ e o DMSO aumenta, ao elevar-se a concentração. A relação entre a intensificação da cor rosa das soluções com o aumento da quantidade de complexos, ao elevar-se a concentração, sugere que a formação da cor rosa das soluções pode estar relacionada à formação de complexos. A ligação de hidrogênio torna o íon H^+ ligado no anel do H_2SQ impedido de estar livre, deixando livre os elétrons π presentes no interior do anel, para realizarem as interações π - π entre os anéis dos H_2SQ vizinhos. O surgimento abrupto da banda em 1030 cm^{-1} , a partir da concentração $2,0\text{ mol/L}$, no espectro experimental, sugere uma perturbação no interior do anel e, como consequência, a perda de simetria do anel SQ^{2-} faz surgir a banda em 1030 cm^{-1} , pois, em concentrações mais elevadas, os H_2SQ estão mais próximos entre si e, portanto, a simetria do anel é mais perturbada, havendo a perda de simetria do anel e, portanto, os elétrons π tornam-se menos deslocalizados, estando mais suscetíveis de sofrerem perturbação por moléculas vizinhas. Nas soluções aquosas do H_2SQ , as interações π - π tanto podem ser investigadas na região entre 1000 a 1200 cm^{-1} , cujas bandas são atribuídas aos modos $\nu(\text{CC})$, em 1140 e 1065 cm^{-1} , quanto na região entre 600 a 750 cm^{-1} , onde apresentam duas bandas, atribuídas aos modos do anel: torção do anel, em 635 cm^{-1} , e respiração do anel, em 712 cm^{-1} . Também observamos a maior perturbação dos anéis do H_2SQ em solução aquosa, em comparação com a solução aquosa do K_2SQ ; a solução mais concentrada do K_2SQ , formada por nós, em $2,0\text{ mol/L}$, tinha uma intensidade de cor tão fraca, que era quase

imperceptível. A solução aquosa de máxima concentração de H₂SQ, obtida por nós, foi de 0,376 mol/L. Entretanto, a intensidade da cor nas soluções aquosas de H₂SQ é muito maior do que a intensidade da coloração da solução aquosa de K₂SQ, mesmo sendo muito maior a concentração do íon SQ²⁻ na solução aquosa de K₂SQ. Nas soluções de H₂SQ em DMF, observamos que a melhor região para investigar a interação π - π está entre 600 a 750 cm⁻¹: a banda referente à torção do anel está localizada em 624 cm⁻¹ e a banda referente à respiração do anel está localizada em 695 cm⁻¹. A banda mais adequada para se investigar a interação π - π entre os anéis de H₂SQ em DMF é atribuída ao modo da respiração do anel. Observamos que as bandas em 624 e 695 cm⁻¹ apareceram desde a solução de menor concentração, 0,1 mol/L. As bandas atribuídas aos modos ν (CC), na região entre 1000 a 1200 cm⁻¹, em 1127 e 1063 cm⁻¹, surgiram no espectro experimental em concentrações muito mais elevadas, além de a banda em 1063 cm⁻¹ coincidir com a mesma banda atribuída ao modo δ (CH) pertencente ao DMF. É possível utilizar as bandas referentes aos modos ν (CC) para investigar as interações π - π entre os anéis vizinhos de H₂SQ, mas utilizar o modo referente à respiração do anel, em 695 cm⁻¹, é bem melhor, pois, além de aparecer em concentrações bem menores de H₂SQ, nenhuma banda de DMF coincide com as bandas referentes aos modos do anel.

6 - PERSPECTIVAS

As informações obtidas pela espectroscopia vibracional sobre soluções são imprescindíveis para determinar a concentração de espécies que causam, por exemplo, diferenças de resultados nos valores de pKs, se compararmos os resultados obtidos para um mesmo sistema, entre a potenciometria com a condutimetria. Enquanto a potenciometria é seletiva na detecção somente do íon H^+ e a condutimetria não é seletiva, levando a diferentes resultados na determinação dos valores de pK em uma mesma solução, a espectroscopia vibracional pode tanto identificar como determinar a concentração do par iônico e dos íons livres na mesma solução, de modos distintos. Além desta distinção entre as espécies, as interações intermoleculares podem ser vistas em função do deslocamento dos números de onda das bandas nas soluções, ao compararmos os espectros das soluções com os espectros das espécies puras. A espectroscopia vibracional permite visualizar tanto os tipos quanto as quantidades de espécies presentes nas soluções, sem que a formação de complexos através de espécies associadas por par iônico provoque desvios dos resultados esperados, como ocorreu nas demais técnicas analíticas, como a espectrofotometria e RMN. Portanto, a aplicação da espectroscopia vibracional na análise das soluções pode ser uma ferramenta muito útil na identificação de espécies iônicas, pares iônicos e a consequente formação de complexos. Além desta contribuição, analisando o H_2SQ não-dissociado, pudemos determinar que há uma fração livre (não-complexada) e outra fração complexada. A razão entre as concentrações da fração livre pela fração complexada pode, inclusive, determinar o grau de caráter iônico da ligação OH, como foi o caso do H_2SQ em solução de DMSO.

A construção dos parâmetros das espécies nas soluções pode ser feita a partir dos espectros das espécies puras, formando de forma relativamente fácil um conjunto de dados para análise. Espectros de ácidos puros e de sais metálicos derivados dos ácidos, para identificar os íons, podem estimar a localização no espectro das soluções a respeito das espécies que desejamos investigar. Se este procedimento não se mostrar suficiente para distinguir as espécies, podemos utilizar os métodos numéricos sugeridos por Girling e Shurvell, e por Alía e colaboradores. Há um grande campo de atuação no desenvolvimento da espectroscopia vibracional. No H_2SQ e nos sais derivados do H_2SQ , como não se formaram as bandas que pudessem representar os modos

$\nu(\text{OH})$, utilizamos as bandas atribuídas aos modos $\nu(\text{CO})$ para representar as espécies não-dissociadas (H_2SQ) e parcialmente dissociadas (HSQ^-). Estas bandas tiveram especial atenção, pois são atribuídas aos modos, cujos grupos são os mais suscetíveis de realizarem as ligações de hidrogênio. Além desta proximidade em realizar ligações com o íon H^+ , atendiam à condição de representar a espécie associada, pois as intensidades das bandas atribuídas aos modos $\nu(\text{CO})$ aumentaram ao elevar-se a concentração das soluções. As bandas referentes aos modos $\nu(\text{CO})$, na investigação de quinze sistemas cristalinos contendo o H_2SQ , o íon HSQ^- e o íon SQ^{2-} , foram indicadas como sonda para determinar a quantidade destas espécies nas celas unitárias nos sistemas cristalinos, por Koleva e colaboradores. Entretanto, Koleva e colaboradores não especificaram a formação de cada banda atribuída ao modo $\nu(\text{CO})$, deixando de fazê-las corresponder a cada espécie química formada nos sistemas cristalinos produzidos por eles.

Portanto, a espectroscopia vibracional é versátil na determinação da escolha das bandas que podem ser atribuídas na representação de cada espécie. A versátil escolha das bandas vibracionais que representam as espécies faz surgir uma nova área de investigação das soluções através da espectroscopia vibracional. A mesma situação pôde ser utilizada na determinação das bandas que representam as espécies dissociadas, e, no nosso caso, uma única banda representou duas espécies dissociadas, sendo que a banda escolhida foi a do solvente, atribuída ao modo $\nu(\text{CSC})$.

A síntese de sistemas cristalinos de sais contendo os cátions tetraalquilamônio pode ser útil no estudo das formas preferenciais de dissociação de determinadas espécies químicas. Isto é, os sais de tetraalquilamônio tendem a formar um ambiente cristalino próximo ao ambiente no estado líquido. O CTEA é um bom exemplo de um sistema cristalino que tem a possibilidade de investigar os primeiros efeitos de solvatação do íon croconato em solução aquosa. Podemos também estudar a forma de dissociação dos ânions frente a determinados cátions, Basta observar as ligações de hidrogênio presentes no ETBA e no HETPA. Com a mesma simetria, diferenciando-se apenas no volume dos cátions, a forma de dissociação iônica que o H_2SQ sofreu foi diferente. No ETBA, um H_2SQ se dissociou duas vezes, realizando as ligações de hidrogênio com outros dois H_2SQ . No HETPA, a forma preferencial foi de haver uma única dissociação iônica do H_2SQ , tendo como contra-íon um único cátion TPA. Estes dois casos podem ser investigados com maior profundidade se forem estudados os momentos dipolares e a polarizabilidade de cada grupo iônico presente no sistema cristalino. Os espectros vibracionais

dos sais de tetraalquilamônio propiciaram condições de se analisarem as bandas localizadas na região entre 1800 a 1600 cm^{-1} , referidas aos modos $\nu(\text{CO})$, e atribuí-las para cada espécie química que pode surgir nas soluções de H_2SQ . Pela investigação via espectroscopia vibracional, e comparando-se os espectros do cristal de ETBA contendo H_2SQ com os espectros do sal de ETBA sem H_2SQ , pudemos ter mais um referencial para a atribuição da banda em 1800 cm^{-1} , na representação da espécie H_2SQ . Analisando os espectros vibracionais do HETPA, e comparando com os espectros vibracionais do RbHSQ, pudemos observar que a banda referente ao modo $\nu(\text{CO})$, localizada entre 1600 a 1700 cm^{-1} , pode ser atribuída à espécie HSQ^- . Comparando os espectros vibracionais do ETBA com H_2SQ , ETBA sem H_2SQ e HETPA, na região entre 1600 a 1800 cm^{-1} , com os espectros Raman das soluções de H_2SQ em DMSO, os resultados são convergentes, isto é, os espectros vibracionais dos sais de tetraalquilamônio que formaram sistemas cristalinos, cujas espécies foram previamente identificadas através da difração dos raios X, confirmaram as atribuições de cada espécie para cada banda $\nu(\text{CO})$ presentes nas soluções de H_2SQ em DMSO. Sugerimos, portanto, que os sais de tetraalquilamônio, difratados por raios X, identificando os ânions, e realizando a espectroscopia vibracional, podem formar base de dados na atribuição das bandas vibracionais, das diferentes espécies que surgem nas soluções.

A interação π - π entre os anéis dos H_2SQ vizinhos, na solução de DMSO, não pôde ser visualizada no espectro UV-Visível. Porém, a espectroscopia Raman ofereceu condições para investigarmos a interação π - π , selecionando o modo $\nu(\text{CC})$ como aquele que traz as condições previamente estabelecidas para investigar as interações π - π , no caso das soluções de H_2SQ em DMSO. A identificação e a atribuição de uma banda específica para cada espécie permitiram que tivéssemos condições para selecionar uma banda que melhor representasse a interação π - π entre os anéis de H_2SQ vizinhos. Na comparação do valor da intensidade da banda referente ao modo $\nu(\text{CC})$, pertencente ao H_2SQ , com o valor da intensidade da banda referente ao modo $\nu(\text{SO})$, pertencente ao DMSO, tendo como referência a concentração molar do H_2SQ e do DMSO, pudemos observar que o aumento da intensidade da banda $\nu(\text{CC})$, em 1030 cm^{-1} , é muito maior, proporcionalmente, do que o aumento da concentração molar, o que implica em dizer que o aumento excedente desta banda pode ser atribuído à interação π - π . A espectroscopia UV-Visível pode ou não informar a presença na interação π - π , mesmo que possamos visualizar a formação da cor em determinados sistemas. Como a espectroscopia vibracional abrange uma faixa de energia com ordem de grandeza inferior à espectroscopia UV-Visível, há maior condição de visualizar a

perturbação eletrostática efetiva, que, provavelmente, é insuficiente provavelmente para motivar transferência de carga, mas pode ser notada pela espectroscopia vibracional. Talvez haja uma perturbação com energia insuficiente para que ocorra a transferência de carga, mas que esta perturbação possa, de alguma forma, promover uma emissão da cor na região do visível. Nas soluções de H₂SQ em DMSO, as interações π - π dos elétrons deslocalizados entre os anéis vizinhos podem explicar a formação da cor rosa nas soluções, de espécies que, quando estão isoladas, são incolores.

7 - BIBLIOGRAFIA

- Alía, J. M.; Edwards, H. G. M. **Journal of the Physical Chemistry A** 109, 7977, 2005
- Alía, J. M.; Edwards, H. G. M. ; Kiernam, B. M. **Spectrochimica Acta Part A**, 60, 1533, 2004.
- Alía, J. M.; Edwards, H. G. M.; Moore, J. **The Journal of Chemical Society Faraday Transaction**, 92, 7, 1187, 1996.
- Alves, W. A.; Antunes, O. A. C. **Spectrochimica Acta Part A** 67, 847, 2007
- Alves, W. A.; Santos, P. S. **Journal of Raman Spectroscopy** 38, 1332, 2007
- Barker, C.; Yarwood, J. **The Journal of the American Chemical Society**, 96, 1322, 1974
- Baglin, F. G.; Rose, C. B. **Spectrochimica Acta 26A** 2293, 1970
- Braga, D.; Maini, L.; Grepioni, F. **Chemistry, A European Journal**, 8,8,1804, 2002.
- Braga, D.; Maini, L.; Grepioni, F. **Crystal Engineer Communication**, 6, 1, 2001.
- Cavalcante, A. O.; Ribeiro, M. C. C. **Journal of Raman Spectroscopy**, 36, 996, 2005.
- Cavalcante, A. O.; Ribeiro, M. C. C. **Physical Chemistry Chemical Physics** 6, 2956, 2004.
- Chapman, A. C.; Thirlwell, L. E. **Spectrochimica Acta** 20, 937, 1964.
- Chapman, A. C.; Long, D. A.; Jones, D. T. L. **Spectrochimica Acta** 21, 633, 1965.
- Copenhafer, D. T.; Kraus, C. A. **The Journal of the American Chemical Society**, 73, 4557, 1951.
- Deng, Z.; Irish, D. E. **The Journal of the Chemical Society Faraday Transaction**, 88, 19, 2891, 1992.
- Dinnebier, R. E.; Nuss, H.; Jansen, M. Z. **Kristallography** 220, 954, 2005.
- Dunsmuir, J. T. R.; Lane, A. P. **The Journal of the Chemical Society parte A**, 2781, 1971.
- Farnia, G.; Marcuzzi, F.; Meneghetti, M.; Sandoná, G. **Advanced Materials**, 12, 21, 1610, 2000.
- Fawcett, W. R.; Kloss, A. A. **The Journal of Physical Chemistry**, 100, 2019, 1996.
- Fawcett, W. R.; Liu, G.; Kessler, T. E. **Journal of Physical Chemistry** 97, 9293, 1993.
- Fawcett, W. R.; Liu, G.; Kloss, A. A. **The Journal of the Chemical Society Faraday Transaction**, 90, 18, 2697, 1994.

Figuerola, R. H.; Roig, E.; Szmant, H. H. **Spectrochimica Acta** 22, 587, 1966.

Forel, M. T.; Tranquille, M. **Spectrochimica Acta** 26A, 1023, 1970.

Freedman, T. B.; Nixon, E. R. **Spectrochimica Acta part A** 28, 1375, 1972

Gelb, R. I. **Analytical Chemistry**, 43, 8, 1110, 1971.

Gelb, R. I.; Schwartz, L. M.; Laufer, D. A. **The Journal of the American Chemical Society**, 103, 5664, 1981.

Gelb, R. I.; Alper, J. S. **Analytical Chemistry**, 72, 6, 1322, 2000.

Gelb, R. I.; Schwartz, L. M. **Analytical Chemistry**, 44, 3, 554, 1972.

Gelb, R. I.; Schwartz, L. M.; Laufer, D. A.; Yardley, J. O. **The Journal of Physical Chemistry**, 81, 13, 1268, 1977.

Gelb, R. I.; Schwartz, L. M.; Laufer, D. A. **The Journal of Physical Chemistry**, 82, 18, 1985, 1978.

Georgopoulos, S. L.; Diniz, R.; Yoshida, M. I.; Speziali, N. L.; dos Santos, H. F.; Junqueira, G. M. A.; de Oliveira, L. F. C. **Journal of Molecular Structure** 794, 63, 2006.

Georgopoulos, S. L.; Diniz, R.; Rodrigues, B. L.; de Oliveira, L. F. C. **The Journal of Molecular Structure**, 741, 61, 2005.

Georgopoulos, S. L.; Diniz, R.; Rodrigues, B. L.; Yoshida, M. I.; de Oliveira, L. F. C. **The Journal of the Molecular Structure** 753, 147, 2005.

Georgopoulos, S. L.; Edwards, H. G. M.; de Oliveira, L. F. C. **Spectrochimica Acta A**, 111, 54, 2013.

Girling, R. B.; Shurvell, H. F. **Vibrational Spectroscopy**, 18, 77, 1998.

Horrocks, W. D.; Cotton, F. A. **Spectrochimica Acta** 17, 134, 1961.

Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. **The Journal of the American Chemical Society**, 112, 5525, 1990.

Ito, M.; West, R. **The Journal of the American Chemical Society**, 85, 2580, 1963.

Jenssen, S. M.; Küppers, H. **The Journal of Molecular Structures**, 263, 247, 1991.

Koleva, B. B.; Kolev, T.; Seidel, R. W.; Spitteller, M.; Mayer-Figge, H.; Sheldrick, W. S. **The Journal of Physical Chemistry**, 113, 3088, 2009.

Kolev, T.; Seidel, R. W.; Koleva, B. B.; Spitteller, M.; Mayer-Figge, H.; Sheldrick, W. S. **Structural Chemistry**, 19, 101, 2008.

Lemley, A. N. T.; Plane, R. A. **Chemical Physics** 57, 1648, 1972.

Levene, R. J.; Powell, D. B.; Stelle, D. **Spectrochimica Acta** 22, 2033, 1966

Long, D. A. **The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules**. John Wiley & Sons, 2002.

Lopes, J. G. S.; de Oliveira, L. F. C.; Santos, P. S. **Spectrochimica Acta part A**, 57, 399, 2001.

Lopes, J.G.S.; Farani, R. A.; de Oliveira, L. F. C.; Santos, P. S. **The Journal of Raman Spectroscopy**, 37, 142, 2006.

Macintyre, W. M.; Werkema, M. S. **The Journal of Chemical Physics**, 42, 10, 3563, 1964.

Mayer, U.; Gutmann, V.; Gerger, W. **Monatshefte Chemie**, 106, 1235, 1975.

Miller, A. G.; Macklin, J. W. **Journal of the Physical Chemistry** 89, 1193, 1985.

Miller, A. G.; Macklin, J. W. **The Journal of the American Chemical Society**, 89, 1193, 1985.

Mollner, A. K.; Brooksby, P. A.; Loring, J. S.; Bako, I.; Palinkas, G.; Fawcett, W. R. **The Journal of Physical Chemistry part A**, 108, 3344, 2004.

Nakamoto, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Sexta edição. John Wiley e Sons, 2009.

de Oliveira, L. F. C.; Mutarelli, S. R.; Gonçalves, N. S.; Santos, P. S. **Química Nova** 15, 55, 1992.

de Oliveira, L. F. C.; Santos, P. S. **Journal of Molecular Structure** 263, 59, 1991.

Patton, E.; West, R. **The Journal of Physical Chemistry**, 74, 2512, 1970.

Patton, E. V.; West, R. **The Journal of Physical Chemistry**, 77, 2652, 1973.

Piggot, P. M. T.; Hall, L. A.; White, A. J. P.; Willians, D. J. **Inorganica Chimica Acta**, 357, 250, 2004.

- Ranganathan, A.; Kulkarni, G. U. **The Journal of Physical Chemistry Part A**, 106, 7813, 2002.
- Reimers, J. R.; Hall, L. E. **Journal of the American Chemical Society** 121, 3730, 1999.
- Reimers, J. R.; Watts, R. O. **Chemical Physics** 91, 201, 1984.
- Ribeiro, M. C. C.; de Oliveira, L. F. C.; Santos, P. S. **Chemical Physics**, 217, 71, 1997.
- Romanowski, S. J.; Kinart, C. M.; Kinart, W. J. **Journal of the Chemical Society Faraday Transaction** 91, 65, 1995.
- Ross, S. D.; Siddiqi, I. W.; Tyrrell, H. J. V. **The Journal of Chemical Society Dalton**, 1611, 1972.
- Rudolph, W. W. **Journal of the Solution Chemistry** 41, 630, 2012.
- Sala, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Editora UNESP, 1996.
- Santos, P. S.; Amaral, J. H.; de Oliveira, L. F. C. **Journal of Molecular Structure** 243, 223, 1991
- Santos, P. S.; Gonçalves, N. S. **Journal of Molecular Structure**, 570, 75, 2001.
- Sastry, M. I. S.; Singh, S. **Canadian Journal of Chemistry**, 63, 1351, 1985.
- Schwartz, L. M.; Gelb, R. I.; Yardley, J. O. **The Journal of Physical Chemistry**, 79, 21, 2246, 1975.
- Schwartz, L. M.; Howard, L. O. **The Journal of Physical Chemistry**, 75, 12, 1798, 1971.
- Skujins, S.; Delderfield, J.; Webb, G. A. **Tetrahedron**, 24, 4805, 1968.
- Semmingsen, D. **Acta Chemical Scandinavia part A** 30, 808, 1976.
- Semmingsen, D.; Hollander, F. J.; Koetzle, T. F. **The Journal of Chemical Physics**, 66, 4405, 1977.
- Thackeray, D. P. C.; Stace, B. C. **Spectrochimica Acta** 30A, 1961, 1974.
- Thackeray, D. P. C.; Shirley, R. J. **Crystal Molecule Structure** 2, 159, 1972.
- Verardo, G.; Gorassini, A. **The Journal of Peptide Science**, 19, 5, 315, 2013.

Villalba, M. E. C.; Güida, J. A.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Aymonimo, P. J. **The Journal of Chemical Crystallography**, 31, 3, 155, 2001.

West, R.; Downing, J. W.; Inagaki, S.; Michl, J. **The Journal of the American Chemical Society**, 103, 5073, 1981.

Publicação referente a esta tese

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 111 (2013) 54–61



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/saa



Raman spectroscopic analysis of the interaction between squaric acid and dimethylsulfoxide

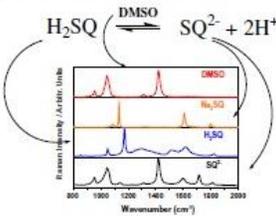
Stéfanos L. Georgopoulos^a, Howell G.M. Edwards^b, Luiz Fernando C. de Oliveira^{a,*}

^aNúcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-900, Brazil
^bDivision of Chemical and Forensic Sciences, School of Life Sciences, University of Bradford, Bradford BD7 1DP, UK

HIGHLIGHTS

- This work deals with the investigation of squaric acid in DMSO by Raman spectroscopy.
- Solvent–solute interactions are analyzed by the dissociated and non-dissociated species.
- The analysis allows the determination of the two squaric acid pK's in DMSO.
- Solute–solute interactions are responsible for symmetry loss at higher concentrations.
- Solute–solute interactions are due to π -stacking between rings.

GRAPHICAL ABSTRACT



Wavenumber (cm⁻¹)

ARTICLE INFO

Article history:
Received 19 December 2012
Received in revised form 7 March 2013
Accepted 12 March 2013
Available online 29 March 2013

Keywords:
Squaric acid
DMSO
Raman spectroscopy
Theory of ionic dissociation
pKs
Complex formation

ABSTRACT

The investigation of solutions of squaric acid in dimethylsulfoxide (DMSO) by Raman spectroscopy has facilitated the observation of the presence of different species derived from squaric acid such as the squarate dianion in solutions of 0.3 M and 0.5 M concentration and the hydrogen-squarate ion in solution concentrations greater than 2.0 M. The method described by Alla and coworkers was used to calculate the two pK values corresponding to the ions produced by squaric acid interacting with DMSO: the hydrogen squarate (pK₁ = 0.80) and the squarate dianion (pK₂ = 0.84). From the spectroscopic data it has been also possible to determine the complex formation between associated squaric acid/DMSO in the proportion squaric acid 1:1 DMSO in which the associated squaric acid is hydrogen-bonded to the S atom in the DMSO structure.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

Squaric acid (H₂C₄O₄) is a cyclical species containing carbon, hydrogen and oxygen and belongs to the oxocarbon family; it is very stable in the dianion form, generating planar structures with high symmetry (D_{4h}) and a high degree of electronic delocalization. Other species are known for the cyclic oxocarbon family of the

general formula C_nO_n²⁻, such as croconate (n = 5) and rhodizate (n = 6) ions, where n represents the number of carbon and oxygen atoms. They are also strong acids and squaric acid has two pKs, namely pK₁ = 0.5 and pK₂ = 3.5 [1].

The literature has described the use of oxocarbon ions as building blocks for crystal engineering and molecular architecture [2] and in these studies vibrational spectroscopic data have revealed the type of interaction and chemical environment experienced by the oxocarbon molecules and anions. In particular, Raman spectroscopy has proved to be one of the best techniques to study

* Corresponding author. Tel./fax: +55 32 3229 3310.
E-mail address: luiz.oliveira@ufjf.edu.br (L.F.C. de Oliveira).

1386-1425/\$ - see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.03.052>

Súmula curricular

DADOS PESSOAIS

Nome: Stéfanos Leite Georgopoulos

Local e data de nascimento: Niterói, 11 de agosto de 1970

EDUCAÇÃO

Centro Educacional de Niterói Niterói, 1990 Ensino Médio

Universidade Federal de Juiz de Fora – MG – graduação em química (licenciatura e bacharelado)
1995 – 2000

Universidade Federal de Juiz de Fora – MG – mestrado em química (físico-química) 2003 – 2005

OCUPAÇÃO

Bolsista de mestrado – CAPES – 2003-2005

Bolsista de doutorado – CNPq – 11/2009 – 11/2013

Publicações (artigos referentes ao período de mestrado)

Georgopoulos, S. L.; Diniz, R.; Yoshida, M. I.; Speziali, N. L.; dos Santos, H. F.; Junqueira, G. M. A. e de Oliveira, L. F. C. **Journal of Molecular Structure** 794, 63, 2006

Georgopoulos, S. L.; Diniz, R.; Rodrigues, B. L. e de Oliveira, L. F. C. “**Crystal structure and Raman spectra of rubidium hydrogen squarate**” *Journal of Molecular Structure*, 741, 61, 2005.

Georgopoulos, S. L.; Diniz, R.; Rodrigues, B. L.; Yoshida, M. I. e de Oliveira, L. F. C. “**Intermolecular interaction studies in ammonium squarate: Crystal structure and vibrational spectra**” *The Journal of the Molecular Structure* 753, 147, 2005.

CONGRESSOS:

XXII ICORS – International Conference on Raman Spectroscopy, 08 a 13 de agosto de 2010. Boston, Massachussets. **“The Nature of the Dimethylsulfoxide/Squaric Acid Interaction by Raman Spectroscopy”**.

II EnBraER - II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman. Belo Horizonte, 13 a 16 de dezembro de 2011. **“Espectroscopia Raman aplicada ao estudo da formação do monólito metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS)/2-mercaptoetanol (MET): formação de polímero e determinação da quantidade do agente funcional”**.

XXIII ICORS – International Conference on Raman Spectroscopy, 12 a 17 de agosto de 2012. Bangalore, Índia. **“ Squaric acid in dimethylformamide solutions: a Raman spectroscopy study”**.

III EnBraER – III Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman. Fortaleza, 27 a 30 de outubro de 2013. **“Investigação por espectroscopia Raman das interações $\pi - \pi$ entre os ácidos esquáricos nas soluções de DMSO, DMF e H₂O”**

