BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
L. 19.803

Recebido em 26/11/01
H. de
25084
1210864
Lerivel

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

**Espectroscopia Raman de sistemas supramoleculares
envolvendo espécies oxocarbônicas**

José Guilherme da Silva Lopes

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos

Orientador

**São Paulo
2001**

43.08584
8642

DEDALUS - Acervo - CQ

30100004152

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

L864e Lopes, José Guilherme da Silva
Espectroscopia Raman de sistemas supramoleculares envolvendo
espécies oxocarbônicas / José Guilherme da Silva Lopes. --
São Paulo, 2001.
122p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador : Santos, Paulo Sérgio

1. Espectroscopia Raman 2. Química supramolecular : Físico-
química I. T. II. Santos, Paulo Sérgio, orientador.

543.08584

CDD

**"Espectroscopia Raman de Sistemas
Supramoleculares Envolvendo Espécies
Oxocarbônicas"**

**JOSÉ GUILHERME DA SILVA
LOPES**

*Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área:
Físico-Química.*

Aprovado por:

Prof. Dr. PAULO SÉRGIO SANTOS
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. GIANLUCA CAMILLO AZZELLINI
IQ - USP

Prof. Dr. OSWALDO LUIZ ALVES
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
24 DE OUTUBRO 2001.

Sim,

Toda profissão é sacerdócio ou comércio, segundo é exercida pelo altruísmo ou pelo egoísmo.(...).

Henrique José de Souza

**Aos meus pais José Antônio Lopes Filho e
Maria de Lourdes da Silva Lopes (in memorian)
pela vida, pelo caráter, pela dignidade e so-
bretudo pelo amor dispensados durante toda a
minha vida. Sem seu “sacro-ofício” e desprendi-
mento eu não seria ninguém.**

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos pela orientação, exemplo de pesquisador, apoio em todas as horas, confiança e amizade que foram decisivos para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala pelo exemplo como ser humano, pesquisador e sobretudo por mostrar que a liderança de um grupo harmonioso e produtivo é exercida pela confiança, competência e discrição e não pelo arbítrio.

Aos Profs. do LEM Márcia Temperini, Dalva Faria, Yoshio Kawano e Mauro Ribeiro pelas discussões e apoio indispensáveis para a realização deste trabalho.

Aos colegas de trabalho do LEM Paulinho, Nivaldo, Elzita, Ricardo, Mônica, Gustavo Andrade, Lucy, Norberto, Lúcia, Antônio Carlos, Ary, Marcello, Gustavo Morari, Sílvia Helena, Amira, Nil, Paola, Laércio, Sérgio, Walter e ao Luiz Carlos de Jesus Almeida (*in memoriam*), pela paciência com que me aturaram nos dois últimos anos e por fazerem do LEM um local de convivência agradável.

Aos colegas de trabalho de outras unidades. Aos secretários Paulo, Fernanda, Fátima e Cristina. À Prof. Ana Maria pelas medidas de EPR, ao doutorando Herbert e ao Prof. Henrique Toma pelas medidas de reflectância difusa, ao grupo da Profª. Antônia T. Amaral, às técnicas Adriana e Luzia da central analítica, ao técnico Flávio do Instituto de Geologia pelos difratogramas.

À Profª. Heloysa M. C. Andrade da UFBA pela concessão das mordenitas de sódio e ácida.

Aos companheiros de todas as horas, os membros da república “Trêim di doidu”, Leonardo, Marcone e Wendel pela paciência, apoio e amizade indispensáveis para o convívio longe da família.

À Fernanda pelo carinho e apoio de todas as horas.

Aos meus amigos queridos Luiz Fernando Cappa de Oliveira e Rosana Colombara por terem acreditado e me apoiado incondicionalmente durante os últimos 4 anos, sem seu incentivo eu não teria aceitado o desafio de começar este trabalho.

À minha família, minha querida irmã Giselle, meu cunhado Luciano, meus sobrinhos Filipe e Júlia e aos meus irmãos espirituais Edyr, Guigo e Onassess, por terem dividido comigo os ótimos momentos mas também os difíceis, pelas lições aprendidas e principalmente por me mostrarem o significado de solidariedade.

Aos demais amigos e companheiros que me acompanharam durante todos estes anos e que eu não posso citar pelo nome, porque felizmente são muitos, muito obrigado por dividirem comigo não somente o peso da caminhada mas também os muitos momentos de alegria.

À Fapesp pela bolsa concedida e ao apoio para a realização deste trabalho.

Resumo

Na última década sistemas supramoleculares vêm atraindo a atenção de muitos pesquisadores na área da química. Este interesse é devido a capacidade dos sistemas supramoleculares mimetizarem sistemas biológicos e pelo seu importante papel na construção de novos materiais com interesse tecnológico.

No contexto de interações supramoleculares as espécies oxocarbônicas têm se mostrado como excelentes sondas para o estudo dessas interações devido às características *sui generis* dos seus espectros eletrônicos e vibracionais, o que por sua vez decorre da presença do efeito Jahn-Teller.

Neste trabalho foram investigados os sistemas supramoleculares: mordenita/ácido esquárico, tiouréia/ácido esquárico e agregação de esquaraínas em solução. Nessa investigação foram utilizadas técnicas de espectroscopia eletrônica e vibracional. As espectroscopias Raman e Raman ressonante se mostraram eficientes para o estudo dos sistemas supramoleculares acima. Através do uso das espectroscopias eletrônica e vibracional foi possível caracterizar interações do tipo “transferência de carga” em mordenitas incluídas, caracterizar clatratos formados por tiouréia e espécies oxocarbônicas, e determinar os modos vibracionais envolvidos no processo de agregação em solução de esquaraínas e, conseqüentemente, sua geometria de agregação.

Abstract

Over the last decade supramolecular systems have received the attention of many researchers. Such interest can be explained by the ability of supramolecular systems to mimic biological systems, as well as by their important role in the design of new materials with technological relevance.

In the context of supramolecular interactions oxocarbon species have proved to be excellent probes for the study of such interactions thanks to the unique features of their vibrational and electronic spectra, a consequence of the Jahn-Teller effect.

In the present work the following systems were investigated: Mordenite/squaric acid, thiourea/squaric acid and aggregated squaraines in solution. Electronic and vibrational spectroscopies were the techniques of choice. Raman and resonance Raman spectroscopies showed to be convenient techniques for the study of the forementioned systems. It was possible to characterize the charge-transfer interaction induced by the restrict geometry in mordenite, the clathrate-like host formed by thiourea squaric acid, as well as to determine the nature of the squaraines aggregates formed in solutions.

Índice

Apresentação, 1

I – Introdução, 2

I.a – Química supramolecular, 5

I.a.1 – Compostos de inclusão, 9

I.a.1.1 - Zeólitas, 10

I.a.1.2 - Tiouréia, 12

I.a.2 – Esquaraínas, 15

I.a.2.1 - Agregação de esquaraínas em solução: Estado da arte, 16

I.b – Oxocarbonos, 20

I.b.1 – Efeito Jahn-Teller, 21

I.b.2 – Efeito Jahn-Teller nos oxocarbonos, 22

I.c – Efeito Raman, 23

I.d – Bibliografia, 27

I.e – Índice de figuras, 29

II – Sistema mordenita/ácido esquárico, 30

II.a – Parte experimental

II.a.1 – Reagentes utilizados, 30

II.a.2 – Preparação da mordenita de sódio, 30

II.a.3 – Obtenção da mordenita com outros cátions, 30

II.a.4 – Inclusão do ácido esquárico em mordenitas, 31

II.a.5 – Síntese do Esquarato de Potássio (K_2Sq), 31

II.a.6 – Síntese do Hidrogenoesquarato de Potássio ($NaHSq$), 32

II.a.7 – Formação do complexo 4,4'-bipiridina/ácido esquárico ($H_2Sq/Bipy$), 33

II.a.8 – Formação do complexo 4,4'-bipiridina/ácido esquárico incluído na mordenita de sódio, 33

II.b - Medidas Espectroscópicas, 35

II.c - Resultados e Discussão, 36

II.d – Bibliografia, 45

II.e – Índice de figuras e tabelas, 45

III - Sistema tiouréia / ácido esquárico, 46

III.a.1 - Parte Experimental

III.a.1.1 - Reagentes utilizados, 46

III.a.1.2 - Obtenção do complexo de inclusão de tiouréia - COMP2:1:6, 46

III.a.1.3 - Obtenção do complexo de inclusão de tiouréia - COMP2:1:3, 46

III.a.1.4 - Obtenção da tiouréia-d₄, 47

III.a.1.5 - Obtenção do sal Esquarato de tetraetilamônio - (TEA)₂Sq.3,5 D₂O, 47

III.a.1.6 - Obtenção do complexo de inclusão de tiouréia - d₄-2:1:6, 48

III.a.2 – Caracterização

III.a.2.1 - Análise Elementar, 49

III.a.2.2 - Análise Termogravimétrica, 52

III.b - Medidas Espectroscópicas, 54

III.c - Resultados e Discussão

III.c.1 - Complexo de inclusão de tiouréia - COMP2:1:6, 55

III.c.2 - Complexo de inclusão de tiouréia - COMP2:1:3, 67

III.c.3 - Características estruturais de COMP2:1:6 e COMP2:1:3, 69

III.d – Bibliografia, 72

III.e – Índice de figuras e tabelas, 72

IV – Agregação de esquaraínas, 74

IV.a.1 – Parte experimental – BDMASQ

- IV.a.1.1 - Purificação dos reagentes, 74
- IV.a.1.2 - Síntese da bis(dimetil-anilina)esquaraína – BDMASQ, 74
- IV.a.1.3 – Obtenção dos espectros eletrônicos da BDMASQ em clorofórmio, 75
- IV.a.1.4 - Obtenção do espectro eletrônico do sólido, 75
- IV.a.1.5 - Obtenção dos espectros Raman e IR da N,N-dimetilanilina, 75

IV.a.2 – Caracterização, 76

IV.a.3 - Resultados e discussão – BDMASQ

- IV.a.3.1 - Estudo do comportamento da BDMASQ em clorofórmio, 77
- IV.a.3.2 - Atribuição vibracional da N,N-dimetilanilina, 78

IV.b.1 – Parte experimental – BOHSQ

- IV.b.1.1 - Síntese da bis[3-(dimetilamino)fenol]esquaraína – BOHSQ, 82
- IV.b.1.2 – Obtenção do espectro eletrônico da BOHSQ em clorofórmio, 82
- IV.b.1.3 - Obtenção do espectro eletrônico do sólido, 83

IV.b.2 – Caracterização, 83

IV.b.3 - Resultados e discussão – BOHSQ

- IV.b.3.1 – Comportamento da BOHSQ em clorofórmio, 84
- IV.b.3.2 - Espectro eletrônico do sólido, 85

IV.c.1 – Parte experimental – BFGSQ

- IV.c.1.1 - Purificação dos reagentes, 86
- IV.c.1.2 - Síntese da bis(floriglucinol)esquaraína – BFGSQ, 87
- IV.c.1.3 - Obtenção dos espectros eletrônicos da BFGSQ em vários solventes , 87
- IV.c.1.4 - Obtenção dos espectros eletrônicos em meio ácido e básico, 88
- IV.c.1.5 - Obtenção do espectro eletrônico do sólido, 89
- IV.c.1.6 - Obtenção dos espectros Raman e no IR do floriglucinol, 89

IV.c.2 – Caracterização, 90

IV.c.3 - Resultados e discussão – BFGSQ

IV.c.3.1 - Estudo do comportamento da BFGSQ em vários solventes, 91

IV.c.3.2 - Espectro eletrônico do sólido, 94

IV.c.3.3 - Medidas de polarização para o floroglucinol, 94

IV.c.3.4 - Análise dos espectros Raman e IR do floroglucinol, 95

IV.c.3.5 - Atribuição vibracional do floroglucinol, 99

IV.d.1 – Parte experimental - Agregação em solução

IV.d.1.1 - Obtenção dos espectros eletrônicos em etanol e THF, 103

IV.d.1.2 - Obtenção dos espectros Raman ressonante da espécie monoaniônica, 103

IV.d.1.3 - Obtenção dos espectros Raman ressonante da espécie agregada, 104

IV.d.1.4 - Levantamento dos perfis de excitação, 104

IV.d.2 - Resultados e discussão - Agregação em solução

IV.d.2.1 - Estudo sobre agregação de esquaraínas em solução, 105

IV.d.2.2 - Levantamento dos perfis de excitação da espécie monoaniônica, 110

IV.d.2.3 - Levantamento dos perfis de excitação da espécie agregada, 112

IV.d.2.4 - Atribuição vibracional da BFGSQ, 115

IV.e - Medidas Espectroscópicas, 116

IV.f – Bibliografia, 117

IV.g – Índice de figuras e tabelas, 118

V - Conclusão, 120

Curriculum Vitæ, 122

Apresentação

Esta dissertação foi dividida em 5 capítulos. No primeiro, temos a introdução geral e os textos sobre os principais assuntos abordados no trabalho, como os sistemas estudados e a técnica utilizada.

Nos capítulos II, III e IV temos para cada sistema estudado a parte experimental, os resultados e discussão específicas, ou seja:

No segundo capítulo temos o sistema mordenita/ácido esquárico.

No terceiro capítulo o sistema hospedeiro tiouréia/esquarato.

No quarto capítulo temos sistemas formados pela agregação em solução de algumas esquaraínas.

No capítulo V temos uma conclusão geral.

O esquema mostrado na figura 1, a seguir, mostra a estrutura geral do trabalho desenvolvido.

Figura 1: Esquema geral com os três sistemas estudados, que foram preparados a partir do ácido esquárico (H_2Sq).

Os índices de figuras e das tabelas foram feitos por capítulo e podem ser vistos no final dos respectivos capítulos.

I – Introdução

Na última década sistemas supramoleculares vem atraindo a atenção de muitos pesquisadores na área da química. Esse interesse é devido a capacidade dos sistemas supramoleculares mimetizarem sistemas biológicos [1] e pelo seu importante papel na construção de novos materiais com interesse tecnológico [2].

A importância que a química supramolecular vem alcançando no meio acadêmico é tamanha que alguns pesquisadores [3,4] acreditam que estamos diante, do que eles chamam “the quiet revolution in chemistry”. Ou seja, estamos passando por um período onde presenciamos a queda de velhos paradigmas.

Dentro da química supramolecular é central o papel das ligações intermoleculares, pois além das ligações fortes, como a ligação covalente, as interações intermoleculares fracas como as interações de van der Waals e ligações de hidrogênio passam a ter papel decisivo na construção de estruturas químicas com topologias bem definidas, o que é essencial, por exemplo, para o reconhecimento molecular.

Passadas 3 décadas do seu surgimento formal [5], a química supramolecular se notabiliza por um vasto campo de sistemas estendidos em estudo como reconhecimento de cátions por éteres coroa e criptandos; clatratos baseados em sistemas orgânicos; compostos de inclusão com zeólitas e ciclodextrinas; complexos bioinorgânicos que mimetizam sítios catalíticos, agregados orgânicos com propriedades fotocondutoras etc.

Estamos diante de um vasto campo de sistemas totalmente distintos tanto na natureza de seus constituintes quanto nas suas propriedades como materiais, onde a principal característica é a função supramolecular, ou seja, as novas propriedades

apresentadas pela estrutura supramolecular que não guardam uma relação óbvia com seus elementos constituintes.

Para o estudo e compreensão das propriedades apresentadas pelos sistemas supramoleculares, a linguagem baseada nas ligações fortes não é adequada sendo necessário o desenvolvimento de uma nova linguagem baseada em interações fracas de médio e longo alcance, que descrevam as características observadas nos sistemas estendidos. O desenvolvimento desta nova linguagem aliada ao estudo sistemático desses sistemas, visando relacionar a estrutura supramolecular com suas propriedades, é o desafio colocado pela química supramolecular.

No contexto de interações supramoleculares as espécies oxocarbônicas apresentam-se como excelentes sondas [6,7] devido às características *sui generis* dos seus espectros eletrônicos e vibracionais, o que, por sua vez, decorre da presença do efeito Jahn-Teller [8].

No presente trabalho estudamos 3 sistemas onde espécies oxocarbônicas atuam como sondas de microambientes: O sistema mordenita/ácido esquárico, o sistema hospedeiro tiouréia/esquarato e finalmente sistemas formados pela agregação em solução de algumas esquaraínas.

Atualmente as principais ferramentas para investigação estrutural em química supramolecular são, difração de raios X em monocristal e pó, espalhamento de neutrons, RMN em solução e no estado sólido, EXAFS, espectroscopia eletrônica, espectroscopia no infravermelho e, mais recentemente, espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman, e em especial a espectroscopia Raman ressonante, não tem sido muito explorada no estudo de sistemas onde há agregação em solução ou no estado sólido.

Nesta dissertação vamos apresentar alguns resultados de sistemas supramoleculares com espécies oxocarbônicas estudadas através das espectroscopias Raman, Raman ressonante e eletrônica com o objetivo principal de determinar a natureza das interações intermoleculares responsáveis pela formação de sistemas estendidos.

I.a – Química supramolecular

Desde a síntese da uréia por Wöhler em 1828 a química tem se desenvolvido através de sofisticados métodos de síntese levando a construção de estruturas moleculares cada vez mais complexas pelo controle da “formação e destruição” de ligações covalentes entre átomos, ou seja, a química tem estabelecido sua força alicerçada na ligação covalente.

Em 1894 Fischer [9] lançou as bases do que 80 anos depois viria a ser a química supramolecular através de seu famoso mecanismo “Lock and Key”. Este mecanismo traz os dois princípios fundamentais que é o reconhecimento molecular e a função supramolecular.

Em 1969 Lehn [5] criou o termo “supramolecular” durante seus estudos sobre compostos de inclusão e criptandos e mostrou que estruturas supramoleculares são resultantes não apenas de interações aditivas mas também de interações cooperativas.

Outro aspecto importante da química supramolecular é a topologia molecular, que conduz aos aspectos de reconhecimento molecular e de auto-organização. Mesmo em sistemas envolvendo ligações covalentes fortes a topologia molecular desempenha papel central na emergência da complexidade, e em geral não podem ser previstas a partir das “partes isoladas” que constituem o sistema supramolecular.

Entre os tipos de interações intermoleculares de caráter não-covalente [10], destacam-se as interações eletrostáticas, as forças de van der Waals e a ligação de hidrogênio.

As interações eletrostáticas ocorrem em compostos iônicos e não são direcionais como a ligação covalente, porém, atuam através de um campo elétrico afetando todos os íons. No contexto da química supramolecular, interações eletrostáticas estão presentes nos

clusters (agregados) formados por átomos de metais alcalinos no interior de zeólitas sendo responsáveis por suas propriedades. São também interações eletrostáticas as forças presentes na complexação dos éteres-coroa com metais alcalinos e alcalinos terrosos em seu mecanismo de reconhecimento.

Interação do tipo van der Waals é o nome geralmente dado a forças fracas de curto a médio alcance que existem entre todas as moléculas. Elas são particularmente importantes em sólidos covalentes como uma parte essencial de sua ligação. Apesar de serem eletrostáticas em sua origem elas exercem um papel fundamental quando as moléculas envolvidas não possuem carga. As interações do tipo van der Waals por estarem presentes em sólidos covalentes e por determinarem a orientação preferencial nesses sólidos são importantes em sistemas onde as propriedades fundamentais são devidas a agregação orientada das moléculas, como ocorre com as esferas, tanto em solução como no estado sólido.

A ligação de hidrogênio é um tipo de ligação fraca que desempenha um importante papel como componente da ligação entre moléculas orgânicas polares [11]. Estudos de estruturas cristalinas de compostos contendo ligações de hidrogênio mostram que estas possuem geometrias características. Por isso, a ligação de hidrogênio possui papel importante na formação de agregados de curto alcance como dímeros, trímeros etc, e na formação de estruturas tridimensionais como nos canais formados por moléculas de uréia, tiouréia e selenouréia [12] e nos clatratos mistos como os formados por tiouréia e espécies oxocarbônicas [7].

Apesar de bem estudada, ainda não há consenso sobre a definição de ligação de hidrogênio. Um trabalho de revisão [13] traz a evolução histórica das definições onde podemos perceber sua relação com o surgimento da química supramolecular.

Em termos atuais as interações intermoleculares são divididas em interações isotrópicas e anisotrópicas [4] .

As interações isotrópicas são forças de médio alcance que definem a forma das moléculas individualmente, seu tamanho e tipo de empacotamento, incluem as forças de van der Waals e variam em torno de 8 kJ.mol^{-1} . Todo reconhecimento molecular ocorre através de interações isotrópicas.

As interações anisotrópicas são forças de longo alcance que determinam a orientação intermolecular e a função supramolecular. Geralmente interações anisotrópicas envolvem átomos parcialmente carregados como nitrogênio, oxigênio, cloro, fósforo e enxofre. O principal tipo de interação envolvido é a ligação de hidrogênio.

Esta área, relativamente nova, vem sendo definida, conceitualizada e estruturada em um sistema coerente. Suas raízes estão na química orgânica com seus procedimentos para construção molecular, na química de coordenação, na físico-química, na bioquímica e nos processos biológicos. Devido a este caráter interdisciplinar a química supramolecular vem rapidamente expandindo suas fronteiras chegando a ser chamada de ciência supramolecular.

Após determinar os tipos de ligações mais importantes da química supramolecular percebemos a necessidade de uma nova linguagem para interpretarmos seus fenômenos. As espécies supramoleculares são caracterizadas pelo seu arranjo espacial, sua arquitetura ou superestrutura e ainda por possuírem estrutura, conformação, termodinâmica, cinética e propriedades dinâmicas bem definidas.

Forças intermoleculares são geralmente mais fracas que ligações covalentes assim, as espécies supramoleculares são termodinamicamente menos estáveis, cineticamente mais

lábéis e dinamicamente mais flexíveis, portanto, a química supramolecular representa a “soft chemistry” [5].

Com vistas de alguns usos específicos do termo “ligante” em complexos de coordenação, os componentes de uma supermolécula tem sido chamados receptores e substratos, respectivamente, para o componente maior e o menor. Esta terminologia convém para as interações biológicas do tipo receptor-substrato, com suas propriedades estruturais e funcionais bem definidas. Assim, isto é facilmente convertido para a linguagem supramolecular como compostos de inclusão e interação, hospedeiro-hóspede “host-guest” que também podem ser usadas para designar clatratos.

Como a linguagem da química supramolecular está em construção, seu vocabulário, sintaxe, bem como sua coesão e coerência estão em desenvolvimento.

I.a.1 – Compostos de inclusão

Compostos de inclusão constituem sistemas supramoleculares onde há interação entre moléculas hóspedes e moléculas hospedeiras formando um sistema conhecido como “host-guest” [14], dentro desse contexto devemos destacar os compostos de intercalação, as zeólitas etc.

A estrutura hospedeira comumente chamada de “gaiola” caracteriza-se por apresentar espaços em seu interior. Estes espaços ou buracos permitem que moléculas com tamanho apropriado sejam acomodadas ou envolvidas no seu interior.

Existem basicamente duas classes de estruturas hospedeiras: a primeira caracteriza-se por sua rigidez, permitindo que as moléculas hóspedes sejam acomodadas, trocadas ou removidas de seu interior sem prejuízo de sua estrutura. Podemos citar como exemplo as zeólitas [15] e as ciclodextrinas [16]. A segunda é caracterizada pela flexibilidade e, neste caso, a estrutura hospedeira é formada ao redor do hóspede como uma espécie de complexo de solvatação ou clatrato orgânico. Como exemplo temos clatratos formados através de ligação de hidrogênio por moléculas de hidroquinona [3], uréia, tiouréia etc.

Os compostos de inclusão ficaram muito conhecidos no período de sua descoberta por suas propriedades de separação com alta seletividade funcionando para a indústria química como verdadeiras peneiras moleculares na separação de hidrocarbonetos de cadeia linear e ramificada sendo, ainda, seletivos para hidrocarbonetos aromáticos [14] .

As zeólitas são também conhecidas por suas propriedades catalíticas e atualmente formam, junto aos clatratos de tiouréia, um conjunto de compostos de inclusão muito

estudados na química de microambientes ou solventes sólidos em função de suas propriedades de acomodação para outras espécies.

A seguir veremos algumas propriedades de dois tipos de estruturas formadoras de compostos de inclusão: as zeólitas e a tiouréia.

I.a.1.1 - Zeólitas

Em termos gerais, uma zeólita é um sólido cristalino poroso cujos poros possuem dimensões idênticas e comparáveis ao tamanho de pequenas moléculas. Em sua constituição química são aluminosilicatos formados por tetraedros SiO_4 e AlO_4 , ligados através de pontes de oxigênio. A presença de átomos de alumínio na estrutura da sílica resultam em uma diferença de carga, de tal forma que cátions são necessários para balanceá-la [17].

Por não participarem efetivamente da estrutura da zeólita, os cátions que encontram-se no seu interior, distribuídos em aglomerados, possuem uma grande labilidade. Esta labilidade permite que os cátions sejam trocados gerando, assim, pequenas distorções na estrutura da zeólita levando, em alguns casos, a uma modulação do tamanho dos poros ou a um bloqueio parcial de suas cavidades.

De forma geral as zeólitas podem ser sintetizadas pela preparação de um gel com silicatos, aluminatos, hidróxido e água. Este é deixado para cristalizar sobre condições hidrotérmicas e, em alguns casos, para modular as dimensões da zeólita [18], cátions volumosos como os tetralquilâmonio são usados como “templates”.

As estruturas zeolíticas caracterizam-se por terem um conjunto único de canais e cavidades com dimensões típicas. No presente trabalho utilizamos a mordenita, MOR, de

origem sintética, cuja composição é $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}]24\text{H}_2\text{O}$, as dimensões do canal principal são $(20,49 \times 18,13 \text{ \AA})$ e que apresenta como característica principal canais unidimensionais.

Devido as características anteriormente mencionadas, as zeólitas são objeto de estudo em química “host-guest” por sua capacidade de acomodar moléculas de tamanho apropriado em suas cavidades. As interações entre a zeólita e as moléculas “convidadas” são de natureza não-covalente e estendem-se além do nível molecular.

Interação por transferência de carga (CT) em zeólitas (figura 2b) é objeto de interesse crescente, como demonstrado por numerosa literatura que foi recentemente revista [19]. O processo de transferência de carga é dependente da rigidez do seu esqueleto e das dimensões das cavidades (figura 2c) e ocorre devido a restrição da geometria no interior da zeólita. Este efeito de restrição de geometria tem sido explorado no contexto de complexos do tipo doador-aceptor.

Figura 2: (a) Estrutura do ácido esquárico, (b) Zeólita - Mordenita e (c) Dimensões da cavidade da zeólita [18].

Em um recente artigo [20] foi descrita a inclusão de ácido esquárico (figura 2a) em canais de zeólitas básicas levando a formação de agregados que apresentaram cor

avermelhada. Os autores concluíram que as espécies envolvidas na agregação são ânions esquarato que no ambiente restrito da zeólita dão origem a um complexo de transferência de carga responsável pela cor apresentada. Os autores haviam proposto que a espécie envolvida na interação de transferência de carga seja o ânion esquarato, pois o modo de estiramento da carbonila ligada por ligação de hidrogênio não aparece no espectro no infravermelho como deveria acontecer no caso do ácido esquárico ou hidrogenoesquarato. As conclusões são baseadas na análise de uma região muito restrita do espectro no infravermelho e sujeita a interferências da própria zeólita. Para a compreensão do tipo de interação existente entre o ácido esquárico, seus derivados e a zeólita, decidimos reinvestigar o sistema (mordenita/ácido esquárico) de uma maneira mais completa através dos espectros Raman, pois a mordenita não apresenta nenhuma banda Raman acima de 500 cm^{-1} , tornando possível a análise não apenas dos modos de estiramento da carbonila, mas de toda a região desde 500 cm^{-1} até 2000 cm^{-1} .

La.1.2 - Tiouréia

Em 1940 Bengen descobriu acidentalmente que uréia podia formar adutos cristalinos com octanol, onde a estrutura hospedeira é um extenso arranjo de moléculas de uréia unidas por ligação de hidrogênio. Em trabalhos subseqüentes ele mostrou que uma variedade de compostos orgânicos com seis ou mais átomos de carbono formam canais com aproximadamente seis moléculas de uréia [21]. Uma importante observação feita nos primeiros trabalhos sobre a formação de adutos com hidrocarbonetos é a formação de compostos de inclusão apenas com alcanos lineares e não com alcanos ramificados. Em 1947, dando continuidade ao trabalho pioneiro de Bengen, Angla descreveu complexos

cristalinos partindo da tiouréia em substituição a uréia. Os complexos orgânicos obtidos com a tiouréia se diferenciam dos obtidos com a uréia pelas dimensões dos canais produzidos, cujos diâmetros são respectivamente em torno de 6,1 Å e 5,25 Å. Em função das dimensões maiores podem acomodar outras moléculas como hidrocarbonetos ramificados, anéis de até 8 membros, sistemas com anéis condensados etc.

Os compostos de inclusão de tiouréia assim como os de uréia são obtidos de forma simples pela mistura direta da tiouréia com a molécula a ser hospedada, em meio aquoso e/ou etanólico. Em seguida o material é deixado para cristalização [14]. De forma semelhante é possível ainda obter canais a partir de selenouréia. Estes compostos de inclusão obtidos são comumente chamados de clatratos [3].

Assim, como as zeólitas, os clatratos, formados por uréia e tiouréia, apresentam propriedades importantes para a indústria como peneiras moleculares.

É possível ainda formar uma rede estrutural híbrida constituída por moléculas de tiouréia, água e alguns ânions, onde a rede é novamente construída por ligações de hidrogênio cruzadas entre as moléculas envolvidas [7].

Em um trabalho recente Mak descreveu a formação de estruturas com cavidades onde moléculas de tiouréia se ligam a diânions esgarçado por ligações de hidrogênio cruzadas formando estruturas tridimensionais em torno de cátions volumosos como o tetraetilamônio [7].

Ligações de hidrogênio envolvendo espécies oxocarbônicas tem sido muito pouco estudadas, principalmente no estado cristalino, e o seu conhecimento adquire grande importância no entendimento da formação de espécies supramoleculares oxocarbônicas.

Na presença de oxoânions, a constante de força da ligação de hidrogênio é aumentada duas ou três vezes em comparação com constante de força envolvendo

moléculas não carregadas como a tiouréia [13]. Portanto, os ânions derivados do ácido esquárico podem funcionar como fortes sítios aceptores de ligação de hidrogênio dando origem a uma estrutura supramolecular onde as interações do ânion oxocarbônico no estado sólido constituem nosso interesse central.

I.a.2 – Esquaraínas

Oxocarbonos constituem o melhor exemplo de uma classe de moléculas com sistema π simétrico, onde os átomos de oxigênio são os responsáveis pela deslocalização. Os oxocarbonos tem por fórmula molecular ($C_nO_n^{2-}$) onde $n=3,4,5$ e 6 .

A substituição completa ou parcial dos átomos de oxigênio dos oxocarbonos por enxofre, selênio, cianamida, dicianometileno etc, leva a uma série de compostos com sistema π delocalizado, chamados pseudo-oxocarbonos [22]. Dentro desta classe destacam-se as esquaraínas (figura 3), que são derivados mesoiônicos do ácido esquárico (figura 2a), com substituição nas posições 1 e 3.

Os primeiros compostos foram sintetizados em 1965 a partir da reação de pirróis com ácido esquárico e se mostraram intensamente coloridos, característica que resulta de absorção na região do visível e infravermelho próximo. O fato de diversas esquaraínas apresentarem intensa absorção pancromática entre (400-1000) nm no estado sólido e bandas de absorção estreitas em solução, as torna muito atrativas em termos de aplicações como materiais ópticos não-lineares, materiais xerográficos e filtros na região do infravermelho próximo [23].

Adicionalmente, estes corantes apresentam elevadas constantes de agregação, sendo os espectros UV-VIS dos monômeros e dos agregados significativamente diferentes [23]. Isso os torna sistemas modelo para o estudo de efeitos de agregação em diversos meios inclusive em ambientes de geometria restrita como é o caso de ciclodextrinas e zeólitas [24-27]. É importante ainda mencionar o interesse crescente na fotocondutividade das

esquaraínas como a bis(dimetil-anilino)esquaraína, que passou a ter aplicações em xerografia utilizando lasers de diodo [23].

A bis(floroglucinol)esquaraína possui substituintes hidroxila nos anéis arila, sendo muito sensível ao pH pois em solução dissocia-se prontamente para gerar progressivamente as formas mono e di aniônica à medida que o pH é aumentado. O espectro eletrônico das espécies varia sensivelmente com o pH o que justifica seu uso em aplicações analíticas como por exemplo na detecção de água em solventes orgânicos. As esquaraínas no estado sólido possuem propriedades de fotocondução [28] e acredita-se que este fenômeno esteja ligado ao estado de agregação das moléculas. Para estudarmos este fenômeno precisamos conhecer o comportamento das espécies em solução para inferirmos seu mecanismo de agregação.

I.a.2.1 - Agregação de esquaraínas em solução: Estado da arte

Embora a bibliografia sobre agregação de esquaraínas em solução, filmes e no estado sólido já seja bastante extensa, devemos destacar 2 investigações recentes que enfocam aspectos polêmicos do assunto. Uma delas investiga a dependência da agregação em solução da bis(floroglucinol)esquaraína - BFGSQ com a concentração, usando como solvente etanol [29]. A outra investigação estuda diversas esquaraínas em soluções de DMSO-água de composição variável, focalizando a dependência da agregação com a composição do solvente e com a natureza hidrofóbica dos substituintes presentes nas estruturas das esquaraínas [30].

Dentre as várias esquaraínas investigadas nesse último trabalho [30] vamos focalizar nossa atenção nas esquaraínas cujas estruturas são representadas a seguir:

R=CH ₃	BOHSQ
R=C ₂ H ₅	Esquaraína II
R=C ₃ H ₇	Esquaraína III
R=C ₄ H ₉	Esquaraína IV
R=C ₈ H ₁₇	Esquaraína V

Figura 3: Estrutura geral de esquaraínas bis[(o-hidroxi-p-N(alquil)₂] substituídas.

Quando se investigou os espectros eletrônicos de soluções DMSO/H₂O ou N,N-dimetilacetamida/H₂O das diferentes esquaraínas, foi mostrado que as mesmas podem ser classificadas quanto ao tipo de agregado que formam em solução.

Agregados do tipo A

As esquaraínas II, III e IV em DMSO/H₂O (figura 3) se mostram não agregadas quando a solução é rica em solvente orgânico (tipicamente acima de 50%), o que é caracterizado por uma banda de absorção muito intensa e fina em cerca de 650 nm com absortividade molar de cerca de $3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Quando se aumenta o teor de água dessas soluções, a formação de agregados é evidenciada pelo aparecimento de uma banda larga em cerca de 550 nm com absortividade

molar de cerca de $8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e uma segunda banda larga em cerca de 680 nm de intensidade comparável. Os agregados que mostram esse padrão espectral são chamados de agregados do tipo A. As esquaraínas BOHSQ e II formam somente esse tipo de agregado.

Agregados do tipo B

Por outro lado soluções de esquaraína V com teor de DMSO menor que 80% mostram evidências de agregação através de uma banda muito larga que se estende de 550 a 750 nm. Este tipo de agregado é classificado como do tipo B.

Agregados do tipo A/B

As esquaraínas III e IV mostraram formação de agregados do tipo A em soluções com alto teor de solvente orgânico, agregados do tipo B para baixos teores de solvente orgânico e numa faixa intermediária da composição do solvente mostraram a conversão do tipo B para tipo A de agregado.

O agregado do tipo A é aquele onde o empacotamento é do tipo “head-to-head” e seu espectro óptico pode ser explicado através do modelo de excítons [31]. Mais especificamente a orientação dos momentos de dipolo de transição leva a um desdobramento do estado excitado em dois, e assim a transição única observada para o monômero se divide em duas, com energias maior e menor em relação ao monômero.

No caso do agregado B o empacotamento é do tipo “head-to-tail” e o modelo de excítons não se aplica. Acredita-se que a banda extremamente larga entre (500-650) nm no

espectro óptico seja uma somatória de diversas transições. Existem evidências de que neste tipo de empilhamento a parte elétron-aceptora de uma unidade se alinhe paralelamente à parte elétron-doadora de outra, dando origem a transições de transferência de carga. Na literatura [31] também se encontra a denominação de agregados H e J para esses tipos de empacotamento.

I.b – Oxocarbonos

O primeiro oxocarbono foi provavelmente preparado por Berzelius, Wohler e Kindt por volta do ano de 1820, quando estes estudavam a reação de carbono com hidróxido de potássio sólido e observaram a formação de um resíduo negro pulverulento. Gmelin empreendeu então o estudo desta reação e isolou o croconato de potássio deste material negro em 1825. O nome croconato deriva do grego “krokos” (amarelo) sendo esta a cor dos sais alcalinos deste íon. O íon esquarato foi preparado por Cohen em 1959 [32].

Os oxocarbonos são o melhor exemplo de uma classe de moléculas com sistema π simétrico com átomos de oxigênio responsáveis pela alta deslocalização eletrônica, são espécies cíclicas e planares de fórmula geral $(C_nO_n^{2-})$ onde $n=3,4,5$ e 6 (conforme citado anteriormente), sendo $n=4$ para esquarato, (figura 4). O diânion esquarato é obtido normalmente pela neutralização do ácido esquárico (1,2-dihidroxi-ciclobutenodiona) com quantidade equivalente de hidróxido.

Figura 4: Estrutura dos diânions oxocarbônicos, $n=3$ deltato, $n=4$ esquarato, $n=5$ croconato e $n=6$ rodizonato.

Embora a maioria dos íons seja conhecida há muito tempo, apenas nas três últimas décadas têm merecido um estudo mais sistemático no tocante a sua síntese, estrutura molecular, cristalina e eletrônica, espectroscopia vibracional e Raman ressonante [33], essas espécies tem um interesse intrínseco por exibirem apreciável caráter aromático (embora isto tenha sido contestado) e elevada simetria, o que os qualifica como modelos interessantes para estudos teóricos.

Nos últimos anos, Santos e colaboradores vêm estudando as espécies oxocarbônicas no tocante as suas propriedades espectroscópicas [34-39].

1.b.1 – Efeito Jahn-Teller

Em 1937 H. A. Jahn e Edward Teller deduziram um teorema que limita as possíveis configurações de equilíbrio de sistemas moleculares não lineares. Inicialmente desenvolvido para sistemas de moléculas poliatômicas, o teorema estabelece que quando um estado eletrônico tem uma degenerescência que não se origina do spin, a configuração nuclear de equilíbrio será instável e ocorrerão distorções que reduzem a simetria local.

Originalmente os autores estabelecem que:

“ Em uma molécula não-linear, haverá sempre uma distorção que remove qualquer degenerescência orbital de seus estados eletrônicos. ”

Do ponto de visto teórico o que se faz é calcular as superfícies de energia potencial numericamente sem considerar a teoria de acoplamento vibrônico, o que é feito através de cálculos de estrutura eletrônica com os núcleos fixos. Em seguida são consideradas as

propriedades observáveis pela resolução do sistema de equações do movimento nuclear [40].

O mais importante e o mais relevante para o efeito Jahn-Teller é a condição de quebra de simetria, pois através dela podemos observar o efeito de acoplamento vibrônico. A quebra de simetria induzida pelo efeito Jahn-Teller vibrônico requer degenerescência ou pseudo-degenerescência (quebra de simetria está sempre associado com uma degenerescência [41]).

Logo podemos usar a presença ou ausência do efeito Jahn-Teller dinâmico para monitorar as interações que levam ao abaixamento de simetria em oxocarbonos e em especial para o estudo do sistema mordenita/ácido esquárico.

1.b.2 – Efeito Jahn-Teller nos oxocarbonos

O efeito Jahn-Teller é central para a interpretação dos espectros dos íons oxocarbônicos. O espectro eletrônico das espécies oxocarbônicas, mesmo em solução, apresenta uma transição do tipo ($\pi^* \leftarrow \pi$) com um ombro no lado de frequências maiores. Este desdobramento tem como explicação a presença da distorção Jahn-Teller operante no primeiro estado excitado opticamente permitido, que para esses sistemas tem a simetria E [33]. Esta distorção leva a uma quebra de simetria, originando dois estados, ou seja, duas transições permitidas, explicando assim a banda com um ombro observada no espectro eletrônico [42].

I.c – Efeito Raman

O efeito de espalhamento inelástico da radiação eletromagnética foi descoberto por Raman [43] na Índia em 1928, após ter sido previsto teoricamente por Smekal em 1923. Em 1934 Placzek publicou sua obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman [44]. Durante as décadas seguintes a técnica foi desenvolvida e se tornou uma poderosa ferramenta, que aliada a espectroscopia no infravermelho e ao levantamento do campo de forças via tratamento de coordenadas normais, fornece um quadro completo sobre a estrutura vibracional do sistema em estudo, permitindo assim um entendimento da estrutura no estado fundamental (efeito Raman normal) e nos estados excitados (efeito Raman ressonante).

Existem basicamente duas abordagens para o efeito Raman: a primeira envolve essencialmente o estado eletrônico fundamental e é conhecida como teoria da polarizabilidade sendo utilizada no contexto do efeito Raman normal; a segunda é aquela que faz uso das propriedades de estados eletrônicos excitados, conhecida como teoria vibrônica [45-47] e é utilizada no contexto do efeito Raman ressonante.

De fato, ao se escrever a expressão para os elementos do tensor de polarizabilidade de transição:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn,gm} = \frac{1}{hc} \sum_{ev} \left[\frac{\langle n | [\mu_{\rho}]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu_{\sigma}]_{eg} | m \rangle}{\tilde{\nu}_{ev,gm} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} + \frac{\langle n | [\mu_{\sigma}]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu_{\rho}]_{eg} | m \rangle}{\tilde{\nu}_{ev,gn} + \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \right] \quad (1)$$

Sendo $|m\rangle$, $|n\rangle$ e $|v\rangle$ estados vibracionais e $|g\rangle$ o estado eletrônico fundamental e $|e\rangle$ o estado eletrônico excitado da espécie espalhadora, ν_0 o número de onda da radiação excitante e os ν 's as diferenças de energia entre os níveis vibrônicos considerados. $[\mu_{\rho}]_{ge}$ e

$[\mu_\sigma]_{ge}$ são os momentos de dipolo elétrico de transição associados à transição $|g\rangle \leftarrow |e\rangle$ e por último temos o fator de amortecimento $i\Gamma$, que está ligado à meia-vida do estado vibrônico considerado.

Analisando esta expressão, podemos perceber o papel primordial representado pelos momentos de transição $[\mu_\rho]_{ge}$ e $[\mu_\sigma]_{ge}$, revelando assim a natureza vibrônica intrínseca do efeito Raman, pois se eles não forem simultaneamente diferentes de zero (para pelo menos um estado na somatória), a transição Raman será proibida. O contexto natural para se discutir os mencionados momentos de transição eletrônicos é a espectroscopia vibrônica, onde sabidamente existem dois mecanismos que tornam possível uma transição vibrônica através de um mecanismo radiativo de dipolo elétrico: mecanismo de Frank-Condon e mecanismo de acoplamento vibrônico de Herzberg-Teller. Esses mecanismos aparecem naturalmente ao se desenvolver a dependência do momento de transição com a coordenada normal Q_k :

$$[\mu_\rho]_{ge} = [\mu_\rho]_{ge}^0 + \sum_k [\mu_\rho]_{ge}' Q_k + \dots \quad (2)$$

sendo $[\mu_\rho]_{ge}' = \partial[\mu_\rho]_{ge}/\partial Q_k$

e, segundo a descrição de Herzberg-Teller para o acoplamento vibrônico, a derivada do momento de transição surge pelo fato de que uma variação no Hamiltoniano com relação à coordenada Q_k pode misturar o estado $|e\rangle$ com outros estados $|s\rangle$ de simetria apropriada:

$$[\mu_\rho]_{ge} = [\mu_\rho]_{ge}^0 + \sum_s \sum_k [\mu_\rho]_{gs}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta \tilde{\nu}_{es}} Q_k + \dots \quad (3)$$

sendo: $h_{es}^k = \langle e | \partial H / \partial Q_k | s \rangle_{Q_k=0}$

Ao se introduzir essa expressão de $[\mu_p]_{ge}$ na equação de dispersão, temos uma nova equação que pode ser separada em uma série de termos: A + B + C + D. Os termos efetivamente relevantes são os termos A e B, reescritos abaixo:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{1}{hc} [\mu_p]_{ge} [\mu_\sigma]_{eg} \sum_v \frac{\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle}{\tilde{\nu}_{ev, gm} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \\
 B &= \frac{1}{h^2 c^2} \sum_{s \neq e} [\mu_p]_{gs} [\mu_\sigma]_{eg} \frac{h_{se}^k}{\Delta \nu_{se}} \sum_v \frac{\langle n_g | Q_k | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle}{\tilde{\nu}_{ev, gm} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \\
 &+ \frac{1}{h^2 c^2} \sum_{s \neq e} [\mu_p]_{ge} [\mu_\sigma]_{sg} \frac{h_{es}^k}{\Delta \nu_{es}} \sum_v \frac{\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | Q_k | m_g \rangle}{\tilde{\nu}_{ev, gm} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}}
 \end{aligned} \tag{4}$$

O termo A provém essencialmente do termo $[\mu_p]_{ge}^0$ da equação (2), ou seja, o termo A aparece ao se considerar o momento de transição eletrônico independente do deslocamento nuclear Q_k , o que é conhecido como aproximação de Condon. Examinando-se o termo A, percebemos que para se ter $[\alpha_{pe}]$ não nulo (e portanto atividade Raman) devemos ter os $[\mu_p]_{ge}^0$ e pelo menos uma das integrais de recobrimento de Frank-Condon diferentes de zero. As integrais de Frank-Condon $\langle n_g | v_e \rangle$ e $\langle v_e | m_g \rangle$ terão valores apreciáveis ao longo das coordenadas normais Q_k que apresentarem valores apreciavelmente diferentes de Q_k^0 nos dois estados eletrônicos envolvidos, o que só é possível sem alteração da simetria molecular através de modos totalmente simétricos.

Em outras palavras, isto implica que devemos ter pelo menos um parâmetro geométrico de equilíbrio da molécula significativamente diferente nos estados eletrônicos em questão. Portanto, o termo A da equação (4) explica a intensificação ressonante dos

modos totalmente simétricos. Porém isto não implica que todos os modos totalmente simétricos sejam intensificados, mas somente aqueles cujas coordenadas normais envolvem participação substancial de parâmetros geométricos moleculares que apresentem valores de equilíbrio significativamente diferentes nos dois estados eletrônicos. Isso explica a alta seletividade do efeito Raman ressonante, onde se observa, mesmo para moléculas extremamente complexas, a intensificação de apenas alguns modos, ou seja, aqueles associados ao grupo cromofórico da transição eletrônica.

Porém essa conclusão deve ser ligeiramente modificada ao se levar em conta o efeito Jahn-Teller (que é o caso dos íons oxocarbônicos). Um caso *sui generis* de intensificação via termo B envolvendo dois estados eletrônicos corresponde a sistemas que manifestem o efeito Jahn-Teller. Nesses casos, os modos vibracionais intensificados serão os chamados modos Jahn-Teller ativos, isto é, modos vibracionais com a simetria adequada para causar o desdobramento do estado eletrônico degenerado ressonante, e obviamente tais modos não serão totalmente simétricos, e como consequência, teremos intensificação de modos não totalmente simétricos via termo B, o que é muito mais raramente observado, e está intimamente relacionada com o mecanismo vibrônico.

A espectroscopia Raman ressonante ou efeito de intensificação dos modos vibracionais em ressonância com a radiação excitante, através do levantamento dos perfis Raman ressonante fornece os modos vibracionais envolvidos numa determinada transição eletrônica.

I.d – Bibliografia

- 1 – D. P. Funeriu, J. M. Lehn, K. M. Fromm et al., *J. Chem-Eur.*, 6:(12) (2000) 2103.
- 2 – K. M. Wang, X. H. Yang e R. H. Yang, *Sensor Actuat B-Chem*, 61:(1-3) (2000) 263.
- 3 – G. R. Desiraju, *Nature*, 412 (2001) 397.
- 4 – S. J. Lippard, *Chem. Eng. News*, 7/8/2000, 64.
- 5 – J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim (1995), e referências aí citadas.
- 6 - J. G .S. Lopes, L. F. C. de Oliveira e P. S. Santos, *Spectrochimica Acta part A*, 57 (2001) 399.
- 7 - C-K Lam e T. C. W Mak, *Tetrahedron*, 56 (2000) 6657.
- 8 – K. Kaia et al, *Chem. Phys. Lett.*, 50(2) (1997) 284.
- 9 – E. Fischer, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, 27 (1894) 2985.
- 10 – N. W. Alcock, *Bonding and Structure*, Ellis Horwood Limited, Chichester (1990).
- 11 – A. Nangia e G.R. Desiraju, *Chem. Commun*, (1999) 605.
- 12 - J. L. Atwood, J. E. D. Davies e D. D. MacNicol, *Inclusion Compounds*, vol. 2, 2, Academic Press, London (1984).
- 13 – C. B. Aakeröy e K. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, (1993) 397.
- 14 – J. L. Atwood, J. E. D. Davies e D. D. MacNicol, *Inclusion Compounds*, vol. 1, 1, Academic Press, London (1984).
- 15 - – J. L. Atwood, J. E. D. Davies e D. D. MacNicol, *Inclusion Compounds*, vol. 1, 6, Academic Press, London (1984).
- 16 – M. M. Conn e J. Rebek, *Chem. Rev.*, 97:(5) (1997) 1647.
- 17 - J. L. Atwood, J. E. D. Davies e D. D. MacNicol, *Inclusion Compounds*, vol. 5, 3, Oxford University Press, New York (1991).
- 18 – T. Bein, *Supramolecular Architecture*, America Chemical Society, 20, (1992).
- 19 - P.K.Dutta and M.Ledney, *Prog. in Inorg. Chem.* 44 (1997) 209.
- 20 - I. Casades, V. Fornés, B. Gigante e H. Garcia, *Chem. Phys. Lett.*, 305 (1999) 365.
- 21 – M. F. Bengen, *Angew. Chem.*, 63 (1951) 207.
- 22 – G. Seitz e P. Imming, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1227.
- 23 - K. Y. Law, *Chem. Rev.* 93 (1993) 449.

- 24 - M. L. Cano et al., *J. Org. Chem.* 62 (1997) 7121.
- 25 - H. J. Chen et al., *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5138.
- 26 - S. das, K. G. Thomas, M. V. George e P. V. Kamat, *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, 88 (1992) 3149.
- 27 - S. Das, K. G. Thomas, K. J. Thomas et al., *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 9291.
- 28 - K. Y. Law, F. C. Bailey, *J. Imaging Science*, 7 (1987) 31:172.
- 29 - X. Li, B. Zhang e Y. Cao, *Dyes and Pigments*, 45 (2000) 209.
- 30 - A. J. McKerrow, E. Buncel e P. M. Kazmaier, *Can. J. Chem.*, 73 (1995) 1605.
- 31 - M. Kasha, H. R. Rawls e M. A. El-Bayoumi, *Pure appl. Chem.*, 11 (1965) 371.
- 32 - S. G. Cohen e J. D. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 348.
- 33 - M. Ito, M. Takahashi e K. Kaia, *Chem. Phys.*, 35 (1978) 293.
- 34 - P.S. Santos, O. Sala, L.K. Noda et al., *Spectrochim Acta A*, 56: (8) (2000) 1553.
- 35 - L.F.C. de Oliveira, J.G.S. Lopes, P.M.V.B. Barone et al., *J Mol. Struct.*, 510: (1-3) (1999) 97.
- 36 - M.C.C. Ribeiro, L.F.C. de Oliveira, P.S. Santos, *Chem. Phys*, 217: (1) (1997) 71.
- 37 - L.K. Noda, N.S. Goncalves, P.S. Santos et al., *J Brazil Chem. Soc.*, 7: (6) (1996) 385.
- 39 - N.S. Goncalves, P.S. Santos, I Vencato, *Acta Crystallgr.*, C 52: (1996) 622.
- 39 - S.J.L. Ribeiro, R.R. Gonçalves, L.F.C. de Oliveira et al., *J Alloy Compd.*, 216: (1) (1994) 61.
- 40 - I. B. Bersuker, *Chem. Rev.*, 101 (2001) 1067.
- 41 - S. Weinberg, *Quantum Theory of Fields*, University Press, Cambridge, 11 (1995).
- 42 - N.S. Gonçalves, "Espectroscopia Raman ressonante de íons oxocarbônicos no estado sólido", dissertação de mestrado orientada pelo Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos, IQ/USP, São Paulo, 1991.
- 43 - O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora Unesp, São Paulo (1996).
- 44 - G. Placzek, *handbuch der Radiologie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, vol. 6 (1934).
- 45 - R. J. H. Clark e T. J. Dines, *Angew. Chem. Int. Engl.*, 25 (1986) 131.
- 46 - A.C. Albrecht, *Chem. Phys.*, 34:(5) (1961) 1476.
- 47 - A.C. Albrecht e J. Tang, *Chem. Phys.*, 49:(3) (1968) 1144.

I.e – Índice de figuras

Figura 1: Esquema geral com os três sistemas estudados, que foram preparados a partir do ácido esquárico (H_2S_9), 1

Figura 2: (a) Estrutura do ácido esquárico, (b) Zeólita - Mordenita e (c) Dimensões da cavidade da zeólita, 11

Figura 3: Estrutura geral de esquaraínas bis[(o-hidroxi-p-N(alquil)₂] substituídas, 17

Figura 4: Estrutura dos diânions oxocarbônicos, n=3 deltato, n=4 esquarato, n=5 croconato e n=6 rodizonato, 20

II – Sistema Mordenita/ácido esquárico

II.a - Parte Experimental

II.a.1 - Reagentes utilizados

Mordenita de sódio (Si/Al 10) sintética; Mordenita ácida sintética; 3,4-dihidroxi-3-ciclobuteno-1,2-diona (ácido esquárico) - Aldrich; 4,4'-bipiridina - Merck; Cloreto de potássio KCl - Merck; Hidróxido de potássio - Merck e Nitrato de Césio - Merck.

II.a.2 - Preparação da mordenita de sódio

A ativação (calcinação) da mordenita para qualquer aplicação posterior foi feita por aquecimento a 550°C por 10 horas consecutivas [1], para eliminação de água residual e resíduos orgânicos eventualmente adsorvidos, com o objetivo de minimizar o fundo de fluorescência observado no espectro Raman da mordenita não ativada.

II.a.3 - Obtenção da mordenita com outros cátions

Para obtenção de mordenita com outros contra-íons (K^+ e Cs^+) a mordenita de sódio (MorNa) ativada foi o material de partida. Preparamos uma suspensão da mordenita de sódio com o sal do cátion desejado na concentração de 0,4 moles/L, a relação em peso sólido/líquido foi de (1:10) [1]. O material ficou sob agitação por 5 horas, em seguida foi filtrado,

seco e calcinado. Este procedimento foi repetido mais uma vez e o grau de troca foi estimado em torno de 85% [1].

II.a.4 - Inclusão do ácido esquárico na mordenita

A preparação do complexo de ácido esquárico (H_2Sq) com mordenita de sódio foi feita pela agitação de 1g de mordenita (10 mL de uma suspensão em água) com 20 mg de ácido esquárico por 5 horas [1]. Após 15 minutos de agitação percebe-se o aparecimento de cor avermelhada na suspensão.

O material foi filtrado em funil de placa sinterizada fina, lavado exaustivamente com água gelada e deixado por 5 horas em estufa a 105 °C para secagem. O produto obtido apresentou coloração avermelhada.

A água mãe se mostrou incolor.

A inclusão do ácido esquárico nas demais mordenitas foi feita de forma semelhante à descrita acima.

II.a.5 - Síntese do Esquarato de Potássio (K_2Sq)

O esquarato de potássio foi preparado pela reação do ácido esquárico (0,50 g; $4,38 \cdot 10^{-3}$ mol) com hidróxido de potássio (0,49 g; $8,77 \cdot 10^{-3}$ mol), ambos dissolvidos em água. Após redução de volume obtivemos um sólido incolor que foi filtrado e lavado com água gelada e em seguida secado em estufa a 90°C.

II.a.6 - Síntese do Hidrogenoesquarato de sódio (NaHSq)

A descrição do hidrogenoesquarato na forma isolada é inédita na literatura até o presente trabalho e a sua obtenção foi conseguida após as seguintes tentativas:

Reação do ácido esquárico com hidróxido de sódio

Preparamos uma solução 0,1 mol/L de ácido esquárico que foi titulada com solução 0,1 mol/L de hidróxido de sódio na relação estequiométrica 1:1, em seguida o volume foi reduzido pela metade e o material foi deixado para cristalização.

Reação do esquarato de sódio com ácido clorídrico

Preparamos uma solução 0,1 mol/L de esquarato de sódio que foi titulada com solução 0,1 mol/L de ácido clorídrico na relação estequiométrica 1:1, em seguida o volume foi reduzido pela metade e o material foi deixado para cristalização.

Reação do ácido esquárico com hidróxido de sódio até o valor do $pK_{a1/2}$

Calculamos o valor de $pK_{a1/2} = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$, sendo, ($pK_{a1} = 1,4$ e $pK_{a2} = 3,5$) [1], portanto, $pK_{a1/2} = 2,45$ e adicionamos solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L sobre ácido esquárico 0,1 mol/L. No meio reacional foi imerso um eletrodo para determinação do pH e após o valor do mesmo igualar-se ao valor de $pK_{1/2}$ a solução obtida foi deixada sob refrigeração. Após uma semana obtivemos pequenos cristais que foram

lavados com água gelada e secados a 90°C. Os dados de análise elementar podem ser encontrados na tabela 2.

II.a.7 - Formação do complexo 4,4'-bipiridina/ácido esquárico (H₂Sq/Bipy)

A síntese deste complexo já havia sido objeto do trabalho de mestrado do pós-graduando João Homero do Amaral neste laboratório, e seguimos o mesmo procedimento: Misturamos duas soluções equimolares a quente de ácido esquárico (0,1 g; $4,38 \cdot 10^{-3}$ mol) e 4,4'-bipiridina (0,68 g; $4,38 \cdot 10^{-3}$ mol). Com o resfriamento da solução o complexo obtido foi filtrado e recristalizado com água quente [2].

Conforme descrito na literatura [2] obtém-se o complexo em duas formas cristalinas distintas. A forma cristalina pode ser selecionada pelo controle da estequiometria da reação. Neste trabalho sintetizamos o complexo com hábito cristalino do tipo triclinico na forma de agulhas finas de cor vermelha metálica e para isto usamos excesso de ácido esquárico.

II.a.8 - Formação do complexo 4,4'-bipiridina/ácido esquárico incluído na mordenita de sódio

1º caso: Inclusão do ácido esquárico seguido da 4,4'-bipiridina: a inclusão foi realizada de forma exatamente igual à descrita na literatura [1] e o material obtido após filtração e secagem foi colocado em solução de diclorometano com a 4,4'-bipiridina e deixado sob agitação por 3 horas e em seguida filtrado e seco.

2º caso: Inclusão da 4,4' - biperidina seguida do ácido esquárico: este experimento foi realizado de forma semelhante ao anterior, diferenciando-se exclusivamente pela inversão da ordem na tentativa de inclusão, ou seja, agitamos a 4,4' -biperidina com a mordenita em meio de diclorometano, filtramos o sólido e em seguida deixamos o produto obtido sob agitação com o ácido esquárico.

II.b - Medidas Espectroscópicas

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos na região entre (350-1000) nm usando um espectrofotômetro Guided Wave model 260 equipado com fibras óticas Wand Probe e detector de Silício e Germânio. Como referência foi usada a própria zeólita. Os dados obtidos por reflectância difusa podem ser visualizados na tabela 1.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Renishaw Raman Imaging 3000, equipado com um monocromador e detector do tipo CCD usando a linha de excitação em 632,8 nm de um laser He-Ne, na região entre (200-2000) cm^{-1} .

Os espectros de EPR foram obtidos em um espectrômetro EPR da BRUKER, modelo EMX, operando na banda X ($\nu=9,33$ GHz) com potência de 20 mW.

II.c - Resultados e Discussão

A reação entre ácido esquárico e mordenita ácida não leva a inclusão. Quando utilizamos mordenita de sódio, potássio e cério como agente hospedeiro obtivemos um composto de inclusão evidenciado pelo aparecimento de coloração avermelhada no material em suspensão, embora, nem as mordenitas nem o ácido esquárico possuam qualquer transição eletrônica na região do visível. A inclusão foi confirmada pelos espectros eletrônicos obtido por reflectância difusa (tabela 1) e espectros Raman.

Mordenita	$\lambda_{\text{máx.}}(\text{nm})$
H^+	-
Na^+	470
K^+	438
Cs^+	459

Tabela 1: Valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ para as mordenitas incluídas.

A mordenita como as demais zeólitas apresenta uma grande labilidade dos seus cátions, propriedade que foi explorada para prepararmos mordenitas com vários cátions (tabela 1). Porém os cátions são encontrados em aglomerados no interior das zeólitas contrabalançando a carga negativa das zeólitas que se encontra distribuída em sítios. Esta distribuição não é necessariamente a mesma para todos os cátions e daí podem surgir pequenas distorções na estrutura das zeólitas. Como o tipo de agregado é dependente da

estrutura dos canais da zeólita não se deve esperar um padrão regular na variação do $\lambda_{\text{máx}}$ com o contra-íon, como de fato foi observado (tabela 1).

O espectro Raman do ácido esquárico agregado nas mordenitas de potássio e cério apresenta fundo de fluorescência mais intenso que o apresentado no espectro Raman do ácido esquárico agregado na mordenita de sódio, o que nos levou a direcionar o trabalho para a mordenita de sódio.

Para determinação da(s) espécie(s) incluída(s) foi necessário a obtenção da espécie monoprotonada isolada à partir do ácido esquárico para comparação com as demais espécies envolvidas, a saber, o próprio ácido esquárico e o esquarato de potássio.

Nas tentativas de síntese descritas sem controle do pH, o material obtido foi uma mistura de H_2Sq e Na_2Sq .

Na síntese descrita com controle do pH, obtivemos:

	Calc. (%)	Exp. (%)
C	33,10	33,85
H	1,37	1,88

Tabela 2: Dados de análise elementar do $\text{NaHSq} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

Estes valores experimentais aproximam-se dos calculados considerando $\frac{1}{2}$ mol de água de cristalização.

Para explicar o tipo de ligação entre as espécies oxocarbônicas incluídas alguns autores propuseram a inclusão de um complexo molecular ($H_2Sq/Bipy$) no interior da zeólita, como modelo, pois, tal complexo pode ser isolado fora da cavidade.

De acordo com a literatura [1] a inclusão simultânea de 4,4'-bipiridina e ácido esquárico não ocorre, provavelmente porque o complexo se forma em solução e precipita. Neste caso houve a necessidade de incluir um dos reagentes isoladamente para posterior inclusão do seu par, levando assim à formação do complexo no interior da cavidade da zeólita. Neste caso a ordem da inclusão foi fator determinante no processo.

Portanto, no primeiro caso reagimos o ácido esquárico com a mordenita, e em seguida a 4,4'-bipiridina. No entanto o espectro Raman não indicou a presença do complexo formado no interior da zeólita. Durante a reação verificamos a formação de pequenos grânulos, que acreditamos ser a formação do complexo fora da cavidade da mordenita.

No segundo caso, quando reagimos primeiro a 4,4'-bipiridina não foi observada nenhuma evidência da formação do complexo fora da cavidade da zeólita. De fato, o espectro Raman do produto da primeira etapa (onde teríamos a inclusão da 4,4'-bipiridina) é semelhante ao da zeólita pura e o espectro do produto final é semelhante ao do ácido esquárico incluído, o que nos levou a acreditar que não houve a inclusão da 4,4'-bipiridina. No entanto outros autores relatam a inclusão, descrevendo inclusive o espectro ótico obtido por reflectância [1]. Acreditamos que o valor obtido por esses autores ($\lambda_{m\acute{a}x} = 570\text{ nm}$) possa ser devido à complexação entre a 4,4'-bipiridina e Fe(II) que é uma impureza comum em zeólitas e que leva a formação de um complexo muito estável.

Durante a obtenção dos espectros Raman das zeólitas foi necessário lidar com algumas dificuldades como por exemplo a presença de um fundo de fluorescência, que

difficulta a visualização e análise do espectro. No entanto, este fundo de fluorescência não é devido a nenhuma das espécies de interesse e sim as impurezas da zeólita. Esta dificuldade foi superada fazendo o feixe do laser incidir por poucos minutos sobre a amostra, levando à fotodegradação das impurezas (photobleaching).

Na figura 1 (a-f) estão os espectros Raman da mordenita de sódio, ácido esquárico agregado, complexo ácido esquárico/4,4'-bipiridina, ácido esquárico, hidrogeno-esquarato de sódio e esquarato de potássio. As bandas marcadas com asterisco são as mais sensíveis ao processo de agregação.

Figura 1: Espectros Raman da mordenita de sódio, ácido esquárico agregado, complexo ácido esquárico/4,4'-bipiridina, ácido esquárico, hidrogeno-esquarato de sódio e esquarato de potássio na região entre (200-2000) cm⁻¹.

Como pode ser observado o espectro Raman da mordenita de sódio não apresenta bandas intensas na região acima de 500 cm^{-1} . Análise cautelosa dos espectros apresentados indica que nem H_2Sq nem sua forma desprotonada contribuem para o espectro do agregado em todos os detalhes.

Na figura 2 (a-e) a região entre $(500-1200)\text{ cm}^{-1}$ é expandida permitindo uma comparação mais detalhada do espectro. Por exemplo, na região entre $(1100-1200)\text{ cm}^{-1}$ o espectro do agregado é muito mais parecido com o do H_2Sq ou NaHSq que com o do K_2Sq .

Figura 2: Espectros Raman do ácido esquárico agregado, complexo ácido esquárico/4,4'-bipiridina, ácido esquárico, hidrogeno-esquarato de sódio e esquarato de potássio, na região entre $(500-1200)\text{ cm}^{-1}$.

Por outro lado, a região em torno de 1800 cm^{-1} é muito semelhante para todas as espécies. Esta é uma razão adicional para focarmos a atenção sobre os modos do anel ao invés dos modos de estiramento da carbonila.

A análise da figura 2 (a-e), e em particular a comparação da região entre $(600-800)\text{ cm}^{-1}$ indica que os dois modos do anel mostrados nesta região, tem aproximadamente o mesmo deslocamento Raman para H_2Sq , KHSq e K_2Sq . Porém, para NaHSq as bandas são substancialmente mais largas revelando a presença de ombros. Isto é exatamente o que é observado no espectro Raman do complexo $\text{H}_2\text{Sq/Bipy}$ e no ácido esquárico agregado, de forma que tais bandas são claramente o resultado da sobreposição de pelo menos duas. Uma banda fraca em cerca de 1050 cm^{-1} , presente no espectro do H_2Sq e NaHSq , porém, ausente no espectro do K_2Sq , é claramente presente no espectro do $\text{H}_2\text{Sq/Bipy}$ e do agregado. A respeito do complexo $\text{H}_2\text{Sq/Bipy}$, estudos de raios X revelaram que a estrutura é “intermediária entre monohidrogênio esquarato e ácido esquárico” [2], um fato que leva a reflexão sobre a similaridade do espectro do complexo $\text{H}_2\text{Sq/Bipy}$ e o H_2Sq agregado.

Os valores de deslocamento e sua atribuição tentativa estão listados na tabela 3. É notável o substancial deslocamento Raman dos modos do anel em torno de 640 cm^{-1} e 720 cm^{-1} no ácido esquárico agregado. Por outro lado no complexo $\text{H}_2\text{Sq/Bipy}$ nenhum deslocamento é observado para tais modos, sugerindo assim que a interação de transferência de carga no agregado é muito mais forte. Como também pode ser observado na tabela 3, o deslocamento observado no estiramento CO é muito mais modesto.

Contudo, é possível observar uma intensificação do modo em torno de 1800 cm^{-1} atribuído como estiramento simétrico C-O. É conhecido da literatura [3] que em virtude do efeito Jahn-Teller, os modos que sofrem intensificação nos íons oxocarbônicos são os modos

não totalmente simétricos. Portanto, o que estamos observando é uma volta à situação usual, com intensificação de modos totalmente simétricos, via termo A de Albrecht, devido a um abaixamento de simetria no complexo de inclusão formado no ambiente de geometria restrita. O abaixamento de simetria causa a quebra de degenerescência que é uma importante evidência adicional da inclusão das espécies oxocarbônicas no interior dos canais unidimensionais da mordenita.

Modo	Atribuição	H ₂ Sq	NaHSq	K ₂ Sq	H ₂ Sq/ agregado	H ₂ Sq/ Bipy	Fe(II)/ ^a complexo	Ti(IV)/ ^b complexo
v ₁	Deformação do anel	633(vs)	642(vs,br)	639(vs)	688(vs)	621(m) 640(m)	671(s)	675(s)
v ₂	Respiração do anel	725(vs)	727(vs,br)	718(vs)	760(s)	721(vs)	764(S)	771(S)
v ₃	v (c=c) + v (c=o)	1048(w)	1039 (w,br)	1075(vw)	1091(vw)	1051(vw)	-----	-----
v ₄	v (c=c)	1172(s)	1163(vs)	1114(vs)	1162(vs)	1127(m)	1135(m)	1151(m)
v ₅	v (c=o)	1821(vw)	1813(w)	1799(w)	1803(m)	1799(vw)	1787(m)	1804(vs)

Obs: (a) referência [4] e (b) referência [5].

Tabela 3: Valores em cm⁻¹ para os modos vibracionais listados do ácido esquárico e espécies relacionadas.

O íon esquarato é conhecido por formar compostos de coordenação estáveis com metais de transição através de complexação envolvendo os grupos carbonila [4,5], entretanto, o deslocamento vibracional dos modos do estiramento C=O observado nestes casos é menor que o apresentado pelo ácido esquárico agregado.

A análise do espectro Raman do ácido esquárico agregado na mordenita e sua comparação com os espectros de H₂Sq, NaHSq e K₂Sq indica que no agregado estão presentes espécies ligadas via ligação de hidrogênio. Isto pode ser confirmado pela comparação com o espectro Raman do complexo H₂Sq/Bipy. Isto é importante do ponto de vista de que os modos do anel presentes no espectro Raman do H₂Sq e de suas espécies desprotonadas, são muito mais indicativos que os modos de estiramento CO.

No caso do sistema H₂Sq/mordenita a interação TC induzida pela restrição de geometria deve ser particularmente mais forte que a presente nos sistemas H₂Sq/Bipy ou nos complexos com metais de transição do esgarato. Além do efeito de geometria restrita proporcionado pela mordenita há também o efeito de compressão eletrostática dos ânions exercida pela atração ânion-cátion, que facilita a interação “interstack” π - π dos anéis oxocarbônicos [6].

A força da interação de transferência de carga pode ser monitorada nesses sistemas pela intensidade relativa do modo de estiramento C=O e de modos do anel.

Uma possibilidade de explicar a presença de espécies cromofóricas na inclusão de ácido esquárico em mordenita seria a formação de ânions radicais estabilizados nas cavidades do hospedeiro. De fato, recentemente foi reportada a geração eletroquímica de ânions radicais do íon croconato em solução [7]. Obtivemos então os espectros de EPR, tanto para a mordenita pura, quanto para a mordenita incluída com ácido esquárico na região entre (1000-4000) G com um ganho de $1,26 \cdot 10^{-5}$ e amplitude de modulação de 1G. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente. Esta região foi escolhida por englobar a região onde foi encontrado ânions radicais para a espécie croconato [7]. Os espectros não indicam a presença de íons radicais nas amostras, eliminando assim a possibilidade da cor

produzida pela reação ser proveniente de algum tipo de radical. Devemos lembrar o exemplo típico de estabilização do ânion radical S_3^- dentro da estrutura de um aluminossilicato, que é o caso do mineral lápis lazuli [8].

II.d - Bibliografia

- 1 - I. Casades, V. Fornés, B. Gigante e H. Garcia, Chem. Phys. Lett., 305 (1999) 365.
- 2 - M.T. Reetz, S. Hoger e K. Harms, Angew. Chem. Int., 33 (1994) 181.
- 3 - M. Ito, M. Takahashi e K. Kaia, Chem. Phys., 35 (1978) 293.
- 4- L.F.C. de Oliveira e P.S. Santos, J. Mol. Struct., 245 (1991) 215.
- 5- N. S. Gonçalves, L. Noda, O. Sala e P.S. Santos, Spectrochim. Acta A, 56:(8) (2000) 1553.
- 6 - D. Braga, C. Bazzi, F. Grepioni e J. J. Novoa, New J. Chem., 23 (1999) 577.
- 7 - P. Fabre, F. Dumestre, B. Soula e A. Galibert, Eletroq. Acta 45 (2000) 2697.
- 8 - A. Cotton e G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry a Comprehensive Text, fifth edition, John Wiley & Sons, USA (1988).

II.e – Índice de figuras e tabelas

Figura 1: Espectros Raman da mordenita de sódio, ácido esquárico agregado, complexo ácido esquárico/4,4'- bipiridina, ácido esquárico, hidrogeno-esquarato de potássio e esquarato de potássio, na região entre (200-2000) cm^{-1} , 39

Figura 2: Espectros Raman do ácido esquárico agregado, complexo ácido esquárico/4,4'- bipiridina, ácido esquárico, hidrogeno-esquarato de potássio e esquarato de potássio, na região entre (500-1200) cm^{-1} , 40

Tabela 1: Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ para as mordenitas incluídas, 36

Tabela 2: Dados de análise elementar do KHSq, 37

Tabela 3: Valores em cm^{-1} para os modos vibracionais listados do ácido esquárico e espécies relacionadas, 42

III – Sistema tiouréia/ácido esquárico

III.a.1 - Parte Experimental

III.a.1.1 - Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados foram tiouréia (Merck), ácido esquárico, hidróxido de tetraetilamônio 30% v/v em água e óxido de deutério (Aldrich).

III.a.1.2 - Obtenção do complexo de inclusão de tiouréia - COMP2:1:6

O complexo de inclusão de tiouréia – COMP2:1:6 foi obtido pela reação entre hidróxido de tetraetilamônio (0,371 mL, $8,77 \cdot 10^{-4}$ mol) e ácido esquárico (0,05 g, $0,439 \cdot 10^{-4}$ mol) em meio aquoso, seguida da adição de tiouréia (0,2 g, $2,63 \cdot 10^{-3}$ mol). A estequiometria da reação foi (2:1:6) e a composição do complexo é $[(C_2H_5)_4N^+]_2C_4O_4^{2-} \cdot 6(NH_2)_2CS$. O material foi deixado sob agitação por 15 minutos e em seguida armazenado em dessecador com cloreto de cálcio anidro por 1 semana para cristalização lenta. Após aproximadamente uma semana o material cristalizou na forma de finas lâminas transparentes [1].

III.a.1.3 - Obtenção do complexo de inclusão de tiouréia - COMP2:1:3

O complexo de inclusão de tiouréia – COMP2:1:3 foi obtido pela reação entre hidróxido de tetraetilamônio (0,371 mL, $8,77 \cdot 10^{-4}$ mol) e ácido esquárico (0,05 g, $0,439 \cdot 10^{-4}$

mol) em meio aquoso, seguida da adição de tiouréia (0,1 g, $1,32 \cdot 10^{-3}$ mol). A estequiometria da reação foi (2:1:3), sendo a composição $[(C_2H_5)_4N^+]_2C_4O_4^{2-} \cdot 2(NH_2)_2CS \cdot 2H_2O$. O material foi deixado sob agitação por 15 minutos e em seguida armazenado em dessecador com cloreto de cálcio anidro por 1 semana para cristalização lenta. Após aproximadamente uma semana foram obtidos cristais [1].

III.a.1.4 - Obtenção da tiouréia- d_4

A tiouréia- d_4 foi obtida pela troca dos hidrogênios ácidos, dos grupos amino da tiouréia rigorosamente seca, por deutério.

Fez-se refluxo contínuo da tiouréia com óxido de deutério durante oito horas em ambiente seco e protegido da umidade do ar atmosférico por coluna de secagem com cloreto de cálcio. Após o período de agitação toda água formada foi retirada através de uma coluna de vácuo protegida do ambiente por um “trap” com gelo seco. Este ciclo foi repetido sete vezes e o produto final foi deixado para secar em dessecador com pentóxido de fósforo sob vácuo.

III.a.1.5 - Obtenção do sal Esquarato de tetraetilamônio – $(TEA)_2Sq$

Obtivemos o sal esquarato de tetraetilamônio pela reação em meio aquoso de hidróxido de tetraetilamônio (0,65 g, $1,75 \cdot 10^{-3}$ mol) e ácido esquárico (0,1 g, $8,77 \cdot 10^{-4}$ mol). O material foi deixado sob agitação por 15 minutos e o sal foi obtido após evaporação do solvente à pressão reduzida. Acrescentamos óxido de deutério ao sal até sua dissolução e procedemos novamente a evaporação do solvente. Repetimos o procedimento de acrescentar

óxido de deutério por duas vezes para garantir que o sal fosse obtido com D₂O de cristalização e finalmente o material foi deixado para secar em dessecador com pentóxido de fósforo sob vácuo.

III.a.1.6 - Obtenção do complexo de inclusão de tiouréia - d₄-2:1:6

O complexo de inclusão de tiouréia – d₄-2:1:6 foi obtido por agitação de (TEA)₂Sq.3,5 D₂O (0,1 g, 2,3.10⁻⁴ mol) em meio de óxido de deutério, seguida da adição de tiouréia-d₄ (0,15 g, 1,38.10⁻³ mol). O material foi deixado sob agitação por 15 minutos protegido do ar atmosférico e em seguida armazenado em dessecador com cloreto de cálcio anidro por 1 semana para cristalização lenta. Após aproximadamente uma semana o material cristalizou na forma de finas lâminas transparentes.

III.a.2 – Caracterização

III.a.2.1 - Análise Elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, se mostrou eficiente para caracterizar os complexos tiouréia/esquarato. Os complexos COMP2:1:6, tiouréia-d₄, d₄-2:1:6 e (TEA)₂Sq apresentam resultados de análise elementar com elevada concordância com o esperado (ver respectivamente as tabelas 1, 3, 4 e 5).

A amostra COMP2:1:3 apresenta valores de análise elementar que diferem dos valores esperados, por aproximadamente 1 unidade.

Complexo de inclusão de tiouréia - COMP2:1:6

	Calc. (%)	Exp. (%)
C	37,62	37,96
H	7,71	7,56
N	23,63	23,61

Tabela 1: Dados de análise elementar do COMP2:1:6.

Complexo de inclusão de tiouréia - COMP2:1:3

	Calc. (%)	Exp. (%)
C	47,07	46,14
H	9,27	8,83
N	14,97	15,87

Tabela 2: Dados de análise elementar do COMP2:1:3.

Tiouréia-d₄

	Calc. (%)	Exp. (%)
C	15,00	15,18
D	5,00	4,65
N	35,00	35,15

Tabela 3: Dados de análise elementar da tiouréia deuterada.

Complexo de inclusão de tiouréia - d₄-2:1:6

	Calc. (%)	Exp. (%)
C	36,56	36,86
H	7,50	7,32
N	22,97	23,17

Tabela 4: Dados de análise elementar do d₄-2:1:6.

Sal Esquarato de tetraetilamônio - (TEA)₂Sq.3,5 D₂O

	Calc. (%)	Exp. (%)
C	55,17	55,39
H	10,80	10,73
N	6,43	6,56

Tabela 5: Dados de análise elementar do (TEA)₂Sq.3,5 D₂O.

III.a.2.2 - Análise Termogravimétrica

As figuras 1 e 2 mostram, respectivamente, as curvas termogravimétricas dos compostos COMP2:1:6 e COMP2:1:3.

Figura 1: Curva termogravimétrica do composto COMP2:1:6.

Na figura 1, parte superior, podemos notar que a primeira inflexão ocorre em torno de 210 °C indicando que não houve perda de massa relativa a saída de H₂O, o que corrobora os dados de análise elemental.

A perda de massa relativa ao primeiro degrau, ou seja, 25,90% é aproximadamente equivalente à perda parcial de trietilamina (gerada pela decomposição do cátion TEA) que representa 31,35% da massa total.

Um segundo degrau com perda de 57,29% iniciando em 248,09°C é relativo à decomposição da estrutura hospedeira, deixando como resíduo final 16,90% da massa inicial.

A curva na parte inferior da figura 1, que é a derivada de primeira ordem da curva termogravimétrica (gráfico superior) mostra através de seus máximos a temperatura onde há a maior perda de massa no respectivo degrau, e através da integração da área sob os picos chegamos aos valores de perda de massa.

Figura 2: Curva termogravimétrica do composto COMP2:1:3.

Na figura 2 podemos observar perda de massa a partir de 72,89°C até 141,03°C indicando perda de água, o que é compatível com a estrutura do complexo (figura 4), entretanto a curva é resistente a uma interpretação simples, dado que a água neste caso faz

parte da estrutura hospedeira e, sendo assim, com a sua saída esperamos uma quebra da ordem original o que de fato parece acontecer.

As curvas termogravimétricas foram obtidas pelo Prof. Dr. Yoshio Kawano em um aparelho TG Hi-Res TGA 2950 da TA Instruments - Delaware, USA, que se encontra no laboratório de polímeros do IQ-USP sob sua responsabilidade.

III.b - Medidas Espectroscópicas

Os espectros Raman do complexos tiouréia/esquarato foram obtidos em um espectrômetro Jobin-Yvon U1000 equipado com fotomultiplicadora, usando linha de excitação em 514,5 nm de um laser de argônio da Coherent Innova 400, na região entre (50-1850) cm^{-1} e (2600-3600) cm^{-1} .

III.c -Resultados e Discussão

III.c.1 - Complexo de inclusão de tiouréia - COMP2:1:6

Os complexos obtidos COMP2:1:6 e COMP2:1:3 são exemplos de estruturas supramoleculares onde o ânion esquarato cumpre importante papel na formação de estruturas hospedeiras através de ligações de hidrogênio.

Figura 3: Estrutura do COMP2:1:6 [1].

Figura 4: Estrutura do COMP2:1:3 [1].

Os complexos COMP2:1:6 (figura 3) e COMP2:1:3 (figura 4) podem ser diferenciados por seus espectros Raman, principalmente na região de frequências altas onde temos os modos de estiramento N-H e na região de frequências baixas onde temos os modos de rede (não abordado neste trabalho).

De acordo com o trabalho pioneiro de Mak [1], onde podemos encontrar as estruturas dos complexos, podemos perceber uma grande diferença entre as estruturas propostas (figuras 3 e 4), contudo, estas diferenças dizem respeito a estrutura e do ponto de vista espectroscópico o que importa são as constantes de força dos modos envolvidos nas ligações de hidrogênio.

Assim, nosso interesse recai de imediato nos modos envolvendo os sítios aceptores ou doadores da ligação de hidrogênio.

A tabela 6 lista as frequências Raman da tiouréia livre, tiouréia sólida, do cátion TEA, do esquarato de potássio e do COMP2:1:6, com as atribuições tentativas. A tabela 7 lista as frequências Raman da tiouréia em solução [9], tiouréia no estado sólido, esquarato de potássio sólido e do COMP2:1:6 para os modos sensíveis a formação de ligação de hidrogênio.

COMP216	Tiouréia *	Tiouréia	TEA	K2Sq	Atribuição tentativa
				306	
317					
421	420				δ NCS
479	422	482			δ NCN
488					
493		500			δ NH ₂ , ω NH ₂ e π NCS
		576			ω NH ₂ e τ NH ₂
641				644	
649				654	δ do anel
676			676		ν sim. NC ₄
725				718	Respiração do anel
744	743	736			ν CS
787			791		ν ass. NC ₄
1000			1005		ν sim. CCN
1088	1051	1096			δ NH ₂ no plano
1110				1111	ν C-C
1124			1120		Modo do TEA
1301			1301		ω CH ₂
		1371			ρ NH ₂ , ν sim. CN, ν CS e δ NCN
1460					
1492			1492		δ ass. CH ₃
1587				1600	ν C=O (B _{2g})
1610				1615	
1785				1797	ν C=O (A _{1g})
2893			2900		
2940			2951		ν sim. CH ₂
2995			2990		ν sim. CH ₃
3020					
3174	3358	3185			ν sim. NH ₂
3269		3289			Ressonância de Fermi do ν sim. NH ₂ e 2 δ NH ₂ .
3324	3473	3378			ν ass. NH ₂

* Tiouréia em solução [9].

Tabela 6: Atribuição tentativa do comp2:1:6.

Tiouréia (solução) *	Tiouréia (sólida)	COMP216	Atribuição tentativa
3473	3378	3324	$\nu_{as} \text{ NH}_2$
3358	3185	3174	$\nu_s \text{ NH}_2$
1134	1096	1088	δ no plano NH_2

* Tiouréia em solução [9].

Tabela 7.a: Valores de frequência dos modos da tiouréia envolvidos em ligação de hidrogênio (cm^{-1}).

Esquarato	COMP216	Atribuição tentativa
1797	1785	$\nu \text{ CO (A}_{1g})$
718	725	Respiração do anel
1112	1110	$\nu \text{ CC}$
644	641	δ do anel

Tabela 7.b: Valores de número de onda dos modos do esquarato envolvidos em ligação de hidrogênio (cm^{-1}).

Como pode ser visto pelas tabelas 6 e 7, os maiores deslocamentos vibracionais ocorrem nos modos $\nu_s(\text{NH}_2)$, $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ e $\delta(\text{NH}_2)$. Em especial chamamos a atenção para os modos de estiramento de NH_2 , onde temos $\Delta\nu_{as}(\text{solução} - \text{sólido}) = 95 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\nu_{as}(\text{solução} - \text{complexo}) = 149 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta\nu_s(\text{solução} - \text{sólido}) = 173 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\nu_s(\text{solução} - \text{complexo}) = 184 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta\delta(\text{solução} - \text{sólido}) = 38 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\delta(\text{solução} - \text{complexo}) = 46 \text{ cm}^{-1}$.

Estes são os modos que mostraram os maiores deslocamentos tanto na autoassociação da tiouréia, como na formação do complexo ligado por ligação de hidrogênio. No caso da espécie aceptora, que propomos aqui (ver adiante) ser o ânion esquarato, os deslocamentos são muito pequenos, como visto na tabela 7b. Por exemplo, o modo mais sensível νCO em 1797 cm^{-1} , se desloca no complexo para 1785 cm^{-1} .

Isto pode ser compreendido pela estrutura eletrônica do oxocarbono que envolve elevado grau de deslocalização eletrônica, fazendo com que mudanças de densidade eletrônica nos grupos carbonila sejam compartilhados pelo anel oxocarbônico. Por outro lado percebe-se para grande parte dos modos do esquarato uma significativa diminuição de intensidade e aumento de largura, o que tem sido utilizado na espectroscopia Raman como indicador de formação de ligação de hidrogênio.

Outro ponto importante diz respeito a espécie oxocarbônica que de fato participa da estrutura: ácido esquárico, hidrogenoesquarato ou esquarato. A análise da figura 5 mostra os espectros COMP2:1:6 e as possíveis espécies oxocarbônicas.

Figura 5: Espectros Raman do COMP2:1:6 (a) e das espécies oxocarbônicas esquarato de potássio (b), ácido esquárico (c) e hidrogenoesquarato (d) entre (200 e 1850) cm^{-1} .

As marcações com asterisco no espectro do COMP2:1:6 mostram que a principal contribuição para a formação do complexo vem do ânion esquarato (figura 5.b).

No trabalho anteriormente reportado [2] (capítulo II desta dissertação) sobre a inclusão de espécies oxocarbônicas em mordenita de sódio mostramos que os modos do anel oxocarbônico sofriam um deslocamento importante para a região de maior número de onda, e atribuímos este comportamento à restrição espacial oferecida pelos canais da mordenita. Este comportamento não é observado nos complexos tiouréia/esquarato.

As bandas do hidrogenoesquarato na figura 5 (d) são substancialmente largas revelando a presença de ombros. Isto não é observado no espectro do complexo

tiouréia/esquarato e, portanto, conforme discutido anteriormente acreditamos não ser esta a espécie envolvida na formação da estrutura. O ácido esquárico pode ser descartado pelas condições de preparo da amostra, ou seja, neutralização com hidróxido de tetraetilamônio. Acreditamos que neste tipo de complexo a espécie oxocarbônica presente é o diânion esquarato.

Antes de discutir os modos de interesse foi necessário atribuir os modos do cátion TEA. A literatura é bastante escassa e poucos trabalhos [3,4] foram encontrados.

Na figura 6 comparamos os espectros do COMP2:1:6 e do cátion TEA. É possível perceber que os modos do cátion TEA presentes no espectro do complexo não sofrem deslocamento (modos marcados com asterisco), indicando que eles não estão envolvidos em ligações fortes e sim arranjados de forma regular no interior das cavidades do hospedeiro, o que é compatível com a estrutura (figura 3).

Figura 6: Espectros do COMP2:1:6 (a) e do hidróxido de TEA em solução aquosa (b) entre (200 e 1850) cm^{-1} .

As figuras 7 e 8 mostram os espectros do COMP2:1:6, esquarato, cátion TEA e tiouréia.

Quando analisamos a figura 7, que mostra os espectros do COMP2:1:6, esquarato, cátion TEA e tiouréia, a atribuição dos modos em torno de 400, 730 e 1110 cm^{-1} (marcados com asterisco), não é trivial em função da sobreposição de um ou mais modos das espécies presentes.

Figura 7: Espectros do COMP2:1:6 (a), esquarato de potássio (b), hidróxido de TEA em solução aquosa (c) e tiouréia sólida (d) entre (200 e 1850) cm⁻¹.

Figura 8: Espectros do COMP2:1:6 (a), hidróxido de TEA em solução aquosa (b) e tiouréia sólida (c) entre (2600 e 3600) cm⁻¹.

Para identificar a contribuição dos modos da tiouréia preparamos o complexo com tiouréia deuterada e nas figuras 9 e 10, e analisamos os deslocamentos de frequência ocasionados pela substituição isotópica.

Figura 9: Espectros da tiouréia sólida (a) e tiouréia-d₄ sólida entre (200-1500) cm⁻¹.

Existe de fato um deslocamento do modo em torno de 730 cm⁻¹ por deuteração, que nos permite distinguir entre tiouréia e esquarato, e do modo em torno 1100 cm⁻¹ que por sua vez nos permite distinguir entre a tiouréia e o cátion TEA (os modos acima mencionados estão marcados com asterisco na figura 9).

A figura 10 mostra os espectros da tiouréia e tiouréia-d₄ na região entre (2250-3600) cm⁻¹. Os deslocamentos da ordem de 750 a 850 cm⁻¹ na região de estiramento NH₂, somados ao bom resultado de análise elementar e a ausência quase total dos modos da tiouréia no espectro da tiouréia-d₄, são fatos que nos levam a confiar na eficiência da deuteração.

Figura 10: Espectros da tiouréia sólida (a) e tiouréia-d₄ sólida (b) entre (2250-3600) cm⁻¹.

Analisaremos a seguir o espectro do complexo com tiouréia deuterada - d₄-2:1:6.

Figura 11: Espectros do COMP2:1:6 (a) e d₄-2:1:6 sólida (b) entre (200-1850) cm⁻¹.

No espectro da figura 11 (b) observamos um modo em 670 cm^{-1} que foi deslocado 70 cm^{-1} em relação ao espectro (a) onde aparece em 740 cm^{-1} sendo, portanto, atribuído por nós como da tiouréia. O modo em 724 cm^{-1} não sofre qualquer deslocamento no espectro (b) sendo atribuído como um modo do esquarato, com base na comparação com o espectro do esquarato de potássio (figura 7.b).

O modo em 1124 cm^{-1} no complexo não sofre qualquer deslocamento e pode ser atribuído como um modo do cátion TEA, enquanto que um pequeno ombro em 1087 cm^{-1} é deslocado e por isso atribuído como sendo da tiouréia.

Através da comparação da atribuição das espécies envolvidas: tiouréia, cátion TEA e esquarato, e dos resultados de substituição isotópica foi possível fazer a atribuição vibracional tentativa dos modos do complexos COMP2:1:6 (tabela 6).

III.c.2 - Complexo de inclusão de tiouréia - COMP2:1:3

Os espectros obtidos para as diferentes recristalizações do COMP2:1:3, são mostrados nas figuras 12 e 13.

Figura 12: Espectros do COMP2:1:6 (a) e COMP2:1:3 (b-d) em três diferentes recristalizações entre (200 e 1850) cm^{-1} .

Com relação ao complexo (2:1:3), obtivemos em recristalizações diferentes cristais que mostravam análise elementar compatíveis entre si, porém espectros Raman com algumas diferenças significativas (figuras 12 e 13).

Os resultados obtidos para o COMP2:1:3 nas diferentes recristalizações indicaram fortemente a presença de polimorfismo. De fato, as diferenças típicas de energia reticular entre diferentes polimorfos estão na faixa de 5-20 kJ mol^{-1} , sendo portanto muito comum que pequenas diferenças no processo de recristalização levem a formação de diferentes polimorfos [5].

Figura 13: Espectros do COMP2:1:6 (a) e COMP2:1:3 (b-d) em três diferentes recrystalizações entre $(2600 \text{ e } 3600) \text{ cm}^{-1}$.

III.c.3 - Características estruturais entre COMP2:1:6 e COMP2:1:3

As diferenças mais significativas entre os espectros Raman dos complexos COMP2:1:6 e COMP2:1:3 envolvem a região de frequências mais baixas (não mostrado neste trabalho). Isto seria esperado pois é na região de modos de rede que se manifestam as diferenças devidas a arranjos com empacotamentos diferentes.

Conforme mostrado anteriormente na comparação das estruturas (figuras 3 e 4) existem diferenças significativas entre os COMP2:1:6 e COMP2:1:3. Mais especificamente no complexo (2:1:6) cada esqarato forma 10 ligações de hidrogênio (como acceptor), enquanto que no complexo (2:1:3), há 7 ligações acceptoras de hidrogênio, das quais 4

envolvem ligação com a água. No entanto a comparação dos espectros Raman não revela diferenças significativas nos valores dos deslocamentos vibracionais dos modos sensíveis à ligação de hidrogênio.

Chama também a atenção, a afirmação feita com muito destaque na literatura [5] segundo a qual é esperado um aumento significativo na força da ligação de hidrogênio quando um dos componentes é iônico. Mais especificamente a faixa de energia envolvida muda de (10-65) kJ mol^{-1} , para (40-190) kJ.mol^{-1} . No nosso caso, ao compararmos a autoassociação da tiouréia, no estado sólido, com a supraestrutura envolvendo ligações de hidrogênio entre tiouréia e esquarato, não verificamos nenhuma indicação desse substancial aumento na força das ligações de hidrogênio.

Obtivemos difratogramas de pó para duas recristalizações diferentes do COMP2:1:6 e para duas recristalizações do COMP2:1:3, figura 14.

Ao compararmos os difratogramas (a) e (b) do tipo (2:1:3) percebemos diferenças entre eles. O mesmo acontece quando comparamos os difratogramas (c) e (d) do tipo (2:1:6). Chamamos a atenção para a presença de um “haloamorfo” nos difratogramas, o que revela que as amostras não são totalmente cristalinas

Estas diferenças significativas entre complexos do mesmo tipo, porém, com recristalizações distintas é indicativo de polimorfismo conforme suspeitado por nós anteriormente.

Figura 14: Difratomogramas de pó de recrystalizações diferentes do complexo (2:1:3) (a – b) e do complexo (2:1:6) (c –d) entre (3-90) 2θ .

III.d – Bibliografia

- 1 - C-K Lam e T. C. W Mak, *Tetrahedron*, 56 (2000) 6657.
- 2 - J. G.S. Lopes, L. F. C. de Oliveira e P. S. Santos, *Spectrochimica Acta part A*, 57 (2001) 399.
- 3 - J. Baran, M. Sledz, M. Drozd, A. Pietraszko, A. Haznar e H. Ratajczak, *J. Mol. Structure*, 526 (2000) 361
- 4 - D. Pedron, S. Lavina, V. Mulloni e R. Bozio, *J. Raman Spectroscopy*, 29 (1998) 907.
- 5 - C. B. Aakeroy e K. R. Seddon, *Chem. Soc. Review*, 22 (1993) 397.

III.e – Índice de Figuras e Tabelas

- Figura 1: Curva termogravimétrica do composto COMP2:1:6, 52
- Figura 2: Curva termogravimétrica do composto COMP2:1:3, 53
- Figura 3: Estrutura do COMP2:1:6 [1], 55
- Figura 4: Estrutura do COMP2:1:3 [1], 55
- Figura 5: Espectros Raman do COMP2:1:6 (a) e das espécies oxocarbônicas esquarato de potássio (b), ácido esquárico (c) e hidrogenoesquarato (d) entre (200 e 1850) cm^{-1} , 60
- Figura 6: Espectros do COMP2:1:6 (a) e do hidróxido de TEA em solução aquosa (b) entre (200 e 1850) cm^{-1} , 62
- Figura 7: Espectros do COMP2:1:6 (a), esquarato de potássio (b), hidróxido de TEA em solução aquosa (c) e tiouréia sólida (d) entre (200 e 1850) cm^{-1} , 63
- Figura 8: Espectros do COMP2:1:6 (a), hidróxido de TEA em solução aquosa (b) e tiouréia sólida (c) entre (2600 e 3600) cm^{-1} , 64
- Figura 9: Espectros da tiouréia sólida (a) e tiouréia- d_4 sólida entre (200-1500) cm^{-1} , 65
- Figura 10: Espectros da tiouréia sólida (a) e tiouréia- d_4 sólida (b) entre (2250-3600) cm^{-1} , 66
- Figura 11: Espectros do COMP2:1:6 (a) e d_4 -2:1:6 sólida (b) entre (200-1850) cm^{-1} , 66
- Figura 12: Espectros do COMP2:1:6 (a) e COMP2:1:3 (b-d) em três diferentes recristalizações, entre (200 e 1850) cm^{-1} , 68

Figura 13: Espectros do COMP2:1:6 (a) e COMP2:1:3 (b-d) em três diferentes recristalizações entre (2600 e 3600) cm^{-1} , 69

Figura 14: Difrátogramas de pó de recristalizações diferentes do complexo (2:1:3) (a – b) e do complexo (2:1:6) (c –d) entre (3-90) 2θ , 71

Tabela 1: Dados de análise elementar do COMP2:1:6, 49

Tabela 2: Dados de análise elementar do COMP2:1:3, 50

Tabela 3: Dados de análise elementar da tiouréia deuterada, 50

Tabela 4: Dados de análise elementar do d_4 -2:1:6, 50

Tabela 5: Dados de análise elementar do $(\text{TEA})_2\text{Sq.3,5 D}_2\text{O}$, 51

Tabela 6: Atribuição tentativa do comp2:1:6, 57

Tabela 7.a: Valores frequência dos modos da tiouréia envolvidos em ligação de hidrogênio em cm^{-1} , 58

Tabela 7.b: Valores de número de onda dos modos do esquarato envolvidos em ligação de hidrogênio em cm^{-1} , 58

IV – Agregação de esquaraínas

IV.a.1 – Parte experimental - BDMASQ

IV.a.1.1 - Purificação dos reagentes

A destilação da N,N-dimetilanilina foi feita devido a verificação de cor amarelada apresentada pelo reagente. Refluxamos primeiro o reagente em presença de KOH seco por 6 horas e em seguida fizemos a destilação sob pressão reduzida [1]. Após desprezo das frações impuras obtivemos o material com alta pureza, verificada por cromatografia gasosa.

IV.a.1.2 - Síntese da bis(dimetil-anilina)esquaraína - BDMASQ

Figura 1: Estrutura da BDMASQ.

Para a síntese da BDMASQ, ácido esquárico (0,1 g; $8,76 \cdot 10^{-4}$ mol) foi refluxado por 3 horas com N,N-dimetil-anilina bidestilada (0,21 g; $1,75 \cdot 10^{-3}$ mol) em meio butanol/tolueno 2:1 [2]. Para retirada contínua de água utilizamos um dispositivo do tipo Dean-Stark que de fato mostrou-se eficiente e com isto finalmente obtivemos o produto final. O produto da reação foi lavado exaustivamente com éter de petróleo e recristalizado à partir de clorofórmio onde obtivemos um pó fino de cor azul metálico.

IV.a.1.3 – Obtenção dos espectros eletrônicos da BDMASQ em clorofórmio

Para determinação da agregação da BDMASQ em solução preparamos 5 soluções com as concentrações $1,0 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $3,5 \cdot 10^{-3}$ e $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L e obtivemos os espectros eletrônicos para cada uma das concentrações (figura 2).

IV.a.1.4 - Obtenção do espectro espectro eletrônico do sólido

A BDMASQ foi misturada com MgO para efeito de diluição e em seguida obtivemos o espectro por reflectância difusa.

IV.a.1.5 - Obtenção dos espectros Raman e IR da N,N-dimetilanilina

Os espectros Raman da N,N-dimetilanilina pura foram obtidos utilizando um tubo de vidro do tipo usado em RMN. Com a linha laser em 514,5 nm obtivemos dois espectros, o primeiro com a lâmina de meia onda em 0° e o segundo com a lâmina de meia onda girada de 45° em relação à posição inicial, para obter o fator de depolarização, com o objetivo de confirmar a atribuição vibracional.

O espectro IR foi obtido de um filme de N,N-dimetilanilina em janela de KRS5.

IV.a.2 – Caracterização

A BDMASQ foi caracterizada por análise elementar tabela 1 e por comparação dos valores de absorção entre os dados da literatura e os obtidos.

	Calc. (%)	Exp (%)
C	75,00	75,34
H	6,25	6,38

Tabela 1: Dados de análise elementar da BDMASQ.

Os valores de análise elementar demonstram um alto grau de pureza da esquaraína obtida e o espectro de absorção (figura 2) obtido para a esquaraína em solução de clorofórmio coincide perfeitamente com o descrito na literatura [2].

IV.a.3 - Resultados e discussão - BDMASQ

IV.a.3.1 - Estudo do comportamento da BDMASQ em clorofórmio

No estudo feito para determinação da agregação da BDMASQ em solução obtivemos os espectros eletrônicos ($\epsilon \approx 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (figura 2), onde percebemos que em solução de clorofórmio os espectros não mostram indício de agregação com o aumento da concentração.

Figura 2: Estudo de agregação da BDMASQ com a variação da concentração em (mol/L) em clorofórmio.

O espectro da esquaraína no estado sólido (figura 3) mostra um alargamento da banda em relação a banda do espectro em solução (figura 2), bem como o surgimento de um ombro que se estende até em aproximadamente 1000 nm na região do infravermelho próximo. Este comportamento é característico de espécies agregadas e pode ser explicado pelas transições excitônicas [9].

Figura 3: Espectro eletrônico da BDMSQ no estado sólido.

IV.a.3.2 - Atribuição vibracional da N,N-dimetilanilina

Para a atribuição da BDMSQ utilizaremos como base alguns trabalhos bastante confiáveis disponíveis na literatura [3-5].

A seguir podem ser observados os espectros Raman e infravermelho da N,N-dimetilanilina.

Figura 4: Espectros Raman da N,N-dimetilanilina na região entre (200-1800) cm⁻¹ obtidos por excitação em 514,5 nm com polarização // e ⊥.

A N,N-dimetilanilina tem simetria C_s e portanto na tabela de caracteres temos apenas duas espécies de simetria A' e A'', e o fator de depolarização permite atribuir todos os modos presentes entre estas duas espécies de simetria com segurança.

Os espectros obtidos são apresentados nas figuras (4-7) e concordam com os previamente reportados na literatura [5].

Figura 5: Espectro Raman da N,N-dimetilanilina em região de alta frequência obtido por excitação em 514,5 nm, nas polarizações // e $\perp$.

Figura 6: Espectro no infravermelho da N,N-dimetilanilina na região entre (450-1800) cm⁻¹.

Figura 7: Espectro no infravermelho da N,N-dimetilanilina em região de alta frequência.

A BDMSQ foi a primeira esquaraina estudada por nós com o objetivo de servir como modelo para o entendimento do comportamento das demais, entretanto, apesar de todas as esquarainas estudadas se agregarem no estado sólido, algumas não se agregam em solução, como é o caso da BDMSQ, portanto, não será feita a atribuição tentativa dos modos desta esquaraina.

IV.b.1 – Parte experimental - BOHSQ

IV.b.1.1 - Síntese da bis[3-(dimetilamino)fenol]esquaraína - BOHSQ

Figura 8: Estrutura da BOHSQ.

Para a síntese da BOHSQ o ácido esquárico (0,1 g; $8,76 \cdot 10^{-4}$ mol) foi refluxado por 3 horas com 3-(dimetilamino)fenol (0,24 g; $1,75 \cdot 10^{-3}$ mol) em meio butanol/tolueno 2:1 [6]. Para retirada contínua da água formada por eliminação utilizamos um dispositivo do tipo Dean-Stark conforme descrito anteriormente para a BDMSQ. Este procedimento novamente mostrou-se eficiente e com isto obtivemos o produto final. O produto da reação foi lavado exaustivamente com éter de petróleo e recristalizado à partir de clorofórmio obtendo-se um pó fino de cor verde metálico.

IV.b.1.2 – Obtenção do espectro eletrônico da BOHSQ em clorofórmio

Para obtenção da solução em clorofórmio dissolvemos a BOHSQ e deixamos no sonificador por 15 minutos. A concentração desta solução é de cerca de $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

IV.b.1.3 - Obtenção do espectro eletrônico do sólido

A BOHSQ foi misturada com MgO para efeito de diluição e em seguida obtivemos o espectro por reflectância difusa.

IV.b.2 – Caracterização

A BOHSQ foi caracterizada por análise elementar tabela 2 e pelo espectro UV/VIS reportado na literatura [7].

	Calc. (%)	Exp (%)
C	68,18	68,28
H	5,70	5,62

Tabela 2: Dados de análise elementar da BOHSQ.

Os valores de análise elementar demonstram um alto grau de pureza da esquaraína obtida e o espectro de absorção obtido para a solução de clorofórmio coincide perfeitamente com o descrito na literatura (figura 9) [7].

IV.b.3 – Resultados e discussão – BOHSQ

IV.b.3.1 – Comportamento da BOHSQ em clorofórmio

Na figura 9, temos o espectro eletrônico da BOHSQ em clorofórmio.

Figura 9: Espectro eletrônico da BOHSQ em clorofórmio.

A parte de agregação da BOHSQ encontra-se bem descrita em trabalho recente [14]. No trabalho a agregação da esquaraína é controlada pela variação da composição binária dos solventes utilizados. No item IV.d.2, onde estudamos a agregação de esquaraínas em solução (com ênfase para a BFGSQ), utilizamos informações sobre a agregação descrita para a BOHSQ como auxílio para nossas interpretações.

Uma característica fundamental apresentada pela BOHSQ é não se dissociar em solventes próticos apesar de possuir hidroxila adjacente ao anel central ciclobutadiênico como a BFGSQ conforme verificado por nós pela obtenção dos espectros UV/Vis em

soluções tampão (os espectros não serão mostrados). Estas considerações serão discutidas no item IV.e.

Com o objetivo de levantar os perfis Raman ressonante da BOHSQ para investigarmos os modos envolvidos no processo de agregação, preparamos soluções com a esquirina agregada e livre, contudo, não foi possível obter os espectros Raman ressonante da BOHSQ agregada devido às baixas concentrações das soluções.

IV.b.3.2 - Espectro eletrônico do sólido

O espectro por reflectância difusa da BOHSQ no estado sólido mostra um alargamento da banda e aparecimento de um ombro, que se estende por toda a região do visível alcançando a região do infravermelho próximo ca. 900 nm. Este comportamento é característico de espécies no estado sólido e pode ser explicado pelas transições excitônicas [9].

Figura 10: Espectro eletrônico da BOHSQ no estado sólido.

IV.c.1 – Parte experimental - BFGSQ

IV.c.1.1 - Purificação dos reagentes

Floroglucinol é bastante sensível à oxidação frente ao ar e ainda se decompõe fotoquimicamente com radiação na região do visível em comprimentos de onda menores, próximos do UV. Alguns de seus produtos de decomposição são fluorescentes, com isto dificultando a obtenção dos espectros Raman, portanto, foi necessário recrystalizar o material de maneira bastante cuidadosa para obtenção de espectros Raman sem fundo de fluorescência devido as impurezas, e para ser usado como material de partida na síntese da BFGSQ.

A recrystalização foi feita ao abrigo da luz natural, com o auxílio de luz vermelha para a manipulação do material. Partiu-se de uma solução saturada de floroglucinol em água quente previamente saturada com N₂ e a esta solução foi acrescentado carvão ativado. Após 15 minutos de agitação com borbulhamento contínuo de N₂ fizemos a filtragem em funil de vidro com papel de filtro para retenção do carvão e impurezas adsorvidas. Da solução obtida cristaliza-se imediatamente o floroglucinol com o resfriamento. Em seguida deixamos o material em banho de gelo e ao abrigo do ar e, finalmente, filtramos o material em funil de placa sinterizada, lavando-o exaustivamente com água gelada e deixando-o para secagem em estufa à 90°C por 4 horas.

IV.c.1.2 - Síntese da bis(floroglucinol)esquaraína - BFGSQ

Figura 11: Estrutura da BFGSQ.

Para a síntese da BFGSQ [8] ácido esquárico ($1,00\text{ g}$; $8,76 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$) foi refluxado por 4 horas com floroglucinol ($2,84\text{ g}$; $1,75 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$) em ácido acético 60% v/v. O produto começou a cristalizar no meio reacional na forma de cristais de cor marrom metálica e foi filtrado, lavado com água quente e deixado para secagem em estufa a 95°C . A etapa de purificação foi realizada segundo a literatura [8] por aquecimento a 95°C sob vácuo, mas os resultados de análise elementar não coincidiram com os valores calculados para a esquaraína pura e sim com a esquaraína acrescida de 0,5 mol de ácido acético de cristalização. Para eliminar o ácido acético de cristalização deixamos o material durante 5 horas sob aquecimento a 140°C e vácuo numa bomba de difusão.

IV.c.1.3 - Obtenção dos espectros eletrônicos da BFGSQ em vários solventes

Obtivemos as soluções da BFGSQ em metanol, acetonitrila, clorofórmio e hexano. Com relação à solubilidade da esquaraína foi necessário o uso de sonificador e/ou

aquecimento do material para alguns solventes como por exemplo hexano, água e acetonitrila, enquanto que, em alcóois a solubilidade é alta, dispensando assim qualquer auxílio para a solubilização. As concentrações das soluções acima foram cerca de $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

Para obtenção da solução aquosa pesamos $1,2 \cdot 10^{-3}$ g da BFGSQ e acrescentamos água, deixamos no sonificador por 3 horas e em seguida completamos o volume de solução para 500 mL usando um balão volumétrico. A concentração desta solução é de $7,3 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

IV.c.1.4 - Obtenção dos espectros eletrônicos em meio ácido e básico

Preparamos uma solução de BFGSQ em metanol e em seguida borbulhamos vapor de HCl na solução de forma lenta até percebermos mudança de coloração. Separamos uma alíquota desta solução. Em seguida continuamos o borbulhamento do vapor de ácido por mais 10 minutos para verificar alguma alteração posterior e separamos outra alíquota para obtenção do espectro eletrônico.

Preparamos uma solução básica da BFGSQ em metanol de forma semelhante ao descrito anteriormente pelo acréscimo de solução 0,1 mol/L de KOH em metanol. A base foi adicionada lentamente até percebermos a mudança de coloração.

As concentrações das soluções acima foram cerca de $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

IV.c.1.5 - Obtenção do espectro eletrônico do sólido

A BFGSQ foi misturada com MgO para efeito de diluição e em seguida obtivemos o espectro por reflectância difusa.

IV.c.1.6 - Obtenção dos espectros Raman e no IR do floroglucinol

Os espectros Raman do floroglucinol foram obtidos em solução aquosa saturada em tubo de vidro do tipo usado em RMN. Com a linha laser em 514,5 nm obtivemos dois espectros, o primeiro com a lâmina de meia onda em 0° e o segundo com a lâmina de meia onda girada de 45° em relação à posição inicial para obtermos o fator de depolarização.

Obtivemos o espectro no IR do floroglucinol em matriz de KBr, em dispersões de nujol e de fluorolube.

Para obtenção do espectro no IR em matriz de KBr fizemos o tratamento térmico do mesmo a 300°C por 5 horas, em seguida fizemos uma pastilha com KBr puro para ser usada como referência e finalmente adicionamos floroglucinol ao KBr moído em almofariz de ágata e misturamos o material de forma a obter uma mistura homogênea. O material foi colocado num pastilhador e deixado numa prensa hidráulica por 20 minutos com pressão de 9 toneladas/cm² e sob vácuo.

Os espectros de dispersão em nujol e fluorolube foram obtidos por suspensão do floroglucinol nas respectivas matrizes em almofariz de ágata. Primeiro obtivemos o espectro da matriz pura como referência. Os espectros foram obtidos com o auxílio de uma janela de KRS5 (material transparente na região de interesse).

IV.c.2 – Caracterização

A BFGSQ foi caracterizada por análise elementar, tabela 3.

	Calc. (%)	Exp (%)
C	58,18	58,01
H	3,03	3,35

Tabela 3: Dados de análise elementar da BFGSQ.

Os valores de número de onda obtidos por análise na região do infravermelho descritos na literatura [8] foram reproduzidos.

IV.c.3 - Resultados e discussão - BFGSQ

IV.c.3.1 - Estudo do comportamento da BFGSQ em vários solventes

Na figura 12, temos aparentemente dois grupos de espectros diferentes, ou duas espécies diferentes, a saber os espectros em metanol e água formando um grupo e os espectros em hexano, clorofórmio e acetonitrila formando outro grupo.

A diferença principal entre os espectros em água e metanol é um ombro presente no espectro da água e ausente no espectro do metanol já que o máximo de absorção de ambos é o mesmo, ou seja, em cerca de 510 nm. Em relação aos espectros em hexano e acetonitrila, além do ombro existente no espectro em acetonitrila, ausente no espectro em hexano temos ainda uma diferença de 10 nm indicando solvatocromismo.

De fato a BFGSQ mostrou uma dependência muito forte de seu espectro eletrônico com o solvente (Figura 12), mostrando diferenças no $\lambda_{\text{máx}}$ de até 60 nm. Efeito semelhante é observado com a variação do pH.

Os solventes foram escolhidos para se ter uma acentuada diferença de constantes dielétricas (como por exemplo água e hexano), pois pretendemos determinar quais os solventes que favorecem a agregação. Por outro lado, é necessário conhecer as espécies presentes em vários pH, para compreendermos a dependência da agregação com a dissociação da esquaraína.

Os valores de pH importantes foram (7,10 e 9,00), pois são os valores onde temos preponderância das espécies monoaniônica e dianiônica, respectivamente. Nesta etapa do trabalho conseguimos estabilizar as várias espécies em metanol e, portanto, não será mais

necessário descrever a espécie pelo pH bastando saber se o meio em questão é neutro, ácido ou básico.

Quando comparamos as figuras 12 e 13 a seguir, percebemos uma interessante relação entre os espectros obtidos em vários solventes e os espectros em metanol nos diferentes pH.

Figura 12: Espectro eletrônico da BFGSQ em vários solventes.

Figura 13: Espectro eletrônico da BFGSQ em vários pH.

Esta relação é bastante clara se compararmos separadamente os espectros em hexano e clorofórmio (figura 12) com o espectro do metanol em meio ácido (figura 13) e o espectro em água (figura 12) com o espectro do metanol em meio neutro (figura 13). Ou seja, percebemos que a forma e largura das bandas é idêntica e, portanto, podemos concluir que em diferentes meios podemos ter a mesma espécie química. Através da espectroscopia Raman ressonante podemos confirmar esta hipótese e explicar a existência das mesmas espécies em meios tão distintos (o conceito de pH é rigorosamente válido para meio aquoso, e no nosso caso tem apenas um sentido operacional).

IV.c.3.2 - Espectro eletrônico do sólido

O espectro por reflectância difusa da BFGSQ no estado sólido mostra um alargamento da banda e aparecimento de um ombro, que se estende por toda a região do visível alcançando a região do infravermelho próximo ca. 900 nm. Este comportamento é característico de espécies no estado sólido e pode ser explicado pelas transições excitônicas [9].

Figura 14: Espectro eletrônico da BFGSQ no estado sólido.

IV.c.3.3 - Medidas de polarização para o floroglucinol

Quando calculamos o fator de depolarização para o espectro contido na figura 15 determinamos como modos totalmente simétricos as bandas em $(605, 998 \text{ e } 1364) \text{ cm}^{-1}$ (tabela 4). Obtivemos ainda medidas do fator de depolarização para a região de alta

freqüência, porém, devido à presença de bandas da água na região acima de 3400 cm^{-1} os resultados para esta região não são confiáveis. Assim discutiremos esta região através do espectro no infravermelho em fluorolube.

Figura 15: Espectro Raman em solução aquosa do floroglucinol obtido por excitação em $514,5\text{ nm}$ com polarização // e $\perp$.

IV.c.3.4 - Análise dos espectros Raman e IR do floroglucinol

O espectro Raman do sólido excitado com linha laser em $488,0\text{ nm}$ apresenta modos que não são perceptíveis no espectro em solução. Com excitação em $632,8\text{ nm}$ detectamos mais dois modos em $(3057\text{ e }3073)\text{ cm}^{-1}$.

Figura 16: Espectros Raman do floroglucinol em fase sólida.

Nas figuras (17 e 18) podemos observar os espectros no IR do floroglucinol em matriz de KBr. Estes espectros nos permitirão fazer a comparação entre os dados obtidos por Spoliti [10] e os nossos resultados para termos um quadro de atribuição mais completo.

Obtivemos o espectro do floroglucinol em dispersão de nujol para confirmarmos as bandas apresentadas na região inferior a ca. 1300 cm⁻¹.

Os espectros IR do floroglucinol obtido em nujol e em KBr são concordantes (figura 18), mostrando que apesar dos prótons ionizáveis presentes no floroglucinol não há interação com a matriz.

Figura 17: Espectro no infravermelho do floroglucinol na região entre (400-2000) cm^{-1} .

Na figura 18, temos o espectro no IR para a região entre 3000 e 3500 cm^{-1} . Podemos observar nesta figura dois espectros do floroglucinol. Em azul temos o espectro obtido em matriz de KBr cuidadosamente tratado no sentido de evitar a presença de água e no espectro em vermelho temos o floroglucinol obtido em dispersão com fluorolube.

Figura 18: Espectros no infravermelho do floroglucinol em região de alta frequência.

A obtenção do espectro em fluorolube é decisiva no nosso caso porque o KBr é extremamente higroscópico e a água pode mascarar a região de alta frequência onde esperamos a banda relativa ao modo νOH . O fluorolube não possui bandas na região acima de 1300 cm^{-1} , permitindo assim a observação dos modos esperados nesta região. Quando comparamos os espectros da figura 18 observamos em ambos as bandas em (3330 e 3474) cm^{-1} .

A análise da figura 18 mostra que não há diferença sensível entre o máximo das bandas apresentadas na região à exceção do deslocamento das bandas em (3330 e 3474) cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas por nós como νOH não-associado, portanto, o outro modo

em 3198 cm^{-1} é tentativamente atribuído como modo de estiramento OH de agregados de ligação de hidrogênio.

IV.c.3.5 - Atribuição vibracional do floroglucinol

A atribuição tentativa das frequências foi feita com o auxílio de medidas de polarização em solução e interpretação dos espectros Raman e IR. Foi usado ainda, como referência, um trabalho sobre estudo conformacional [10].

O floroglucinol é citado na literatura por suas propriedades farmacêuticas e seu interesse analítico [11], entretanto, apenas em 1996 foi feito um cálculo estrutural *ab initio* para o floroglucinol [12].

Contudo o primeiro trabalho envolvendo atribuição vibracional do floroglucinol foi publicado em 1997 por Spoliti [10], propondo a presença de dois conformeros com simetrias C_{3h} e C_s . O trabalho se baseia em cálculos mecânico quânticos para determinar geometrias de equilíbrio, frequências vibracionais harmônicas e estabilidade relativa. Tais resultados foram usados para explicar o espectro no IR do floroglucinol em matriz de argônio a 12 K.

Pretendemos utilizar as frequências calculadas e as respectivas atribuições obtidas por Spoliti como ponto de partida para uma atribuição mais completa que sirva como base para a atribuição da estrutura BFGSQ. Esta atribuição, além de inédita, será a base para interpretarmos os resultados obtidos nos estudos de agregação.

Com o objetivo de testar a metodologia de cálculo e confirmar os resultados publicados, repetimos os cálculos apresentados anteriormente por Spoliti [10].

IR ^a	Raman _b	Raman ^o	C _{3h} _d	Cálculo ^d	C _s _d	Cálculo ^d	IR ^d	Atribuição ^d
	247	239						
	405							
520	518	518			A'	538	517	δ OCC
598	604	605 (p)		77				A'
669	675		A''	664	A''	663	676-680	γ CH
731								
783	794							
816			A''	796	A''	806	819	γ CO, γ CH
1101	996	998 (p)	E'	983			1005	ν CC, ν CO A'
					A'	1124	1120	δ HOC, δ HCC A'
	1134				A'	1145	1140	ν CO, δ HCC
1160			E'	1139			1153	ν CO, δ HCC
	1222		E'	1198	A'	1187	1210	δ HOC
					A'	1210	1240	δ HOC
1299	1293				A'	1304	1300	δ HCC, ν CO
	1357	1364 (p)						A'
1421					A'	1374	1405	ν CC
1498	1505		E'	1490			1500	ν CC, δ HCC
1537					A'	1473	1520-23	ν CC, δ HCC
					A'	1593	1614	ν CC
1627	1634	1626			A'	1617	1628	ν CC
			E'	1607			1636	ν CC
	3057							ν CH
	3073							ν CH
3198								ν OH (associado)
3330								ν OH (associado)
3474								ν OH (associado)
			E'	3642	A'	3644	3645	

^a Valores no IR em cm⁻¹ obtidos em matriz de KBr. Espectros nas figuras 17 e 18.

^b Valores Raman no estado sólido em cm⁻¹ (linha laser em 488,0 nm). Espectro na figura 16.

^o Valores Raman em solução aquosa e em cm⁻¹ (linha laser em 514,5 nm). Espectro na figura 15.

^d Valores em cm⁻¹ obtidos de [10].

* Os valores de atribuição em negrito foram atribuídos por nós.

Tabela 4: Atribuição tentativa dos modos vibracionais do floroglucinol.

Na tabela 4 colocamos os dados obtidos por Spoliti juntamente com os nossos e procuramos analisar os resultados de forma a obter uma atribuição vibracional mais ampla para o floroglucinol.

Para qualquer atribuição auxiliada por cálculos *ab initio* precisamos levar em consideração que o cálculo é feito para uma molécula isolada e que os resultados experimentais são oriundos de sistemas em fase condensada, assim os valores obtidos por Spoliti em matriz de argônio para os conformeros isolados com simetria C_{3h} e C_s , não podem ser relacionados diretamente com o nosso sistema, em fase condensada onde se espera uma superposição de bandas devidas aos dois conformeros, além da presença de agregados unidos por ligações de hidrogênio.

Focalizando nossa atenção na atribuição, a primeira consideração a ser feita é em relação ao modo em 1005^d cm^{-1} atribuído por Spoliti como E' . Baseado nas medidas de depolarização este mesmo modo em 998° é polarizado, portanto, de simetria A' , e que atribuímos como respiração do anel.

Fica claro que comparativamente ao espectro vibracional reportado por Spoliti [10], o nosso espectro obtido em fase condensada apresenta um número significativamente maior de bandas, em particular na região acima de 3000 cm^{-1} e abaixo de 500 cm^{-1} . Isto pode ser explicado pelos agregados de ligação de hidrogênio presentes em fase condensada, que não estão presentes no espectro do floroglucinol em matriz de argônio onde se usa normalmente altas diluições para evitar a formação de agregados.

Acrescentamos ainda na tabela 4 as bandas em 605 e 1364 cm^{-1} que são atribuídas a modos de simetria A' pelo seu fator de depolarização.

É importante para os nossos objetivos atribuir os modos de frequência baixa e os modos do anel por serem estes os modos de referência na determinação de interações intermoleculares na agregação.

Para este primeiro objetivo a atribuição feita por Spoliti somadas as nossas atribuições tentativas serão a base para a interpretação dos resultados obtidos.

IV.d.1 – Parte experimental - Agregação em solução

IV.d.1.1 - Obtenção dos espectros eletrônicos em etanol e THF

Preparamos uma solução da BFGSQ em etanol seco [1] na concentração $9,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L após sonificar a esquaraína por 5 minutos. Por diluição obtivemos a esquaraína nas concentrações $5,0 \cdot 10^{-5}$, $6,0 \cdot 10^{-5}$, $6,5 \cdot 10^{-5}$, $7,0 \cdot 10^{-5}$, $7,5 \cdot 10^{-5}$ e $8,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L, sempre mantendo o tempo de sonificação de 5 minutos para cada amostra.

Obtivemos duas soluções da BFGSQ por dissolução em THF [13]. A primeira pela dissolução direta da esquaraína em THF (grau espectroscópico) com concentração de cerca de $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L cujo valor de pH experimental foi 4,60. A Segunda solução foi obtida pelo acréscimo de KOH na solução anterior até registrar um valor de pH=5,80.

IV.d.1.2 - Obtenção dos espectros Raman ressonante da espécie monoaniônica

Preparamos uma solução da BFGSQ em metanol com concentração de cerca de $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Em seguida, utilizando cela rotatória, obtivemos os espectros. Não foi necessário adicionar qualquer padrão interno, pois as próprias bandas do metanol servem como padrão interno.

Fizemos o mesmo procedimento para obtenção dos espectros Raman ressonante em água e usamos nitrato como padrão interno.

IV.d.1.3 - Obtenção dos espectros Raman ressonante da espécie agregada

Preparamos uma solução da BFGSQ em etanol seco com concentração de cerca de $1,25 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Na primeira tentativa não acrescentamos qualquer padrão interno, porém, a intensificação de alguns modos foi tão grande que a principal banda do etanol não aparece no espectro exigindo assim a inserção de um padrão interno adequado.

A escolha do padrão interno exigiu uma procura minuciosa, pois este deve apresentar pelo menos uma banda com intensidade compatível com as do material em estudo, não sofrer intensificação por ressonância com a radiação incidente e, ainda, sua frequência não deverá se coincidir com as do composto em estudo. Testamos nitratos, sulfatos, percloratos e tetracloreto de carbono, porém, nenhum dos candidatos apresentou bandas com a intensidade desejada.

O único padrão interno que atendeu as condições requeridas foi o dissulfeto de carbono. No entanto, foi necessário acrescentar CS₂ até a concentração 1:1 v/v, acarretando um deslocamento batocrômico da banda da escurafina agregada. Contudo os espectros eletrônicos e Raman mostraram que a espécie presente na solução com CS₂ é a mesma presente na solução em etanol seco puro.

Em seguida utilizando cela rotatória obtivemos os espectros.

IV.d.1.4 - Levantamento dos perfis de excitação

Os perfis de excitação (gráficos da intensidade Raman x comprimento de onda), foram construídos a partir das intensidades relativas de cada banda (em relação a uma banda do padrão interno) em função da radiação de excitação (ver por exemplo a figura 24).

IV.d.2 - Resultados e discussão - Agregação em solução

IV.d.2.1 - Estudo sobre agregação de esquaraínas em solução

Vamos agora concentrar nossa atenção na esquaraína BFGSQ, que é uma das espécies investigadas no nosso trabalho. A sua agregação em etanol foi reportada recentemente na literatura [13] e nossos resultados levam a uma interpretação diferente daquela proposta na referida publicação.

Em especial vamos examinar a dependência do espectro eletrônico dessa esquaraína com a sua concentração em etanol seco. Reproduzimos a seguir os espectros eletrônicos em função da concentração obtidos na referência [13] (figura 19) e no nosso trabalho (figura 20).

Figura 19: Espectros eletrônicos da BFGSQ em etanol seco obtidos por Cao [14], entre (350-650) nm.

Uma complicação adicional no caso da BFGSQ comparativamente às esquaraínas investigadas na referência [14] como a BOHSQ, é que no caso da BFGSQ temos vários prótons ácidos.

Figura 20: Espectros eletrônicos da BFGSQ em etanol seco entre (350-650) nm (este trabalho) .

Já no caso da BOHSQ o espectro eletrônico nos pH 4,0; 7,0 e 9,0 são idênticos. Mas para a BFGSQ os valores determinados de pK_1 , pK_2 e pK_3 são respectivamente 3,5; 7,0 e 9,5 [15], e conseqüentemente a dissolução da esquaraína em água já leva a formação do monoânion e parcialmente do diânion. Em solventes orgânicos secos como THF (onde a medida de pH dá um valor de 4,60) obtém-se o espectro da forma neutra não agregada, com $\lambda_{\text{máx}}$ de aproximadamente 570 nm desde que a concentração não atinja a concentração crítica

de cerca de 2.10^{-5} mol/L. Em THF, num pH=5,80 obtem-se o espectro da forma monoaniônica, caracterizado por uma banda larga e intensidade muito menor (figura 21).

Figura 21: Espectros eletrônicos da BFGSQ em THF (a) pH=5,80 e (b) pH=4,60.

Para concentrações maiores do que cerca de 2.10^{-5} mol/L da BFGSQ em THF aparecem as evidências de agregação como mostrado na figura 22, referência [13]. Ao contrário das esquarainas reportadas na referência [14], a agregação leva ao aparecimento de uma banda larga em energias maiores, e não temos nem o padrão do agregado A nem do agregado B.

Figura 22: Espectros eletrônicos da BFGSQ em THF obtidos por Cao [14] entre (350-650) nm.

Um ponto crítico na comparação dos nossos resultados, já mencionado anteriormente (figura 20) diz respeito a interpretação proposta para a dependência do espectro óptico em etanol seco com a concentração. Na referência [13] é mencionado que para concentrações baixas da esquaraína, a banda larga de baixa intensidade é devida a espécie não agregada. Na realidade essa banda é característica da espécie monoaniônica da BFGSQ, como foi possível determinar obtendo-se o espectro da esquaraína em etanol em diversos pH (figura 13). Em resumo em pH 7,10 temos principalmente a espécie monoaniônica, em pH 9,0 temos principalmente a espécie dianiônica e em pH 5,0 temos principalmente a espécie neutra.

É de se supor que as espécies aniônicas não originem a formação de agregados devido a repulsão eletrostática. De fato, ao se adicionar base em um meio onde a BFGSQ esteja agregada há desagregação, pois temos que considerar os seguintes equilíbrios:

Tanto em água, em metanol ou em etanol o equilíbrio estará deslocado para a formação do monoânion. Ao se aumentar a concentração da esquaraína a partir da concentração da ordem de 6.10^{-5} mol/L em meio etanólico, o espectro eletrônico mostra a banda característica do agregado em cerca de 570 nm. Essa banda está numa posição quase coincidente com a da espécie neutra não agregada em THF [13], portanto, as duas bandas presentes no espectro do etanol seco, acima da concentração crítica são respectivamente devidas ao monoânion (cerca de 480 nm, com ombro característico de interação íon-solvente) e 570 nm devido ao agregado formado pela espécie neutra. A formação do agregado desloca o equilíbrio de dissociação, explicando porque temos a presença da espécie monoaniônica junto com a espécie neutra agregada.

Essa interpretação é suportada pelos espectros em THF nos pH 5,80 e 4,60 (figura 21), que revelam respectivamente a predominância de espécie monoaniônica e neutra não agregada.

A experiência em etanol (ou metanol, água) fica um pouco mais complexa de se interpretar devido a forma de linha da espécie aniônica em solventes formadores de ligação de hidrogênio.

As espécies neutra não agregada e a agregada mostram um $\lambda_{\text{máx}}$ quase coincidente em cerca de 560 nm, o que sugere fortemente que no caso da BFGSQ tenhamos apenas a formação de dímeros ou agregados menores. Deve-se lembrar que no caso da esquaraína BOHSQ a espécie não agregada mostra $\lambda_{\text{máx}} \approx 530$ nm e para a espécie agregada $\lambda_{\text{máx}} \approx 700$ nm, o que evidencia formação de agregados envolvendo muitas unidades da esquaraína.

IV.d.2.2 - Levantamento dos Perfis de excitação da espécie monoaniônica

Nas figuras 23 e 24, temos respectivamente os espectros Raman da espécie em metanol para duas linhas de excitação e o levantamento dos perfis de excitação para cada modo vibracional.

Os espectros Raman na figura 23 apresentam diferenças sensíveis em relação às linhas base devido a emissão de fluorescência relativa a cada linha laser, mas é notável o padrão de intensificação de alguns modos a medida que seguimos na direção de menores energias de excitação, ou seja, maiores comprimentos de onda do laser.

Figura 23: Espectros Raman da BFGSQ obtidos com radiação excitante em (a) 514,5 nm e (b) 457,9 nm entre (200 e 1800) cm^{-1} .

Figura 24: Levantamento dos perfis Raman ressonante da BFGSQ não agregada (modos vibracionais em cm^{-1}).

Como padrão interno escolhemos a banda em 1036 cm^{-1} por ser a banda de maior intensidade no espectro do metanol.

Os perfis Raman de excitação (figura 24) mostram para o modo em 353 cm^{-1} comportamento diferente dos demais, seu máximo de intensificação é em $501,7\text{ nm}$, ou seja, está em região distinta do espectro eletrônico. Podemos dizer que temos dois cromóforos distintos ou duas transições diferentes. A forma da linha do espectro eletrônico em metanol também é indicativa de duas transições visto que apresenta um ombro, que por deconvolução, deverá confirmar definitivamente essa hipótese.

A intensificação de modos relacionados principalmente ao anel aromático (tabela 5) é mais um indicativo da presença da espécie não agregada, indicando transferência de carga intramolecular.

Ao comparamos os espectros eletrônicos obtidos em água e metanol e os respectivos perfis Raman ressonante temos evidências que em ambos os solventes está presente a espécie mono-deprotonada (o perfil Raman ressonante da BFGSQ em água foi obtido, mas por trazer o mesmo tipo de informação que o perfil obtido com a solução metanólica, ele não será apresentado).

IV.d.2.3 - Levantamento dos Perfis Raman de excitação da espécie agregada

Na figura 25, temos os espectros Raman obtidos com linhas de excitação do laser de corante. O espectro (a) foi obtido com excitação em 573 nm , portanto, bem próximo do

$\lambda_{\text{máx}}$ do espectro de absorção (figura 26, linha contínua). É notável a intensificação dos modos em torno de 214, 416, 570, 1037 e 1221 cm^{-1} em relação ao espectro (b) obtido com radiação em 625 nm, portanto, fora da região de absorção. A banda em torno de 654 cm^{-1} é do padrão CS_2 .

Figura 25: Espectros Raman da BFGSQ obtidos com radiação excitante em (a) 573 nm e (b) 625 nm entre (50 e 2000) cm^{-1} .

Os perfis de excitação (figura 26) podem ser divididos em dois grupos: o primeiro com os modos 214, 415 e 570 cm^{-1} que intensificam-se em torno de 573 nm, e o segundo grupo formado pelos modos 800, 835, 986, 1038, 1122 e 1250 cm^{-1} , que têm máximo de absorção entre 514,5 e 560 nm. Devido a ausência de linhas de excitação nessa região não é possível determinar com precisão o ponto de intensificação dos modos do segundo grupo.

Podemos perceber que os modos do primeiro grupo, intensificados em 573 nm, são os que desempenham papel fundamental no processo de agregação. Estes modos são característicos de deformação da molécula.

A atribuição do segundo grupo de modos não é clara, podendo haver neste caso pré-ressonância com a banda que apresenta o máximo em 573 nm.

Figura 26: Levantamento dos perfis Raman ressonante da BFGSQ agregada (modos vibracionais em cm^{-1}),

No primeiro grupo temos os modos de baixa frequência que são intensificados pela CT intermolecular no agregado e no segundo grupo, os modos de alta frequência, envolvendo modos do anel aromático e do anel central, que são intensificados pela CT intramolecular da espécie agregada.

IV.d.3.4 - Atribuição vibracional da BFGSQ

A atribuição tentativa das frequências foi feita com base nas interpretações anteriores do floroglucinol (tabela 4) e do esquarato [16].

Floroglucinol ^a	Esquarato ^b	Esquaraína livre	Esquaraína agregada	Atribuição
			214	τ do anel
		353		τ do anel central
			415	δ do anel
			570	δ do anel
	654	747		Respiração do anel central
			800	δ CO
			835	δ CO
996			986	ν CC, ν CO
			1038	ν CO
	1111		1122	ν CC do anel central
			1250	
1299		1292		δ HCC, ν CO
1357		1339		ν CC do anel aromático
1421		1421		ν CC do anel aromático
1634		1634		ν CC do anel aromático

Obs: os modos apresentados nesta tabela são os significativamente intensificados.

^a Valores de IR (figura 18) e Raman no estado sólido (figura 16) em cm^{-1} . Tabela 4.

^b Valores Raman em cm^{-1} [16].

Tabela 5: Atribuição tentativa dos modos vibracionais da BFGSQ.

IV.e - Medidas Espectroscópicas

Os espectros eletrônicos das soluções acima foram obtidos em um espectrofotômetro Beckman DU70, utilizando celas de quartzo com caminho ótico de 1 cm na região entre (190 e 900) nm.

Os espectros por reflectância difusa foram obtidos na região entre (350-1000) nm usando um espectrofotômetro Guided Wave model 260 equipado com fibras óticas Wand Probe e detector de Silício e Germânio. Como referência e matriz de dissolução da esquiaraína foi utilizado MgO.

Os espectros Raman utilizados para levantamento dos perfis Raman ressonante da BFGSQ foram obtidos em um espectrômetro Jobin-Yvon U1000 equipado com fotomultiplicadora (RCA C31034A-02), utilizando laser de Ar^+ da Coherent Radiation Innova 90, nas radiações 457,9; 476,5; 488,0; 501,7 e 514,5 nm, e um laser de corante Coherent Radiation model 599, utilizando rodamina G para a região entre 560 – 625 nm.

Os espectros Raman da BFGSQ em solução para o floroglucinol e em fase líquida para a N,N-dimetilanilina foram obtidos em um espectrômetro Jobin-Yvon U1000 equipado com fotomultiplicadora (RCA C31034A-02), usando radiação de excitação em 514,5 nm de um laser de Ar^+ da Coherent Radiation Innova 400, na região entre 100-4000 cm^{-1} .

Os espectros na região do infravermelho entre (400-4000) cm^{-1} , foram obtidos em um espectrômetro FT-IR Bomem MB-100 com resolução de 4 cm^{-1} .

IV.f – Bibliografia

- 1 – W.L.F. Armarego e D.D Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, Butter Worth Heinemann (Elsevier), Oxford, Fourth edition (1997).
- 2 - H. E. Sprenger, W. Ziegenbein, Angew, Chem. Int., 5 (1966) 894.
- 3 - A. Bourkba, O. Poizat, G. Buntinx e A. Deffontaine, Journal of Molecular Structure, 175 (1988) 1.
- 4 - V. Guichard, A. Bourkba, M. Lautie e O. Poizat, Spectrochimica acta, 45A, 2 (1989) 187.
- 5 - A. M. Brouwer e R. Wilbrandt, J. Phys. Chem, 100 (1996) 9678.
- 6 - A. Treibs e K. Jacob, Angew. Chem. Int., 4, 8 (1965) 694.
- 7- P. V. Kamat, S. Das, K. G. Thomas, K. J. Thomas, e M. V. George, J. Phys. Chem., 96 (1992) 195.
- 8 - A. Treibs e K. Jacob, Angew, Chem. Int., 4 (1965) 8.
- 9 - M. Kasha, H. R. Rawls e M. A. El-Bayoumi, Pure appl. Chem., 11 (1965) 371.
- 10 - M. Spoliti, L. Bencivenni, J. J. Quirante e F. Ramondo, Journal of Molecular Structure, 390 (1997) 139.
- 11 - D. Amin e S. t. Sulaiman, Analyst, 109, Jun 1984.
- 12 - A. Colding, K. Elming, L. Sunesen e I. Shim, Int. J. of Quantum Chemistry, 46 (1993) 159.
- 13 - X. Li, B. Zhang e Y. Cao, Dyes and Pigments, 45 (2000) 209.
- 14 - A. J. McKerrow, E. Buncel e P. M. Kazmaier, Can. J. Chem., 73 (1995) 1605.
- 15 - S. Das, P. V. Kamat, B. De la Barre, K. G. Thomas, A. Ajayaghosh e M. V. George, J. Phys. Chem., 96 (1992) 10327.
- 16 – M. Ito, M. Takahashi e K. Kaia, Chem. Phys., 35 (1978) 293.

IV.g – Índice de figuras e tabelas

Figura 1: Estrutura da BDMASQ, 74

Figura 2: Estudo de agregação da BDMASQ com a variação da concentração em (mol/L) em clorofórmio, 77

Figura 3: Espectro eletrônico da BDMASQ no estado sólido, 78

Figura 4: Espectros Raman da N,N-dimetilanilina na região entre (200-1800) cm^{-1} obtidos por excitação em 514,5 nm com polarização // e $\perp$, 79

Figura 5: Espectro Raman da N,N-dimetilanilina em região de alta frequência obtido por excitação em 514,5 nm, nas polarizações // e $\perp$, 80

Figura 6: Espectro no infravermelho da N,N-dimetilanilina na região entre (450-1800) cm^{-1} , 80

Figura 7: Espectro no infravermelho da N,N-dimetilanilina em região de alta frequência, 81

Figura 8: Estrutura da BOHSQ, 82

Figura 9: Espectro eletrônico da BOHSQ em clorofórmio, 84

Figura 10: Espectro eletrônico da BOHSQ no estado sólido, 85

Figura 11: Estrutura da BFGSQ, 87

Figura 12: Espectro eletrônico da BFGSQ em vários solventes, 92

Figura 13: Espectro eletrônico da BFGSQ em vários pH, 93

Figura 14: Espectro eletrônico da BFGSQ no estado sólido, 94

Figura 15: Espectro Raman em solução aquosa do floroglucinol obtido por excitação em 514,5 nm com polarização // e $\perp$, 95

Figura 16: Espectros Raman do floroglucinol em fase sólida, 96

Figura 17: Espectro infravermelho do floroglucinol na região entre (400-2000) cm^{-1} , 97

Figura 18: Espectros infravermelho do floroglucinol em região de alta frequência, 98

Figura 19: Espectros eletrônicos da BFGSQ em etanol seco obtidos por Cao [14], entre (350-650) nm, 105

Figura 20: Espectros eletrônicos da BFGSQ em etanol seco entre (350-650) nm (este trabalho), 106

Figura 21: Espectros eletrônicos da BFGSQ em THF (a) pH=5,80 e (b) pH=4,60, 107

Figura 22: Espectros eletrônicos da BFGSQ em THF obtidos por Cao [14] entre (350-650) nm, 108

Figura 23: Espectros Raman da BFGSQ obtidos com radiação excitante em (a) 514,5 nm e (b) 457,9 nm entre (200 e 1800) cm^{-1} , 111

Figura 24: Levantamento dos perfis Raman ressonante da BFGSQ não agregada (modos vibracionais em cm^{-1}), 111

Figura 25: Espectros Raman da BFGSQ obtidos com radiação excitante em (a) 573 nm e (b) 625 nm entre (50 e 2000) cm^{-1} , 113

Figura 26: Levantamento dos perfis Raman ressonante da BFGSQ agregada (modos vibracionais em cm^{-1}), 114

Tabela 1: Dados de análise elementar da BDMASQ, 76

Tabela 2: Dados de análise elementar da BOHSQ, 83

Tabela 3: Dados de análise elementar da BFGSQ, 90

Tabela 4: Atribuição tentativa dos modos vibracionais do floroglucinol, 100

Tabela 5: Atribuição tentativa dos modos vibracionais da BFGSQ, 115

V - Conclusão

Nesta dissertação de mestrado estudamos três sistemas supramoleculares envolvendo espécies oxocarbônicas. Utilizando, principalmente espectroscopia Raman, os sistemas mordenita/ácido esquárico, o sistema hospedeiro tiouréia/esquarato, e os sistemas formados pela agregação em solução de algumas esquaraínas, foram investigadas.

O Esquema a seguir mostra a estrutura geral do trabalho e os principais resultados.

O esquema em azul contém os sistemas estudados. Em verde nós temos as principais características de cada sistema, e finalmente em preto nós temos o principal tipo de interação envolvida.

Neste trabalho foi possível caracterizar as interações supramoleculares de sistemas oriundos da espécie oxocarbônica ácido esquárico.

No sistema mordenita/ácido esquárico nós caracterizamos um complexo de transferência de carga do tipo π - π entre os anéis oxocarbônicos e mostramos que este tipo de interação ocorre pela compressão de "fitas" de monohidrogeno esquarato ligadas por ligação de hidrogênio nas cavidades internas da zeólita mordenita. A espectroscopia Raman foi decisiva para o estudo deste sistema pois indicou através de importantes deslocamentos de frequência a natureza hóspede do complexo supramolecular.

No sistema hospedeiro tiouréia/esquarato nós confirmamos a ausência de interação do tipo π - π e a presença de ligação de hidrogênio entre a espécie oxocarbônica esquarato e moléculas de tiouréia formando cavidades unidimensionais. A espectroscopia Raman na região de frequências altas mostra claramente a formação de ligações de hidrogênio fortes.

Nos sistemas formados pela agregação em solução de algumas esquaraínas foi possível caracterizarmos processos de transferência de carga intramolecular e intermolecular. Neste sistema a espectroscopia Raman ressonante teve um papel muito importante pois indicou diferenças nos processos de transferência de carga envolvidos e mostrou detalhes do processo de agregação, como os modos vibracionais envolvidos, que não são acessíveis por outras técnicas convencionais.

Como principais contribuições do presente trabalho nós podemos citar:

A caracterização das espécies oxocarbônicas como unidades estruturais para a construção de diversos tipos de sistemas supramoleculares, pela interação destas espécies com um número muito grande de sistemas, seja através de interações de CT, de ligações de hidrogênio ou de ambas.