UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

JOCASTA NEVES LIBÓRIO DE AVILA

**Estrutura e ambiente local de dimetil sulfóxido (DMSO)
em diferentes meios iônicos**

Versão corrigida da Tese conforme resolução CoPGr 6018

A versão original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG

30/08/2018

JOCASTA NEVES LIBÓRIO DE AVILA

**Estrutura e ambiente local de dimetil sulfóxido (DMSO)
em diferentes meios iônicos**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Química
(Físico-Química).*

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos

São Paulo

2018

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

A958e	<p>Avila, Jocasta Neves Libório de Estrutura e ambiente local de dimetil sulfóxido (DMSO) em diferentes meios iônicos / Jocasta Neves Libório de Avila. - São Paulo, 2018. 194 p.</p> <p>Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Santos, Paulo Sergio</p> <p>1. DMSO. 2. Espécies iônicas. 3. Espectroscopia vibracional. 4. Espalhamento de nêutrons e de raios-X. 5. Propriedades físico-químicas. I. T. II. Santos, Paulo Sergio, orientador.</p>
-------	---

PÁGINA EM BRANCO

À Jacinay Mismar Libório de Avila

AGRADECIMENTOS

A minha conquista e satisfação eu dedico a minha irmã Jacinay por ter me proporcionado a oportunidade de estudar em uma das melhores universidades do Brasil (UFRJ e por consequência na USP) e por ter me dado forças para os desafios por mim encontrados, tais como essa tese.

Todo aprendizado ao longo desses anos se deve, principalmente, à dedicação dos professores em compartilharem seu conhecimento e suas experiências nas inúmeras disciplinas por mim cursadas. Esse agradecimento não tem dimensão e descrição, é sentimento que será lembrado por toda a minha existência. Muitíssimo obrigada professores!

Agradeço a colaboração direta e indireta de algumas pessoas para a realização desse projeto e, aqui manifesto minha gratidão:

À professora Regina Sandra pela orientação, compreensão e incentivo durante a graduação e pelos e-mails calorosos ao interessar-se pelo rumo que minha seguiu.

Ao professor Paulo Sérgio pela orientação no desenvolvimento desta tese.

Aos integrantes do Laboratório de Espectroscopia Molecular pela amizade, em especial ao Felipe por me ensinar a rodar os cálculos DFT, ao Vitor por me auxiliar com os comandos de química computacional e à Thamires por me auxiliar com o criostato.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio institucional e financeiro no desenvolvimento desta tese (2015/02501-2) e do estágio de pesquisa no exterior (2016/10699-0).

Ao CNPq e à Capes pelo suporte financeiro nos dois primeiros anos do meu doutorado.

Aos meus irmãos que, mesmo distantes, nunca me deixaram faltar alegria e carinho.

Aos meus amigos que vem sendo minha família há muito tempo.

Em especial agradeço ao meu tio Antônio pela maravilhosa educação e criação.

“A persistência é o menor caminho do êxito”

Charles Chaplin

RESUMO

Avila, J. N. L. **Estrutura e ambiente local de dimetil sulfóxido (DMSO) em diferentes meios iônicos**. 2018. 194p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Apesar de ser utilizado há muito tempo como solvente para espécies orgânicas e inorgânicas, bem como carreador de fármacos, muitos aspectos relativos à auto-associação intermolecular do dimetil sulfóxido (DMSO) e às suas interações com espécies iônicas são ainda motivos de controvérsia na literatura. No presente estudo, a estrutura e ambiente local de dimetil sulfóxido (DMSO) em diferentes meios iônicos foram estudados por meio de três abordagens diferentes. Na primeira abordagem, o efeito de não-coincidência Raman (NCR) observado na banda atribuída ao modo $\nu(\text{S}=\text{O})$ do DMSO, ca. 1050 cm^{-1} , foi investigado para o líquido puro e em soluções de tetracloreto de carbono (CCl_4) e água. Além disso, foi investigado o efeito de espécies iônicas (KI , KSCN , KBr , TBAN_3 , TBAOCN , LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) na frequência $\nu(\text{S}=\text{O})$, bem como no NCR das soluções. Os resultados de NCR juntamente com as técnicas de infravermelho, RMN e de medidas de propriedades físico-químicas mostraram que essas espécies iônicas não somente afetam a estrutura de associação do DMSO, como são capazes de interagir fortemente com o solvente. Na segunda abordagem, com a finalidade de modular as propriedades de um líquido iônico, fez-se a análise estrutural das misturas envolvendo DMSO e água como solventes e o líquido iônico EAN como soluto por meio das técnicas de espalhamento de raios-X e de nêutrons. Os resultados mostraram que a estrutura cátion-ânion do EAN é afetada pela presença de DMSO e, que em ambos os solventes são evidentes fortes ligações de hidrogênio entre o cátion EA^+ e os oxigênios do solvente e do ânion nitrato. As moléculas de água não afetam drasticamente a estrutura do EAN, pois seu caráter doador/aceptor de LH e seu tamanho permite a formação de pontes entre cátion e o ânion, no entanto, EAN consegue distorcer a rede tridimensional de ligação de hidrogênio da água. Por outro lado, as moléculas de DMSO afastam os ânions da região polar do EA^+ na competição pela formação de LH com o cátion e o EAN, por sua vez, provoca a ruptura das estruturas de associação do DMSO. Na terceira abordagem, misturas envolvendo três diferentes SEPs (uma classe de líquidos iônicos); Relina, MUCHCl e DMUCHCl ; com DMSO foram investigadas por meio de suas propriedades físico-químicas e por espectroscopia Raman, tendo em vista modular as propriedades dos SEPs. Neste caso, os resultados não apontaram para interações fortes e específicas envolvendo as espécies iônicas e o DMSO, mas a um maior empacotamento do sistema, onde os desvios de suas propriedades físico-químicas com relação à idealidade são negativos e sua mobilidade iônica juntamente com a análise dos espectros vibracionais não evidenciaram interações específicas. No entanto, as viscosidades e densidades diminuíram nas misturas e a mobilidade iônica foi favorecida.

Palavras chave: DMSO, espécies iônicas (sais e líquidos iônicos), espectroscopia vibracional, espalhamentos de nêutrons e raios X, propriedades físico-químicas.

ABSTRACT

Avila, J. N. L. **Structure and local environment of dimethyl sulfoxide (DMSO) in different ionic media**. 2018. 194p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Although it has long been used as a solvent for organic and inorganic species, as well as drug carriers, many aspects concerning the intermolecular self-association of dimethyl sulfoxide (DMSO) and their interactions with ionic species are still controversial in the literature. In the present study, the structure and local environment of dimethyl sulfoxide (DMSO) in different ionic media were studied using three different approaches. In the first approach, the Raman non-coincidence effect (NCE) observed in the band assigned to the DMSO $\nu(\text{S}=\text{O})$ mode, ca. 1050 cm^{-1} , was investigated for the pure liquid and in its solutions of carbon tetrachloride (CCl_4) and water. In addition, the effect of ionic species (KI , KSCN , KBr , TBAN_3 , TBAOCN , LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) on the frequency $\nu(\text{S}=\text{O})$ as well as the NCE of the solutions were investigated. The results of NCR together with the infrared, NMR and physico-chemical properties measurements showed that these ionic species not only affect the association structure of DMSO, but are also capable of interacting strongly with the solvent. In the second approach, with the purpose of modulating the properties of an ionic liquid, the structural analysis of the mixtures involving DMSO and water as solvents and the ionic liquid EAN as a solute were carried out by X-ray and neutron scattering techniques. The results showed that the cation-anion structure of the EAN is affected by the presence of DMSO and that in both solvents strong hydrogen bonds between the EA^+ cation and the oxygen from solvent and from nitrate anion are evident. The water molecules do not affect the structure of the EAN drastically, because its LH donor/acceptor character and its size allows the formation of bridges between cation and anion, however, EAN can distort the hydrogen bonding three-dimensional network in water. On the other hand, the DMSO molecules repels the anions from the polar head of EA^+ in the competition in forming LH with the cation, however EAN break down DMSO association structures. In the third approach, mixtures involving three different SEPs (a class of ionic liquids); Relina, MUCHCl and DMUCHCl ; with DMSO were investigated by means of their physicochemical properties and by Raman spectroscopy, in order to modulate the properties of SEPs. In this case, the results did not point to strong and specific interactions involving the ionic species and DMSO, but to a greater packaging of the system, where the deviations of its physicochemical properties with respect to the ideality are negative and its ionic mobility together with the analysis of the vibrational spectra showed no specific interactions. However, the viscosities and densities decreased in the mixtures and the ionic mobility was favored.

Keywords: DMSO, ionic species (salts and ionic liquids), vibrational spectroscopy, neutron and X-ray scattering, physical chemical properties.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMSO	Dimetil Sulfóxido
NCR	Não coincidência Raman
NCE	Non-coincidence Raman Effect
IV	Infravermelho
LI	Líquido Iônico, ou no plural LIs
EAN	Nitrato de Etil Amônio
LIP	Líquido Iônico Prótico, ou no plural LIPs
SEP	Solvente Eutético Profundo, ou no plural SEPs
CPI	Par Iônico de Contato
PISS	Par Iônico Separado por Solvente
EPSR	Empirical Potential Structure Refinement
DMF	Dimetil Formamida
SANS	Small Angle Neutron Scattering
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering
LAXS	Large Angle X-ray Scattering
ν_s	Frequência de um modo vibracional simétrico
ν_a	Frequência de um modo vibracional assimétrico
Relina	SEP de Uréia – Cloreto de colina
MUCHCl	SEP de Metil uréia – Cloreto de colina
DMUCHCl	SEP de Dimetil uréia – Cloreto de colina

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas propostas de associação do DMSO em solução: (1) monômero, $\nu(\text{SO}) \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$; (2) dímero, $\nu(\text{SO}) \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$; (3) dímero cíclico, $\nu(\text{SO})^{\text{em fase}} \sim 1027 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{SO})^{\text{fora de fase}} \sim 1044 \text{ cm}^{-1}$; (4) trímero cíclico e (5) cadeia polimérica, $\nu(\text{SO}) \sim 1013 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{CH}_3) \sim 1027 \text{ cm}^{-1}$	24
Figura 2. (A) Espectros no infravermelho e Raman ($\lambda = 488 \text{ nm}$) do DMSO na região de $200\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$. Atribuição das bandas: (1) deformação angular C-S-C; (2) deformação angular assimétrica C-S-O; (3) deformação angular simétrica C-S-O; (4) estiramento simétrico C-S-C; (5) estiramento assimétrico C-S-C; (6) CH_3 rocking; (7) estiramento S=O; (8) deformação angular simétrica CH_3 ; (9) deformação angular assimétrica CH_3 ; (10) estiramento simétrico CH_3 ; (11) estiramento assimétrico CH_3 . (B) Espectro IV e os componentes isotrópico e anisotrópico do espectro Raman referentes à banda atribuída ao modo de vibração S=O do DMSO (7).	25
Figura 3. Formação do LIP EAN por meio da transferência de próton (H) de um ácido de Brønsted (A) para uma base de Brønsted (B).	30
Figura 4. Representação esquemática de um ponto eutético no diagrama de fases de uma mistura binária A + B, onde T_f representa a temperatura de fusão.	33
Figura 5. Estrutura de alguns sais metálicos, sais de haletos e de doadores de ligação de hidrogênio usados na síntese de solventes eutéticos profundos.	34
Figura 6. Curvas potenciais com respectivos níveis de energia para o modelo do oscilador (A) harmônico e (B) anarmônico no estado eletrônico fundamental. E_D representa a energia de dissociação.	38
Figura 7. Diagrama esquemático do efeito Raman.	40
Figura 8. Arranjos experimentais em que a polarização da luz é alterada (orientação da radiação espalhada) com o auxílio de um polaróide analisador.	41
Figura 9. Espectros Raman I_{VV} e I_{VH} do CCl_4 obtido com o uso de polaróide e despolarizador na geometria de espalhamento de 90° e linha de excitação 514 nm onde o fator de despolarização para o modo totalmente simétrico, ν_1 , $\rho^{(\nu_1)} = 0,02$, e para o modo não totalmente simétrico, ν_3 , $\rho^{(\nu_4)} = 0,75$	42
Figura 10. Espectro infravermelho (IR na figura) e os componentes isotrópico e anisotrópico do espectro Raman referentes à banda atribuída ao modo de vibração C=O da Acetona. Figura adaptada da referência 103.	43

Figura 11. Esquema ilustrativo da origem do deslocamento e divisão de banda em fase líquida explicada pela teoria do éxciton para um par de moléculas idênticas. $D_0 - D_1$ é a frequência da transição de fase gás-líquido. Acoplamento intermolecular remove a degenerescência do estado vibracional excitado. Figura adaptada da referência 103.	49
Figura 12. Esquema ilustrativo da transferência de energia ressonante entre duas moléculas <i>A</i> e <i>B</i> . Na configuração à esquerda a excitação está confinada na molécula <i>B</i> , à direita na molécula <i>A</i> . O sistema acoplado evolui de uma configuração para outra transferindo energia ressonante. Tabela adaptada da referência 103.	50
Figura 13. Estrutura química dos compostos de referência utilizados em experimentos de RMN para zerar a escala de deslocamento químico.	54
Figura 14. (A) Figura ilustrativa dos mecanismos de interação de elétrons, raios-X e nêutrons com a matéria (núcleo e nuvem eletrônica) comparando o seu alcance dentro da matéria. (B) Poder de penetração dessas radiações correlacionados com o número atômico dos elementos. Figuras extraídas da referência 114.	56
Figura 15. Ilustração da seção de choque de raios-X (amarelo) e de nêutrons (vermelho) de alguns elementos.	57
Figura 16. Perfil de espalhamento de nêutrons experimental (pontos) e simulado (linhas) do (A) EAN e (B) EtAN (nitrato de etanol amônio) das amostras totalmente deuteradas (d_8 -EAN e d_8 -EtAN), totalmente hidrogenadas (H-EAN e H-EtAN) e parcialmente deuteradas (d_3 -EAN e d_4 -EtAN, H do grupo amônio deuterados). A seta laranja destaca o pico à baixo Q. Figura retirada da referência 62.	58
Figura 17. Raios-X são espalhados pela nuvem eletrônica dos átomos. Durante esse processo, os elétrons começam a oscilar formando um dipolo emitindo ondas esféricas que interferem entre si. O λ e a E das ondas espalhadas não mudam (espalhamento elástico).	59
Figura 18. Esquema ilustrativo de uma interferência construtiva entre ondas refletidas por dois planos atômicos mostrando a geometria de espalhamento elástico.	60
Figura 19. Distâncias entre a fonte de raios-X até a amostra e desta até o detector para experimentos de SAXS e WAXS (acima). Ilustração dos ângulos de espalhamento detectados em cada um dos experimentos (baixo).	61
Figura 20. Meios de interação dos nêutrons com uma amostra. Geometria típica de um típico experimento de espalhamento em que a colisão dos nêutrons com o núcleo dos átomos pode ocorrer elasticamente ou inelasticamente.	62
Figura 21. Fontes de nêutrons e métodos de detecção.	66

Figura 22. Representação esquemática do funcionamento de uma simulação EPSR.	70
Figura 23. (A) Curva potencial de Lennard-Jones de interação intermolecular do par atômico O-O da água indicando seus parâmetros, obtidos pelo método de simulação SPC/E. (B). Curva ilustrativa de interação entre duas cargas iguais pelo pseudo potencial de Coulomb. Extraído da referência 121.	72
Figura 24: Mistura sólida de uréia e ChCl transformando-se numa mistura homogênea líquida, Relina. 2: misturas binárias homogêneas de Relina com DMSO à 25°C.	82
Figura 25. Relação entre resistência da solução, $R(\nu)$ com a frequência, ν , para as voltagens de 50 e 100 mV aplicadas à 50°C.	84
Figura 26. Ajuste em componentes <i>voigt</i> do modo de vibração $\nu(\text{SO})$ na amostra DMSO/LiClO ₄ , cuja fração molar de sal é 0,1. No gráfico estão destacadas as atribuições de cada banda. A curva em preto é o dado experimental e a curva em rosa é a soma dos componentes <i>voigt</i>	87
Figura 27. Posição da amostra, do feixe de raios-X e extensão do detector. A posição do detector tem distância variável da amostra de 0,6-30m e, sua posição depende do experimento que se deseja realizar (ex.: USAXS (<i>Ultra Small Angle X-ray Scattering</i>): 30m de distância, $\lambda=1,0 \text{ \AA}$ e $Q = 10^{-3} - 60 \text{ nm}^{-1}$).	88
Figura 28. (1) Vista superior e lateral da cela de Ti/Zr (contém a amostra) que é inserida no suporte de amostra (2), o qual é acoplado na posição da amostra (3) onde é irradiado por um feixe de nêutrons (4) e os nêutrons espalhados detectados por tempo de voo pelos 660 detectores (5). A figura do detector foi retirada do site do equipamento utilizado no RAL, o ISIS-SANDALS.	89
Figura 29. Representação química e nomenclatura dos átomos do cátion etilamônio, EA ⁺ ; ânion nitrato, N ⁻ ; dimetil sulfóxido, DMSO e água, H ₂ O.	92
Figura 30. Caixa de simulação representativa das amostras EAW33 (esquerda) e EAD33 (direita) contendo 8400 átomos e 5950 átomos, respectivamente.	94
Figura 31. Funções de distribuição de números de coordenação de oxigênios do ânion (OO) comparados com os oxigênios dos solventes, (A) água (OW) e (B) DMSO (OD). Os números destacados nos gráficos representam o valor médio de número de coordenação na distância estabelecida, 0,0 – 3,9 Å.	95
Figura 32. Estruturas otimizadas do DMSO (A), de um dímero linear (B) e de dois dímeros cíclicos (C) e (D). E representa a energia e Est. a estabilidade.	96

Figura 33. Ajuste de banda nas espécies associada e não associada (monomérica) do modo $\nu(\text{SO})$ de vibração. Os pontos representam o dado experimental, as curvas em azul aos ajustes <i>voigt</i> e a curva em preto a soma dos componentes azuis.	99
Figura 34. Densidade, $\rho / g \cdot cm^{-3}$, e viscosidade, $\eta / m \cdot Pa \cdot s$, em função da fração molar do eletrólito em solução de DMSO.	101
Figura 35. Curvas de Walden para cada solução eletrolítica: $R^2 = 1,0$ (KCl), 0,99385 (LiClO ₄), 0,96119 (Mg(ClO ₄) ₂), 0,8848 (KSCN), 0,83521 (KI), 0,98725 (TBAN ₃), 0,98484 (TBASCN) e 0,93153 (TBAOCN). O gráfico de dentro destaca os ajustes lineares dos sistemas agregados no gráfico principal.	102
Figura 36. Espectros na região de baixa frequência Raman dos sistemas eletrolíticos mostrando o pico de bóson (característico de vidros) e os modos de rede de cristais.	104
Figura 37. Espectros Raman isotrópico e anisotrópico e IV da região que compreende o modo de estiramento $\nu(\text{SO})$ do DMSO para toda a faixa de fração molar avaliada das misturas DMSO/Sais: DMSO/KI, DMSO/KSCN, DMSO/LiClO ₄ , DMSO/Mg(ClO ₄) ₂ , DMSO/TBAN ₃ , DMSO/TBASCN, DMSO/TBAOCN. As linhas tracejadas destacam a posição da banda no DMSO puro, e no caso de Li ⁺ e Mg ²⁺ foi acrescentada a posição da interação ν_C	107
Figure 38. Frequência no infravermelho do modo $\nu(\text{SO})$ em função da fração molar de eletrólito nas soluções de DMSO calculadas pelas Equações 62-63.	107
Figura 39. Efeito de não coincidência Raman no modo SO em função da fração molar de eletrólito nas soluções de DMSO calculados pelas Equações 62-63.	108
Figura 40. Espectros para a maior concentração de cada eletrólito, concentração na qual foram observadas maiores variações espectrais: $\nu_s(\text{C-S-C}) \approx 670 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_a(\text{C-S-C}) \approx 700 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{CH}_3) \approx 2910 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_a(\text{CH}_3) \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$	112
Figure 41. Deslocamento químico (δ) de ¹³ C e ¹ H das soluções eletrolíticas de DMSO.	114
Figure 42. Deslocamento químico (δ) de ¹³ C e ¹ H das soluções eletrolíticas de DMSO com variação de temperatura.	115
Figura 43. Espectros infravermelho dos modos $\nu(\text{SO})$ do DMSO e $\nu(\text{CN})$ do ânion tiocianato nos sistemas DMSO-KSCN-LiClO ₄ e do modo $\nu(\text{SO})$ em sistemas DMSOLiClO ₄ -18-crown-6.	116
Figura 44. Espectros no infravermelho dos modos $\nu(\text{SO})$ do DMSO e $\nu(\text{CN})$ do ânion tiocianato e cianato nos sistemas DMSO-KSCN-Mg(ClO ₄) ₂ e dos modos $\nu(\text{SO})$ do DMSO e $\nu(\text{CN})$ do ânion cianeto nos sistemas DMSO-TBAOCN-Mg(ClO ₄) ₂	119

Figura 45. Espectros no infravermelho dos modos $\nu(\text{SO})$ do DMSO e $\nu(\text{CN})$ do ânion tiocianato e cianato nos sistemas DMSO-KSCN-Mg(ClO ₄) ₂ -18-crown-6 e dos modos $\nu(\text{SO})$ do DMSO e $\nu(\text{CN})$ do ânion cianeto nos sistemas DMSO-TBAOCN-Mg(ClO ₄) ₂ -18-crown-6..	122
Figura 46. Espectros Raman isotrópico e anisotrópico do modo $\nu(\text{CN})$ do BMIMTCA para os sistemas indicados no gráfico.	123
Figura 47. <i>Clusters</i> com maior número de solvatação que apresentaram maior concordância com os espectros experimentais.	127
Figura 48. Variação da energia de interação íon/DMSO com o número de solvatação (n). ..	129
Figura 49. Espectros Raman isotrópico e anisotrópico de soluções de DMF/KSCN.	130
Figura 50. Espectro Raman isotrópico do modo $\nu(\text{N}_3)$ de soluções contendo DMF/TBAN ₃ ..	132
Figura 51. Espectro infravermelho e Raman do modo $\nu(\text{CO})$ da DMFA e do modo $\nu(\text{CN})$ do ânion tiocianato.	134
Figura 52. Espectro infravermelho e Raman do modo $\nu(\text{CO})$ da DMF e do modo $\nu(\text{N}_3)$ do ânion azida.	137
Figura 53. Perfis experimentais de difração de raios-X (A) e de nêutron (B) do EAN puro, H ₂ O/EAN e misturas DMSO na fração molar $\chi_{\text{EAN}} = 0,33$. As setas destacam a posição do pico à baixo Q.	139
Figura 54. Perfis de difração de raios-X e de nêutrons (para diferentes contrastes) e respectivos ajustes EPSR do EAN puro (A) e das misturas EAW33 (B) e EAD33 (C). Os dados experimentais estão representados pelos pontos e o ajuste modelo EPSR pelas linhas sólidas. As curvas de cada amostra destacada estão deslocadas de 1,0 unidade à exceção do raio-X que está deslocado de 0,5.	141
Figura 55. Correlações cátion-ânion (N1-NO), ânion-ânion (NO-NO) e cátion-cátion (N1-N1 e C2-C2) em EAN puro (curva preta) e em EAW33 (curva vermelha) e EAD33 (curva azul).	143
Figure 56. Rdf's das correlações H1-OO e H1-OX nos sistemas EAW33 (baixo) e EAD33 (acima) comparados com a correlação H1-OO em EAN puro (linha preta). A linha tracejada representa o máximo do pico da correlação H1-OO em EAN puro em 1,68 Å. As correlações em EAD33 estão deslocadas de 2 unidades.	145
Figure 57. (A) Adf's (N1-H1---OO, N1-H1---OW e N1-H1---OD) combinadas com as rdf's (H1-OO, H1-OW e H1-OD) em EAN, EAW33 e EAD33. Nos gráficos superiores às imagens estão plotadas as rdf's e nos gráficos à direita as sdf's sob as condições: $1,2 < r_{\text{H1-OO}} < 2,5$ e $1,2 < r_{\text{H1-OX}} < 2,4$ (X= OW/OD). (C) Adf's de todos os sistemas comparadas.	146

Figura 58. (A) Rdf's dos oxigênios do nitrato (OO), água (OW) e DMSO (OD) correlacionados com nitrogênio central do cátion amônio (N1). As correlações em EAD33 estão deslocadas de 4 unidades. (B) Nitrogênio central do cátion amônio correlacionado com a mesma espécie (N1-N1) nos mesmos sistemas.	147
Figura 59. Distribuição espacial (sdf's) dos oxigênios do ânion, (A), (B) e (C), e dos solventes, (D) e (E), ao redor do átomo do cátion EA^+ em EAN puro e nas misturas EAW33 e EAD33. (F) Sdf comparativa da densidade de oxigênios em torno do EA^+ . Os lobos em vermelho representam a densidade eletrônica do OO, em azul do OW e em amarelo do OD.	148
Figura 60. (A) Correlção C2-C2 em EAN puro comparada com C2-C2 em EAW33 e, C2-C2 e C2-CD em EAD33. (B) Correlção C2-OO em EAN puro comparada com C2-OO e C2-OW em EAW33 e, C2-OO e C2-OD em EAD33, a linha vertical tracejada destaca a posição do pico em EAN puro. (C) Sdf's das correlações C2-C2 em EAN puro, EAW33 e EAD33 correspondentes à primeira esfera de coordenação com distância de corte de 5,0 Å e razão range/isoval = 1,47.	150
Figura 61. (A) Correlação OO-OO em EAN puro comparada com as correlações OO-OO em EAW33 e EAD33. (B) Correlação OO-H1 em EAN puro comparada com as correlações OO-HW e OO-HD nas misturas.	152
Figura 62. Rdf's das interações ânion-solvente, SD-OO e OW-OO, nas misturas EAD33 e EAW33, respectivamente.	153
Figura 63. (A) Todas as correlações entre os átomos de hidrogênio e de oxigênio em EAW33 (H1-OO, H1-OW, HW-OW e HWOO). (B) Correlações das moléculas de água (HW-HW, HW-OW e OW-OW). As setas indicam os picos cujas distâncias estão listadas na Tabela 4 para diferentes concentrações de EAN em água.	154
Figura 64. Todas as rdf's presentes em DMSO: (A) EAD33 e (B) DMSO puro extraído da referência 122. (C) Correlações CD-CD e OD-OD em função da fração molar de EAN nas misturas com DMSO: EAD10, EAD20, EAD33 e EAD50.	156
Figura 65. Perfis de difração de raios-X e de nêutrons e respectivos ajustes EPSR das misturas água/EAN: (A) EAW10 ($\chi_{EAN}=0.10$) e (B) EAW60 ($\chi_{EAN}=0.60$), e DMSO/EAN: (C) EAD10 ($\chi_{EAN}=0.10$), (D) EAD20 ($\chi_{EAN}=0.20$) e (F) EAD50 ($\chi_{EAN}=0.50$). Os dados experimentais estão representados pelos pontos e o ajuste modelo EPSR pelas linhas sólidas e nos gráficos contendo mais de um perfil de difração, estes estão deslocados de 0,5 entre si. (F) Variação da posição do pico à baixo Q das amostras d_3 -EAN- D_2O e d_3 -EAN/ d_6 -DMSO em função da fração molar do EAN.	159

Figura 66. Número de coordenação de OO, OW e OD ao redor de N1, das correlações N1-OX, em função da fração molar de EAN.	162
Figura 67. Estrutura química dos componentes dos SEP's: Cloreto de colina (CHCl), Uréia, n-metil uréia (MU) e 1,3-dimetil uréia (DMU).	163
Figura 68. (A) Densidades (ρ /g.cm ⁻³), (B) volume molar (V_m /cm ³ .mol ⁻¹) e (C) volume molar de excesso (V^E / cm ³ .mol ⁻¹) das misturas Reline/DMSO, MUChCl/DMSO e DMUChCl/DMSO em função da fração molar de DMSO (χ_{DMSO}) a 323,15 K e pressão atmosférica.	166
Figura 69. (A) Viscosidades (η /mPa.s) e (B) viscosidades de excesso, $\Delta\eta$, das misturas Reline/DMSO, MUChCl/DMSO e DMUChCl/DMSO em função da fração molar de DMSO (χ_{DMSO}) a 323.15 K pressão atmosférica.	168
Figura 70. (A) Condutividade elétrica (κ /mS.cm ⁻¹) e (B) ajustes de Walden's das misturas Reline/DMSO, MUChCl/DMSO e DMUChCl/DMSO em função da fração molar de DMSO (χ_{DMSO}) a 323,15 K e pressão atmosférica.	169
Figura 71. Exemplo das possibilidades de formação de ligação de hidrogênio para a Relina pura (esquerda) e para o sistema DMSO/Relina (direita).	171
Figura 72. Espectros Raman das misturas DMSO/SEP comparados com os SEPs e DMSO puros na região dos modos $\nu(\text{SO})$ e $\nu(\text{CSC})$ obtidos à 323,15 K: (A) DMSO/Relina, (B) DMSO/MUChCl e (C) DMUChCl. O modo referente as moléculas de DMSO associadas está destacado no gráfico como $\nu_{\text{ass.}}$ e o modo de DMSO livre como $\nu(\text{SO})$	172
Figura 73. Espectros Raman das misturas (A) DMSO/Relina, (B) DMSO/MUChCl e (C) DMSO/DMUChCl entre 400-3600 cm ⁻¹ obtidos à 323,15 K.	173

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fórmula geral para a classificação de SEP.	35
Tabela 2. Momento de dipolo (μ), frequências (ν) dos componentes isotrópico e anisotrópico do espectro Raman e NCR (Δ/cm^{-1}) para diversas moléculas contendo os cromóforos vibracionais $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{S}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$ e $-\text{CN}$. Tabela adaptada da referência 103.	47
Tabela 3. Faixa de energia e comprimentos de onda de nêutrons.	65
Tabela 4. Concentrações de diversas soluções eletrolíticas de DMSO.	80
Tabela 5. Parâmetros de Lennard-Jones (L-J) e cargas de Coulomb utilizados para definir o potencial de referência das moléculas de EAN, água e nos ajustes EPSR. Parâmetros de ligação do potencial intramolecular utilizados para definir o cátion amônio, o ânion nitrato e os solventes água e DMSO.	92
Tabela 6. Frequências dos componentes Raman isotrópico (iso) e anisotrópico (aniso) do modo $\nu(\text{SO})$, variação destas frequências com relação a DMSO puro ($\Delta \nu$) e NCR das soluções de DMSO/ H_2O	97
Tabela 7. Frequências dos componentes Raman isotrópico (iso) e anisotrópico (aniso) do modo $\nu(\text{SO})$, variação destas frequências com relação a DMSO puro ($\Delta \nu$) e NCR das soluções de CCl_4/DMSO	98
Tabela 8. Variação da frequência do modo $\nu(\text{SO})$ com relação à DMSO puro, $\Delta \nu(\text{SO})$, magnitude da separação entre os modos $\nu(\text{SO})$ e o modo de interação Li^+/SO , $\Delta \nu_{\text{sep.}}(\text{SO})$, razão entre as áreas dos modos $\nu(\text{SO})$ e o modo de interação Li^+/SO , RA, e a variação da frequência do modo $\nu(\text{CN})$ com relação à DMSO/ KSCN ($\chi_{\text{KSCN}}=0,075$).	117
Tabela 9. Variação da frequência do modo $\nu(\text{SO})$ com relação à DMSO puro, $\Delta \nu(\text{SO})$, magnitude da separação entre os modos $\nu(\text{SO})$ ou $\nu(\text{CN})$ e o modo de interação Mg^{2+}/SO ou $\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}^-$ ou $\text{Mg}^{2+}/\text{OCN}^-$, $\Delta \nu_{\text{sep.}}$, razão entre as áreas dos modos $\nu(\text{SO})$ ou $\nu(\text{CN})$ e o modo de interação Mg^{2+}/SO ou $\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}^-$ $\text{Mg}^{2+}/\text{OCN}^-$, RA.	120
Tabela 10. Razão entre as áreas dos modos νSO e o modo de interação cátion/ SO (RA $\nu(\text{SO})$), razão entre as áreas dos modos $\nu(\text{CN})$ e o modo de interação cátion/ CN (RA $\nu(\text{CN})$) e energia de interação para cada caso (ΔE) calculadas por DFT.	125
Tabela 11. Parâmetros teóricos selecionados para $[\text{M}(\text{DMSO})_n]^{a+}$ ($\text{M} = \text{Li}^+$ ($a=1$) e Mg^{2+} ($a=2$), $n=1 - 6$), ($\text{M}' = \text{K}^+$ e TBA^+ , $m=1$, $a=1$) e $[\text{A}(\text{DMSO})_p]^-$ ($\text{A} = \text{SCN}^-$, I^- , N_3^- , OCN^- , $p=1 - 4$), ($\text{A}' = \text{I}^-$, $m=1-4$).	126

Tabela 12. Frequências do modo $\nu(\text{CO})$ nos componentes Raman isotrópico (iso) e anisotrópico (aniso), variação destas frequências com relação a DMFA pura ($\Delta\nu$) e NCR das soluções de DMF/KSCN.	131
Tabela 13. Frequências do modo $\nu(\text{CO})$ nos componentes Raman isotrópico (iso) e anisotrópico (aniso), variação destas frequências com relação a DMFA pura ($\Delta\nu$) e NCR das soluções de DMFA/TBAN ₃	133
Tabela 14. Variação da frequência do modo $\nu(\text{CO})$ ou do modo $\nu(\text{CN})$ com relação à DMFA pura e com relação à DMFA/KSCN, $\Delta\nu(\text{CO})$; razão entre as áreas dos modos $\nu(\text{CO})$ ou $\nu(\text{CN})$ e o modo de interação Mg^{2+}/CO ou $\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}^-$, RA.	135
Tabela 15. Diferença de frequência Raman isotrópica do modo $\nu(\text{CO})$, $\Delta\nu_{\text{iso}}(\text{CO})$, razão entre as áreas dos modos $\nu(\text{N}_3)$ e o modo de interação N_3^-/CO , RA.	136
Tabela 16. Posição do pico à baixo Q em EAN puro e nas suas misturas com H ₂ O (EAW33) e DMSO (EAD33) a $\chi_{\text{EAN}} = 0,33$	139
Tabela 17. Nomenclatura associada à estrutura química dos componentes de contrastes nêutron.	140
Tabela 18. Posições dos picos relativos à primeira esfera de coordenação, os correspondentes números de coordenação e as distâncias de corte usadas para definir a primeira esfera de coordenação das interações cátion-ânion (C-A), cátion-solvente (C-S), cátion-cátion (C-C), ânion-ânion (A-A), ânion-solvente (A-S) e solvente-solvente (S-S) derivados das funções $g(r)$	142
Tabela 19. Posição do pico referente à primeira e segunda esfera de coordenação em EAW10, EAW33 e EAW60 comparados com os resultados de Hayes <i>et al.</i> ⁷² para a água pura.	155
Tabela 20. Posições dos picos relativos à primeira esfera de coordenação, os correspondentes números de coordenação e as distâncias de corte usadas para definir a primeira esfera de coordenação derivadas das funções $g(r)$ para todas as concentrações de EAN em água e em DMSO analisadas.	160
Tabela 21. Número total de átomos de oxigênio em torno de N1, O_{Total} , na primeira esfera de coordenação.	162
Tabela 22. Razão molar dos componentes dos SEP's e respectivas massas molares e pontos de fusão (T_f). Densidade (ρ), viscosidade (η) e condutividade (κ) à 323,15 K. O símbolo de aproximação ($\sim$) se deve ao fato de que os valores foram extraídos de gráficos.	163

Tabela 23. Densidades (ρ /g.cm⁻³), viscosidades (η /mPa.s) e condutvidades elétrica (κ /mS.cm⁻¹) das misturas Reline/DMSO, MUCl/DMSO e DMUCl/DMSO em função da fração molar de DMSO (χ_{DMSO}) à 323.15 K e pressão atmosférica. 164

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
1.1. Apresentação da tese	22
1.2. Dimetil Sulfóxido (DMSO)	23
1.3. Nitrato de Etil Amônio (EAN)	29
1.4. Solventes Eutéticos Profundos (SEP)	32
1.5. Técnicas experimentais	36
1.5.1. Espectroscopia Vibracional: espalhamento Raman e absorção no Infravermelho	36
1.5.2. Efeito de não-coincidência Raman	41
1.5.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	51
1.5.4. Técnicas de espalhamento de radiação para determinação da estrutura de materiais	55
1.5.4.1. Espalhamento elástico de Raios-X	59
1.5.4.2. Espalhamento elástico de nêutrons	62
1.6. Métodos de simulação computacional	68
1.6.1. Química quântica	68
1.6.2. EPSR	70
2. OBJETIVOS	76
3. MATERIAIS E MÉTODOS	78
3.1. Materiais	78
3.2. Preparo de amostras	78
3.2.1. DMSO/Sais	79
3.2.2. DMSO/EAN	81
3.2.3. DMSO/SEP	81
3.3. Medidas de propriedades físicas: densidade, viscosidade e condutividade elétrica	83
3.4. Medidas espectroscópicas: Espectros Raman, IV e RMN	85
3.4.1. Tratamento de dados e estratégia de ajuste de banda	86
3.5. Medidas de fator de estrutura estático: espalhamento elástico de Raios-X e de nêutrons	88
3.6. Métodos de simulação computacional	90
3.6.1. Química quântica	90

3.6.2. EPSR	91
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
4.1. DMSO	96
4.2. DMSO/Sais	99
4.2.1. Caracterização das soluções eletrolíticas	99
4.2.2. Espectros Raman e no infravermelho do modo ν_{SO} à 298 K	104
4.2.3. Espectros Raman dos modos $\nu_s(CH_3)$, $\nu_a(CH_3)$, $\nu_s(C-S-C)$ e $\nu_a(C-S-C)$ à 298 K	111
4.2.4. RMN relacionado com a espectroscopia vibracional à 298 K.	112
4.2.5. Determinação da magnitude da interação cátion/dipolo: Análise da formação de par iônico em DMSO e aprisionamento das espécies catiônicas por éteres de coroa	115
4.2.6. Determinação do número de solvatação do DMSO em torno das espécies iônicas avaliadas por DFT	125
4.2.7. Sistemas comparativos de DMFA/sais	130
4.3. DMSO/EAN	138
4.3.1. Comparação entre os fatores de estrutura estático de EAN, EAW33 e EAD33	138
4.3.2. Modelo EPSR aplicado para determinar a estrutura de EAN, EAW33 e EAD33	139
4.3.3. Influência das moléculas de água e de DMSO na estrutura do EAN nas misturas EAW33 e EAD33.	142
4.3.4. Correlação cátion-solvente comparada com a correlação cátion-ânion em EAN, EAW33 e EAD33.	144
4.3.5. Correlações cátion-solvente comparadas com as correlações cátion-cátion em EAN, EAW33 e EAD33.	149
4.3.6. Comparações entre as correlações ânion-solvente e ânion-ânion em EAN, EAW33 e EAD33.	152
4.3.7. Influência do EAN na estrutura da água em EAW33	154
4.3.8. Influência do EAN na estrutura do DMSO em EAD33.	156
4.3.9. Efeito da concentração de EAN nas misturas água/EAN e DMSO/EAN: Modelo EPSR aplicado para determinar a estrutura das misturas de água/EAN e DMSO/EAN	158
4.3.10. Número de coordenação N1-OX em função da fração molar de EAN	161
4.4. DMSO/SEP	163
4.4.1. Densidade	165
4.4.2. Viscosidade	167
4.4.3. Condutividade elétrica.	169

4.4.4.. Influência do DMSO nas interações intermoleculares dos SEP's por espectroscopia vibracional.	170
5. CONCLUSÕES	174
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	178
Anexos	190
Súmula Curricular	191

1. INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação da tese

A proposta inicial do projeto foi a análise detalhada da auto-associação do DMSO na presença de espécies iônicas, pois é bem conhecido que o DMSO é altamente associado na fase líquida. Essa análise seria determinada utilizando o modo de vibração de estiramento simétrico $\nu(\text{SO})$ do DMSO como sonda de interações intermoleculares por meio de medidas de não coincidência Raman (NCR) por espectroscopia Raman de soluções de DMSO/Líquidos iônicos (LI). Nesses sistemas o DMSO pode ser utilizado como soluto devido à alta miscibilidade. No entanto, a maioria dos LIs apresentam bandas de vibração na mesma região de estiramento $\text{S}=\text{O}$ impossibilitando o estudo do efeito NCR com precisão. Deste modo escolheu-se sais mais simples com elevada solubilidade em DMSO para tal estudo, a fim de compreender a estrutura destas misturas com base nas espectroscopias vibracionais (Raman e no infravermelho), Ressonância Magnética Nuclear e em cálculos de química quântica. A partir de misturas DMSO/Sais avaliou-se então os mecanismos de solvatação das espécies catiônicas e aniônicas envolvidas e como elas afetam as estruturas de associação do solvente.

Tendo em vista o interesse inicial no estudo de misturas binárias de DMSO/LI e a oportunidade de avaliar a estrutura desses sistemas com base nos experimentos de espalhamento de raios-X e nêutrons e na técnica de simulação computacional para sistemas líquidos, EPSR, durante o estágio de pesquisa no exterior (BEPE - Fapesp), foram estudadas as misturas de DMSO/EAN e comparadas com as misturas $\text{H}_2\text{O}/\text{EAN}$. Além do interesse no estudo da auto-associação do DMSO, atualmente, a tendência da pesquisa está voltada para mistura de compostos conhecidos para modular suas propriedades, em vez de inventar novos compostos. Neste contexto, misturas binárias de Líquidos Iônicos e solventes moleculares são promissoras com potencial para aplicações de alto impacto, como o tratamento de biomassa. A escolha do líquido iônico EAN foi devido ao interesse do Dr. Alessandro Triolo nestes sistemas, que têm

acesso às instalações europeias que disponibilizam essas técnicas, tais como ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) na França e RAL (Rutherford Appleton Laboratory) na Inglaterra. O EAN pertence à classe de líquidos iônicos próticos (LIPs) e suas propriedades estruturais e dinâmicas são largamente determinadas por ligações de hidrogênio. Estudos sobre essas misturas são limitados até o momento e a principal informação existente é que o DMSO consegue interferir fortemente na rede de ligação de hidrogênio existente no LIP puro, o que leva a grandes efeitos estruturais e termodinâmicos, como a formação de mistura eutética, similarmente ao caso de misturas de DMSO-água. As misturas DMSO-LIP são muito atraentes por causa do papel desempenhado pelos solventes polares em influenciar as propriedades de solvatação em LIPs, afetando o equilíbrio de pares iônicos de contato e o equilíbrio de pares iônicos separados por solvente.

Ainda no contexto de misturas binárias para modular as propriedades dos componentes, outra classe de líquidos iônicos conhecidos como solventes eutéticos profundos (SEPs) foram sintetizados, suas misturas com DMSO avaliadas em termos de suas propriedades físico-químicas e as interações com o solvente determinadas por espectroscopia vibracional. Os SEPs são de baixo custo, não-tóxicos e biodegradáveis. No entanto, suas altas viscosidades e limitadas estabilidades térmica e química são suas principais desvantagens, fazendo-se necessária sua mistura com solventes moleculares para melhorar sua aplicação.

1.2. Dimetil Sulfóxido (DMSO)

O DMSO é um solvente muito difundido que, desde a sua descoberta em 1866, atrai uma grande atenção. É um composto aprótico polar que encontra aplicações que vão desde o elevado potencial de impacto médico^{1,2} até a crio-proteção de proteínas e material celular³, incluindo também a extração de metais⁴ e, em geral, como um solvente versátil, pouco tóxico. É um composto anfifílico, pois possui uma porção altamente polar (o dipolo sulfóxido, S=O) e

dois grupos metílicos, apolares. Essa composição química tão peculiar o torna um bom solvente para moléculas polares e não polares e é capaz de interagir de maneira não inocente com uma variedade de compostos. Por exemplo, sabe-se que as misturas DMSO-água são caracterizadas pela formação de mistura eutética⁵ que as torna muito atraentes para a crio-conservação de materiais biológicos. Neste cenário, a diferenciação polar versus apolar e a capacidade de ligação de hidrogênio (LH) são fatores que influenciam fortemente as propriedades estruturais e dinâmicas de misturas baseadas em DMSO.

Por outro lado, o comportamento largamente não ideal deste líquido, atribuído à sua tendência de auto-associação intermolecular⁶⁻¹⁶, bem como de interagir fortemente com outras moléculas ou íons são aspectos pouco estudados²¹⁻²⁸. De fato, mesmo em trabalhos recentes^{10,11} chama-se a atenção para aspectos ainda controversos dessas interações envolvendo o DMSO. Num trabalho ainda mais recente¹⁵, menciona-se que “apesar de ser conhecido por quase 150 anos, suas propriedades como solvente e como meio reacional ainda são pouco conhecidas e, em particular a entalpia de auto-associação é desconhecida”. Por causa da sua extensiva auto-associação no estado líquido, a atribuição do seu espectro vibracional também é motivo de controvérsias.

Figura 1. Estruturas propostas de associação do DMSO em fase líquida: (1) monômero, $\nu(\text{SO}) \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$; (2) dímero, $\nu(\text{SO}) \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$; (3) dímero cíclico, $\nu(\text{SO})^{\text{em fase}} \sim 1027 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{SO})^{\text{fora de fase}} \sim 1044 \text{ cm}^{-1}$; (4) trímero cíclico e (5) cadeia polimérica, $\nu(\text{SO}) \sim 1013 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{CH}_3) \sim 1027 \text{ cm}^{-1}$.

A Figura 1 mostra as formas de associação do DMSO mais discutidas na literatura por conta da interação dipolo-dipolo e a Figura 2 mostra os espectros vibracionais, Raman e no infravermelho, do DMSO puro com destaque para o modo de vibração $\nu(\text{SO})$ na Figura 1B, cujos componentes Raman isotrópico e anisotrópico e espectro infravermelho são apresentados. O estiramento $\nu(\text{SO})$, assinalado como número 7, apresenta uma banda de intensidade acentuada no infravermelho como consequência do maior dipolo de transição, enquanto que no Raman essa intensidade é bastante reduzida devido à baixa polarizabilidade de transição deste modo. Além disso, a banda atribuída ao modo $\nu(\text{SO})$ apresenta-se como a sobreposição de alguns componentes, geralmente indicados como as vibrações $\text{S}=\text{O}$ em diferentes formas associadas do DMSO.

Figura 2. (A) Espectros no infravermelho e Raman ($\lambda = 488 \text{ nm}$) do DMSO na região de $200\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$. Atribuição das bandas: (1) deformação angular C-S-C; (2) deformação angular assimétrica C-S-O; (3) deformação angular simétrica C-S-O; (4) estiramento simétrico C-S-C; (5) estiramento assimétrico C-S-C; (6) CH_3 rocking; (7) estiramento $\text{S}=\text{O}$; (8) deformação angular simétrica CH_3 ; (9) deformação angular assimétrica CH_3 ; (10) estiramento simétrico CH_3 ; (11) estiramento assimétrico CH_3 . (B) Espectro IV e os componentes isotrópico e anisotrópico do espectro Raman referentes à banda atribuída ao modo de vibração $\text{S}=\text{O}$ do DMSO (7).

No infravermelho, a frequência deste modo, determinada pela média ponderada dos seus componentes (descritos na metodologia), apresenta número de onda aproximadamente igual ao componente Raman anisotrópico, enquanto que o componente Raman isotrópico se encontra deslocado da ordem de $7,48 \text{ cm}^{-1}$ para a região de menor frequência. Este deslocamento de

frequência está relacionado com o grau de associação do DMSO no estado líquido devido ao acoplamento dos dipolos de transição do modo vibracional mencionado sendo conhecido como o efeito de não-coincidência Raman, NCR, e pode ser utilizado para quantificar as interações intermoleculares no DMSO, bem como para acompanhar como essas interações se manifestam em diferentes meios e concentrações.

Em 1966, Figueroa e Szmant⁶ propuseram que a banda relativa ao estiramento $\nu(\text{SO})$ seria composta pelas espécies monômero, dímero aberto, dímero cíclico e trímero, estruturas (1), (2), (3) e (4) mostradas na Figura 2, respectivamente. O experimento se baseou na medida de espectros no infravermelho com a diluição de DMSO em tetracloreto de carbono (CCl_4). Para as amostras com concentração molar entre 0,002 e 0,008 M de DMSO, foram observadas apenas uma banda centrada em ca. 1060 cm^{-1} , atribuída à espécie monomérica. Acima desta concentração as espécies associadas passaram a ser consideradas devido ao alargamento da banda e ao desvio da linearidade da relação de absortividade molar com a concentração de DMSO. Nas concentrações entre 0,01-0,3 M duas bandas separadas foram evidenciadas, uma em ca. 1060 cm^{-1} e outra em ca. 1000 cm^{-1} , a segunda foi atribuída ao dímero cíclico uma vez que o dímero aberto deveria apresentar duas bandas ou uma banda bastante larga nesta região. Com base no equilíbrio monômero/dímero foi obtida a constante de associação da ordem de 60 mol^{-1} , o que representa uma elevada entalpia de associação excluindo a formação do trímero, que é instável como resultado da repulsão dos grupos metil axiais e de sua entropia desfavorável. Além disso, a presença de moléculas de DMSO livres em equilíbrio com as estruturas de associação foi evidenciada e a frequência relativa ao monômero em ca. 1060 cm^{-1} foi atribuída em estudos posteriores por espectroscopia vibracional em fase gasosa e em soluções diluídas.¹²⁻¹⁵

De acordo com Fini e Mirone (1976)⁹, o espectro vibracional no infravermelho pode ser decomposto em quatro componentes, sendo a banda na região de menor frequência ca. 1020

cm^{-1} referente ao movimento *rocking* de vibração das metilas, a banda de frequência intermediária, semelhante ao máximo do espectro Raman isotrópico, atribuída à vibração em fase do grupo S=O de todas as moléculas que formam um aglomerado e, a banda em maior frequência coincidente com o máximo do espectro anisotrópico referente ao movimento S=O fora de fase de moléculas com orientações opostas no aglomerado.

Fawcett *et al.* (1996)¹³ fizeram uma revisão dos resultados propostos por Perelygin *et al.* (1991)¹⁰ comparando com sua proposta de atribuição do modo $\nu(\text{SO})$ no infravermelho em que ambos decompuseram a banda em quatro componentes em soluções de DMSO com acetonitrila. No entanto, os primeiros ajustaram lorentzianas puras aos componentes da banda obtendo as frequências de 1013, 1027, 1044 e 1013 cm^{-1} , enquanto que os segundos permitiram o ajuste desde lorentzianas puras até gaussianas de acordo com a concentração obtendo, assim, frequências diferentes para cada componente sendo elas 1027, 1044, 1058 e 1072 cm^{-1} . A banda em 1013 cm^{-1} foi atribuída ao movimento *rocking* de vibração das metilas. A banda em 1027 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento S=O em moléculas associadas de forma polimérica (Figura 1(5)) por Perelygin *et al.* enquanto que Fawcett *et al.* atribuíram ao movimento de *bending* de vibração das metilas uma vez que resultados prévios⁸ mostraram que este modo está presente no espectro do DMSO em fase gasosa, que não desaparece em soluções diluídas e que aparece em menor frequência quando analisado o DMSO deuterado (DMSO-d_6)^{8,12}. A banda em 1058 cm^{-1} ajustada para as soluções com acetonitrila por Fawcett *et al.* foi atribuída ao estiramento S=O de moléculas de DMSO livres assim como havia sido previamente observado em fase gasosa⁸, portanto não poderia ser atribuída ao estiramento assimétrico S=O no dímero cíclico conforme proposto por Perelygin *et al.* A banda em 1072 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento S=O em moléculas não-associadas. Ambos os autores concordam que a banda em 1044 cm^{-1} se refere à uma espécie associada de DMSO na forma do dímero cíclico. No entanto, para Perelygin *et*

al. corresponde ao estiramento simétrico S=O enquanto que para Fawcett *et al.* ao estiramento assimétrico S=O.

Após alguns anos de discussão sobre as formas associadas de DMSO no estado líquido e sobre a atribuição de seu espectro vibracional, estabeleceu-se que a presença do dímero cíclico é majoritária e a determinação da constante de associação dimérica passou a ser alvo de discussão. Em 2013 Shikata *et al.*¹⁵ analisaram soluções de DMSO em benzeno e CCl₄ por espectroscopia dielétrica e calcularam essa constante obtendo uma entalpia de associação de -40 KJ.mol⁻¹. Um ano mais tarde, Kirilov *et al.*¹⁶ calcularam a constante de associação por variação de temperatura em espectroscopia vibracional de DMSO puro e obtiveram uma entalpia de -11,7 KJ.mol⁻¹. Mesmo após diferentes autores concordarem com a prevalência do dímero cíclico como espécie associada do DMSO, as entalpias de associação ainda eram controversas, sendo o método utilizado por Kirilov *et al.* mais confiável uma vez que entalpias da ordem de magnitude de -40 KJ.mol⁻¹ podem ser aceitáveis para sistemas cujas interações intermoleculares são dominadas por ligações de hidrogênio como, por exemplo, a água líquida que apresenta entalpia de associação entre -22 à -27 KJ.mol⁻¹. Em artigos ainda mais recentes, ainda tem sido estudado a possibilidade de outras formas associadas em conjunto com o dímero cíclico, como o dímero aberto.¹⁷

Alguns autores, ainda, sugerem que o DMSO não é um líquido associado baseados em espectroscopia dielétrica⁷ e em estudos de baixa frequência Raman⁹, justificando que as propriedades físico-químicas deste líquido como ponto de ebulição (189 °C) e entropia de vaporização ($\Delta S^{vap} = 29,6 \text{ cal.}$)¹⁸ indicam a presença de interações dipolo-dipolo não específicas, porém fortes. Com base em análise estrutural, alguns autores também concordam que não existem forças específicas e tão fortes quanto as ligações de hidrogênio que determinam a estrutura da água e do metanol na fase líquida. No entanto, a modelagem computacional dos padrões de espalhamento de raios-X e de nêutrons têm sido discutida ao longo dos anos a fim

de se obter um potencial de interação intermolecular que seja capaz de descrever com exatidão sua estrutura na fase líquida¹⁹⁻²⁰.

De modo geral, devido à presença do grupo S=O na sua estrutura, DMSO pode interagir com outras espécies se comportando ou como ácido ou como base de Lewis. Tradicionalmente, a utilização da espectroscopia vibracional (Raman e Infravermelho) na elucidação de interações intermoleculares envolvendo uma espécie doadora (D) e uma espécie aceptora (A) se baseia na medida de deslocamentos de frequências vibracionais tanto de modos da espécie A, como da espécie D. No caso, por exemplo, da formação de ligações de hidrogênio entre DMSO e H₂O, os modos mais sensíveis envolvem o estiramento O-H da água e o modo S=O do DMSO. No caso específico do DMSO e suas espécies associadas, pode-se fazer uso, adicionalmente do chamado efeito de não-coincidência Raman (NCR), que foi mostrado na Figura 1.2 (B), mencionado sucintamente no texto e, que será descrito com detalhe no item 1.4.2.

1.3. Nitrato de Etilamônio (EAN)

O nitrato de etilamônio (EAN) pertence à classe de Líquidos Iônicos (LIs) conhecida como líquidos iônicos próticos (LIPs). A utilização de LIs como solvente tem crescido em alguns processos e tecnologias, tais como síntese orgânica²⁹⁻³², catálise³³⁻³⁶, eletroquímica³⁷⁻⁴⁰, auto-organização de surfactantes⁴¹ e na ciência de colóides⁴². Eles são compostos inteiramente de íons, cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos, ou seja, não existem moléculas neutras no meio e as forças dominantes são as de atrações Coulombicas e outras interações coesivas comuns em líquidos. Os LIs caracterizam-se por apresentarem ponto de fusão a baixas temperaturas quando comparados com sais inorgânicos porque as atrações Coulombicas são mais fracas e os arranjos de empacotamento são frustrados (elevada entropia), por pressão de vapor insignificante e por alta estabilidade térmica e eletroquímica, sendo considerados

solventes verdes^{43,45}. Além disso, possuem propriedades de solvatação interessantes em comparação com outros solventes⁴⁶⁻⁴⁸.

Os LIPs são formados pela reação ácido-base de Brønsted de acordo com o esquema mostrado na Figura 3 para a formação do EAN, onde a transferência de próton é caracterizada por um equilíbrio químico e permite a classificação de LIPs pobres, bons e superiônicos. Essa classificação é feita pela comparação dos LIPs com solução aquosa de cloreto de potássio (KCl), cujo comportamento ideal, usando a regra de Walden que relaciona a condutividade do líquido com a sua fluidez. O EAN é caracterizado com um bom LI e pode ser considerado como uma mistura composta puramente de cátions e ânions.⁴⁹⁻⁵¹

Figura 3. Formação do LIP EAN por meio da transferência de próton (H) de um ácido de Brønsted (A) para uma base de Brønsted (B).

As interações entre os cátions e ânions em LIPs consistem em uma mistura de ligações de hidrogênio (LH)⁵², interações de Coulomb e forças dispersivas. Além disso, o cátion é, frequentemente, anfifílico e ainda pode formar nanoestrutura bem definida na fase de bulk e interface, devido à segregação das partes não carregadas⁵³⁻⁶⁴. Uma característica chave do método de síntese dos LIPs, e, portanto, do EAN, é que sítios doadores e aceptores de LH são criados permitindo a formação de redes tridimensionais de LH ao longo do líquido, tal como acontece para a água na fase líquida. Essas propriedades estruturais de LIPs, especialmente do EAN, gerou um grande número de estudos de auto-organização de surfactantes neste meio sendo possível a comparação direta em sistemas aquosos. O que é explicado pelas forças solvofóbicas em um solvente não aquoso, uma vez que é análogo às interações hidrofóbicas

que ocorrem quando o surfactante está em água. A estrutura de LIPs foi, por algum tempo, considerada como homogênea, até que em 2008 Atkin e Warr⁶⁵ e Umbeyashi *et al.*⁶⁶ mostraram através de seus resultados de espalhamento de nêutrons e de raios-X que existe a propagação de domínios polares e não polares através do *bulk* do EAN líquido, e que, portanto, apresenta estrutura microscópica heterogênea. A partir de então, a determinação de sua estrutura por meio de técnicas de espalhamento corroboradas com cálculos de simulação computacional tem sido bastante abordada na literatura a fim de estabelecer a organização da nanoestrutura que se propaga no líquido. Em um estudo bastante detalhado da estrutura de EAN por SANS e EPSR realizado por Hayes *et al.*⁶⁰ em 2011 foi proposto que essa nanoestrutura é devido à distância periódica existente entre domínios polares ou não polares, apresentando-se como uma camada bicontínua semelhante à estrutura de uma esponja.

No entanto, atualmente, a tendência da pesquisa está direcionada para a mistura de compostos conhecidos a fim de modular suas propriedades, em vez de inventar novos compostos. Neste contexto, misturas binárias de LIs e solventes moleculares são promissoras com alto potencial para aplicações de alto impacto, como o tratamento de biomassa.⁶⁷⁻⁶⁹ As misturas LIPs-DMSO estão atraindo, recentemente, grande atenção devido ao papel desempenhado pelos solventes polares em influenciar as propriedades de solvatação em PILs, afetando o equilíbrio entre pares iônicos de contato (CPI) e o equilíbrio de pares iônicos separados por solvente (PISS).⁷⁰⁻⁷¹ Dependendo do líquido molecular adicionado ao LIP, uma transição de CPI para PISS pode ser detectada por técnicas espectroscópicas, quando o solvente é polar o suficiente. Este efeito pode desempenhar um papel importante em afetar as capacidades de solubilidade, bem como outras propriedades por um ajuste fino da natureza e concentração do solvente.

Tendo em vista a complexidade das misturas de DMSO/H₂O⁵ e o fato de que a água é a principal impureza em LIs⁷²⁻⁷⁵, escolheu-se estudar a estrutura de misturas DMSO/EAN e

compará-las com misturas EAN/H₂O, analisando a influência dos solventes sobre as forças responsáveis pela estrutura do EAN líquido e a influência do EAN nas estruturas de associação dos solventes. Estudos sobre essas misturas são limitados até o momento^{70,71} e a principal informação existente é que o DMSO consegue interferir fortemente na rede de ligação de hidrogênio existente no LIP puro e isso leva a efeitos estruturais importantes, como a formação de eutética, similarmente à caso de misturas de água-DMSO. Uma vez que a água é a impureza mais comum em LIs, o interesse em como essa contaminação afeta as suas propriedades tem crescido nos últimos anos, especialmente sua mistura com LIPs, já que ambos os compostos são caracterizados por fortes redes tridimensionais de ligação de hidrogênio na fase *bulk*⁷².

O EAN apresenta ponto de fusão de 12 °C, portanto líquido à temperatura ambiente tendo sido descoberto pelo químico alemão Walden em 1914⁶², e é considerado um dos mais antigos LIs.

1.4. Solventes Eutéticos Profundos (SEP)

Solventes eutéticos profundos, SEP, são considerados uma nova classe de líquidos iônicos por apresentarem propriedades físicas semelhantes, mesmo apresentando propriedades químicas diferentes, levando-os a áreas de aplicações significativamente diferentes. Os SEP são sistemas formados por uma mistura eutética de ácidos e bases de Bronsted ou de Lewis, podendo então, conter uma variedade de espécies catiônicas e/ou aniônicas, enquanto que os LIs são compostos de um tipo discreto de ânion e cátion.⁷⁶⁻⁷⁷ A Figura 4 exemplifica a formação de uma mistura eutética entre os componentes A e B genéricos, onde, a diferença no ponto de fusão na composição eutética de A + B comparada com o de uma mistura teórica ideal, ΔT_f , está relacionada à magnitude da interação entre A e B. Quanto maior a interação, maior será ΔT_f e, conseqüentemente, menor será o ponto de fusão.

Figura 4. Representação esquemática de um ponto eutético no diagrama de fases de uma mistura binária A + B, onde T_f representa a temperatura de fusão.

As pesquisas envolvendo síntese, determinação de propriedades físico-químicas e aplicações dos SEP são relativamente recentes quando comparadas com as pesquisas envolvendo LIs, tendo seu primeiro estudo publicado em 2001⁷⁸. Até o presente momento, a aplicação dos SEP está voltada para o seu uso como meio reacional na área de síntese e em processamento de metais como meio alternativo para metais que são tradicionalmente difíceis de revestir ou processar, ou que envolvem processos ambientalmente perigosos⁷⁹⁻⁸¹. Acima de tudo, o que tem atraído atenção de pesquisadores é que os SEP estão sendo propostos como ambientalmente corretos para uso na área de síntese.⁸²⁻⁸⁵

Os SEP são compostos por íons volumosos, não simétricos e que apresentam uma baixa energia de rede, conseqüentemente, têm baixos pontos de fusão. São obtidos pela complexação de um sal de amônio quaternário com um sal metálico ou um doador de ligação de hidrogênio, conforme mostrado na Figura 5 e Tabela 1.

Figura 5. Estrutura de alguns sais de haleto e de doadores de ligação de hidrogênio usados na síntese de solventes eutéticos profundos.

A deslocalização de carga que ocorre através da ligação de hidrogênio entre um íon haleto e um doador de ligação de hidrogênio, por exemplo, é responsável pela redução do ponto de fusão da mistura quando comparada ao ponto de fusão dos seus componentes puros. Os primeiros SEP obtidos com menor ponto de fusão foram com cloreto de colina (ChCl) e com cloreto de zinco (ZnCl_2), resultando em misturas eutéticas com ponto de fusão entre 23-25 °C. Os pontos de fusão do ChCl e ZnCl_2 puros são 302 °C e 275 °C, respectivamente. O nome SEP, então, se refere aos líquidos que estão próximos da sua composição eutética, ou seja, a fração molar dos componentes que leva ao menor ponto de fusão.

Eles são descritos da forma $\text{Cat}^+\text{X}^-z\text{Y}$, onde Cat^+ é qualquer cátion amônio, fosfônio ou sulfônio, X^- é geralmente um ânion haleto. Complexos aniônicos são formados entre X^- e o ácido de Bronsted ou de Lewis, Y, e z representa o número de moléculas Y que interagem com o ânion. Os SEP são classificados de acordo com a natureza do agente complexante utilizado conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Fórmula geral para a classificação de SEP.

Tipo	Fórmula geral	Termos
Tipo I	$Cat^+X^-zMCl_x$	$M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In$
Tipo II	$Cat^+X^-zMCl_x \cdot yH_2O$	$M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$
Tipo III	Cat^+X^-zRZ	$Z = CONH_2, COOH, OH$
Tipo IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1} + .RZ + MCl_{x+1}$	$M = Al, Zn$ e $Z = CONH_2, OH$

Os solventes eutéticos do tipo III formados a partir de ChCl e doadores de ligação de hidrogênio são de grande interesse porque são capazes de solvatar uma gama de metais de transição, cloretos⁸⁶ e óxidos⁸⁷. Uma série de compostos doadores de ligação de hidrogênio como amidas, ácidos carboxílicos e álcoois (Figura 5) vem sendo estudadas, uma vez que seu preparo é simples e são relativamente não reativos com água, muitos são biodegradáveis e de custo relativamente baixo. As propriedades físico-químicas destes SEP dependem do doador de ligação de hidrogênio e podem produzidos de acordo com a aplicação específica. Essa classe de SEP, em particular, tem se mostrado bastante versátil com ampla possibilidade de aplicação como na remoção de glicerol na produção de biodiesel⁸⁸, processamento de óxidos metálicos⁸⁹ e na síntese de derivados da celulose⁹⁰.

No âmbito da mistura de SEP com solventes moleculares a fim de modular suas propriedades e melhorar sua aplicação, estudos envolvendo misturas com água e DMSO tem sido desenvolvido, e discutidos recentemente⁹¹⁻⁹⁸. Quando o SEP formado por ChCl e uréia (Relina) foi exposto à umidade atmosférica, absorveu ca. de 40% em massa de água durante o período de 65 dias, uma quantidade significativa de água. Em quantidades de água abaixo de 6% em massa, a Relina teve sua viscosidade reduzida e sua condutividade melhorada porque a água interage fortemente com a uréia via ligação de hidrogênio libertando o cátion Ch⁺ (colina)

da interação com a uréia, promovendo, assim, a dissociação iônica. Nesta faixa de concentração de água a janela eletroquímica da Relina foi mantida⁹⁸.

Misturas binárias de alguns SEP com DMSO, incluindo a Relina, foram investigadas com o intuito de ajustar a polaridade do meio e facilitar processos físico-químicos utilizando sondas solvatocrômicas⁹⁵. Como resultado, conclui-se que a polaridade e a capacidade doadora de ligação de hidrogênio dos SEP diminuem com o aumento da fração molar de DMSO no meio, enquanto que a capacidade receptora de ligação de hidrogênio do meio aumenta com a concentração de DMSO. Cálculos de simulação de dinâmica molecular (MD) mostraram que mesmo havendo a interação significativa entre o SEP e o DMSO, existem também interações fortes entre moléculas de SEP e de DMSO, indicando que a associação do DMSO se mantém nessas misturas⁹⁵. Desde modo o estudo detalhado de propriedades físico-químicas e de análise vibracional de misturas envolvendo SEP e DMSO são de grande interesse, sendo proposto no desenvolvimento desse trabalho, em que três SEP baseados em ChCl cujos cátions variaram em simetria e tamanho da cadeia lateral da uréia foram sintetizados e suas misturas com DMSO avaliadas.

1.5. Técnicas experimentais

1.5.1. Espectroscopia vibracional: espalhamento Raman e absorção no Infravermelho

A espectroscopia vibracional baseia-se no estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, cuja energia é suficiente para excitar transições vibracionais das moléculas no estado eletrônico fundamental, como é o caso da radiação no infravermelho, visível e ultravioleta. Estados vibracionais de um nível eletrônico excitado também podem ser alcançados por meio da técnica de Raman Ressonante, porém esta técnica não será abordada nesta tese.

No fenômeno de absorção no infravermelho⁹⁹⁻¹⁰², o campo elétrico da radiação incidente (E) atua sobre a distribuição de cargas e a absorção pode ocorrer quando as frequências de vibração molecular e do campo elétrico estiverem próximas, ou seja, em ressonância. A condição básica para que ocorra essa absorção, de acordo com o modelo do oscilador harmônico, é de que o momento de dipolo, μ , varie durante a vibração, ou seja, que durante a vibração a derivada do momento de dipolo em torno da posição de equilíbrio seja diferente de zero: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$, onde Q é a coordenada normal de um modo de vibração (por exemplo um estiramento simétrico de carbonila $\nu(\text{C=O})$). Para tanto é necessário incidir na amostra radiação que seja absorvida por ela, o que ocorre no infravermelho. A transição entre dois estados vibracionais no estado eletrônico fundamental, ψ_v e $\psi_{v'}$, é descrita em mecânica quântica pelo momento de dipolo de transição $\mu_{vv'}$ ou pelos seus componentes $(\mu_x)_{vv'}$, $(\mu_y)_{vv'}$, $(\mu_z)_{vv'}$:

$$\mu_{vv'} = \int \psi_v \mu \psi_{v'} d\tau \begin{cases} (\mu_x)_{vv'} = \int \psi_v \mu_x \psi_{v'} d\tau \\ (\mu_y)_{vv'} = \int \psi_v \mu_y \psi_{v'} d\tau \\ (\mu_z)_{vv'} = \int \psi_v \mu_z \psi_{v'} d\tau \end{cases} \quad (\text{Equação 1})$$

Os valores dessas integrais são determinantes da intensidade de absorção através do cálculo da probabilidade de sua ocorrência, $|\mu_{vv'}|^2$. Assim, em mecânica quântica, para que ocorra a absorção no infravermelho, pelo menos um dos componentes do momento de dipolo de transição deve ser diferente de zero, levando à regra de seleção $\Delta v = \pm 1$ a uma curva poço potencial com níveis de energia igualmente espaçados por $h\nu$ (Figura 6A). Por outro lado, o modelo do oscilador anarmônico (Figura 6B), leva à mudança desta regra de seleção, tornando permitidas as transições com $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ devido à inclusão de termos de ordem superior à 2 na expansão em série de Taylor do dipolo, chamado de anarmonicidade elétrica. Além disso, leva à aproximação dos estados vibracionais de maior energia e à deformação da

curva poço potencial da qual pode-se extrair a energia de dissociação, devido a inclusão de termos de ordem superior à dois na expansão em série de Taylor da função potencial, chamada de anarmonicidade mecânica. O modelo do oscilador anarmônico aproxima-se melhor dos resultados observados experimentalmente.

Figura 6. Curvas potenciais com respectivos níveis de energia para o modelo do oscilador (A) harmônico e (B) anarmônico no estado eletrônico fundamental. E_D representa a energia de dissociação.

No efeito Raman⁹⁹⁻¹⁰², o campo elétrico da radiação incidente atua na distribuição de cargas e pode alterá-la, produzindo um momento de dipolo induzido $P = \alpha E$ (Equação 2) que depende da polarizabilidade, α . No efeito Raman não ocorre absorção, mas o espalhamento da radiação incidente que, de acordo com um fenômeno de espalhamento, a radiação incidente pode ceder energia para a vibração da molécula ou retirar energia da vibração. Assim, a radiação espalhada pode ser mais ou menos energética que a radiação incidente. Sendo então, possível utilizar radiação com maior energia que a radiação no infravermelho, como luz visível e luz ultravioleta. A condição básica de ocorrência do efeito Raman, de acordo com o modelo do oscilador harmônico, é de que a polarizabilidade (α) deve variar com a vibração, ou seja, que durante a vibração a derivada do tensor de polarizabilidade em torno da posição de equilíbrio seja diferente de zero⁶: $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$. Em mecânica quântica, o momento de dipolo induzido de

transição é dado por $P_{vv'} = E \cdot (\alpha_{ij})_{vv'}$ (Equação 3), onde α_{ij} são os componentes do tensor de polarizabilidade e i e j correspondem a x, y ou z .

$$(\alpha_{ij})_{vv'} = \int \psi_v \alpha_{ij} \psi_{v'} d\tau \begin{cases} (\alpha_{xx})_{vv'} = \int \psi_v \alpha_{xx} \psi_{v'} d\tau \\ (\alpha_{xy})_{vv'} = \int \psi_v \alpha_{xy} \psi_{v'} d\tau \\ (\alpha_{xz})_{vv'} = \int \psi_v \alpha_{xz} \psi_{v'} d\tau \\ (\alpha_{yy})_{vv'} = \int \psi_v \alpha_{yy} \psi_{v'} d\tau \\ (\alpha_{yz})_{vv'} = \int \psi_v \alpha_{yz} \psi_{v'} d\tau \\ (\alpha_{zz})_{vv'} = \int \psi_v \alpha_{zz} \psi_{v'} d\tau \end{cases} \quad (\text{Equação 4})$$

O que origina seis integrais, uma vez que o tensor Raman é um tensor simétrico e sua derivada em relação ao modo vibracional em torno da posição de equilíbrio dos componentes cruzados são iguais: $\left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q}\right)_0 = \left(\frac{\partial \alpha_{yx}}{\partial Q}\right)_0$; $\left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q}\right)_0 = \left(\frac{\partial \alpha_{zx}}{\partial Q}\right)_0$; $\left(\frac{\partial \alpha_{yz}}{\partial Q}\right)_0 = \left(\frac{\partial \alpha_{zy}}{\partial Q}\right)_0$.

Assim, em mecânica quântica, para haver atividade Raman, pelo menos um dos componentes $(\alpha_{ij})_{vv'}$ deve ser diferente de zero, levando à mesma regra de seleção descrita pelo modelo do oscilador harmônico para a absorção no infravermelho com a intensidade dependente da probabilidade de transição $|(\alpha_{ij})_{vv'}|^2$. A aplicação do modelo do oscilador anarmônico no efeito Raman conduz às mesmas regras de seleção e mesma variação da curva poço potencial descritas para a absorção no infravermelho.

A Figura 7 mostra esquematicamente as transições vibracionais envolvidas na espectroscopia Raman. No efeito Raman, a radiação incidente é espalhada em todas as direções, sendo sua maior fração espalhada com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente, isto é, a radiação é espalhada elasticamente sendo a polarizabilidade intrínseca do material suficiente para explicar esse fenômeno que é chamado de espalhamento Rayleigh. Uma pequena parte da radiação é espalhada inelasticamente, apresentando comprimento de onda diferente da incidente e então temos o espalhamento Raman, onde os deslocamentos de frequência podem ser positivos ou negativos ($\pm \Delta f$) com relação à frequência da

radiação incidente, f . Assim, a radiação espalhada (f') pode ter menor ($f' = f - \Delta f$) ou maior ($f' = f + \Delta f$) frequência que a radiação incidente. No primeiro caso a amostra ganha energia e a radiação perde a mesma quantidade de energia e o espalhamento Raman é chamado de Stokes, no segundo a amostra perde energia e a radiação ganha energia e o espalhamento é chamado de anti-Stokes. Na seção 1.5.4 o processo de colisão e conservação de energia será melhor detalhado. No espalhamento Raman a molécula é excitada pelo fóton incidente levando-a para um estado virtual (virtual porque em geral tal nível energético não é possível para a molécula) que emite um fóton correspondente que pode ser do mesmo comprimento de onda (Rayleigh), de maior comprimento de onda (Raman Stokes) ou de menor comprimento de onda (Raman anti-Stokes) comparado ao comprimento de onda do fóton incidente. Em temperatura ambiente, o nível de energia vibracional fundamental é mais populado que os estados excitados e portanto, a intensidade Raman Stokes é maior que a intensidade Raman anti-Stokes. Ambos, Stokes e anti-Stokes, apresentam as mesmas frequências de vibração molecular, porém, devido à melhor intensidade Raman é comum o uso do espalhamento Raman Stokes.

Figura 7. Diagrama esquemático do efeito Raman.

1.5.2 Efeito de não coincidência Raman (NCR)

Num espectro Raman em fase gasosa ou líquida, além de obter espectro propriamente dito, podemos medir o chamado fator de despolarização ρ , definido como¹⁰²:

$$\rho = \frac{I_{VV}}{I_{VH}} \quad (\text{Equação 5})$$

Figura 8. Arranjos experimentais em que a polarização da luz é alterada (ver orientação da radiação espalhada) com o auxílio de um polaróide analisador.

I_{VV} e I_{VH} são, respectivamente, as intensidades de uma dada banda Raman obtidas orientando-se um polarizador nas direções paralela (vertical) e perpendicular (horizontal) à direção do campo elétrico da radiação laser incidente na amostra, conforme apresentado na Figura 8. O valor de ρ fica entre 0 e 0,75 para uma geometria de espalhamento de 90° , sendo o seu valor dependente da simetria molecular e da simetria do modo vibracional envolvido na transição. A título de exemplo, mostra-se abaixo, na Figura 9, a situação para uma molécula de alta simetria, onde estão presentes modos totalmente simétricos em que ρ é aproximadamente zero e não totalmente simétricos com ρ de aproximadamente 0,75:

Figura 9. Espectros Raman I_{VV} e I_{VH} do CCl_4 obtido com o uso de polaróide e despolarizador na geometria de espalhamento de 90° e linha de excitação 514 nm onde o fator de despolarização para o modo totalmente simétrico, ν_1 , $\rho^{(\nu_1)} = 0,02$, e para o modo não totalmente simétrico, ν_3 , $\rho^{(\nu_4)} = 0,75$.

Os máximos de intensidade (picos) para I_{VV} e I_{VH} ocorrem na mesma frequência, embora com intensidades diferentes. Porém no caso de moléculas com elevado momento dipolar, como é o caso da dimetil formamida, DMFA ($\mu = 12,7 \times 10^{-30}$ C.m), onde um determinado modo vibracional dá origem a um elevado momento de transição de dipolo elétrico e, portanto, a uma banda muito intensa no espectro no infravermelho, como é o caso do estiramento $\text{C}=\text{O}$ da DMFA, teremos uma anomalia no fator de despolarização Raman desse mesmo modo. Tal anomalia se reflete no fato de que os máximos para I_{VV} e I_{VH} ocorrerão em frequências diferentes – **efeito de não-coincidência Raman, NCR** (Figura 10).

Figura 10. Espectro infravermelho (IR na figura) e os componentes isotrópico e anisotrópico do espectro Raman referentes à banda atribuída ao modo de vibração C=O da Acetona. Figura adaptada da referência 103.

Na figura 5 é mostrada com detalhe a banda em ca. 1700 cm^{-1} da DMFA no infravermelho e os componentes isotrópico e anisotrópico do espectro Raman. Nota-se uma diferença nas frequências dos componentes Raman da ordem de 14 cm^{-1} .

O efeito *NCR* foi bastante estudado experimentalmente na década de 70 por Mirone e Fini¹⁰⁴⁻¹⁰⁶, a sua teoria detalhada foi desenvolvida em meados dos anos 1980 por Logan¹⁰⁷ e implementada pelo uso de métodos de simulação computacional usando dinâmica molecular¹⁰⁸⁻¹¹⁰. Embora a teoria detalhada do efeito seja bastante elaborada, a sua essência pode ser compreendida através do acoplamento dos momentos de dipolo elétricos de transição associados a um particular modo normal molecular. Tal acoplamento se manifesta diferentemente nos componentes de polarizabilidade que contribuem para a intensidade Raman paralela (I_{VV}) e perpendicular (I_{VH}), ou nos componentes isotrópico e anisotrópico do espectro Raman, dando origem assim a referida não-coincidência que se manifesta experimentalmente

pela não coincidência das frequências Raman dos componentes isotrópico e anisotrópico de um dado modo normal da molécula¹⁰³ totalmente simétrico, sendo definida por:

$$NCR = \Delta_\alpha = \omega_{aniso}^\alpha - \omega_{iso}^\alpha \quad (\text{Equação 6})$$

Conforme mencionado anteriormente, o que se obtém experimentalmente são os espectros Raman com diferentes geometrias de espalhamento, I_{VV} e I_{VH} . Uma vez que o espectro Raman pode ser considerado como a superposição dos perfis rotacionais invariantes isotrópico e anisotrópico¹⁰² do tensor de polarizabilidade de transição, as suas respectivas contribuições para a banda Raman podem ser extraídas a partir dos espectros experimentais, onde:

$$I_{aniso}(\omega) = I_{VH}(\omega) \quad (\text{Equação 7})$$

$$I_{iso}(\omega) = I_{VV}(\omega) - \frac{4}{3} I_{VH}(\omega) \quad (\text{Equação 8})$$

Essas relações podem ser explicadas pela teoria do efeito Raman aplicado à dinâmica de líquidos detalhada por Rothschild¹¹¹. O efeito Raman é comandado pelo tensor de polarizabilidade α_{ij} (Equação 3) em que i é o índice correspondente à direção da polarização induzida pelo campo externo e j é a direção da polarização resultante no meio.

O tensor de polarizabilidade pode ser escrito na forma matricial com índices i, j e k , conforme lado esquerdo da igualdade na Equação 9. Esta matriz pode ser expressa como a soma de duas matrizes, conforme lado direito da igualdade na Equação 9, que não altera a sua forma original e nos permite estimar as intensidades dos componentes Raman,

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \alpha_{ii} & \alpha_{ij} & \alpha_{ik} \\ \alpha_{ji} & \alpha_{jj} & \alpha_{jk} \\ \alpha_{ki} & \alpha_{kj} & \alpha_{kk} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{bmatrix} \bar{\alpha} + \begin{bmatrix} \alpha_{ii} - 1/3 \bar{\alpha} & \alpha_{ij} & \alpha_{ik} \\ \alpha_{ji} & \alpha_{jj} - 1/3 \bar{\alpha} & \alpha_{jk} \\ \alpha_{ki} & \alpha_{kj} & \alpha_{kk} - 1/3 \bar{\alpha} \end{bmatrix} \equiv \\ &\equiv \frac{1}{3} \bar{\alpha} \mathbf{I} + \boldsymbol{\beta}_{ij} \end{aligned} \quad (\text{Equação 9})$$

onde, $\bar{\alpha} = Tr(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) = Tr(\alpha)$ representa o traço da matriz, ou seja, a soma dos elementos da diagonal, então, temos que a primeira parte é um escalar multiplicado pela matriz identidade ($\mathbf{I}$), enquanto a segunda parte é uma matriz (β). O primeiro termo independe do referencial adotado, ou seja, é um termo sem dependência angular ou termo isotrópico. O segundo termo (matricial) depende do referencial e, portanto, possui dependência angular e é chamado de anisotrópico.

Assumindo a orientação VH da Figura 8, o momento de dipolo induzido (Equação 2), terá suas projeções conforme mostrado como na Equação 10:

$$\begin{cases} P_z = \alpha_z^\nu E_0 \cos \theta \\ P_x = 0 \\ P_y = \alpha_y^\nu E_0 \cos \left(\theta + \frac{\pi}{2} \right) \end{cases} \quad (\text{Equação 10})$$

em que x , y e z são as coordenadas internas da molécula e ν refere-se a um modo de vibração da molécula. Ao projetar μ_z e μ_y nas coordenadas externas X , Y e Z , sistema de referência do laboratório, obtêm-se:

$$\begin{cases} P_z = \frac{1}{3} Tr(\alpha^\nu) E_0 + (\alpha_z^\nu - \alpha_x^\nu) E_0 \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \\ P_x = (\alpha_z^\nu - \alpha_x^\nu) E_0 (\cos \theta \sin \theta \sin \phi) \\ P_y = (\alpha_z^\nu - \alpha_x^\nu) E_0 (\cos \theta \sin \theta \cos \phi) \end{cases} \quad (\text{Equação 11})$$

Como um líquido pode assumir qualquer orientação em relação ao referencial externo, a avaliação da intensidade do sinal é feita para a radiação sendo espalhada isotropicamente nos ângulos θ e ϕ e integrados sobre todo o espaço:

$$\langle I_K^\nu \rangle_{\theta, \phi} = \left(\frac{1}{4\pi} \right) \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta d\phi \sin \theta \{ \mu_K^\nu \}^2 \quad (\text{Equação 12})$$

Dessa forma, temos a intensidade para cada componente da polarização dadas por:

$$\text{Polarização Z-Z } (k_s \parallel k_0): \quad \langle I_Z^\nu \rangle = \left(\frac{4}{45} \right) (\alpha_z^\nu - \alpha_x^\nu)^2 + \frac{1}{9} (Tr(\alpha^\nu))^2 \equiv \langle I_{VV}^\nu \rangle \quad (\text{Equação 13})$$

$$\text{Polarização Z-Z } (k_s \perp k_0): \quad \langle I_X^\nu \rangle = \left(\frac{1}{15} \right) (\alpha_z^\nu - \alpha_x^\nu)^2 \equiv \langle I_{VH}^\nu \rangle \quad (\text{Equação 14})$$

O $Tr(\alpha^v)$ já é o fator isotrópico, então, juntando as expressões acima, encontra-se a relação mostrada na Equação 8:

$$\langle I_{VV}^v(\omega) \rangle - \frac{4}{3} \langle I_{VH}^v(\omega) \rangle = \langle I_{iso}^v(\omega) \rangle \quad (\text{Equação 15})$$

Pela Equação 14 temos que o componente anisotrópico é o próprio IVH, conforme apresentado na Equação 7:

$$\langle I_{VH}^v(\omega) \rangle = \langle I_{aniso}^v(\omega) \rangle \quad (\text{Equação 16})$$

O modo isotrópico é independente da orientação das moléculas enquanto o anisotrópico tem um componente sensível a esta orientação e, desta forma, as moléculas que sentirão este efeito são aquelas que possuem maior organização em solução, como aquelas com elevado momento de dipolo, o que causa o acoplamento entre moléculas adjacentes. Esse acoplamento é responsável por um rearranjo coletivo na solução de modo que, quando uma molécula se reorienta, o acoplamento faz com que as adjacentes também tenham esse movimento resultando em reorientação preferencial e em maior organização do que líquidos não dipolares. Então, efeito depende criticamente das distâncias médias entre as moléculas, bem como de suas orientações relativas. E, portanto, esta é uma característica de substâncias no estado líquido, pois no estado sólido este rearranjo não aconteceria e no estado gasoso o acoplamento seria desprezível.

Reproduzimos abaixo a Tabela 2 que foi apresentada por Giorgini¹⁰³ onde encontramos os valores de NCR para diversas moléculas em fase líquida. Como pode ser visto na Tabela 2, a frequência anisotrópica é sempre maior que a frequência isotrópica, as frequências no infravermelho são aproximadamente coincidentes com as frequências anisotrópicas. Em geral osciladores com altos momentos de dipolo de transição (alta intensidade no infravermelho), como $\nu(\text{C=O})$, têm alto valor de NCR e osciladores com baixo momento de dipolo de transição, como $\nu(\text{CN})$, apresentam baixo NCR.

Tabela 2. Momento de dipolo (μ), frequências (ν) dos componentes isotrópico e anisotrópico do espectro Raman e NCR (Δ/cm^{-1}) para diversas moléculas contendo os cromóforos vibracionais C=O , S=O , -NO_2 e -CN . Tabela adaptada da referência 103.

	$\mu \text{ } 10^{30}/\text{Cm}$	$\nu_{\text{aniso}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{iso}}/\text{cm}^{-1}$	Δ/cm^{-1}	$\nu_{\text{IR}}/\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C=O})$					
DMFA	12.7	1674	1660	14	1675
Ciclobutanona	10	1781	1775	6	1782
Ciclohexanona	9.3	1714	1707	7	1714
Acetona	9.4	1714	1709	5	1715
Benzaldeído	9.2	1703	1698	5	1703
$\nu(\text{S=O})$					
Sulfolano	15.09	1109	1106	3	1108
$\nu(\text{NO}_2)$					
Nitrometano	10.34	14.03	1400	3	1404
Nitrobenzeno	14.67	1344.5	1342.5	2	1344.2
$\nu(\text{CN})$					
Acetonitrila	11.34	2251	2250	1	2251

As considerações teóricas acerca do efeito *NCR* em líquidos dipolares está baseada na **teoria do éxciton vibracional**. De acordo com essa teoria pode ocorrer um desdobramento de estados vibracionais excitados quando vibrações intramoleculares de um par de moléculas adjacentes estão acoplados via uma interação específica, como a interação de dipolo de transição-dipolo de transição. Essa interação é conhecida como acoplamento de dipolo de transição (ADT)¹⁰³.

Em líquidos dipolares a perturbação mais relevante é a interação entre dipolos, V_{ij} :

$$V_{ij} = \frac{(\mu_i) \cdot (\mu_j) - 3(\mu_i \cdot \mu_{ij})(\mu_j \cdot \mu_{ij})}{R_{ij}^3} \quad (\text{Equação 17})$$

Fazendo o produto escalar, temos:

$$V_{ij} = \frac{\mu_i \mu_j}{R_{ij}^3} [-2 \cos(\theta_i) \cos(\theta_j) + \sin(\theta_i) \sin(\theta_j) \cos(\phi_i - \phi_j)] = \frac{\mu_i \mu_j}{R_{ij}^3} K \quad (\text{Equação 18})$$

onde K é um parâmetro geométrico que descreve a orientação mútua (θ, ϕ) de dois dipolos, μ_{ij} é um vetor unitário na direção do eixo intermolacular e R_{ij} é a magnitude da separação entre

eles. Tratando-se de um processo de vibração molecular, Q descreve a coordenada normal de interesse e, a partir da expansão em série do momento de dipolo (até a segunda ordem) com relação à coordenada normal, o termo ADT aparece:

$$V_{ij} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q}\right)\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial Q}\right)}{R_{ij}^3} \quad (\text{Equação 19})$$

O ponto principal da teoria do éxciton é adotar uma interação de dipolo de transição – dipolo de transição, V_{ij} , como uma perturbação entre energias eletrônica ou vibracional de moléculas distintas e, então, o desdobramento das bandas pelo mecanismo ADT em um sistema de muitas partículas pode ser previsto usando o esquema de perturbação na Figura 11 para o caso simples de um par de moléculas idênticas i e j , com apenas um grau de liberdade (coordenada Q e frequência ν^α) perturbadas pelo potencial estático V^α . Uma expansão em série de potências do potencial intermolecular com relação à coordenada normal Q das moléculas i e j , fornece:

$$\begin{aligned} V_{inter}^\alpha &= \sum_{k=i,j} \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial Q_k^\alpha} \right) Q_k^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{k=i,j} \left(\frac{\partial^2 V^\alpha}{\partial Q_k^\alpha \partial Q_k^\alpha} \right) Q_k^\alpha Q_k^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \left(\frac{\partial^2 V^\alpha}{\partial Q_i^\alpha \partial Q_j^\alpha} \right) Q_i^\alpha Q_j^\alpha = \\ &= \sum_{k=i,j} V_k^\alpha Q_k^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{k=i,j} V_{kk}^\alpha Q_k^\alpha Q_k^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i < j} V_{ij}^\alpha Q_i^\alpha Q_j^\alpha = V^\alpha \end{aligned} \quad (\text{Equação 20})$$

Quando duas moléculas i e j são excitadas vibracionalmente em fase gasosa ($\psi_{0,0}^0 \rightarrow \psi_{1,0}^0$ e $\psi_{0,1}^0$); onde o sobrescrito 0 representa o estado eletrônico fundamental e o subscrito 1 indica se a excitação está na molécula i ou na molécula j naquele estado representado por ψ); a excitação do modo vibracional α ocorrerá para ambas as moléculas com a mesma diferença de energia e têm-se um estado vibracional duplamente degenerado, situação em que apenas o primeiro termo de V^α é suficiente para explicar essa transição.

Figura 11. Esquema ilustrativo da origem do deslocamento e do desdobramento de estados em fase líquida explicada pela teoria do éxciton para um par de moléculas idênticas. $D_0 - D_1$ é a frequência da transição de fase gás-líquido. Acoplamento intermolecular remove a degenerescência do estado vibracional excitado. Figura adaptada da referência 103.

Quando passamos essas duas moléculas da fase gasosa para a fase líquida ocorre uma estabilização dos níveis energéticos fundamental e excitado, onde o deslocamento de frequência da transição gás-líquido é dado por $\omega - \omega_0 = (D_1 - D_0)/h$, sendo suficiente a consideração do segundo termo de V^α para tratar essa transição. No entanto, quando se trata de líquidos dipolares em que pode ocorrer o acoplamento de dipolo de transição das moléculas i e j , têm-se a quebra da degenerescência do estado vibracional excitado dando origem à duas transições permitidas e $\psi_{0,0} \rightarrow \psi_{+}$ e $\psi_{0,0} \rightarrow \psi_{-}$. A primeira transição de maior frequência e a segunda de menor frequência, sendo a diferença entre elas, $\Delta = \Delta_\alpha$, a diferença de frequência observada nos componentes Raman isotrópico e anisotrópico, o efeito NCR.

$$\text{NCR} = \Delta_\alpha = \frac{\left(\frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial Q^\alpha}\right) \left(\frac{\partial \mu_j^\alpha}{\partial Q^\alpha}\right) (\hbar/2m\omega_0^\alpha)}{R_{ij}^3} K \quad (\text{Equação 21})$$

Assim, verificamos a dependência de um elevado momento de dipolo de transição para o modo normal α , que por sua vez, deve apresentar uma banda intensa no infravermelho; da distância intermolecular onde os efeitos de pressão (NCR aumenta com o aumento da pressão)

e diluição (NCR diminui com o aumento da diluição) são determinantes; da estrutura orientacional do líquido por meio de K e da temperatura devido à média térmica de $K[\langle K \rangle_{or} \propto 1/kT]$, uma vez que a probabilidade de uma orientação adotada, $\langle K \rangle_{or}$, é dada pela distribuição de Boltzmann.

Na Figura 12 está ilustrada a teoria do éxciton para duas moléculas idênticas A e B , descritas por seus estados não estacionários $\varphi_i(A)$ e $\varphi_i(B)$ em que o sistema evolui no tempo de uma configuração excitada para outra sob a influência do acoplamento intermolecular. Na configuração à esquerda a excitação, representada pelo índice 1, está confinada na molécula e é transferida para a molécula A na configuração à direita, transferindo energia ressonante. De acordo com Giorgini¹⁰³, na linguagem de química quântica, NCR representa o inverso do tempo necessário para transferir a energia $h\nu$ entre duas moléculas idênticas.

Figura 12. Esquema ilustrativo da transferência de energia ressonante entre duas moléculas A e B . Na configuração à esquerda a excitação está confinada na molécula B , à direita na molécula A . O sistema acoplado evolui de uma configuração para outra transferindo energia ressonante. Tabela adaptada da referência 103.

Uma das moléculas mais investigadas é a DMFA, na qual o efeito se manifesta através de um desvio de $\text{ca. } 14 \text{ cm}^{-1}$ entre os componentes isotrópico e anisotrópico do estiramento C=O ^[8]. Quando a DMFA é diluída o efeito de NCR decresce rapidamente com a diluição até se anular, devido ao afastamento médio de suas moléculas, e, portanto à impossibilidade de

acoplamento dos momentos de transição de dipolo elétrico de moléculas vizinhas. Como no caso do DMSO a auto-associação permanece mesmo em soluções mais diluídas, o efeito de NCR pode ser uma ferramenta para investigar não somente a auto - associação do DMSO no estado líquido, mas também sua interação com espécies iônicas simples, que são fortemente solvatadas nesse solvente. Em outras palavras, o efeito *NCR* se constitui de numa ferramenta poderosa para quantificar as interações intermoleculares no DMSO (e em outras com as características já mencionadas), bem como para acompanhar como essas interações se manifestam em diferentes meios e concentrações.

1.5.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear, RMN, baseia-se na absorção e reemissão de radiação eletromagnética pelos núcleos atômicos.¹¹²⁻¹¹³

A grande importância da espectroscopia do RMN para a química não está baseada em sua capacidade de diferenciar elementos, mas na sua habilidade em distinguir núcleos atômicos em diferentes ambientes da molécula. A frequência de ressonância de um núcleo é diretamente proporcional ao campo magnético externo, de acordo com a equação abaixo:

$$\nu = \gamma \frac{B_0}{2\pi} \quad (\text{Equação 22})$$

Ao observarmos a Equação 22 poderíamos afirmar que todos os núcleos de hidrogênio, por exemplo, possuem a mesma frequência de ressonância. Porém, ao analisarmos um espectro de ^1H e de ^2H (^1D) observamos frequências diferentes porque os elétrons que se encontram na vizinhança do núcleo e a maneira como a sua nuvem eletrônica interage com o campo magnético da radiação incidente influenciam na frequência de ressonância. O campo magnético aplicado induz uma circulação extra dos elétrons nas nuvens eletrônicas (tal qual a Lei de Lenz para espiras em um campo magnético variável) gerando campos magnéticos secundários locais que são dependentes do ambiente químico do núcleo. Estes campos magnéticos secundários

(σB_0) são proporcionais ao campo magnético externo aplicado (B_0), podendo se somar ou se opor à B_0 e assim alterar o campo magnético que os núcleos provam (B):

$$B = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma) \quad (\text{Equação 23})$$

Onde σ é constante de blindagem ou tensor blindagem que é uma medida da densidade eletrônica em torno do núcleo. Substituindo a Equação 22 em 23, temos que:

$$\nu(\text{Hz}) = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma) \leftrightarrow \omega(\text{rad. s}^{-1}) = \gamma B_0(1 - \sigma) \quad (\text{Equação 24})$$

A equação 2 mostra que à medida que a densidade eletrônica em torno de um núcleo aumenta, o campo magnético provado pelo núcleo diminui e, conseqüentemente, a frequência de ressonância também é menor (Equação 24). Esta frequência de ressonância dependente do ambiente químico é chamada de deslocamento químico.

Uma vez que os núcleos em uma molécula se encontram em ambientes químicos distintos, eles serão blindados de maneira distinta, ou seja, experimentam diferentes campos magnéticos locais, o que dá origem aos diferentes deslocamentos químicos. Logo, é possível obter informações estruturais a partir das informações de deslocamento químico.

Para distribuições eletrônicas anisotrópicas (dependem da direção em que são medidas) a constante de blindagem é descrita por um tensor, na forma de uma matriz diagonal:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{Equação 25})$$

Para líquidos é observada uma blindagem média, dada pelo traço da matriz (Equação 26):

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (\text{Equação 26})$$

Para uma distribuição eletrônica esférica, como no átomo de hidrogênio, a circulação da carga eletrônica ao redor do núcleo leva a um efeito puramente diamagnético, σ_D , que é dado pela equação de Lamb:

$$\sigma_D = \frac{\mu_0 e^2}{3m_e} \int_0^\infty r \rho(r) dr \quad (\text{Equação 27})$$

Onde, $\sigma_D > 0$ e chamado de termo diamagnético; $\rho(r)$ é a densidade eletrônica em torno do núcleo; r é a distância elétron-núcleo; μ_0 é a permeabilidade no vácuo; e é a carga elementar e m_e é a massa do elétron. O termo diamagnético é proporcional à densidade eletrônica, sendo dominante no caso do ^1H e seu maior valor esperado para um elétron é ≈ 20 ppm, a faixa de deslocamento químico do ^1H .

A constante de blindagem para moléculas é mais complexa porque deve-se considerar a circulação da molécula inteira. Neste caso, a simetria esférica da distribuição eletrônica é perturbada pela presença dos núcleos, diminuindo o efeito diamagnético (Equação 27). Essa diminuição pode ser atribuída a um termo paramagnético, σ_p , que aumenta o efeito do campo externo B_0 :

$$\sigma_p = \frac{e^2 h}{2\pi m_e^2 \Delta E} \langle \psi_0 \left| \sum_{j,k} \frac{1}{r^3} \frac{\partial^2}{\partial \phi_j \partial \phi_k} \right| \psi_0 \rangle \quad (\text{Equação 28})$$

Onde, $\sigma_p < 0$ e chamado de termo paramagnético; h é a constante de Planck; ΔE é a energia média de excitação eletrônica e r é a distância média do orbital em relação ao núcleo. O termo paramagnético é dominante para núcleos com mais elétrons, por exemplo o ^{13}C e ^{195}Pt que apresentam deslocamentos químicos da ordem de 220 ppm e 4000 ppm, respectivamente. Para o ^1H a energia média, $\Delta E = E_{2s} - E_{1s}$, é grande e σ_p é pequeno.

O valor de σ para moléculas corresponde à soma dos termos diamagnético e paramagnético do movimento eletrônico induzido, $\sigma = \sigma_D + \sigma_p$ (Equação 29).

Devido à dependência da frequência com o campo magnético B_0 torna-se difícil a comparação de dados obtidos em diferentes campos magnéticos, então para remover esta dependência as frequências são convertidas para uma escala adimensional, ppm. Esta escala é construída utilizando como referência um composto modelo cuja frequência é o zero da escala e a conversão de Hz para ppm é dada por:

$$\delta = \left(\frac{\nu_a - \nu_{ref}}{\nu_0} \right) \times 10^6 \quad (\text{Equação 30})$$

Onde δ é o deslocamento químico em ppm; ν_a é a frequência do núcleo da amostra no campo B_0 ; ν_{ref} é a frequência do composto de referência no campo B_0 e ν_0 é a frequência central do pulso de rádio frequência no campo B_0 .

Existem alguns compostos determinados pela IUPAC para serem utilizados como referência, como o TMS (tetrametilsilano), DSS (sal do ácido 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfônico) e o TSP (sal do ácido 3-trimetilsilil-propiónico), ilustrados na Figura 13.

Figura 13. Estrutura química dos compostos de referência utilizados em experimentos de RMN para zerar a escala de deslocamento químico.

Em RMN existem dois tipos de referência, uma interna em que o composto de referência é dissolvido na amostra e outra externa em que o composto de referência está fisicamente separado da amostra, por exemplo em um tubo capilar coaxial.

O deslocamento químico pode ser afetado por átomos ou grupos vizinhos ao átomo avaliado, por exemplo ^1H , em que o σ_D local pode ser alterado por mudanças na densidade eletrônica ao redor dos hidrogênios e circulações eletrônicas podem ser induzidas por B_0 nos grupos/átomos vizinhos dando origem à campos secundários que podem alterar o campo magnético local. Deste modo é coerente acrescentar ao tensor de blindagem, Equação 30, as demais contribuições, como: $\sigma = \sigma_D + \sigma_p + \sigma_{CSA} + \sigma_E \dots$ (Equação 31), onde os dois primeiros termos da soma são os mesmos definidos anteriormente, σ_{CSA} é a contribuição devido à anisotropia de deslocamento químico e σ_E devido à contribuição de campos elétricos. Uma vez

que a blindagem é o efeito resultante da circulação eletrônica causada por B_0 , um núcleo será tanto mais blindado quanto maior a densidade eletrônica ao seu redor.

1.5.4. Técnicas de espalhamento de radiação para determinação da estrutura de materiais

Para determinar estrutura e dinâmica de um material se faz necessária uma radiação cujo comprimento de onda seja da mesma ordem de grandeza de distâncias interatômicas, como é o caso de elétrons, raios-X e nêutrons.¹¹⁴⁻¹¹⁷ No entanto, essas radiações interagem com a matéria por diferentes mecanismos por conta de sua natureza, Figura 14A. Os elétrons são partículas carregadas negativamente que apresentam caráter dual onda-partícula e interagem com os elétrons do material via forças eletrostáticas (seta amarela na Figura 14A); os raios-X são fótons de energia originados da nuvem eletrônica quando se move um elétron de um nível de energia maior para outro nível de menor energia, apresentando, portanto, caráter eletromagnético e interagem via forças eletromagnéticas com os elétrons do material (seta azul na Figura 14A); os nêutrons são partículas nucleares de carga nula que possuem spin $\frac{1}{2}$ e um momento magnético de spin $\mu_n = \gamma\mu_N$ ($\gamma = -1,913$; $\mu_N = e\hbar/m_p$) e massa semelhante a massa do próton, $m_n = 1,675 \times 10^{-27} kg$, e portanto interagem com o núcleo via força nuclear de curto alcance ($fm = 10^{-15}m$) e com pares de elétrons desemparelhados no material (caso houver) pelo mecanismo de interação de dipolo-dipolo entre o momento magnético do nêutron e dos elétrons desemparelhados, permitindo o estudo de materiais com estrutura magnética (setas vermelhas na Figura 14A).

Figura 14. (A) Figura ilustrativa dos mecanismos de interação de elétrons, raios-X e nêutrons com a matéria (núcleo e nuvem eletrônica) comparando o seu alcance dentro da matéria. (B) Poder de penetração dessas radiações correlacionados com o número atômico dos elementos. Figuras extraídas da referência 114.

As interações de elétrons e raios-X com a matéria são fortes e por isso apresentam baixo poder de penetração quando comparados aos nêutrons. Além disso existe uma correlação entre o número atômico do material e o poder de penetração dessas três radiações, conforme mostrado na Figura 14B. Os raios-X são espalhados pelos elétrons da nuvem eletrônica do átomo, então, os átomos mais pesados, isto é, com um número maior de elétrons, espalham mais raios-X do que elementos mais leves (pontos azuis na Figura 14B). Os raios-X passam através de materiais leves sem serem absorvidos ou espalhados, como é o caso do átomo de H. Os elétrons seguem o mesmo perfil, porém, com penetração mais baixa e sem a grande distinção entre átomos leves e pesados (pontos amarelos na Figura 14B). Por outro lado, os nêutrons não seguem uma correlação padrão com os números atômicos, a sua penetração nos materiais é aleatória e elevada (pontos vermelhos na Figura 14B). Isso porque sua interação com metais é fraca, permitindo sondar a maior parte da amostra e não somente à superfície. Os nêutrons são sensíveis à átomos leves como o H e O, por exemplo.

Figura 15. Ilustração da seção de choque de raios-X (amarelo) e de nêutrons (vermelho) de alguns elementos.

A Figura 15 mostra simbolicamente como a seção de choque raios-X e nêutrons variam com o número atômico, Z . A seção de choque raios-X varia com Z^2 enquanto que Seção de choque nêutron varia aleatoriamente com Z e mesmo entre isótopos do mesmo elemento. Essa variação aleatória da seção de choque nêutron permite o estudo de isótopos leves que não podem ser medidos por raios-X. Além disso, a grande diferença no espalhamento entre ^1H e ^2H (D) pode ser usado para realçar grupos específicos em moléculas, chamado de contraste nêutron. A Figura 16 mostra a importância do contraste nêutron na determinação estrutural de materiais, como é o caso dos LIs EAN e EtAN. Nota-se que nas amostras parcialmente deuteradas um pico aparece na região de $Q < 1\text{\AA}^{-1}$ e tem influência dos grupos hidrogenados nas moléculas, uma vez que a seção de choque do ^1H é maior que do D. Este pico está relacionado a um espaçamento em escala nanométrica que se repete e se propaga no material (líquidos) que compreende os grupos hidrofóbicos das moléculas. Nestes casos apresentados, este pico é atribuído à segregação apolar desses LIs e é conhecido como pico à baixo Q .

Além de permitir a visualização de características específicas da amostra, o contraste nêutron permite uma maior quantidade de dados de padrão de espalhamento de uma única amostra somados com raios-X para serem comparados com o padrão obtido por métodos de

simulação computacional e até mesmo inseridos nos métodos empíricos de simulação computacional, como o ESPR que será mostrado e discutido na seção 1.6.2.

Figura 16. Perfil de espalhamento de nêutrons experimental (pontos) e simulado (linhas) do (A) EAN e (B) EtAN (nitrato de etanol amônio) das amostras totalmente deuteradas (d_8 -EAN e d_8 -EtAN), totalmente hidrogenadas (H-EAN e H-EtAN) e parcialmente deuteradas (d_3 -EAN e d_4 -EtAN, H do grupo amônio deuterados). A seta laranja destaca o pico à baixo Q . Figura retirada da referência 62.

No caso específico de espalhamento elástico de raios-X e de nêutrons, a função que descreve o perfil de espalhamento é o fator de estrutura estático, $F(Q)$, que é a soma do fator de estrutura parcial $S_{\alpha\beta}(Q)$ de todos os pares atômicos do sistema (α, β) pesados por seus fatores de espalhamento atômico ou de forma (proporcional à seção de choque nêutron ou raios-X), b_α , e respectivas frações atômicas c_α .

$$F(Q) = \sum_{\alpha, \beta \geq \alpha} (2 - \delta_{\alpha\beta}) c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta S_{\alpha\beta}(Q) \quad \text{Equação 32}$$

$$S_{\alpha\beta}(Q) = 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad \text{Equação 33}$$

Os fatores de estrutura parciais são a transformada de Fourier das funções de distribuição radial rdf ou $g(r)$ no espaço real, que contém as distâncias interatômicas. Q é o vetor de espalhamento obtido experimentalmente conforme detalhado nas seções individuais de espalhamento elástico de raios-X e de nêutrons.

1.5.4.1. Espalhamento elástico de raios-X

Os raios-X são fótons de energia que apresentam um momento quântico relacionado ao vetor de onda $p = \hbar k$ e energia $E = hc/\lambda = \hbar\omega$. A energia, por sua vez está relacionada com o momento por¹¹⁷:

$$E = pc = \hbar ck \quad \text{Equação 34}$$

Quando os raios-X incidem em um material, eles fazem com que a sua nuvem eletrônica se movimente, tal qual as ondas eletromagnéticas (Figura 17).

Figura 17. Raios-X são espalhados pela nuvem eletrônica dos átomos. Durante esse processo, os elétrons começam a oscilar formando um dipolo emitindo ondas esféricas que interferem entre si. O λ e a E das ondas espalhadas não mudam (espalhamento elástico).

O movimento dessas cargas promove a irradiação de ondas com a mesma frequência sobre o material, ou seja, a energia incidente e a energia propagada não iguais ($E_i = E_f$) e o estado da amostra não muda. Este fenômeno é chamado de espalhamento Rayleigh, ou espalhamento elástico ou difração de raios-X, no qual, o momento e a energia transferidos para a amostra são:

$$\Delta E_{amostra} = -\Delta E_{raio-x} = \hbar\omega = 0 \quad \text{Equação 35}$$

$$E_i - E_f = \hbar ck_i - \hbar ck_f = \hbar c(k_i - k_f) = \hbar\omega = 0 \quad \text{Equação 36}$$

Sendo assim, são iguais em módulo e $|k_i| = |k_f| = k$. Da conservação de momento temos que,

$$\Delta p_{amostra} = -\Delta p_{raio-x} = \hbar Q \leftrightarrow \hbar Q = \hbar(k_i - k_f) \leftrightarrow Q = (k_i - k_f) \quad \text{Equação 37}$$

onde $\hbar Q$ é o momento da amostra e Q é o vetor de espalhamento (o que se mede experimentalmente e está mostrado no triângulo da Figura 18).

Esses campos de ondas reemitidas interferem entre si de forma construtiva ou destrutiva; em que a sobreposição de ondas pode levar a adição delas para produzir um pico mais intenso ou a subtração delas em alguma ordem; produzindo um padrão de difração no detector. O resultado desse padrão de interferência é a base da análise de difração e segue a Lei de Bragg.

Figura 18. Esquema ilustrativo de uma interferência construtiva entre ondas refletidas por dois planos atômicos mostrando a geometria de espalhamento elástico.

Conforme exemplificado na Figura 18, uma interferência será construtiva quando as ondas refletidas por dois planos de espalhamento permanecem em fase e o pico de difração será observado quando a diferença de caminho ótico entre elas ($2d\sin\theta$) for um múltiplo inteiro de λ :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Equação 38}$$

Para todos os valores de θ que não satisfizerem essa equação, os raios-X espalhados estarão fora de fase entre si e a reflexão não é observada. Portanto, os picos de Bragg ocorrem para valores específicos de θ . Da geometria de espalhamento mostrada, tem-se que $\sin\theta = \frac{Q/2}{k}$.

Sabendo que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, chega-se a relação direta de Q com metade do ângulo de espalhamento e com o comprimento de onda dos raios-X incidentes:

$$Q = 2k \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Equação 39}$$

Figura 19. Distâncias entre a fonte de raios-X até a amostra e desta até o detector para experimentos de SAXS e WAXS (acima). Ilustração dos ângulos de espalhamento detectados em cada um dos experimentos (baixo).

Existem alguns geradores de raios-X e os mais comuns usam a tecnologia de ânodo rotativo em que raios-X são produzidos pela interação de elétrons acelerados com elétrons de um núcleo de tungstênio (W) dentro de um tubo. No entanto, geradores que fornecem raios-X com maior intensidade e melhores propriedades óticas são aqueles encontrados nos laboratórios de radiação Síncrotron. Nesses laboratórios, partículas carregadas e aceleradas à velocidades relativísticas fornecem espontaneamente a radiação de raios-X. A energia desta fonte é facilmente ajustável de modo a obter feixes com comprimento de onda do interesse. A Figura 19 mostra esquematicamente o funcionamento da linha ID02 do ESRF (*European Radiation Synchrotron Facility*) onde podem ser realizados experimentos de espalhamento de raios-X de baixo e de amplo ângulo, SAXS e WAXS respectivamente. O determinante para a realização

desses experimentos é a distância entre a amostra e o detector, conforme mostrado na parte inferior da Figura 19, onde o SAXS é observado posicionando o detector em distâncias longas da amostra e WAXS em distâncias curtas.

1.5.4.2. Espalhamento elástico de nêutrons

Quando os nêutrons incidem numa amostra eles podem ser transmitidos, espalhados ou absorvidos pela amostra, conforme ilustrado na parte superior da Figura 20.¹¹⁴⁻¹¹⁶ Mede-se os nêutrons espalhados ou transmitidos, pois a absorção de nêutrons envolve reações nucleares e a energia dos nêutrons utilizados em pesquisa não é suficiente para permitir estas reações. Pela técnica de transmissão se obtém a imagem no espaço real, por exemplo, Radiografia e Tomografia, nas quais os nêutrons conseguem resolver estruturas mais internas devido à sua maior penetração no material; pelas técnicas de espalhamento verifica-se os padrões de interferência devido às distâncias interatômicas e estruturas em escala manométrica do material. Para a apresentação desta tese nos interessa a radiação espalhada pelo material.

Figura 20. Meios de interação dos nêutrons com uma amostra. Geometria típica de um experimento de espalhamento em que a colisão dos nêutrons com o núcleo dos átomos pode ocorrer elasticamente ou inelasticamente.

Os nêutrons apresentam comportamento dual onda-partícula: são partículas quando criados, ondas quando espalhados e novamente partículas quando detectados. Sendo assim, apresentam: um momento clássico $p = m_n v$ que em mecânica quântica é relacionado com o vetor de onda por $p = \hbar k$, onde v é a velocidade do nêutron, $\hbar$ é a constante reduzida de Planck ($\hbar = h/2\pi$) e k é o vetor de onda cuja unidade de medida é $\text{\AA}^{-1}$; um comprimento de onda de Broglie $\lambda = 2\pi/k$ e uma energia cinética $E = \frac{1}{2} m_n v^2$, cuja unidade de medida é meV ($1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{J}$). Assim, temos as seguintes relações:

$$v = \frac{\hbar}{m_n} k; \quad k = \frac{m_n}{\hbar} v; \quad \lambda = \frac{2\pi\hbar}{m_n v}; \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad \text{Equação 40}$$

Num processo de espalhamento, quando um feixe de nêutrons com energia cinética inicial E_i e um vetor de onda inicial k_i incidem em uma amostra e são espalhados com energia cinética final E_f e vetor de onda k_f , os nêutrons espalhados formam um ângulo 2θ com relação a direção de incidência do feixe (Figura 15 à esquerda). O padrão de espalhamento é uma função específica deste ângulo, que por sua vez é característica da estrutura da amostra. Ainda na Figura 15, à direita, estão apresentados três resultados do processo de espalhamento. No primeiro caso, triângulo superior, a energia do nêutron não muda ($E_i = E_f$) e temos o fenômeno de espalhamento elástico de nêutrons ou difração de nêutrons; no seguinte o nêutron perde energia para amostra e no terceiro o nêutron ganha energia da amostra. Nos dois últimos casos ($E_i \neq E_f$) e ocorre o fenômeno de espalhamento inelástico de nêutrons.

Espalhamento elástico de nêutrons – Durante um processo de colisão a energia total e o momento são conservados e o estado da amostra é constante, assim, a variação de energia da amostra é igual a zero, Equação 42.

$$\Delta E_{\text{amostra}} = -\Delta E_{\text{nêutron}} = \hbar\omega = 0 \quad \text{Equação 41}$$

onde ω é a energia transferida. Sendo a energia total a energia cinética, a Equação 41 pode ser expressa em termos dos vetores de onda incidente e espalhado:

$$E_i - E_f = \frac{1}{2}mv_i^2 - \frac{1}{2}mv_f^2 = \frac{1}{2m}\hbar(k_i^2 - k_f^2) = \hbar\omega = 0 \quad \text{Equação 42}$$

Portanto, $|k_i| = |k_f| = k$ são iguais em módulo, mesmo que estejam orientados para diferentes direções. Da conservação de momento temos que,

$$\Delta p_{amostra} = -\Delta p_{neutron} = \hbar Q \leftrightarrow \hbar Q = \hbar(k_i - k_f) \leftrightarrow Q = (k_i - k_f) \quad \text{Equação 43}$$

onde $\hbar Q$ é o momento da amostra e Q é o vetor de espalhamento (o que se mede experimentalmente). Então, a partir do triângulo de espalhamento extraímos a seguinte relação: $\sin \theta = \frac{Q/2}{k}$. Sabendo que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, chega-se a relação direta de Q com metade do ângulo de espalhamento e com o comprimento de onda dos nêutrons incidentes, igualmente para com raios-X (Equação 40).

Uma aproximação muito útil para a ocorrência dos picos de difração é a Equação 38 em que nêutrons com λ conhecido são difratados dos planos atômicos da amostra de acordo com a Lei de Bragg. E, assim verifica-se uma correlação entre o vetor de espalhamento e a distância repetida (distância entre os planos atômicos ou estruturas nanométricas, por exemplo) observada ao substituir a Equação 39 em 40:

$$Q = \frac{2\pi}{d} \quad \text{Equação 44}$$

Espalhamento inelástico de nêutrons – Durante um processo de colisão a energia total e o momento são conservados e o estado da amostra muda, assim, a variação de energia da amostra é diferente de zero, Equação 46.

$$\Delta E_{amostra} = -\Delta E_{neutron} = \hbar\omega \neq 0 \quad \text{Equação 45}$$

Igualmente à difração de nêutrons, a Equação X pode ser expressa em termos dos vetores de onda incidente e espalhado:

$$E_i - E_f = \frac{1}{2}mv_i^2 - \frac{1}{2}mv_f^2 = \frac{1}{2m}\hbar(k_i^2 - k_f^2) = \hbar\omega \quad \text{Equação 46}$$

Portanto, $|k_i| \neq |k_f|$ não são iguais em módulo. E $Q = (k_i - k_f)$ pela conservação de momento. Nota-se então pelos triângulos de espalhamento duas situações, a primeira em que o

nêutron perde energia para amostra ($ki > kf$; $\omega > 0$) e, por consequência uma excitação é criada na amostra ($\omega > 0$), por exemplo, a amostra ganha um fônon de energia; a segunda em que o nêutron ganha energia da amostra e, por consequência uma excitação é destruída na amostra ($\omega < 0$), por exemplo, fônons. Portanto, em um experimento de espalhamento inelástico de nêutrons é possível sondar a estrutura através de Q e a dinâmica através de ω ao mesmo tempo, desde que se ajuste simultaneamente a E e λ do nêutrons à energia e à escala de comprimento da amostra. A faixa de comprimento de onda e energia dos nêutrons produzidos atualmente para a área da pesquisa estão disponíveis na Tabela 3, que são capazes de atingir a dinâmica em nível translacional ($\sim 0,1\text{meV}$), rotacional ($\sim 1\text{meV}$), modos acústicos de fônons e excitação de spin ($\sim 10\text{ meV}$), modos vibracionais ($\sim 200\text{ meV}$). Quando comparado aos raios-X e elétrons, $\lambda = 2\text{ \AA}$ por exemplo, as energias resultantes são de 200 meV , 6 keV e 38 keV , respectivamente. Portanto raios-X e elétrons apresentam energia muito maior do que a energia das excitações destacadas, atingindo apenas níveis eletrônicos.

Tabela 3. Faixa de energia e comprimentos de onda de nêutrons.

Fonte	T /K	E = $K_B T(\text{meV})$	$\lambda / \text{\AA}$
Frio	1-120	0,1-10	4-30
Térmico	60-1000	5-100	1-4
Quente	1000-6000	100-500	0,4-1

A radiação nêutron é encontrada nas fontes de nêutrons.¹¹⁴⁻¹¹⁵ Atualmente, dois tipos de fontes de nêutrons estão em operação: reator e espalação (*spallation*), o primeiro é uma fonte contínua de nêutrons e o segundo uma fonte pulsada.

Os reatores funcionam como os reatores geradores de eletricidade, porém são voltados para gerar um maior fluxo de nêutrons e menor quantidade de calor. Num reator os nêutrons são produzidos pelo bombardeamento do núcleo de um metal radioativo, como é o caso do

$^{235}_{92}\text{U}$, por nêutrons, resultando em um isótopo altamente instável que se quebra formando dois novos elementos, liberando energia e nêutrons (Figura 21A). Parte desses nêutrons gerados são utilizados para induzir outra reação e, portanto, segue uma reação em cadeia. Os reatores produzem um espectro de comprimentos de onda nêutron que passam por um monocromador onde um único comprimento de onda é selecionado, então, a radiação nêutron monocromática incide na amostra e um detector mede o padrão de espalhamento pela varredura do ângulo 2θ , conforme ilustrado na Figura 21A à direita.

Figura 21. Fontes de nêutrons e métodos de detecção.

Nas fontes de espalação uma reação complexa é iniciada pelo bombardeamento em pulsos de um metal pesado (Ex.: Hg, Ta, W) por prótons de alta energia, desencadeando a colisão entre as partículas nucleares que levam o núcleo para um estado altamente excitado. O

núcleo, então, libera energia evaporando partículas nucleares, majoritariamente nêutrons (Figura 21B). Parte desses nêutrons gerados são utilizados para induzir outra reação e, portanto, segue uma reação em cadeia. Essas fontes também produzem um espectro de comprimentos de onda nêutrons e, ao contrário dos reatores, o feixe incidente na amostra contém todo o espectro de nêutrons. Os detectores são posicionados numa gama de ângulos 2θ e o que se mede, então, é o tempo de voo que o nêutron leva do moderador ao detector (Figura 21B à direita). Detectando esse tempo e conhecendo a distância percorrida pelos nêutrons, temos a sua velocidade (Equação 41) que está relacionada com o vetor de onda k e, esse com o comprimento de onda, sendo assim possível obter a resposta para diferentes λ .

1.6. Métodos de simulação computacional

1.6.1 Química Quântica

Os métodos de simulação de química quântica visam a resolução da equação de Schrodinger para descrever a estrutura eletrônica da/s moléculas/s de interesse¹¹⁸⁻¹¹⁹. No entanto a equação de Schrodinger (Equação 47) tem solução exata apenas para o átomo de hidrogênio e métodos aproximados de cálculo se fazem necessários para resolver o problema sistemas com muitos elétrons.

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad \text{Equação 47}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} \quad \text{Equação 48}$$

A Equação 48 é a equação de Schrodinger independente do tempo onde, $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano dado pela soma dos operadores de energia cinética dos núcleos ($\hat{T}_N$) e dos elétrons ($\hat{T}_e$), de energia potencial de atração elétron-núcleo ($\hat{V}_{eN}$) e de energias potenciais de repulsão nuclear ($\hat{V}_{NN}$) e eletrônica ($\hat{V}_{ee}$); $\Psi(r, R)$ é a função de onda total do sistema dependente das coordenadas dos elétrons (r) e dos núcleos (R); e E é a energia total do sistema.

Uma ferramenta útil em química quântica para a resolução da Equação 47 é a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação assume que o movimento atômico dos núcleos e dos elétrons podem ser separados uma vez que a massa do núcleo é muito maior que a dos elétrons e por consequência sua velocidade é muito pequena. Assim, os elétrons sentem os núcleos como se eles estivessem estáticos e a função de onda pode ser separada em um produto da parte eletrônica, $\psi_e(r, R)$, cuja resolução é encontrada para coordenadas nucleares fixas e nuclear, $\psi_N(R)$, associada ao movimento nuclear (Equação 49).

$$\Psi(r, R) = \psi_e(r, R)\psi_N(R) \quad \text{Equação 49}$$

E então a equação de Shrodinger para a parte eletrônica pode ser escrita como:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee})\psi_e(r, R) = E_{el}\psi_e(r, R) \quad \text{Equação 50}$$

Essa equação não tem solução exata por conta do termo de repulsão eletrônica, e os métodos de aproximação são utilizados sendo classificados como *ab initio* e semi-empíricos. O primeiro é baseado em primeiros princípios, isto é, nenhum parâmetro empírico é utilizado para se obter a solução. O método *ab initio* mais conhecido é o método de Hartree-Fock (HF), no qual a interação eletrônica devido à um potencial efetivo é dada por uma média, sendo desconsideradas interações particulares levando a erro de energia de correlação eletrônica. A teoria de perturbação de segunda ordem conhecida por MP2 (Møller-Plesset) adiciona o efeito de correlação eletrônica através de uma perturbação pequena no hamiltoniano eletrônico $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{pert}$, onde $\hat{H}_0$ é o hamiltoniano não perturbado e $\hat{H}_{pert}$ é a perturbação.

Além desses métodos, outro bastante utilizado é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) que utiliza a densidade eletrônica $\rho(r)$ para descrever o sistema eletrônico sendo esta relacionada com o quadrado da função de onda eletrônica. O cálculo DFT leva a equações matemáticas semelhantes às equações HF, porém seus resultados são interpretados em termos da Teoria do Funcional da Densidade e visa a solução exata para o problema de muitos elétrons. Por outro lado, os métodos semi-empíricos tentam se aproximar

do método de HF de forma autoconsistente por meio de parâmetros obtidos por ajuste numérico ou derivados de resultados experimentais visando facilitar a resolução da Equação 51, reduzindo assim o custo computacional.

A função de onda $\psi_e(r, R)$ na Equação 51 é definida como a combinação linear de orbitais atômicos (Equação 52) e os métodos de cálculo aproximados visam a obtenção dos melhores valores para os coeficientes $c_{i\mu}$ (ou $\rho(r)$ em DFT):

$$\psi_e(r, R) = \sum_{\mu}^m c_{i\mu} \phi_i(r, R) \quad \text{Equação 51}$$

onde o conjunto de funções atômicas ϕ_i formam o conjunto de base que permitem descrever os orbitais moleculares. Quanto maior a base melhor será a aproximação e maior o custo computacional. O método HF depende de N^4 funções de base, o MP2 de N^5 e DFT de N^3 , em que N é o número de bases atômicas.

1.6.2 EPSR (*Empirical Potential Structure Refinement*)

O EPSR é um método de simulação computacional clássico que visa encontrar as posições dos átomos em um determinado sistema que sejam consistentes com resultados experimentais¹²⁰⁻¹²². Tendo em vista a dificuldade de se encontrar um potencial capaz de reproduzir as funções de distribuições atômicas ou radiais (rdf) que são responsáveis pelos fatores de estrutura num experimento de espalhamento de radiação e a tentativa de interpretar os padrões de espalhamento de materiais na fase líquida e vítrea, o método de simulação EPSR foi desenvolvido em 1996 por Alan Soper¹²⁰ e baseia-se no refinamento do potencial intermolecular (que descreve a interação entre átomos e moléculas) pelo uso de um potencial empírico, que, por sua vez é produzido pelos padrões experimentais de espalhamento da amostra.

Figura 22. Representação esquemática do funcionamento de uma simulação EPSR.

A Figura 22 mostra, esquematicamente, o funcionamento da simulação de EPSR, que em essência é uma simulação padrão de Monte Carlo (MC). Para rodar uma simulação EPSR se faz necessário:

(1) O conhecimento da estrutura molecular da/s substância/s que compõem o material a ser estudado, a sua densidade atômica e a sua composição. A estrutura intramolecular contém as distâncias interatômicas, os ângulos de ligação das moléculas e ângulos diedros é previamente otimizada no *software Jmol* e é definida por um potencial de interação intramolecular, $U_{intra}(r)$, que contém os limites de sobreposição atômica e é caracterizado por uma distribuição de distâncias.

$$U_{intra}(r) = C \sum_i \sum_{\alpha\beta \neq \alpha} \frac{(r_{\alpha_i\beta_i} - d_{\alpha\beta})^2}{2w_{\alpha\beta}^2} \quad \text{Equação 52}$$

$$w_{\alpha\beta}^2 = d_{\alpha\beta} / \sqrt{m_{\alpha\beta}}$$

onde, $d_{\alpha\beta}$ é a distância média entre átomos; $w_{\alpha\beta}$ é a largura da distribuição de distâncias (um fator Debye-Waller), $r_{\alpha_i\beta_i}$ é a separação real entre α e β na molécula i e $m_{\alpha\beta}$ é massa reduzida do par de átomos de massa M_α e M_β , $\left(m_{\alpha\beta} = \frac{M_\alpha M_\beta}{M_\alpha + M_\beta}\right)$. C é uma constante de ajuste à largura

das linhas de correlação intramolecular. A utilização do fator de Debye-Waller facilita o cálculo, uma vez que não exige a especificação do valor de $w_{\alpha\beta}$ para um grande número de pares atômicos. A estrutura intramolecular é, então, estabelecida assumindo que os átomos em cada molécula interagem via potencial harmônico e esta energia potencial atua no sistema independente do potencial intermolecular, evitando assim a dissociação molecular.

A composição é o número de moléculas que deve corresponder à fração molar de cada componente em uma mistura ou o número de moléculas idênticas que compõem o sistema. O sistema é representado por uma caixa cúbica de lado L que contém átomos e moléculas, correspondendo à um armazenamento de coordenadas atômicas e moleculares. No entanto, há um limite para o número total de átomos que é a largura da caixa cúbica que deve simular o sistema. A largura da caixa deve ser tal que atinja o menor valor de Q observado experimentalmente, dado pela Equação 44 na qual $d = L$. Conhecendo o valor de L , deve-se então considerar a densidade atômica do sistema para determinar o número máximo de moléculas a serem inseridas na caixa e então fracionar sua composição. Experimentalmente mede-se a densidade do material em $g.cm^3$ (ρ) e por meio da relação $d = \rho N_A / M$ obtém-se o valor da densidade atômica, onde d é a densidade atômica, N_A é o número de Avogadro e M é massa molar.

(2) Um conjunto de funções de energia potencial para modelar a interação entre os átomos e as moléculas na caixa, um potencial intermolecular de referência, $U_{\alpha\beta}^{(ref)}(r)$.

$$U_{\alpha\beta}^{(ref)}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i, j \neq i} \sum_{\alpha, \beta} \left(\underbrace{4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha_i\beta_j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha_i\beta_j}} \right)^6 \right]}_{\text{Potencial L-J}} + \underbrace{\frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha_i\beta_j}}}_{\text{Pseudo Pot. de Coulomb}} \right) \quad \text{Equação 53}$$

O potencial intermolecular de referência descreve a interação entre os átomos α e β em moléculas diferentes, i e j e faz a soma para todos os pares de átomos do sistema, sendo

portanto, necessário o fator $\frac{1}{2}$ para prevenir a contagem dupla dos pares. $U_{\alpha\beta}^{(ref)}(r)$ contém dois termos: o primeiro é potencial de Lennard-Jones (L-J) que representa as forças repulsivas de curto alcance, cujo limite são as sobreposições de orbitais atômicos (termo de expoente 12) e as forças atrativas de longo alcance, que não são devidas às interações covalentes ou eletrostáticas, ou seja, são as forças de dispersão (termo de expoente 6); o segundo termo é um pseudo potencial de Coulomb que descreve a interação entre as cargas presentes no sistema. $\epsilon_{\alpha\beta}$ representa a profundidade da curva poço potencial de interação entre os átomos α e β ; $\sigma_{\alpha\beta}$ é a distância entre os átomos α e β cujo potencial é igual zero; $r_{\alpha_i\beta_j}$ são as distâncias entre os átomos α da molécula i e β da molécula j ; q_α e q_β são as cargas dos átomos α e β , respectivamente e ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo. A Figura 23 ilustra essas curvas e seus parâmetros.

Figura 23. (A) Curva potencial de Lennard-Jones de interação intermolecular do par atômico O-O da água indicando seus parâmetros, obtidos pelo método de simulação SPC/E. (B) Curva ilustrativa de interação entre duas cargas iguais pelo pseudo potencial de Coulomb. Extraído da referência 121.

(3) Rodar uma simulação de MC padrão. Uma simulação de MC utiliza o potencial de referência fornecido para calcular a energia do *ensemble* (conjunto) atômico, U_i , e então desloca um átomo ou uma molécula aleatoriamente por um número aleatório entre -1 e 1, levando o átomo, por exemplo, da posição x,y,z para a posição X,Y,Z , conforme ilustrado na Figura 22. Os movimentos permitidos em EPSR são as translações atômicas e moleculares, rotações

moleculares, rotações específicas de grupos funcionais da molécula e operações de torção em moléculas. Depois de efetuado o movimento aleatório, calcula-se a nova energia do sistema, U_f , e então a mudança de energia do sistema ΔU . O movimento será aceito se a energia potencial final for menor que energia potencial inicial, ou seja, se $\Delta U < 0$. No caso em que $\Delta U > 0$ este movimento tem a probabilidade de ser aceito caso obedecida a relação $e^{\frac{-\Delta U}{k_B T}} > \text{número aleatório}$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Após aceito ou rejeitado o movimento, a simulação prossegue executando outro movimento e, assim até que não ocorra mais variação na energia, ΔU seja constante e atinja-se o equilíbrio do sistema.

(4) Com o sistema em equilíbrio, calculam-se as funções de distribuição radial, rdf 's (Equação 34), e a partir delas os fatores de estrutura estático, $F(Q)$.

(5) As funções $F(Q)$ obtidas pela simulação.

(6) As $F(Q)$ calculadas são comparadas com as experimentais e, se apresentarem divergências segue-se com a ativação do potencial empírico.

(7) O dado experimental é devidamente pesado pelos seus componentes deuterados (escreve-se uma matriz de peso para definir os isótopos presentes), no caso do contraste nêutron, e inserido na simulação com a finalidade de calcular o potencial empírico e utilizá-lo na simulação para que haja convergência entre os dados experimentais e simulados.

(8) O potencial empírico é modelado de modo a representar apenas a diferença entre os dados experimentais e simulados até o momento. Algumas funções foram testadas desde o desenvolvimento do EPSR e a que apresentou melhor resultado foi a expansão em série de Poisson do potencial empírico no espaço real, $U_{\alpha\beta}^{(EP)}(r)$.

$$U_{\alpha\beta}^{(EP)}(r) = k_B T \sum_k C_{\alpha\beta}(k) p_k(r, \sigma_r) \quad \text{Equação 54}$$

onde,
$$p_k(r, \sigma_r) = \frac{1}{4\pi\rho\sigma_r^3(k+2)!} \left(\frac{r}{\sigma_r}\right)^k \exp\left(\frac{-r}{\sigma_r}\right) \quad \text{Equação 55}$$

$C_{\alpha\beta}(k)$ são coeficientes da função, σ_r é um parâmetro largura no espaço real de pares de átomos, e ρ é a densidade atômica do sistema simulado. A função $p_k(r, \sigma_r)$, Equação 55, tem uma transformada de Fourier exata no espaço recíproco, Q :

$$p_k(Q, \sigma_Q) = 4\pi\rho \int p_k(r, \sigma_Q) \exp(iQ \cdot r) dr \quad \text{Equação 56}$$

$$\text{onde, } p_k(Q, \sigma_Q) = \frac{1}{(n+2)\left(\sqrt{1+Q^2\sigma_Q^2}\right)^{n+4}} \left[2 \cos(n\alpha) + \frac{1-Q^2\sigma_Q^2}{Q\sigma_Q} \sin(n\alpha) \right]$$

$\alpha = \arctan(Q\sigma_Q)$ e σ_Q é um parâmetro largura no espaço recíproco de pares de átomos.

Assim, os dados experimentais são inseridos no cálculo e os coeficientes $C_{\alpha\beta}(k)$ podem ser estimados no espaço em que o experimento é medido, ou seja, no espaço recíproco:

$$U_{\alpha\beta}^{(EP)}(Q) = \sum_k C_k p_{k_i}(Q, \sigma_Q) = F(Q)^{Sim} - F(Q)^{Exp} = \Delta F(Q) \quad \text{Equação 57}$$

Os coeficientes $C_{\alpha\beta}(k)$ calculados são, então, inseridos na Equação 54 para gerar o potencial empírico.

(9) Continuar rodando a simulação de MC, porém utilizando um novo potencial $U_{\alpha\beta}(r) = U_{\alpha\beta}^{(Ref)}(r) + U_{\alpha\beta}^{(EP)}(r)$ entre pares atômicos, cuja energia potencial do sistema é dada por, U:

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U_{\alpha(i)\alpha(j)}(r_{ij}) \quad \text{Equação 58}$$

Onde, r_{ij} é a separação entre os átomos i e j , $\alpha(i)$ representa o tipo do átomo i (ex.: H, C, O, etc.) e a soma é feita sobre todos os pares atômicos do sistema, sendo necessário o fator $\frac{1}{2}$ para prevenir dupla contagem de pares. Repete-se as etapas (3)-(6) até obter $F(Q)^{Sim} = F(Q)^{Exp}$ ou a melhor concordância possível. Quando atingida a concordância entre os dados, a simulação deve continuar para acumular informação do *ensemble*, isto é o acúmulo de posições (devido ao movimento executado na simulação) aceitas para melhorar a estatística e obter as rdf's com boa resolução e confiáveis. A última etapa baseia-se no acúmulo de trajetórias, pelo uso de uma rotina auxiliar do EPSR chamada **writexyz**, que estoca coordenadas de configurações atômicas

individuais e converte em um arquivo **.xyz** que pode ser lido pelo *software* TRAVIS¹²³ e as observáveis extraídas; funções de distribuição radial, rdf, funções de distribuição angular, adf, funções combinadas de distância internuclear e ângulo de interação, cdf, e funções de distribuição espacial, sdf; visualizadas pelo *software* VMD¹²⁴. As rdfs podem ser extraídas diretamente da simulação EPSR, uma vez que são fornecidas como *output* (arquivo de saída).

1. OBJETIVOS

Investigação da estrutura local do DMSO em termos de sua auto-associação do DMSO no estado líquido e como essas interações se manifestam em diferentes meios iônicos.

1.1. DMSO/Sais

Investigação da solvatação de espécies iônicas em DMSO e da auto-associação do DMSO por meio da utilização do modo vibracional $\nu(\text{SO})$ do DMSO como sonda de interações intermoleculares. Fazendo-se o uso das espectroscopias vibracionais Raman e no Infravermelho, com destaque para o efeito de não-coincidência Raman (NCR); da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, RMN, de ^1H e ^{13}C ; e de simulação computacional de Química Quântica (método DFT) na elucidação destas interações.

1.2. DMSO/EAN

Análise estrutural de misturas DMSO/EAN e $\text{H}_2\text{O}/\text{EAN}$ com a finalidade de verificar a influência do DMSO sobre as forças que são responsáveis pela estrutura líquida do EAN comparando-a com o efeito em misturas EAN/água e verificar a influência do EAN na auto-associação do DMSO e da água. Fazendo-se o uso de técnicas de espalhamento de raios-X e de nêutrons, bem como de simulação computacional clássica de Monte Carlo via simulação EPSR para modelar os perfis de espalhamento das misturas.

1.3. DMSO/SEP

Avaliação da melhoria nas propriedades físico-químicas de três SEPs, baseados em cloreto de colina com receptor de hidrogênio variando em simetria e tamanho da cadeia lateral, em misturas com DMSO e como sua presença afeta as interações de auto-associação do DMSO. Fazendo-se o uso de propriedades de excesso, de densidade e viscosidade; de

fluidez por meio da relação entre viscosidade e condutividade elétrica; e de espectroscopia vibracional na elucidação de interações específicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

O dimetil sulfóxido (DMSO) anidro ($> 99,9\%$) utilizado no preparo das misturas DMSO/Sais e DMSO/EAN, a dimetil formamida (DMFA) anidra ($> 99,9\%$) e o tetracloreto de carbono (CCl_4) anidro ($\geq 99,5\%$) são da Sigma Aldrich. Tiocianato de potássio (KSCN), iodeto de potássio (KI), azida de tetrabutyl amônio (TBAN_3), tiocianato de tetrabutyl amônio (TBASCN), cianato de tetrabutyl amônio (TBAOCN), perclorato de lítio (LiClO_4) e perclorato de magnésio ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) são da Sigma Aldrich com pureza $> 99\%$. O 3-trimetilsilil-propionato de sódio-D4 (TSP-d_4) com 98% de átomos de deutério usado como referência nas análises de ressonância magnética nuclear, RMN, é da Sigma Aldrich. O nitrato de etil amônio (EAN) é da Iolitec com grau de pureza $> 97\%$. DMSO totalmente deuterado, $\text{d}_6\text{-DMSO}$ (99.96%) e D_2O (99.99%) foram comprados da Sigma Aldrich. Cloreto de (2-hidroxietil)-trimetilamônio conhecido comercialmente como Cloreto de colina (ChCl), uréia (carbonil diamida), n-metil uréia (MU) e 1,3-dimetil uréia (DMU) são da Sigma Aldrich com grau de pureza maior que 98%. O DMSO utilizado no preparo das misturas DMSO/SEP é da Fisher Scientific ($\geq 99,9\%$).

3.2. Preparo de amostras

Para a avaliação da influência da umidade atmosférica no DMSO e o efeito da diluição do DMSO em seu espectro vibracional foram preparadas misturas DMSO/ H_2O e DMSO/ CCl_4 por volume utilizando uma pipeta volumétrica. As soluções contendo DMSO/ H_2O abrangeram as seguintes frações molares de DMSO: $\chi_{\text{DMSO}} = 1,0, 0,40, 0,33, 0,30, 0,20$ e $0,10$; e as soluções contendo DMSO/ CCl_4 : $\chi_{\text{DMSO}} = 1,0, 0,40, 0,30, 0,25, 0,20$ e $0,15$.

3.2.1. DMSO/Sais

O conjunto de amostras analisados no desenvolvimento deste trabalho envolvem DMSO puro e soluções contendo diversas concentrações conhecidas de perclorato de lítio (LiClO_4), perclorato de magnésio ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$), tiocianato de potássio (KSCN), iodeto de potássio (KI), azida de tetrabutilamônio (TBAN_3), tiocianato de tetrabutilamônio (TBASCN), e cianato de tetrabutilamônio. Os ânions apresentam diferenças em sua distribuição de carga, e os cátions diferem na carga e raio iônico. Todas essas substâncias apresentam característica higroscópica, e a presença de água altera drasticamente as propriedades físicas do DMSO levando a variações espectrais, o que implicou no monitoramento do teor de água nas amostras pelo método de Karl Fischer.

Na Tabela 1 estão destacadas as concentrações das soluções eletrolíticas de DMSO, que foram escolhidas a fim de abranger toda a faixa de solubilidade dos eletrólitos em DMSO. Todas as concentrações compreendem a mesma faixa com exceção do DMSO/ $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ cuja solubilidade é menor que dos demais sais, porém comparável na região de concentrações iniciais.

Todos os sais utilizados foram comprados e mantidos sob vácuo e agente dessecante (P_2O_5 - pentóxido de fósforo) em dessecador por dois dias antes do preparo das soluções. Todas as soluções foram preparadas por pesagem em uma balança Mettler Toledo AL204 dentro de uma câmara seca (Precise Controlled Atmosphere Glove Box / Labconco), mantidas no mesmo local e o teor de água foi controlado pelo método coulométrico de Karl Fisher. O mesmo método foi empregado no preparo das soluções contendo DMFA.

Para as análises de RMN preparou-se uma solução contendo 10% m/m de TSP (sal de sódio do ácido 3-Trimetilsilil-propionico- D_4) em D_2O como referência.

Tabela 4. Concentrações de diversas soluções eletrolíticas de DMSO.

Grupo	Soluções DMSO/Sal	Conc. sal %m/m	Conc. sal mol.L ⁻¹	Fração molar de sal, χ
Grupo I	LiClO ₄	10	1,0	0,070
		15	1,6	0,10
		20	2,1	0,13
		25	2,6	0,16
		31,5	3,2	0,19
	Mg(ClO ₄) ₂	3	0,15	0,010
		6	0,30	0,021
		10	0,50	0,034
		14	0,70	0,047
		17	0,84	0,057
	KSCN	10	1,1	0,075
		20	2,3	0,14
		30	3,4	0,20
		40	4,5	0,25
		50	5,7	0,29
	KI	10	0,7	0,045
		20	1,3	0,086
		30	2,0	0,12
		40	2,7	0,16
		50	3,3	0,19
Grupo II	TBA ₄ N ₃	10	0,39	0,027
		30	1,2	0,077
		50	2,0	0,12
		70	2,7	0,16
		90	3,5	0,20
	TBASCN	10	0,37	0,025
		30	1,1	0,073
		50	1,8	0,11
		70	2,6	0,14
		100	3,3	0,21
	TBAOCN	10	0,39	0,027
		20	0,80	0,052
		30	1,2	0,082
		50	2,0	0,12
		70	2,7	0,16

3.2.2. DMSO/EAN

A amostra de EAN foi tratada à 40°C por dois dias sob vácuo para remover a umidade. O d3-EAN foi preparado pela troca repetida com D₂O seguida pela remoção da água usando um roto-evaporador e, então, mantido sob vácuo por dois dias. O EAN totalmente deuterado, d8-EAN, foi sintetizado pelo *trapping* do gás 1,1,1,2,2-d5-ethylamine (CD₃CD₂NH₂) na temperatura de nitrogênio líquido e introdução de D₂O e ácido nítrico. Removeu-se então a água do mesmo modo que para d3-EAN. DMSO, d6-DMSO (99.96%), e D₂O (99.99%) foram usados sem purificação. A água (H₂O) usada nas misturas EAN/água foi a água milipore.

As misturas foram preparadas por pesagem sob atmosfera inerte dentro e uma câmara seca e as soluções foram mantidas sob N₂ para prevenir a absorção de umidade.

3.2.3. DMSO/SEP

Ureia, MU, DMU e ChCl foram mantidos em uma estufa à 90°C por três dias para secagem.

A Relina foi sintetizada pela mistura de Uréia e ChCl no estado sólido com razão molar 2:1 sob agitação magnética à 80°C por 20 minutos, conforme Figura 24. O MUChCl foi sintetizado pela mistura de MU líquida e ChCl sólido na mesma razão molar e mesmas condições mencionadas acima. A MU foi utilizada no estado líquido uma vez que seu ponto de fusão é 90°C, a mesma temperatura utilizada para secagem do material na estufa. O DMUChCl foi preparado pela mistura sólida de DMU e ChCl com razão molar 2:1 sob agitação magnética à 120°C por 20 minutos.

Os SEP e todas as misturas binárias com DMSO foram preparadas por pesagem dos componentes usando uma balança Mettler Toledo AE240 com precisão de ± 0.1 mg com incerteza estimada na composição de fração molar de ± 0.0001 . Foram preparadas dez misturas

para cada SEP (Relina e MUCHCl) cobrindo a faixa de fração de molar de DMSO entre $\chi_{\text{DMSO}} = 0.1 - 0.95$. Foram preparadas apenas quatro misturas de DMUCHCl/DMSO cobrindo a faixa de $\chi_{\text{DMSO}} = 0.75 - 0.95$ porque o ponto de fusão das misturas com menor fração molar de DMSO não são líquidas à 50°C, a temperatura de análise das amostras

Figura 24: mistura sólida de uréia e ChCl transformando-se numa mistura homogênea líquida, Relina. 2: misturas binárias homogêneas de Relina com DMSO à 25°C.

O conteúdo de água em todas as amostras preparadas foi determinado pelo método de titulação coulométrica de Karl Fischer (Mettler Toledo DL31). Os SEP puros apresentaram cerca de 1000 ppm de água e as misturas binárias com DMSO apresentaram cerca de 2000 ppm de água, assim como o DMSO puro.

As misturas de DMSO/Relina tornam-se homogêneas depois de 20 à 30 minutos de repouso à temperatura ambiente não sendo influenciadas pela temperatura, mesmo a mistura rica em DMSO. Como o ponto de fusão do MUCHCl é cerca de 30°C, suas misturas com DMSO

entre $\chi_{\text{DMSO}} = 0.1 - 0.6$ foram aquecidas à 30°C por 5 minutos para a obtenção de misturas homogêneas, as demais concentrações tornaram-se homogêneas instantaneamente. O ponto de fusão do DMUChCl é de aproximadamente 70 °C e a mistura com $\chi_{\text{DMSO}} = 0.75$ foi aquecida à 40°C, as demais são líquidas à temperatura ambiente.

3.3. Medidas de propriedades físicas: densidade, viscosidade e condutividade elétrica

As densidades e viscosidades das misturas DMSO/sais e DMSO/SEP foram medidas em um viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM 3000, um viscosímetro rotacional com geometria cilíndrica cuja cela de medida de densidade emprega o princípio de oscilação de *U-tube*. Ambas as celas foram preenchidas num ciclo único e as medidas foram realizadas simultaneamente. A cela de medida é composta de um tubo externo com velocidade de rotação constante que é preenchida com a amostra e um rotor de medição com imã embutido flutua na amostra. A velocidade do rotor interno é uma função da rotação do tubo externo e da viscosidade da amostra. Todas as medidas de densidade e viscosidade foram realizadas à 323,15 K (50°C) com incerteza de 0.02 K, utilizando-se 3 mL de amostra.

A condutividade elétrica, κ , das misturas DMSO/SEP foi medida pela técnica de impedância de ponte AC. As medidas foram realizadas em uma cela de condutividade comercial de pequeno volume (Materials Mates) feita de vidro de borosilicato equipada com dois eletrodos de platina mergulhada em um banho termostatizado à 50°C. A constante de célula, K_{cell} , foi precisamente determinada como uma função da temperatura com uma solução aquosa de KCl 0.1059M, obtendo-se o valor de 0.94 cm^{-1} à 50°C. A cela foi cuidadosamente lavada com água deionizada, etanol e acetona e, depois seca sob fluxo de ar. Voltagens de 50 e 100 mV foram aplicadas à célula no modo R-C (resistência constante) e as medidas foram realizadas em três ciclos para cada voltagem aplicada. As resistências das soluções, R , foram medidas em

função da frequência, ν , de 1000 a 10000 Hz. O valor de R à frequência infinita, R^∞ , foi determinado pela extrapolação do gráfico de $R(\nu)$ à frequência infinita, sendo o coeficiente linear da curva ajustada aos pontos experimentais, conforme exemplificado na Figura 25. O valor de R^∞ foi a média entre os três ciclos e a condutividade foi, então, calculada de acordo com a equação:

$$\kappa = K_{cell}/R^\infty \quad \text{Equação 59}$$

Figura 25. Relação entre resistência da solução, $R(\nu)$ com a frequência, ν , para as voltagens de 50 e 100 mV aplicadas à 50°C.

A condutividade elétrica das soluções DMSO/Sais foi obtida em Condutivímetro Metrohm 856 dentro de uma câmara seca (Precise Controlled Atmosphere Glove Box / Labconco), à temperatura de 25°C.

A partir das medidas de condutividade iônica, κ , calculou-se a condutividade molar, Λ_m , das soluções que, juntamente com os dados de viscosidade, η , permitiram a obtenção das curvas de Walden (Equações 60 e 61) para cada solução eletrolítica.

$$\Lambda_m \cdot \eta = C = \text{constant} \quad \text{Equação 60}$$

$$\log \Lambda_m = \log C + \log \eta^{-1} \quad \text{Equação 61}$$

3.4. Medidas espectroscópicas: Espectros infravermelho, Raman e RMN

Os espectros no infravermelho foram medidos em um espectrofotômetro FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) Bruker/Alpha com 64 scans e 4cm^{-1} de resolução, utilizando celas contendo janelas de KRS5 ($\text{TlBr}_{0.4}\text{I}_{0.6}$) com espaçamento variável, à exceção das amostras contendo o ânion azida (N_3^-) que foi capaz de reagir com os componentes da janela, sendo necessário o uso de janelas de fluoreto de cálcio, CaF_2 . Como as amostras são higroscópicas e apresentam boa absorção no infravermelho, apenas uma gota foi inserida entre as janelas que foram imediatamente alocadas na cela e devidamente fechadas para a análise, esse processo de inserção de amostra e montagem das celas foi realizado dentro da câmara seca.

No que diz respeito às medidas do efeito *NCR*, os espectros foram obtidos com polarização paralela ($I_{VV}(\nu)$) e perpendicular ($I_{VH}(\nu)$) com um polaróide analisador, tomando-se a precaução do uso de um *scrambler* que compensa a diferente eficiência da rede de difração para polarizações diferentes. Para tal, foi utilizado um espectrômetro Raman de alto desempenho, T64000-Jobin Yvon no modo triplo monocromador com um estágio inicial de filtro e linha da radiação excitante de 488 nm emitida por um laser misto Ar/Kr (Coherent Innova 70C Spectrum) com potência de 30 mW. Os espectros foram obtidos com resolução de 2 cm^{-1} , baixa velocidade de varredura (ca. 30 s cada espectro) e acumulação de um grande número de espectros (ca. 30 espectros) para cada faixa de número de onda, a fim de se obter boa relação sinal/ruído aumentando a confiabilidade dos dados. A partir dos espectros experimentais foram calculados os espectros isotrópico e anisotrópico, que são dados pelas Equações 7 e 8. Dos espectros isotrópico e anisotrópico foram extraídas as respectivas frequências e os valores de *NCR* puderam ser calculados de acordo com Equação 6. Os espectros Raman sem polarização foram obtidos com a mesma radiação e potência.

Para a obtenção dos espectros com temperatura variável, as amostras foram inseridas em tubos de vidro com dimensões de 0,4 mm de diâmetro e 5 cm de altura e os tubos foram selados sob atmosfera de nitrogênio. O recipiente de amostra foi inserido dentro de um criostato Oxford – Optistat que permite variar a temperatura de maneira contínua, da ambiente até 77K (temperatura do nitrogênio líquido) ou da ambiente até 550 K, e o criostato foi montado no espectrômetro Raman onde as medidas sem variação de polarização foram realizadas com a mesma radiação excitante e potência descritas acima.

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetro Bruker 500 MHz utilizando-se um tubo *coaxial inner 5 mm* contendo o solvente deuterado e o padrão de calibração (solução de TSP em D₂O). O tubo coaxial utilizado foi o mesmo para todas as amostras com a finalidade de evitar diferenças espectrais devido à suscetibilidade magnética do material.

3.4.1 Tratamento de dados e estratégia de ajuste de banda

Os espectros Raman isotrópico e anisotrópico e no infravermelho (IV) foram examinados em grande detalhe na região do estiramento S=O, uma vez que a banda correspondente mostra-se como uma banda composta pela sobreposição de, pelo menos, dois componentes. Aos espectros isotrópicos foram ajustadas duas funções de *Voigt* (convolução de uma função gaussiana com uma função lorentziana) e aos espectros anisotrópicos e IV foram ajustadas 3 funções de *Voigt*. A esses componentes foram atribuídos os modos associado ao ânion (menor frequência) e não associado ao ânion (maior frequência), quando utilizadas três funções de *Voigt*, a terceira frequência foi atribuída a espécie monomérica de DMSO no meio (de frequência ainda maior), conforme mostrado na Figura 26. Para os sistemas DMSO/M (M = Li⁺, Mg²⁺) foi possível atribuir uma quarta banda nos espectros anisotrópico e IV na região de maior frequência referente à interação cátion/dipolo. Este tratamento implicou na utilização do *software* Microcal Origin 8.0 (2008) e GRAMS AI/386 para os ajustes das bandas na forma

de componentes de *Voigt* e ajustes de linha base dos espectros. Essa atribuição foi decidida com base em resultados de cálculo de simulação computacional de química quântica para espécies associadas de DMSO e de *clusters* envolvendo as espécies iônicas e DMSO.

Figura 26. Ajuste em componentes de *Voigt* do modo de vibração $\nu(\text{SO})$ na amostra DMSO/LiClO₄, cuja fração molar de sal é 0,1. No gráfico estão destacadas as atribuições de cada banda. A curva em preto é o dado experimental e a curva em rosa é a soma dos componentes de *Voigt*.

As frequências no infravermelho, Raman isotrópico e Raman anisotrópico foram, então, obtidas pela média ponderada das contribuições dos modos que compõem a banda relativa ao modo νSO das soluções eletrolíticas:

$$\nu_{iso}(\text{SO}) = \frac{A_A \nu_A + A_{NA} \nu_{NA}}{A_A + A_{NA}} \quad \text{Equação 62}$$

$$\nu_{aniso \text{ e IV}}(\text{SO}) = \frac{A_A \nu_A + A_{NA} \nu_{NA} + A_M \nu_M}{A_A + A_{NA} + A_M} \quad \text{Equação 63}$$

onde A_A é a área integrada da banda ajustada para o modo associado ao ânion, A_{NA} para o modo não associado ao ânion (DMSO livre), A_M para a espécie monomérica, ν_A é a frequência do modo associado ao ânion, ν_{NA} do modo não associado ao ânion e ν_M da espécie monomérica. No caso das amostras contendo Li^+ e Mg^{2+} , a intensidade, A_C , e a frequência ν_C foram acrescentadas à Equação 63.

A escala de frequência dos espectros de RMN de ^{13}C e ^1H foram devidamente zeradas de acordo com a referência de TSP e os deslocamentos químicos foram verificados em programa *Acd Labs Software* (ACDLABS 12.0).

3.5. Medidas de fator de estrutura estático: Espalhamento de raios-X e nêutrons

As medidas de espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS – *Small Angle X-ray Scattering*) foram realizadas na linha ID02 pertencente ao ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) situado em Grenoble, França. As amostras de EAN e DMSO puros e nas misturas solvente EAN/molecular foram inseridas em capilares de quartzo (1 mm de diâmetro) e seladas com fita de Teflon e, então, um feixe de radiação com energia de 19,6 keV foi incidido nas amostras obtendo-se os sinais de espalhamento. Os ângulos da radiação espalhada pela foram detectados por um detector Raynox MX-170HS posicionado à 6 m de distância da amostra, permitindo assim, a observação de baixos ângulos (Figura 27). Todas as misturas preparadas foram medidas à 25°C. Ao resultado bruto foram aplicados a subtração de *background*, a média radial do mapa do detector 2D e normalização utilizando um software disponível na linha ID02.

Figura 27. Posição da amostra, do feixe de raios-X e extensão do detector. A posição do detector tem distância variável da amostra de 0,6-30m e, sua posição depende do experimento que se deseja realizar (ex.: USAXS (*Ultra Small Angle X-ray Scattering*): 30m de distância, $\lambda=1,0 \text{ \AA}$ e $Q = 10^{-3} - 60 \text{ nm}^{-1}$).

Os experimentos de espalhamento elástico de nêutrons foram realizados no instrumento SANDALS (*Small Angle Neutron Diffractometer for Amorphous and Liquids Samples*) que utiliza a fonte pulsada de nêutrons ISIS pertencente ao RAL (Rutherford Appleton Laboratory).

Figura 28. (1) Vista superior e lateral da cela de Ti/Zr (contém a amostra) que é inserida no suporte de amostra (2), o qual é acoplado na posição da amostra (3) onde é irradiado por um feixe de nêutrons (4) e os nêutrons espalhados detectados por tempo de voo pelos 660 detectores (5). A figura do detector foi retirada do site do equipamento utilizado no RAL, o ISIS-SANDALS.

Para tal experimento, as amostras foram inseridas em celas de Ti/Zr (67,5%/32,5%) 1 mm de espessura e seladas com *o-rings* de Teflon, esse material é quimicamente inerte apresentando espalhamento basicamente nulo. As medidas foram realizadas, também, para as celas a fim de fazer a subtração apropriada da contribuição das celas vazias. Outras correções como a medida de uma amostra padrão de Vanádio para a normalização dos dados e subtração de background foram aplicadas utilizando *software* Gudron disponível na linha. Para cada medida, seja da amostra, do padrão ou da cela vazia, o tempo de exposição da amostra à radiação nêutrons foi de 8 horas. Todas as misturas preparadas foram medidas à 25°C sob

vácuo, uma vez que os nêutrons interagem com os componentes do ar. A faixa de comprimentos de onda de nêutrons incidente nas amostras foram de 0,05-4,95 Å, e os dados foram coletados abrangendo a faixa de Q entre 0,1 e 50 Å⁻¹. O SANDALS é composto por 660 detectores posicionados em uma série de ângulos 2θ, à 4 m de distância da amostra, que medem o tempo de voo do nêutron entre o moderador e o detector. O experimento está ilustrado de forma simplificada na Figura 28.

3.6. Procedimento computacional

3.6.1. Química quântica

As estruturas para o DMSO e os *clusters* $[M(\text{DMSO})_n]^{a+}$ $\{M = \text{Li}^+ (a = 1 \text{ e } n = 1-6), \text{K}^+ (a = 1 \text{ e } n = 1) \text{ e } \text{TBA}^+ (a = 1 \text{ e } n = 1), \text{Mg}^{2+} (a = 2 \text{ e } n = 1-6)\}$ e $[A(\text{DMSO})_p]^-$ $\{A = \text{SCN}^-, \text{I}^-, \text{N}_3^-, \text{OCN}^-, p = 1-4\}$ foram otimizadas e suas frequências vibracionais foram calculadas em nível B3LYP/6-311++G(d,p) pelo método DFT no *software* Gaussian 05. Para o caso dos *clusters* envolvendo 6 monômeros de DMSO foi realizada uma otimização prévia pelo método semi-empírico PM3 no *software* Gaussian 09. Para as espécies interagentes de I⁻ com DMSO foi necessário o uso de uma base maior LANL2 (pseudo potencial) para descrever os elétrons de valência do átomo de iodo e B3LYP/6-311++G(d,p) para descrever os elétrons de valência do demais átomos. As estruturas diméricas associadas de DMSO foram otimizadas e sua estabilidade e energia foram calculadas em nível MP2/def2-SVP com correção para bases atômicas maiores e incorporação de erros de superposição de bases (as simulações dos dímeros foram realizadas pelo Prof. Antonio Carlos Borin do IQ-USP).

As energias de interação (ΔE) para os *clusters* M/DMSO e A/DMSO foram calculadas a partir da energia do *cluster*, do íon e do DMSO de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta E = E_{\text{cluster}} - E_{M/A} - nE_{\text{DMSO}} \quad \text{Equação 64}$$

onde, n é o número de moléculas de DMSO ao redor do cátion ou ânion, ou o número de solvatação.

3.6.2. EPSR

Os dados de difração foram modelados pelo EPSR (versão EPSR24), *Empirical Potential Structure Refinement*. EPSR realiza uma rotina de simulação de Monte Carlo do sistema em estudo e deriva a sua informação estrutural a partir da densidade, limites de sobreposição atômica, prováveis forças entre os átomos, estrutura molecular e dados experimentais de difração. Para isso, utiliza um potencial de referência para o material; um potencial de Lennard-Jones (L-J) geralmente bem estabelecido na literatura; realiza uma simulação computacional padrão e então utiliza os dados de difração para perturbar o potencial de referência e por fim obter o fator de estrutura do material, descrito como (Equação 33 e 34 combinadas):

$$F(Q) = \sum_{\alpha, \beta \geq \alpha} (2 - \delta_{\alpha\beta}) c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} \left\{ 4\pi\rho \int r^2 (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \right\} \quad \text{Equação 65}$$

Onde $F(Q)$ é fator de estrutura total, c são as frações atômicas dos componentes α e β , b são os fatores de espalhamento ou fatores de forma, ρ é a densidade atômica, $g_{\alpha\beta}(r)$ são as funções de distribuição radial átomo-átomo e o termo entre chaves são os fatores de estrutura parciais, $H_{\alpha\beta}(Q)$.

O potencial de L-J utilizado para cada espécie, EA^+ , N^- , H_2O e DMSO, estão descritos na Tabela 5 e a nomenclatura dos átomos está mostrada na Figura 29. A geometria e os parâmetros do potencial para EAN é semelhante àquele utilizado por Hayes *et al.*⁶², exceto pelo parâmetro de distância, σ , dos hidrogênios do grupo amônio do cátion, que foi mudado para 0,0 em vez de 2,5 Å. A água foi modelada baseada no modelo SPC¹²⁵ e o DMSO modelado com a geometria e potencial, P2, proposto por Soper¹²².

Tabela 5. Parâmetros de Lennard-Jones (L-J) e cargas de Coulomb utilizados para definir o potencial de referência das moléculas de EAN, água e nos ajustes EPSR. Parâmetros de ligação do potencial intramolecular utilizados para definir o cátion amônio, o ânion nitrato e os solventes água e DMSO.

Parâmetros de L-J e cargas de Coulomb				Parâmetros de ligação			
Átomo	ϵ /kJ.mol ⁻¹	σ / Å	q (e)	Átomos	Ligação (Å)	Átomos	Ângulo (°)
Cátion etilamônio*							
N1	0.71100	3.250	-0.529	C-C	1.484	C-C-H	109.47
C1	0.27600	3.500	+0.263	C-H	1.095	H-C-H	109.47
C2	0.27600	3.500	-0.411	C-N	1.472	C-C-N	109.47
H2	0.12600	0.000	+0.069	N-H	1.000	H-C-N	109.47
H1	0.12600	0.000	+0.366			H-N-H	109.47
H3	0.12600	0.000	+0.147				
Ânion nitrato							
NO	0.71100	3.250	+0.845	N-O	1.270	O-N-O	119.83
OO	0.87900	2.960	-0.615				
Água							
OW	0.65000	3.166	-0.820	O-H	1.000	H-O-H	109.47
HW	0.00000	0.000	+0.410				
DMSO							
SD	0.99741	3.400	+0.139	S-C	1.780	C-S-C	99.060
CD	1.23000	3.800	+0.160	S-O	1.490	C-S-O	105.45
OD	0.29922	2.800	-0.459	C-H	1.080	S-C-H	106.16
HD	0.00000	0.000	0.000			H-C-H	112.73
						S-C-H	106.16

Figura 29. Representação química e nomenclatura dos átomos do cátion etilamônio, EA⁺; ânion nitrato, N⁻; dimetil sulfoxido, DMSO e água, H₂O.

Para todas as simulações foram utilizadas caixas com lado $L = 40$ Å, exemplificado na Figura 30, contendo:

- EAN: EAN puro - 450 pares iônicos EAN com densidade atômica de 0.10105 Å⁻³;

- EAW10: H₂O/EAN ($\chi_{\text{EAN}}=0.10$) - 200 pares iônicos EAN e 1800 moléculas de H₂O com densidade atômica de $0.1020 \text{ \AA}^{-3}$;
- EAW33: H₂O/EAN ($\chi_{\text{EAN}}=0.33$) - 400 pares iônicos EAN e moléculas de 800 H₂O com densidade atômica de $0.1020 \text{ \AA}^{-3}$;
- EAW60: H₂O/EAN ($\chi_{\text{EAN}}=0.60$) - 495 EAN pares iônicos EAN e 330 moléculas de H₂O com densidade atômica de $0.1015 \text{ \AA}^{-3}$;
- EAD10: DMSO/EAN ($\chi_{\text{EAN}}=0.10$) - 54 EAN ions pairs and 486 DMSO molecules com densidade atômica de $0.0872 \text{ \AA}^{-3}$;
- EAD20: DMSO/EAN ($\chi_{\text{EAN}}=0.20$) - 105 pares iônicos EAN e 420 moléculas de DMSO com densidade atômica de $0.0895 \text{ \AA}^{-3}$;
- EAD33: DMSO/EAN ($\chi_{\text{EAN}}=0.33$) - 170 pares iônicos EAN e 340 moléculas de DMSO com densidade atômica de $0.0920 \text{ \AA}^{-3}$;
- EAD50: DMSO/EAN ($\chi_{\text{EAN}}=0.50$) - 245 pares iônicos EAN e 245 moléculas de DMSO com densidade atômica de $0.09466 \text{ \AA}^{-3}$;

Onde o menor valor de transferência de momento alcançado em todas as simulações foi ca. $2\pi/L = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$.

Para todos os sistemas, as caixas foram equilibradas com o somente com o potencial de referência por ca. 10000 etapas, e então refinou-se o potencial empírico otimizando-o por ca. de 5000 etapas para obter a melhor concordância entre os dados de difração calculado e experimental. Após atingida a otimização, ca. de 20000 etapas foram realizadas para acumular posições dos átomos sobre o número de configurações da simulação, melhorando a estatística nas funções de distribuição radial (rdf), funções de distribuição angular (adf) e funções de distribuição espacial (sdf).

Figura 30. Caixa de simulação representativa das amostras EAW33 (esquerda) e EAD33 (direita) contendo 8400 átomos e 5950 átomos, respectivamente.

As observáveis rdf's ou $g(r)$'s foram extraídas diretamente dos fatores de estrutura parciais, $H_{\alpha\beta}(Q)$, calculados por EPSR, enquanto que as adf's e sdf's foram extraídas com o auxílio do *software* TRAVIS, *Trajectory Analyzer and Visualizer*, que é um pacote de programas para analisar e visualizar trajetórias atômicas obtidas por simulações de Monte Carlo e por Dinâmica Molecular.

Os números de coordenação ou número de vizinhos e as distribuições de números de coordenação entre pares atômicos específicos separados por uma determinada distância foram obtidos por uma rotina auxiliar, COORD, do *software* EPSR. Essa rotina faz a integração numérica de $4\pi r^2 g(r)$ na distância de corte estabelecida resultando numa probabilidade de ocorrência de números de vizinhos. A Figura 31 mostra o resultado dessa integração para os pares de interação entre cátion-ânion e cátion-solvente via oxigênio do ânion ou do solvente e o nitrogênio do cátion.

Figura 31. Funções de distribuição de números de coordenação de oxigênios do ânion (OO) comparados com os oxigênios dos solventes, (A) água (OW) e (B) DMSO (OD). Os números destacados nos gráficos representam o valor médio de número de coordenação na distância estabelecida, 0,0 – 3,9 Å.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DMSO

Tendo em vista a dificuldade da atribuição do espectro vibracional do DMSO, apresentado na introdução deste trabalho, e a decisão majoritária da presença da estrutura associada de DMSO na forma dimérica discutida na literatura, simulações computacionais de química quântica foram realizadas para se inferir sobre a estabilidade de três estruturas diméricas distintas.

Figura 32. Estruturas otimizadas do DMSO (A), de um dímero linear (B) e de dois dímeros cíclicos (C) e (D). E representa a energia e Est. a estabilidade.

Na Figura 32 estão apresentadas a molécula de DMSO e três configurações diméricas otimizadas, sendo dois dímeros cíclicos (interação S-O e O-H) e um dímero linear. Nota-se que a energia e a estabilidade dos dímeros cíclicos são idênticas independente do sítio de interação e são muito próximas da energia e da estabilidade do dímero linear. Tornando, assim difícil a atribuição do espectro vibracional do DMSO. De modo prático, optou-se pelo ajuste de duas-

quatro curvas *voigt* para determinar a frequência da banda $\nu(\text{SO})$, conforme mostrado na Figura 26 e Equações 61-62 da metodologia. A partir das frequências, obteve-se os valores de não coincidência Raman (NCR), cuja interpretação está atrelada a auto-associação do DMSO, sendo assim, pelos resultados das estabilidades e energias dos dímeros pode-se assumir que estas estruturas estão presentes no meio e não faremos a distinção entre elas.

A título de confirmação da forte influência da água em DMSO, algumas misturas foram avaliadas quanto ao seu espectro vibracional Raman. A sensibilidade do modo de vibração $\text{S}=\text{O}$, refletida numa forte variação de forma de linha da banda e no grande deslocamento da frequência deste modo para valores mais baixos de energia, mostra que a estrutura da mistura é bastante complexa e, portanto, nas soluções de DMSO a presença de água pode mascarar os resultados. Como o deslocamento desta banda varia de 20 a 33 cm^{-1} , para os casos de maior e menor concentração de DMSO, respectivamente, evidencia-se a presença de uma forte interação intermolecular, via ligação de hidrogênio. Da Tabela 6 nota-se mais facilmente o deslocamento do modo $\nu(\text{SO})$ do DMSO e que valores de NCR oscilam ao longo da faixa de concentração avaliada.

Tabela 6. Frequências dos componentes Raman isotrópico (iso) e anisotrópico (aniso) do modo $\nu(\text{SO})$, variação destas frequências com relação a DMSO puro ($\Delta \nu$) e NCR das soluções de DMSO/ H_2O .

χ_{DMSO}	$\nu_{\text{iso}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \nu_{\text{iso}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{aniso}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \nu_{\text{aniso}} / \text{cm}^{-1}$	NCR / cm^{-1}
1,00	1042,02	0,0	1049,50	0,0	7,48
0,40	1021,67	-20,35	1026,01	-23,49	4,34
0,33	1019,30	-22,72	1023,91	-25,59	4,61
0,30	1017,76	-24,56	1021,93	-27,57	4,17
0,20	1012,46	-29,56	1017,62	-31,88	5,16
0,10	1009,32	-32,70	1014,65	-34,85	5,83

Espectros Raman foram obtidos para a solução cuja fração molar de DMSO corresponde a 0,33 pois um estudo da literatura retratou que nesta condição a temperatura de congelamento da mistura passa a ser aproximadamente $-70^{\circ}\text{C}^{126}$, o que justifica uma drástica variação nas propriedades físico-químicas de ambos os líquidos, que puros têm ponto de fusão a 18°C (DMSO) e 0°C (H_2O). De modo geral o que se pode extrair deste experimento é a relevância da presença de água nos sistemas que se pretende avaliar, uma vez que o DMSO tem alta capacidade de absorver umidade atmosférica, tal como os materiais iônicos utilizados.

Sistemas envolvendo o DMSO como soluto em tetracloreto de carbono foram investigados quanto à diluição no efeito de não coincidência Raman. Dos sistemas analisados, verificou-se que o efeito NCR se manifesta mesmo em soluções diluídas (Tabela 7).

Tabela 7. Frequências dos componentes Raman isotrópico (iso) e anisotrópico (aniso) do modo $\nu(\text{SO})$, variação destas frequências com relação a DMSO puro ($\Delta \nu$) e NCR das soluções de CCl_4/DMSO .

χ_{DMSO}	$\nu_{\text{iso}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \nu_{\text{iso}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{aniso}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \nu_{\text{aniso}} / \text{cm}^{-1}$	NCR / cm^{-1}
1,00	1042,02	0,0	1049,50	0,0	7,48
0,40	1049,00	6,98	1056,47	7,34	7,47
0,30	1049,82	7,80	1056,84	6,97	7,02
0,25	1051,82	9,8	1057,14	7,64	5,52
0,20	1053,15	10,65	1057,80	8,30	4,65
0,10	1054,48	12,46	1058,47	8,97	3,99

A literatura¹⁰⁶ relata que em misturas líquidas binárias o NCR do DMSO tende a se anular em casos extremos de diluição devido ao afastamento dos dipolos acoplados, pois o solvente deve promover o enfraquecimento das ligações ou auto-associações. Os resultados apresentados na Tabela 7 mostram um deslocamento da frequência deste modo para a região de maior energia e que existe uma tendência à redução do valor de NCR com o aumento da

concentração de CCl_4 . Além disso, a diluição de DMSO sugere que o modo de vibração $\text{S}=\text{O}$ seja referente a moléculas não associadas, uma vez que se intensifica a banda ajustada ao componente Raman anisotrópico na região de maior frequência, ca. 1060 cm^{-1} , e que existe uma tendência à separação desta banda da outra banda ajustada na região de menor frequência, ca. 1020 cm^{-1} , atribuída a espécies de associadas de DMSO conforme Figura 33. Assim, o deslocamento absoluto de frequência para a região de maior energia deve ser devido à contribuição de um maior número de espécies não associadas de DMSO.

Figura 33. Ajuste de banda nas espécies associada e não associada (monomérica) do modo $\nu(\text{SO})$ de vibração. Os pontos representam o dado experimental, as curvas em azul aos ajustes *voigt* e a curva em preto a soma dos componentes azuis.

4.2. DMSO/Sais

4.2.1. Caracterização das soluções eletrolíticas

As soluções eletrolíticas de DMSO/Sais foram caracterizadas de acordo com seus aspectos visuais, suas propriedades físico-químicas de densidade, viscosidade e ionicidade bem como seus perfis de solidificação.

No preparo das amostras verificou-se por contato um elevado calor de dissolução que se intensificava com o aumento da concentração de eletrólito para todos os sistemas do Grupo I da Tabela 4, o que é indicativo de interações específicas com elevado grau de direcionalidade. Por outro lado, nenhuma variação de temperatura foi observada no preparo dos sistemas pertencentes ao Grupo II da Tabela 4, denotando que a energia de dissolução deve ser governada por fatores entálpicos no primeiro caso e entrópicos no segundo caso.

As medidas de propriedades físicas, Figura 34, mostraram que os eletrólitos alteram consideravelmente a estrutura do DMSO na fase líquida. No que diz respeito à densidade, houve um aumento acentuado para as soluções contendo Mg^{2+} e I^- , seguidos das soluções de Li^+ , SCN^- (KSCN). Por outro lado, houve uma diminuição da densidade com a adição dos sais de tetrabutilamônio. Essa tendência foi observada para toda a região de fração molar de eletrólito. Todos os sistemas mostraram uma tendência ao aumento da viscosidade com a concentração de eletrólito, sendo mais evidente para as soluções contendo Mg^{2+} e I^- , seguidos das soluções de Li^+ , SCN^- , N_3^- e OCN^- na região de frações molares comparáveis (até $\chi = 0.075$). Este aumento da viscosidade com o aumento da concentração dos sais em solução é devido às forças intermoleculares atrativas dominantes no meio¹²⁷. Para frações molares acima de 0.075 o aumento da viscosidade é dominante para KI e KSCN que levam a viscosidade a valores entre 40 e 70 mPa.s, representando 18 e 30 vezes a viscosidade do DMSO, respectivamente.

Figura 34. Densidade, ρ / g.cm⁻³, e viscosidade, η / m.Pa.s, em função da fração molar do eletrólito em solução de DMSO. O gráfico de viscosidade dentro do gráfico principal destaca as variações para baixas concentrações de sal.

Figura 35. Curvas de Walden para cada solução eletrolítica: $R^2 = 1,0$ (KCl), 0,99385 (LiClO_4), 0,96119 ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$), 0,8848 (KSCN), 0,83521 (KI), 0,98725 (TBAN_3), 0,98484 (TBASCN) e 0,93153 (TBAOCN). O gráfico de dentro destaca os ajustes lineares dos sistemas agregados no gráfico principal.

Uma estratégia comumente utilizada para determinar ionicidade de soluções eletrolíticas é pela análise das curvas de Walden¹²⁸⁻¹³⁰, cuja regra diz que o produto da condutividade molar pela viscosidade é constante (Equação 61). A partir da curva padrão de KCl 0,01M que apresenta correlação linear da Equação 61 igual a 1, os líquidos podem ser classificados. Se os líquidos estiverem sobre a curva padrão são bons líquidos iônicos, abaixo dela são líquidos iônicos pobres, acima dela são líquidos super iônicos, sobre o eixo das abcissas como líquidos não-iônicos e sobre o eixo das ordenadas como vidros super iônicos¹³⁰. De acordo com as curvas de Walden na Figura 35, todos os sistemas tiveram boa correlação linear e agruparam-se na região de líquidos super iônicos, característica de líquidos altamente associados em que prevalecem os movimentos de difusão e condução.

A região de baixa frequência dos espectros Raman é caracterizada pelos modos coletivos do líquido que são altamente sensíveis às mudanças de sua microestrutura local sob variação de temperatura e pressão. Na Figura 36 estão apresentados os espectros na região de 4-250 cm⁻¹ para a temperatura de transição líquido-sólido dos sistemas listados na Tabela 4 cuja concentração de eletrólito é máxima. A análise da região de baixa frequência Raman²¹ ($\geq 4\text{cm}^{-1}$) com a diminuição da temperatura, mostrou a formação de sólido cristalino para as misturas DMSO/Mg(ClO₄)₂ e DMSO/A (A = KI, TBASCN, TBAOCN e TBAN₃) caracterizados pelos modos de rede na região entre 4-140 cm⁻¹. Por outro lado, DMSO/LiClO₄ e DMSO/KSCN formaram sólidos amorfos caracterizados pela presença do pico de bóson em ca. 30 cm⁻¹. Devido à maior capacidade de coordenação do íon magnésio frente ao lítio e sua maior carga, este interage com o DMSO de modo que a sua estrutura de solvatação se repete a longas distâncias, formando uma rede cristalina ao solidificar-se. Por outro lado a solução de Li⁺ em DMSO apresenta uma transição vítrea, onde o sólido mantém a estrutura da fase líquida com organização local. Para os demais sistemas verifica-se que a solução de KSCN de maior viscosidade e, portanto, com movimentos restritos na fase líquida devido à forte interação

intermolecular DMSO-íon teve esta estrutura mantida com o resfriamento, enquanto que as soluções de menor viscosidade cristalizaram nesta condição.

Figura 36. Espectros na região de baixa frequência Raman dos sistemas eletrolíticos mostrando o pico de bóson (característico de vidros) e os modos de rede de cristais.

4.2.2. Espectros Raman e no infravermelho do modo ν_{SO} à 298 K

Na Figura 37 estão mostrados os espectros Raman isotrópico e anisotrópico e no infravermelho do modo $\nu(SO)$ para todos os sistemas. Dos espectros no infravermelho das amostras do Grupo I nota-se o aumento da espécie de DMSO associada ao ânion com o aumento da concentração de eletrólito, deslocando a frequência. Para as amostras do Grupo II a espécie de DMSO associada ao ânion apresenta um máximo na fração molar 0,077 de $TBAN_3$, 0,025 de $TBASCN$ e 0,12 de $TBAOCN$ indicando que o ânion interage com DMSO até a concentração máxima onde passa a ser favorecida a formação de par iônico TBA^--N_3 . No caso das amostras contendo Li^+ e Mg^{2+} além da intensificação da espécie de DMSO associada ao ânion, ocorre o desdobramento do modo $\nu(SO)$ na região de maior frequência atribuída à espécie de interação cátion/dipolo (ν_C).

Figura 37. Espectros Raman isotrópico e anisotrópico e IV da região que compreende o modo de estiramento $\nu(\text{SO})$ do DMSO para toda a faixa de fração molar avaliada das misturas DMSO/Sais: DMSO/KI, DMSO/KSCN, DMSO/ LiClO_4 , DMSO/ $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, DMSO/ TBAN_3 , DMSO/TBASCN, DMSO/TBAOCN. As linhas tracejadas destacam a posição da banda no DMSO puro, e no caso de Li^+ e Mg^{2+} foi acrescentada a posição da interação ν_C .

Figure 38. Frequência no infravermelho do modo $\nu(\text{SO})$ em função da fração molar de eletrólito nas soluções de DMSO calculadas pelas Equações 62-63.

De modo geral, na Figura 38 o deslocamento das frequências no infravermelho do modo $\nu(\text{SO})$, calculada pelas Equações 62-63, foi comparado para todos os sistemas em que é

evidente o deslocamento para menor número de onda, o que implica numa maior estabilização do sistema, ou seja, em interações específicas que retiram o caráter de dupla ligação S=O, diminuindo a ordem de ligação. Esta tendência é mais acentuada para os sistemas contendo $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, LiClO_4 , KSCN e KI (Grupo I).

Figura 39. Efeito de não coincidência Raman no modo SO em função da fração molar de eletrólito nas soluções de DMSO calculados pelas Equações 62-63.

A variação de NCR (Figura 39) com a concentração de eletrólitos em solução de DMSO mostra que o grau de organização local das moléculas associadas de DMSO é afetado com a adição de eletrólito, implicando no afastamento dos dipolos S=O adjacentes que se reflete na redução de NCR até as proximidades de zero. No entanto, para os sistemas contendo LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, KSCN e KI existe uma concentração crítica na qual ocorre uma reorganização do solvente devido às interações entre os íons com DMSO e ocorre uma inversão nos valores de NCR, passando de positivo para negativo. Para frações molares comparáveis entre os diversos sistemas ($\chi \approx 0,05$) apenas a amostra contendo Mg^{2+} tem $\text{NCR} < 0$. Essa inversão de NCR não

ocorre para as soluções contendo sais de tetrabutilamônio, o que pode ser atribuído ao tamanho da estrutura catiônica TBA^+ quando comparado com o sal de mesmo ânion K^+ (ambos com contra íon SCN^-) em que as moléculas de DMSO na camada de solvatação do cátion TBA^+ não estão suficientemente próximas para que o acoplamento dipolar seja favorecido. O que deve dificultar também a interação DMSO-ânion nestes sistemas.

Essa tendência a valores negativos de NCR é mencionado na literatura como anômalo e sua definição ainda é motivo de discussão. Alguns autores propõem que o sinal de NCR em misturas binárias depende da orientação dos momentos de dipolo durante a interação, onde configurações mais energéticas de interações nas quais os dipolos estão orientados de modo que o polo positivo esteja próximo de outro polo positivo resultam em NCR negativos, enquanto que, interações favorecidas termodinamicamente em que um polo positivo esteja próximo de um polo negativo conduzem a valores positivos de NCR, ou seja, forças intermoleculares repulsivas conduzem a NCR negativos¹³³. Neste contexto, também foram encontrados valores anômalos de NCR em sais fundidos, cuja natureza da interação na fase líquida é coulômbica e a força de curto alcance de repulsão entre os átomos de mesma carga deve ser responsável pelo valor negativo de NCR.¹³¹ Outra proposta é a de que NCR negativo é regido por interações do tipo ligação de hidrogênio (álcoois) e que NCR positivo por interações dipolo-dipolo.¹⁰³ Além disso, ainda foi proposto que o NCR negativo surge como consequência de uma grande diferença de frequência entre o modo vibracional em fase e outros modos vibracionais fora de fase de um grupo C=O da acetona ($\text{NCR} > 0$) num sistema contendo diversos metais com carga +1 e +2 solvatados por este solvente.¹³² Sendo assim, este comportamento é comum para sistemas regidos por interações fortes de curto alcance.

A interpretação destes resultados numéricos de NCR é mais bem compreendida pela análise dos espectros isotrópico e anisotrópico separadamente. Da Figura 37 temos que:

- KI e KSCN: grande deslocamento da frequência isotrópica para a região de maior energia e deslocamento de frequência anisotrópica para menor energia. Existem dois efeitos que contribuem para estes deslocamentos: (1) a presença de K^+ no meio influencia na magnitude de interação dos dipolos S=O (μ_{SO}) em que a orientação de dipolos vizinhos ao interagirem com a espécie catiônica levam a um acoplamento de dipolo de transição menos efetivo, dipolos adjacentes paralelos, aumentando a frequência isotrópica. Como o K^+ apresenta baixo potencial iônico as forças repulsivas dipolo-dipolo são dominantes no meio. (2) O componente anisotrópico tem dependência angular e, portanto, é estabilizado devido às forças atrativas no potencial intermolecular, aquelas que mantém as moléculas de DMSO próximas devido às interações com as espécies iônicas presentes no meio.
- $LiClO_4$: deslocamento da frequência isotrópica para a região de maior energia e deslocamento de frequência anisotrópica para menor energia. Esses deslocamentos são menos evidentes e ocorrem pelas mesmas razões destacadas para o caso anterior, com a diferença de que o potencial iônico do lítio é maior e as forças repulsivas dipolo-dipolo são menos pronunciadas no meio devido a interação mais efetiva cátion-dipolo.
- $Mg(ClO_4)_2$: pequeno deslocamento da frequência isotrópica para a região de menor energia e grande deslocamento de frequência anisotrópica para menor energia. Seguindo o mesmo raciocínio dos casos anteriores, potencial iônico do Mg^{2+} é elevado e a interação cátion(ácido duro)/SO(base dura) deve ser forte, de curta distância e o número de solvatação deve ser alto, favorecendo o acoplamento dipolar mesmo que orientados na mesma direção, sendo assim ambos os componentes Raman são estabilizados.
- $TBAN_3$, $TBASCN$, $TBAOCN$: são observados deslocamentos muito pequenos de frequência em ambos os componentes Raman com exceção para a fração molar ótima de interação em que ambos os componentes Raman deslocam para menor energia. Esses pequenos desvios de frequência associados com diferenças sutis na forma de linha da banda sugerem que

que a interação mais efetiva do ânion com o DMSO não ocorre pelo dipolo S=O, mas provavelmente via hidrogênio das metilas do DMSO. O cátion TBA⁺ apresenta densidade de carga desprezível quando comparada ao K⁺, Li⁺ e Mg²⁺ e, portanto, não há interação específica com o dipolo S=O, sendo preferencial a interação do par iônico TBA-ânion nesses sistemas. Pelo valor absoluto de NCR, pode-se dizer que os mecanismos de solvatação dessas espécies iônicas levam à separação dos agregados de DMSO (NCE $\approx$ 0).

4.2.3. Espectros Raman dos modos $\nu_s(\text{CH}_3)$, $\nu_a(\text{CH}_3)$, $\nu_s(\text{C-S-C})$ e $\nu_a(\text{C-S-C})$ à 298 K

Na Figura 40 estão apresentados os espectros Raman dos modos de vibração CH₃ e C-S-C. Ocorre um deslocamento para maior frequência dos modos $\nu(\text{CH}_3)$ e $\nu(\text{C-S-C})$ para o LiClO₄/DMSO e KSCN/DMSO sem modificação na forma de linha desses modos, mostrando que essas espécies favorecem a dissociação dos agregados de DMSO. Para o sistema contendo KI não é observada variação no modo $\nu(\text{C-S-C})$, portanto não há indício de interação via enxofre, mas o modo $\nu(\text{CH}_3)$ sofre um pequeno deslocamento para a região de menor frequência, o que é indício do enfraquecimento da ligação C-H devido à interação dos hidrogênios com o ânion.

No caso do Mg²⁺, o deslocamento do modo $\nu(\text{CH}_3)$ também indica o favorecimento da dissociação dos agregados de DMSO, mas com menor intensidade que nos casos citados anteriormente. Porém no modo $\nu(\text{C-S-C})$ fica evidente que existe um equilíbrio entre DMSO agregado e DMSO livre, tendo no DMSO agregado uma frequência menor que no DMSO puro. Esses resultados, mais uma vez evidenciam que no processo de solvatação as moléculas de DMSO interagentes com o cátion ficam mais próximas.

Quanto às soluções dos sais de tetrabutilamônio nenhuma variação na forma de linha foi observada, apenas um pequeno deslocamento de frequência para a região de maior frequência, o que deve ser efeito do afastamento das moléculas de DMSO.

Figura 40. Espectros para a maior concentração de cada eletrólito, concentração na qual foram observadas maiores variações espectrais: $\nu_s(\text{C-S-C}) \approx 670 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_a(\text{C-S-C}) \approx 700 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{CH}_3) \approx 2910 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_a(\text{CH}_3) \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$.

4.2.4. RMN relacionado com a espectroscopia vibracional à 298 K

Os efeitos de NCR e deslocamento de frequência no infravermelho são verificados, de maneira indireta, pelos dados de RMN de ^{13}C e ^1H ,¹³⁴ que indicam interações fortes via átomo de oxigênio nos sistemas contendo LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, via átomo de enxofre para KSCN , via hidrogênios das metilas do DMSO para KI e interações fracas via hidrogênios para TBASCN , TBAN_3 e TBAOCN .

A blindagem eletrônica do ^{13}C do DMSO é aumentada com o aumento da concentração de eletrólito em solução para todos os sistemas com exceção das soluções de KI e dos sais de tetrabutilamônio, onde a blindagem é praticamente constante, sendo até diminuída para algumas concentrações. O aumento da blindagem eletrônica é acompanhado pela diminuição do deslocamento químico e a diminuição da blindagem eletrônica pelo aumento no deslocamento químico dos átomos em questão.

No que diz respeito à blindagem eletrônica do ^1H do DMSO é possível verificar o aumento com a concentração de eletrólito em solução para todos os sistemas, porém com menor intensidade para LiClO_4 e KSCN . Para KI e os sais de tetrabutilamônio esses resultados de RMN corroboram com a hipótese sugerida a partir dos resultados de NCR e IR de que a interação dos ânions ocorre via hidrogênio das metilas, uma vez que a densidade de carga dos ânions é responsável pela maior blindagem do ^1H do DMSO.

No caso das soluções de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, onde a interação deve ocorrer via átomo de oxigênio do DMSO, tanto ^{13}C como ^1H ficam mais blindados com o aumento da concentração do eletrólito devido ao elevado número de solvatação à curtas distâncias do Mg^{2+} central, onde as moléculas de DMSO estão próximas o suficiente para aumentar a densidade eletrônica em torno das metilas. Já os resultados para Li^+ indicam que o número de solvatação deve ser menor quando comparado ao magnésio e a distância entre os átomos de oxigênio do DMSO até o cátion central são maiores, devido ao efeito de carga e ao raio iônico do Li^+ ser menor que o raio iônico do Mg^{2+} .

No caso do KSCN , este deve interagir via átomo de enxofre do DMSO comportando-se como uma base de Lewis e transferindo densidade eletrônica para o átomo de enxofre e, como consequência os carbonos das metilas ficam mais blindados. Ao analisar o deslocamento químico do ^{13}C do ânion tiocianato, nota-se que a blindagem diminui consideravelmente, corroborando com a hipótese de que SCN^- transfere densidade eletrônica para o DMSO. Essa

transferência de carga não é verificada para TBASCN, apenas a blindagem eletrônica dos hidrogênios do DMSO aumenta, mostrando que a sugestão da formação de par iônico TBA--SCN pelos resultados de NCR e, portanto, nenhuma alteração significativa é observada nas propriedades do DMSO.

Figure 41. Deslocamento químico (δ) de ^{13}C e ^1H das soluções eletrolíticas de DMSO.

Com a finalidade de avaliar os perfis de solidificação destas misturas observados pelos espectros de baixa frequência Raman, espectros RMN com abaixamento de temperatura foram realizados (Figura 42). Os espectros não envolveram uma ampla faixa de temperatura, tal como apresentado na Figura 36, pois a temperatura de solidificação da mistura D₂O/TSP (referência) foi o limitante sendo de aproximadamente 258 K. Como a intensidade do pico de ^{13}C do DMSO

é muito elevada devido à alta quantidade de DMSO presente nas amostras, essa mistura de referência foi a mais eficaz para se obter o sinal de ^{13}C da referência contida no tubo coaxial para zerar a escala de frequência.

Mesmo com a pequena variação na temperatura, nota-se uma tendência ao aumento da blindagem eletrônica tanto do ^{13}C como do ^1H para todos os casos na concentração de saturação, sendo mais evidente para os sistemas em que a interação ocorre via átomo de hidrogênio. Com o resfriamento o sistema tende a compactar-se de modo que a densidade eletrônica em torno das metilas do DMSO aumenta, para os sistemas contendo Li^+ e Mg^{2+} devido à aproximação das moléculas de DMSO da camada de solvatação e para os demais sistemas devido à aproximação das espécies aniônicas aos hidrogênios (TBAN_3 e TBAOCN) e ao átomo de enxofre (KSCN), transferindo densidade eletrônica para o grupo metila.

Figura 42. Deslocamento químico (δ) de ^{13}C e ^1H das soluções eletrolíticas de DMSO com variação de temperatura.

4.2.5. Determinação da magnitude da interação cátion/dipolo: Análise da formação de par iônico em DMSO e aprisionamento das espécies catiônicas por éteres de coroa

A magnitude desta interação íon-dipolo ($\text{Li}^+/\text{S}=\text{O}$ e $\text{Mg}^{2+}/\text{S}=\text{O}$) foi acompanhada pela adição de KSCN às soluções contendo cada um dos cátions em questão devido à competição entre a interação cátion–dipolo e a formação de par iônico cátion-- SCN^- .

Sistema DMSO-KSCN-LiClO₄: A magnitude da interação íon-dipolo ($\text{Li}^+/\text{S}=\text{O}$) foi acompanhada pela adição de KSCN às soluções de DMSO/LiClO₄ devido à competição entre a interação cátion – dipolo e a formação de par iônico Li^+/SCN^- . O resultado desta análise por espectroscopia Raman e infravermelho mostrou que não há tendência à formação de par iônico Li^+/SCN^- , uma vez que não houve diminuição da intensidade da banda ca. 1100 cm^{-1} e que não houve variação significativa da banda referente ao modo de estiramento $\nu(\text{CN})$ do ânion comparado à variação na banda do modo $\nu(\text{SO})$, conforme mostrado na Figura 43.

Figura 43. Espectros infravermelho dos modos $\nu(\text{SO})$ do DMSO e $\nu(\text{CN})$ do ânion tiocianato nos sistemas DMSO-KSCN-LiClO₄ e do modo $\nu(\text{SO})$ em sistemas DMSO-LiClO₄-18-crown-6.

Na Tabela 8 fica evidente o deslocamento da banda de estiramento SO e CN, assim como a variação da razão entre as áreas do modo $\nu(\text{SO})$ e do modo de interação Li^+/SO . Percebe-se que na menor concentração de íons tiocianato a razão RA é comparável ao sistema que envolve a solução saturada de DMSO com íons lítio, enquanto que na condição em que a concentração do ânion é maior ocorre uma diminuição sutil de RA. Neste caso, observa-se também uma pequena variação na forma de linha da banda do modo de estiramento CN,

indicando que existe a competição entre a interação cátion-dipolo e a formação de par iônico, onde a primeira prevalece.

Tabela 8. Variação da frequência do modo $\nu(\text{SO})$ com relação à DMSO puro, $\Delta\nu(\text{SO})$, magnitude da separação entre os modos $\nu(\text{SO})$ e o modo de interação Li^+/SO , $\Delta\nu_{\text{sep.}}(\text{SO})$, razão entre as áreas dos modos $\nu(\text{SO})$ e o modo de interação Li^+/SO , RA, e a variação da frequência do modo $\nu(\text{CN})$ com relação à DMSO/KSCN ($\chi_{\text{KSCN}}=0,075$).

Sistema	$\Delta\nu(\text{SO}) / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{sep.}}(\text{SO}) / \text{cm}^{-1}$	RA	$\Delta\nu(\text{CN}) / \text{cm}^{-1}$
$\chi_{\text{LiClO}_4} = 0,070$	-18,77	52,5	3,68	---
$\chi_{\text{LiClO}_4} = 0,070$ $\chi_{\text{KSCN}} = 0,075$	-3,34	55,67	2,62	-1,42
$\chi_{\text{LiClO}_4} = 0,19$	-11,66	60,0	0,90	---
$\chi_{\text{LiClO}_4} = 0,19$ $\chi_{\text{KSCN}} = 0,03$	-18,04	67,24	0,80	-10,76
$\chi_{\text{LiClO}_4} = 0,19$ $\chi_{18\text{-crown-6}} = 0,19$	-11,65	59,74	0,60	---

Outra tentativa de mensurar a essa interação Li^+/SO foi a adição de uma substância com capacidade de aprisionar metais em sua estrutura como o éter de coroa 18-crown-6. O estado físico desta substância a temperatura ambiente é sólido e por isso foi adicionado a uma solução saturada em íons lítio até a saturação do DMSO com esses dois componentes. Por infravermelho, onde é mais intensa a banda de interação íon-dipolo, acompanhou-se a capacidade do éter de coroa de interagir com o cátion (Figura 43).

A razão de área integrada dos componentes de vibração dos modos $\text{S}=\text{O}$ e de interação em cada uma das misturas resultou num valor aproximadamente igual a 0,6 para ambos os

sistemas, sugerindo que mesmo na presença de uma alta concentração de éter de coroa o metal tende a manter sua interação com o dipolo S=O, e a solvatação é favorecida frente à formação de par iônico.

Como existe uma banda referente ao éter na mesma região do modo de interação Li^+/SO , esta deve contribuir para o aumento da intensidade desta banda e por este motivo há pequena discrepância entre RA no caso da solução saturada em Li^+ e na solução contendo o éter. Além disso, não se observou variação significativa na frequência do modo $\nu(\text{SO})$ nestes dois sistemas (Tabela 8).

Sistema DMSO-KSCN-Mg(ClO₄)₂: Analogamente ao sistema anterior, a intenção foi averiguar a competição entre o processo de solvatação e formação de par iônico entre cátions e ânions em soluções de DMSO. Por espectroscopia no infravermelho, onde as bandas de interação tem maior intensidade, observa-se para sistemas contendo íons tiocianato e magnésio em DMSO que existe uma forte tendência à formação de par iônico $\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}^-$, uma vez que houve o aparecimento de uma banda sobreposta a banda estiramento $\nu(\text{CN})$ (ca. 2050 cm^{-1}), na região de maior frequência (c.a 2065 cm^{-1}), mesmo em baixa concentração de magnésio (Figura 44).

Figura 44. Espectros no infravermelho dos modos $\nu(\text{SO})$ do DMSO e $\nu(\text{CN})$ do ânion tiocianato e cianato nos sistemas DMSO-KSCN- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ e dos modos $\nu(\text{SO})$ do DMSO e $\nu(\text{CN})$ do ânion cianeto nos sistemas DMSO-TBAOCN- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

Na Tabela 9 estão apresentados os deslocamentos dos modos $\nu(\text{SO})$ e $\nu(\text{CN})$ relativos às suas referências, bem como a razão entre as áreas de cada um desses modos e o modo de interação, seja interação cátion-dipolo ou interação de par iônico.

Dos sistemas apresentados na Tabela 9, nota-se que a razão de área integrada dos componentes de vibração dos modos CN e de interação é diminuída consideravelmente, o que implica numa forte interação do tipo par iônico $\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}^-$ ou $\text{Mg}^{2+}/\text{OCN}^-$ (Figura 44). Por outro lado, uma redução considerável de RA é verificada também para o modo SO, mas conforme mostrado no sistema anterior o éter tem uma banda na mesma região de frequência do modo de interação. Como a interação cátion-dipolo se mostrou menos favorecida que a formação de par iônico, logo com intensidade reduzida, esse aumento da banda de interação deve ter forte contribuição da banda do éter sobreposta a ela.

Tabela 9. Variação da frequência do modo $\nu(\text{SO})$ com relação à DMSO puro, $\Delta\nu(\text{SO})$, magnitude da separação entre os modos $\nu(\text{SO})$ ou $\nu(\text{CN})$ e o modo de interação Mg^{2+}/SO ou $\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}^-$ ou $\text{Mg}^{2+}/\text{OCN}^-$, $\Delta\nu_{\text{sep.}}$, razão entre as áreas dos modos $\nu(\text{SO})$ ou $\nu(\text{CN})$ e o modo de interação Mg^{2+}/SO ou $\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}^-$ $\text{Mg}^{2+}/\text{OCN}^-$, RA.

Sistema	$\Delta\nu(\text{SO})$ / cm^{-1}	$\Delta\nu_{\text{sep.}}(\text{SO})$ / cm^{-1}	RA (SO)	$\Delta\nu(\text{CN})$ / cm^{-1}	$\Delta\nu_{\text{sep.}}(\text{CN})$ / cm^{-1}	RA (CN)
$\chi_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,034$	-4,0	55,2	5,4	-	-	-
$\chi_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,034$ $\chi_{\text{KSCN}} = 0,075$	-12,25	61,21	6,29	0,69	24,64	2,89
$\chi_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,057$	-18,41	65,1	1,47	-	-	-
$\chi_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,057$ $\chi_{\text{KSCN}} = 0,12$	-18,06	66,13	1,70	0,69	28,22	1,50
$\chi_{\text{TBAOCN}} = 0,12$	-2,29	-	-	-	-	-
$\chi_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,02$ $\chi_{\text{TBAOCN}} = 0,12$	-0,80	50,0	18,66	0,90	60,10	1,02
$\chi_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,034$ $\chi_{\text{TBAOCN}} = 0,12$	-1,30	52,20	6,0	3,14	56,34	0,10
$\chi_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,057$ $\chi_{\text{KSCN}} = 0,12$	-23,23	75,70	0,87	1,71	29,30	2,84
$\chi_{18\text{-crown-6}} = 0,19$						
$\chi_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,034$ $\chi_{\text{TBAOCN}} = 0,12$	-3,11	63,75	2,18	8,90	49,42	1,20
$\chi_{18\text{-crown-6}} = 0,19$						

Além disso, quando comparado aos sistemas contendo lítio, a razão de intensidades entre o modo $\nu(\text{SO})$ do solvente e da espécie de interação cátion-dipolo é muito maior que aquela observada para os sistemas contendo $\text{DMSO/LiClO}_4/\text{KSCN}$. Mas existe a competição entre o processo de solvatação e formação de par iônico em DMSO.

Devido à alta solubilidade de TBAOCN em DMSO nos pareceu conveniente comparar os dados de formação de par iônico deste cátion com tiocianato à formação de par iônico com o cianato, que tem distribuição de carga diferenciada. No tiocianato a densidade de carga negativa está localizada majoritariamente em torno do átomo de enxofre enquanto que no cianato está no átomo de oxigênio. Além do mais, considerando-se o conceito de dureza e maciez de espécies com caráter básico, o tiocianato é considerado macio enquanto que o cianato é duro. Neste caso a formação de par iônico foi favorecida conforme sugere esta teoria, pois OCN^- é uma base dura e Mg^{2+} é um ácido duro. A razão entre as áreas do modo $\nu(\text{CN})$ e do modo do par iônico foi 0,1 diferentemente do modo S=O em que a razão entre as áreas do modo de interação OCN^-/SO e o modo $\nu(\text{SO})$ foi de 6,0 (Figura 44).

A fim de mensurar a magnitude da interação $\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}^-$, outro sistema foi preparado, agora composto por $\text{DMSO/Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{KSCN}/12\text{-crown-4}$, em que o último componente é um éter de coroa que possui a característica de atrair cátions metálicos para sua cavidade onde a densidade de carga negativa é elevada. Os resultados mostraram que a banda em aproximadamente 2065 cm^{-1} não desaparece com a adição de 12-crown-4 (estado líquido a temperatura ambiente) mesmo quando este se encontra em excesso na solução, sugerindo que se trata de uma forte interação entre os íons magnésio e tiocianato ou que o éter de coroa é pouco seletivo para magnésio. Neste caso as bandas do modo S=O e de interação cátion-dipolo apresentaram intensidades comparáveis quando a solução foi saturada com este éter. Quanto à banda do modo CN e da formação de par iônico nota-se uma razão entre as áreas integradas de aproximadamente 1,20 para o caso em que o sistema é composto por

DMSO/Mg(ClO₄)₂/KSCN e 2,84 para o caso em que há presença do éter, 18-crown-6. Então, com base nestes resultados pode-se dizer que este éter é mais seletivo para íons magnésio que o 12-crown-4. E que a magnitude da interação de íon-dipolo neste caso é menos intensa que no caso de Li⁺/SO e ainda que a formação de par iônico Mg²⁺/SCN⁻ é mais favorecida que Li⁺/SCN⁻ em DMSO.

Figura 45. Espectros no infravermelho dos modos $\nu(\text{SO})$ do DMSO e $\nu(\text{CN})$ do ânion tiocianato e cianato nos sistemas DMSO-KSCN-Mg(ClO₄)₂-18-crown-6 e dos modos $\nu(\text{SO})$ do DMSO e $\nu(\text{CN})$ do ânion cianeto nos sistemas DMSO-TBAOCN-Mg(ClO₄)₂-18-crown-6.

Da interação Mg²⁺ e o dipolo SO não se pode extrair informação confiável porque existe a sobreposição da banda referente a esta interação com uma banda do éter de coroa em ca. 1120 cm⁻¹. O fato de sua intensidade ter se mantido pode ser devido ao aumento da concentração

desta substância e consequente diminuição da interação Mg^{2+}/SO ou a interação se manteve inalterada (para fração molar de 18-crown-6 menor que 0,19) e intensidade do modo de interação foi ainda maior que o modo do 18-crown-6 (Figura 45).

Adicionalmente analisou-se a formação de par iônico em DMSO de Mg^{2+} com um ânion cuja densidade de carga é bastante deslocalizada, tricianometanamida, proveniente do líquido iônico 1-butil-3-metil imidazólio tricianometanamida (BMIMTCA). O modo $\nu(\text{CN})$ deste ânion apresenta duas bandas distintas no espectro Raman (Figura 46), atribuídas aos modos de estiramento simétrico e antissimétrico em 2160 cm^{-1} e 2205 cm^{-1} , respectivamente. Na presença de magnésio não foi observado desdobramento de nenhuma dessas bandas. No que diz respeito à banda $\nu(\text{SO})$ não se pode afirmar que houve interação íon-dipolo porque existe uma banda do líquido iônico na mesma região do espectro.

Figura 46. Espectros Raman isotrópico e enisotrópico do modo $\nu(\text{CN})$ do BMIMTCA para os sistemas indicados no gráfico.

De modo geral, o resultado desta análise por espectroscopia Raman e infravermelho mostrou que não há tendência à formação de par iônico $\text{Li}^{+}--\text{SCN}^{-}$, uma vez que não houve diminuição da intensidade da banda ca. 1100 cm^{-1} ($\text{Li}--\text{SO}$) e que não houve variação significativa da banda referente ao modo de estiramento $\nu(\text{CN})$ (ca. 2100 cm^{-1}) do ânion

tiocionato. O caso contrário foi observado para as soluções contendo o íon magnésio onde a perturbação no ânion é significativamente maior com o magnésio, onde houve o desdobramento da banda $\nu(\text{CN})$ sendo a de maior frequência atribuída à banda do par $\text{Mg}^{2+}\text{--SCN}$. Este resultado também é válido para o ânion cianato (OCN^-).

O fato de Li^+ interagir mais fortemente com DMSO do que Mg^{2+} é curioso porque se esperava que o cátion de menor raio iônico e maior carga (Mg^{2+}), um ácido duro, tivesse maior capacidade para se aproximar do dipolo S=O que é pouco polarizável e apresenta caráter de base dura.

Outra tentativa de mensurar as interações Li^+/SO , $\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}$ e $\text{Mg}^{2+}/\text{OCN}$ em DMSO foi a adição de uma substância com capacidade de aprisionar metais em sua estrutura como os éteres de coroa 18-crown-6 e 12-crown-4. Os resultados destes ensaios mostraram que a interação do íon lítio com DMSO prevalece e que as demais têm seu equilíbrio de associação afetadas na presença de 18-crown-6, ou que o éter de coroa escolhido é mais seletivo para o íon magnésio.

Cálculos de energia de interação (Tabela 10) mostraram que a interação Mg^{2+}/SO é mais efetiva que Li^+/SO e que os pares iônicos $\text{Mg}^{2+}\text{--CN}$ e $\text{Mg}^{2+}\text{--OCN}$ são energeticamente mais favorecidos que a interação cátion-dipolo. O par iônico $\text{Li}^+\text{--SCN}$ apresenta energia menor que a interação cátion-dipolo, portanto não se observa grande variação espectral neste caso, corroborando o conceito de interações por dureza e maciez dos íons envolvidos no processo.

Na Tabela 9 nota-se que a presença de SCN^- e OCN^- em soluções de Mg^{2+} alteram drasticamente a proporção da espécie catiônica ligada ao DMSO, sendo favorecida a estrutura de auto-associação do DMSO e que o modo de interação cátion/ SCN^- ou OCN^- é evidente, principalmente para o $\text{Mg}^{2+}\text{--OCN}$, onde a interação é entre um ácido duro e uma base dura. Para o caso do Li^+ estas diferenças são bem sutis.

Tabela 10. Razão entre as áreas dos modos ν SO e o modo de interação cátion/SO (RA ν (SO)), razão entre as áreas dos modos ν (CN) e o modo de interação cátion/CN (RA ν (CN)) e energia de interação para cada caso (ΔE) calculadas por DFT.

Sistema	RA ν SO	RA ν CN	ΔE /KJmol ⁻¹
Li--SO	0,90	-	-678,6
Li--SCN	0,80	3,60*	-597,8
Mg--SO	5,4	-	-1805,3
Mg--SCN	0,87	1,5	-2153,6
Mg--OCN	0,80	0,15	-2082,3
Mg--NCO	0,80	0,15	-2277,0

*A banda ν CN foi decomposta em 2 componentes gaussianos.

4.2.6. Determinação do número de solvatação do DMSO em torno das espécies iônicas avaliadas por DFT

Resultados de cálculo computacional mostraram que os íons K^+ , ClO_4^- e TBA^+ não contribuem de forma significativa para as variações observadas nos espectros IR e Raman, por outro lado, os espectros teóricos são muito semelhantes aos experimentais quando se propõe a interação de DMSO com os íons Li^+ , Mg^{2+} , SCN^- , I^- , N_3^- e OCN^- . Na Tabela 9 se encontram alguns parâmetros teóricos para todos os clusters otimizados e na Figura 47 os *clusters* para maior número de solvatação.

Todas as distâncias interatômicas destacadas na Tabela 11 representam a média dessas distâncias no sistema.

Tabela 11. Parâmetros teóricos selecionados para $[M(\text{DMSO})_n]^{a+}$ ($M = \text{Li}^+$ ($a=1$) e Mg^{2+} ($a=2$), $n=1-6$), ($M' = \text{K}^+$ e TBA^+ , $m=1$, $a=1$) e $[\text{A}(\text{DMSO})_p]^-$ ($\text{A} = \text{SCN}^-$, I^- , N_3^- , OCN^- , $p=1-4$), ($\text{A}' = \text{I}^-$, $m=1-4$).

Cluster	$r_{\text{S-O}}$ Å	$r_{\text{O-M}}$ Å	$r_{\text{S-N}}$ Å	$r_{\text{S-S}}$ Å	$r_{\text{S-O}}$ Å	$r_{\text{S-I}}$ Å	$r_{\text{H-A}}$ Å	$E_{\text{M/A}}$ Hartree	E_{cluster} Hartree	ΔE KJ.mol ⁻¹
DMSO	1.51	-	-	-	-	-	-	-553.3	-	-
$[\text{Li}(\text{DMSO})_1]^+$	1.55	1.71	-	-	-	-	-	-7.28	-560.7	-256.3
$[\text{Li}(\text{DMSO})_2]^+$	1.51	1.76	-	-	-	-	-	-7.28	-1110.6	-443.0
$[\text{Li}(\text{DMSO})_4]^+$	1.54	1.96	-	-	-	-	-	-7.28	-2220.6	-621.0
^a $[\text{Li}(\text{DMSO})_4(\text{DMSO})_1]^+$	1.54	1.95	-	-	-	-	-	-7.28	-2773.9	-665.1
^b $[\text{Li}(\text{DMSO})_5(\text{DMSO})_1]^+$	1.54	2.07	-	-	-	-	-	-7.28	-3327.2	-678.6
$[\text{Mg}(\text{DMSO})_1]^{2+}$	1.62	1.80	-	-	-	-	-	-199.24	-752.7	-621.0
$[\text{Mg}(\text{DMSO})_2]^{2+}$	1.59	1.84	-	-	-	-	-	-199.24	-1306.2	-1098.0
$[\text{Mg}(\text{DMSO})_4]^{2+}$	1.56	1.97	-	-	-	-	-	-199.24	-2412.9	-1606.2
$[\text{Mg}(\text{DMSO})_5]^{2+}$	1.56	2.03	-	-	-	-	-	-199.24	-2966.2	-1721.14
$[\text{Mg}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	1.55	2.11	-	-	-	-	-	-199.24	-3519.5	-1805.3
$[\text{K}(\text{DMSO})_1]^+$	1.55	2.42	-	-	-	-	-	-599.8	-1153.1	-144.2
$[\text{TBA}(\text{DMSO})_1]^+$	1.53	3.76	-	-	-	-	-	-686.1	-1239.4	-58.9
$[\text{SCN}(\text{DMSO})_1]^-$	1.53	-	3.84	-	-	-	2.30	-491.17	-1044.5	-60.9
$[\text{SCN}(\text{DMSO})_2]^-$	1.53	-	3.87	4.43	-	-	2.34 ^c	-491.17	-1597.7	-105.0
$[\text{SCN}(\text{DMSO})_3]^-$	1.53	-	3.91	4.47	-	-	2.38 ^c	-491.17	-2151.0	-142.2
$[\text{SCN}(\text{DMSO})_4]^-$	1.52	-	4.0	4.48	-	-	2.41 ^d	-491.17	-2704.3	-175.7
$[\text{I}(\text{DMSO})_1]^-$	1.53	-	-	-	-	4.60	2.97	-11.5	-564.8	-19.1
$[\text{I}(\text{DMSO})_2]^-$	1.53	-	-	-	-	4.69	3.05	-11.5	-1118.1	138.4
$[\text{I}(\text{DMSO})_3]^-$	1.53	-	-	-	-	4.73	3.12	-11.5	-1671.3	-179.2
$[\text{I}(\text{DMSO})_4]^-$	1.52	-	-	-	-	-	3.18	-11.5	-2224.6	-213.0
$[\text{N}_3(\text{DMSO})_1]^-$	1.53	-	3.75	-	-	-	2.22	-164.3	-717.6	-71.0
$[\text{N}_3(\text{DMSO})_2]^-$	1.53	-	3.78	-	-	-	2.28	-164.3	-1270.9	-129.5
$[\text{N}_3(\text{DMSO})_3]^-$	1.53	-	3.87	-	-	-	2.35	-164.3	-1824.2	-172.8
$[\text{N}_3(\text{DMSO})_4]^-$	1.52	-	3.91	-	-	-	2.42	-164.3	-2377.4	-210.4
$[\text{OCN}(\text{DMSO})_1]^-$	1.53	-	-	-	3.63	-	2.15	-168.19	-721.48	-65.8
$[\text{OCN}(\text{DMSO})_2]^-$	1.53	-	3.80	-	3.67	-	2.20 ^e	-168.19	-1274.8	-130.7
$[\text{OCN}(\text{DMSO})_3]^-$	1.53	-	3.83	-	3.83	-	2.31 ^f	-168.19	-1828.1	-170.9
$[\text{OCN}(\text{DMSO})_4]^-$	1.52	-	3.94	-	3.85	-	2.37 ^g	-168.19	-2381.3	-209.5
$[\text{ClO}_4(\text{DMSO})_1]^-$	1.53	-	-	-	3.71	-	2.25	-760.9	-1314.2	-55.4
$[\text{ClO}_4(\text{DMSO})_3]^-$	1.53	-	-	-	4.00	-	2.27	-760.9	-2420.8	-147.7

^aDMSO da 2° camada de solvatação: $r_{\text{S-O}} = 1.53\text{Å}$ e $r_{\text{O-Li}} = 5.54\text{Å}$.

^bDMSO da 2° camada de solvatação para $[\text{Li}(\text{DMSO})_6]^+$: $r_{\text{S-O}} = 1.52\text{Å}$ e $r_{\text{O-Li}} = 4.78\text{Å}$.

^c $r_{\text{H-S}} = 2.88\text{Å}$, ^d $r_{\text{H-S}} = 2.91\text{Å}$.

^e $r_{\text{H-N}} = 2.26\text{Å}$, ^f $r_{\text{H-N}} = 2.30\text{Å}$, ^g $r_{\text{H-N}} = 2.38\text{Å}$.

Figura 47. *Clusters* com maior número de solvatação que apresentaram maior concordância com os espectros experimentais.

As distâncias entre o átomo de oxigênio do DMSO e o Li^+ e Mg^{2+} ($r_{\text{O-M}}$) são bastante semelhantes, no entanto o íon magnésio consegue acomodar até 6 moléculas de DMSO na sua primeira camada de solvatação numa estrutura octaédrica regular, o que deve conferir uma periodicidade à estrutura líquida à longas distâncias e, portanto, na fase sólida essa mistura se apresenta na forma de cristal. Enquanto que, para o íon lítio o cluster mais estável é aquele com 5 moléculas de DMSO na primeira camada de solvatação e 1 na segunda camada o que deve

implicar numa perda de periodicidade à longas distâncias, ou seja num sistema dinâmico como o líquido esta estrutura local não deve se repetir de maneira regular e por isso na fase sólida observa-se a formação de um sólido amorfo. Estas estruturas de interação estão de acordo com a interpretação proposta na análise das bandas $\nu(\text{CH}_3)$ e $\nu(\text{CSC})$ uma vez que deve ocorrer a quebra das estruturas de associação para dar início à formação destes clusters, sendo que para o caso do magnésio se observa o equilíbrio das espécies associada e não associada de DMSO devido à proximidade das moléculas de DMSO cluster.

O cálculo prevê que a distância entre N_3^- e OCN^- com o átomo de enxofre do DMSO é menor que SCN^- , o que sugere uma interação mais efetiva, porém o cálculo não leva em consideração a presença do contra íon TBA ou potássio. O íon TBA é volumoso e não interage significativamente com DMSO ($\Delta E = -58,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$) e o pares iônicos $\text{TBA}^+ \cdots \text{N}_3^-$, $\text{TBA}^+ \cdots \text{SCN}^-$, $\text{TBA}^+ \cdots \text{OCN}^-$ são favorecidos inibindo a interação do ânion com o DMSO, por isso a interação ocorre fracamente via hidrogênio. Nestes casos as espécies dissociadas de DMSO solvatam esses pares iônicos e por isso não há evidência de interação forte via H nas bandas $\nu(\text{CH}_3)$ e essas estruturas de solvatação devem se repetir ao longo do líquido, cristalizando com o abaixamento da temperatura.

Por outro lado, o ânion tiocianato interage efetivamente com o DMSO via átomo de enxofre de acordo com os resultados de NCR, IV e RMN no sistema KSCN/DMSO , então as estruturas de solvatação otimizadas podem ser consideradas para justificar a perda de periodicidade do líquido, onde o ânion pode ligar-se via átomo de nitrogênio e átomo de enxofre e o rearranjo da solução pode conduzir a diferentes configurações das moléculas o que deve conferir uma estrutura sólida amorfa para esse sistema. Esse resultado quando comparado com o sistema TBASCN/DMSO pode ser suficiente para explicar que a interação de par iônico $\text{TBA}^+ \cdots \text{SCN}^-$ é favorecida em DMSO frente à interação ânion/dipolo.

As distâncias entre o átomo de enxofre do DMSO com o íon iodeto são maiores que os demais sistemas, mostrando que essa interação não deve ser favorecida. No entanto, as ligações via H são possíveis devido a essa distância ser pequena. Ao compararmos r_{H-A} para I^- com N_3^- , OCN^- e SCN^- , verifica-se que r_{H-A} é menor para o segundo caso, no entanto, o íon potássio e iodeto são completamente dissociados e este par iônico não é favorecido em DMSO. Além disso, o I^- é um íon volumoso e a interação via átomo de enxofre seria dificultada pelas metilas. A estrutura $[I(DMSO)_2]^-$ foi otimizada, mas a primeira frequência é negativa, ca. $-2,71\text{ cm}^{-1}$, o que significa que no vácuo esta estrutura não é estável e pode existir na fase líquida.

Figura 48. Variação da energia de interação íon/DMSO com o número de solvatação (n).

De acordo com a Figura 48 nota-se que existe uma tendência à estabilização de energia com o aumento do número de solvatação para todos os casos, no entanto, para os sistemas contendo cátions essa energia tende a um platô que significa assemelhar-se a fase condensada¹¹⁹. Com base na análise de energia de interação, as geometrias otimizadas para os

clusters de maior n são as mais estáveis para descrever os sistemas (Figura 44), cujos espectros teóricos mais se assemelham aos espectros experimentais. Além disso, o efeito de carga para os cátions é facilmente observado onde a energia de interação cátion/dipolo para o íon magnésio é aproximadamente duas vezes maior comparado ao íon lítio.

4.2.7. Sistemas comparativos de DMF/sais

Ensaios envolvendo a dimetilformamida (DMF) também foram realizados em nível de comparação, uma vez que esta substância apresenta o maior valor de NCR relatado, ca. 15 cm^{-1} , é também uma molécula pequena e apresenta elevado momento de dipolo elétrico.

DMF-KSCN: Tendo em vista que KSCN foi o sal que causou maior anomalia nos valores de NCR da banda S=O do DMSO, verificamos sua influência na estrutura de DMF líquida em nível de comparação, pois apresenta elevado valor de NCR no modo de vibração que envolve o grupo C=O. Verificou-se que a esta banda pode ser ajustada facilmente apenas uma gaussiana devido a seu caráter mais simétrico quando comparado com a banda do modo $\nu(\text{SO})$ do DMSO. Os resultados estão apresentados na Figura 49 para diversas concentrações em massa de KSCN em DMF até a saturação da solução.

Figura 49. Espectros Raman isotrópico e anisotrópico de soluções de DMFA/KSCN.

É notável o deslocamento da frequência do componente Raman isotrópico para valores maiores acompanhado de um aumento significativo na largura de tal banda, ao passo que não há variação significativa na frequência do espectro Raman anisotrópico e na largura deste componente. A Tabela 12 mostra os deslocamentos relativos de frequência do modo de estiramento C=O da DMF e respectivos valores de não coincidência Raman para a faixa de concentração avaliada.

Tabela 12. Frequências do modo $\nu(\text{CO})$ nos componentes Raman isotrópico (iso) e anisotrópico (aniso), variação destas frequências com relação a DMF pura ($\Delta\nu$) e NCR das soluções de DMF/KSCN.

χ_{KSCN}	$\nu_{\text{iso}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{iso}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{aniso}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{aniso}} / \text{cm}^{-1}$	NCR / cm^{-1}
0,00	1655,18	0,0	1670,31	0,0	15,13
0,05	1660,88	5,7	1670,55	0,24	9,67
0,10	1661,70	6,52	1670,44	0,13	8,74
0,15	1664,80	9,62	1669,80	-0,51	4,96
0,18	1663,73	8,55	1671,13	0,82	7,4
0,20	1665,41	10,23	1665,80	-4,51	0,39

A tendência de aumento da frequência do componente isotrópico com o aumento da concentração de tiocianato em solução chegou a um limite, condição de saturação da solução, em que ambos os componentes apresentaram frequências equivalentes, de modo que o NCR se anulou. Assim, na solução saturada ocorre o máximo afastamento dos dipolos oscilantes, impedindo o acoplamento que conduz à anomalia no fator de despolarização do modo $\nu(\text{CO})$

diferentemente do que ocorre com o DMSO, onde interações específicas entre o íon e o solvente levam à um rearranjo do solvente e o acoplamento dipolar permanece.

Sistema DMF-TBAN₃: Pelo fato de que em DMSO não se pode observar e acompanhar a banda de estiramento simétrico do ânion azida (N₃⁻), este sal foi dissolvido em DMFA que não apresenta banda na região ca. 1300 cm⁻¹ e a banda foi analisada apenas para altas concentrações de TBAN₃, as quais estão apresentadas na Figura 50.

Figura 50. Espectro Raman isotrópico do modo $\nu(\text{N}_3)$ de soluções contendo DMF/TBAN₃.

Da Figura 47 verifica-se o aparecimento de um ombro na banda de estiramento simétrico $\nu(\text{N}_3)$ na região de maior frequência, como indicativo de interação entre o ânion em questão e o dipolo C=O ou o hidrogênio das metilas da DMFA. Pode também ser notado o aumento da intensidade deste ombro com o aumento da concentração e TBAN₃ em DMF.

No entanto não foram observadas variações significativas na forma de linha e largura de banda do modo $\nu(\text{CO})$ desses mesmos sistemas. Apenas observou-se uma variação absoluta nas frequências deste modo de cerca de 5 cm⁻¹ entre os sistemas contendo TBAN₃ e a DMF pura, o que implicou na variação das frequências dos componentes isotrópico e anisotrópico, Tabela 13. Esses deslocamentos indicam o desacoplamento dos dipolos C=O de moléculas de

DMF é favorecido, uma vez que há uma tendência à diminuição do valor de NCR. Como não houve variações significativas deste modo, pode-se dizer que a interação do ânion com a DMF ocorreu via hidrogênio, o que pode justificar o deslocamento de frequência do modo $\nu(\text{CO})$ para frequências mais baixas e o desdobramento da banda de estiramento simétrico $\nu(\text{N}_3)$.

Tabela 13. Frequências do modo $\nu(\text{CO})$ nos componentes Raman isotrópico (iso) e anisotrópico (aniso), variação destas frequências com relação a DMF pura ($\Delta\nu$) e NCR das soluções de DMF/TBAN₃.

χ_{TBAN_3}	$\nu_{\text{iso}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{iso}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{aniso}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{aniso}} / \text{cm}^{-1}$	NCR / cm^{-1}
0,00	1655,18	0,0	1670,31	0,0	15,13
0,08	1655,02	-0,16	1666,64	-3,67	11,62
0,12	1659,80	4,62	1666,90	-3,41	7,10
0,15	1660,44	5,26	1667,10	-3,21	6,66

No que diz respeito ao modo $\nu(\text{N}_3)$ ativo somente no infravermelho não se observa o desdobramento da banda, apenas uma assimetria cujo ajuste de componentes gaussianos permite a atribuição de da banda de menor intensidade à interação entre o ânion azida e a DMF.

A possibilidade de formação de par iônico em DMFA também foram analisadas a fim de comparação com os sistemas envolvendo o DMSO para os sistemas DMF-KSCN-LiClO₄, DMF-KSCN-Mg(ClO₄)₂ e DMF-TBAN₃/Mg(ClO₄)₂.

DMF-KSCN-LiClO₄ e DMF-KSCN-Mg(ClO₄)₂: Uma avaliação da formação de par iônico neste solvente foi realizada e as condições de preparo das amostras, bem como os resultados espectrais estão na Figura 51. A razão entre as áreas dos modos $\nu(\text{CN})$ e de interação e cátion/SCN⁻ e $\nu(\text{CO})$ e de interação cátion/CO estão apresentadas na Tabela 14 e Figura 51, onde é evidente o domínio da formação e par iônico Li⁺/SCN⁻ em DMF, tal qual a interação

$\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}^-$. RA alto implica em baixa intensidade de interação e RA baixo implica em alta intensidade de interação. Os deslocamentos de frequência relativos também estão listados nesta tabela.

Figura 51. Espectro infravermelho e Raman do modo $\nu(\text{CO})$ da DMF e do modo $\nu(\text{CN})$ do ânion tiocianato.

Ao comparar os espectros isotrópico e anisotrópico obtidos das amostras contendo uma mistura de SCN^- e Li^+ em DMSO e em DMF, verifica-se que a interação de Li^+ com o dipolo SO é favorecida uma vez houve desdobramento da banda relativa ao modo SO do DMSO (Figura 37), enquanto que em DMF é favorecida a formação de par iônico Li^+/SCN^- , deduzido

pelo aparecimento de uma nova banda na direção de maior frequência na banda do modo $\nu(\text{CN})$ do SCN^- (Figura 51). Não foi observado o aparecimento de uma banda de interação do dipolo $\text{C}=\text{O}$ e o cátion metálico como foi verificado para o DMSO, sugerindo um efeito de solvatação em que as forças atuantes têm menor representatividade do que aquelas existentes no processo de solvatação de cátions metálicos por DMSO.

Tabela 14. Variação da frequência do modo $\nu(\text{CO})$ ou do modo $\nu(\text{CN})$ com relação à DMF pura e com relação à DMF/KSCN, $\Delta\nu(\text{CO})$; razão entre as áreas dos modos $\nu(\text{CO})$ ou $\nu(\text{CN})$ e o modo de interação Mg^{2+}/CO ou $\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}^-$, RA.

Sistema	$\Delta\nu(\text{CO})$	RA / $\nu(\text{CO})$	$\Delta\nu(\text{CN})$	RA / $\nu(\text{CN})$
$\chi_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,04$	8,56	1,15	0,81	11,70
$\chi_{\text{KSCN}} = 0,05$				
$\chi_{\text{LiClO}_4} = 0,12$	-0,66	-	1,1	2,30
$\chi_{\text{KSCN}} = 0,05$				

Quanto à interação de DMF com magnésio, analogamente ao caso do sistema contendo lítio houve o aparecimento da banda na região de maior frequência do modo $\nu(\text{CN})$ no espectro Raman, entretanto não tão pronunciada devido à competição de formação de par iônico e interação íon-dipolo, uma vez que é notável a assimetria da banda atribuída ao modo $\nu(\text{CO})$ na região de maior frequência, em que a banda pode ser facilmente decomposta em dois componentes gaussianos. Novamente, assumindo o conceito de dureza e maciez, pode-se compreender a natureza dessa interação, pois dipolo $\text{C}=\text{O}$ é pouco polarizável e deve assumir comportamento de uma base dura que terá melhor afinidade pelo cátion de mesma característica, Mg^{2+} , que possui menor raio iônico e maior densidade de carga. Este resultado é mais compreensível diante daqueles obtidos com o DMSO e mostra que as estruturas de auto-

associações do DMSO influenciam fortemente nesses resultados. Também é notável que os modos de interação Mg^{2+}/CO e $\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}$ tem pouca atividade no infravermelho, pois a assimetria acentuada do modo $\nu(\text{CO})$ e o ombro na banda do modo $\nu(\text{CN})$ não aparecem nestes espectros (Figura 48).

Sistema DMF-TBAN₃/Mg(ClO₄)₂: Com a finalidade de verificar a força da interação N_3^-/DMFA e $\text{Mg}^{2+}/\text{DMFA}$, bem como a formação de par iônico $\text{Mg}^{2+}/\text{N}_3^-$, um sistema saturado contendo esses três componentes foi preparado e analisado por espectroscopia vibracional. Da banda ativa somente no Raman de estiramento simétrico do ânion azida, verificou-se um ombro de intensidade apreciável na região de maior frequência do modo $\nu(\text{N}_3)$ (Figura 52 e Tabela 15), maior que aquela referente à interação da azida com a DMFA, o que pode ser comprovado pelos valores de RA na Tabela 13. Indicando que, além dessa interação existe outra entre o N_3^- e o Mg^{2+} .

Tabela 15. Diferença de frequência Raman isotrópica do modo $\nu(\text{CO})$, $\Delta\nu_{\text{iso}}(\text{CO})$, razão entre as áreas dos modos $\nu(\text{N}_3)$ e o modo de interação N_3^-/CO , RA.

Sistema	$\Delta\nu_{\text{iso}}(\text{CO})$	RA / $\nu(\text{N}_3)$
$\chi_{\text{TBAN}_3} = 0,08$	8,56	11,70
$\chi_{\text{TBAN}_3} = 0,08$	-0,66	2,30
$\chi_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,06$		

Ao analisar a banda referente ao modo $\nu(\text{CO})$ não se observa mais a assimetria na banda que esteve presente nos sistemas contendo magnésio, tiocianato e DMF. Isso sugere que capacidade de formação de par iônico $\text{Mg}^{2+}/\text{N}_3^-$ em DMF é favorecida frente a $\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}^-$, e que a força de interação cátion-dipolo deve ser pouco significativa.

Figura 52. Espectro infravermelho e Raman do modo $\nu(\text{CO})$ da DMF e do modo $\nu(\text{N}_3)$ do ânion azida.

Analogamente ao sistema $\text{DMF}/\text{Mg}^{2+}/\text{SCN}^-$ a banda referente ao modo de interação não é observada por espectroscopia no infravermelho. Diferentemente dos casos em que se utilizou DMSO, onde esses modos correspondiam a fortes variações de momento de dipolo de transição.

De modo geral, os ensaios com DMF mostraram que ao contrário do DMSO houve apenas a redução do valor de NCR devido ao afastamento dos dipolos oscilantes com a solvatação dos íons e nenhum indício de interações fortes foi observado pela forma de linha e largura da banda atribuída ao modo $\nu(\text{CO})$ da DMF.

4.3. DMSO/EAN

Experimentos de difração de raios-X e de nêutrons foram realizados para diversas concentrações de EAN em água ($\chi_{EAN} = 0,10$ (EAW10), $\chi_{EAN} = 0,33$ (EAW33), e $\chi_{EAN} = 0,60$ (EAW60) e em DMSO ($\chi_{EAN} = 0,10$ (EAD10), $\chi_{EAN} = 0,20$ (EAD20), $\chi_{EAN} = 0,33$ (EAD33) e $\chi_{EAN} = 0,50$ (EAD50)), bem como para EAN e DMSO puros, os quais foram analisados pelo método de simulação computacional EPSR.

A essência desta parte da tese envolvendo misturas binárias de DMSO/EAN baseia-se na comparação entre os mecanismos de solvatação de misturas DMSO/EAN e H₂O/EAN, sendo que a mistura cuja fração molar de EAN é igual à 0,33 foi escolhida porque coletamos o maior número de dados experimentais; em termos de contraste nêutron somados ao experimento de raios-X, permitindo assim uma maior acurácia dos ajustes de EPSR.

As demais concentrações serão mencionadas eventualmente e todos os resultados serão comparados ao final desta seção.

4.3.1. Comparação entre os fatores de estrutura estático de EAN, EAW33 e EAD33

A partir dos dados experimentais, Figura 53 e a Tabela 16, verifica-se que o pico posicionado abaixo de $1 \text{ \AA}^{-1}$ (destacado pela seta) relacionado com a ordenação do líquido à longas distâncias do EAN (nano escala de heterogeneidade), apresenta baixa intensidade quando comparado com EAN puro. No resultado de raios-X não chega a ser possível observar este pico (Figura 1A), mas no contraste nêutron; em que apenas os hidrogênios do grupo etil do cátion não são deuterados destaca-se a estrutura influenciada por esses hidrogênios uma vez que ^1H apresenta maior seção de choque; este pico é evidente e está deslocado para maior valor de Q quando comparado à EAN, o que demonstra uma das utilidades do contraste nêutron (Figura 1B). A posição deste pico no perfil nêutron está de acordo com o *halo* amorfo em ca. $0,8 \text{ \AA}^{-1}$ observado por Russina *et al.*⁷¹ para a mistura de DMSO/EAN ($\chi_{EAN} = 0,40$). Em água,

este pico à baixo Q também perde intensidade e está deslocado para maior valor de Q , mas não tão pronunciado como em DMSO, como se fosse uma configuração intermediária entre EAN e a mistura DMSO/EAN onde o espaço repetido obtido pela equação de Bragg (Equação 44) é menor na mistura com DMSO (7,7 Å) do que em H₂O (8,7 Å) e EAN (9,4 Å).

Figura 53. Perfis experimentais de difração de raios-X (A) e de nêutron (B) do EAN puro, H₂O/EAN e misturas DMSO na fração molar $\chi_{EAN} = 0,33$. As setas destacam a posição do pico à baixo Q .

Tabela 16. Posição do pico à baixo Q em EAN puro e nas suas misturas com H₂O (EAW33) e DMSO (EAD33) a $\chi_{EAN} = 0,33$.

Amostra	Posição do pico à baixo Q em raios-X / Å ⁻¹	Posição do pico à baixo Q em nêutron / Å ⁻¹
EAN	0.76	0.67
EAW33	0.76	0.69
EAD33	-	0.82

O valor à baixo Q para o EAN puro encontrado em 0,67 Å⁻¹ está de acordo com os resultados obtidos por Hayes *et al.*⁶² (0.625 Å⁻¹) no contraste nêutron d₃-EAN, Atkin and Warr⁶⁵ (0.66 Å⁻¹) por SANS, Umebayshi *et al.*⁶⁶ (0.62 Å⁻¹) por LAXS e Russina *et al.*⁷¹ (0.65 Å⁻¹) por difração de raios-X.

4.3.2. Modelo EPSR aplicado para determinar a estrutura de EAN, EAW33 e EAD33

A Figura 54 mostra os perfis experimentais de raios-X e os contrastes nêutrons (EAN: h₈-EAN e d₃-EAN; EAW33: d₈-EAN/D₂O, d₈-EAN/D₂O e h₈-EAN/H₂O; EAD33: d₈-EAN/h₆-DMSO, d₃-EAN/d₆-DMSO, h₈-EAN/d₆-DMSO e d₃-EAN/h₆-DMSO, cujas estruturas estão apresentadas na Tabela 17) e os ajustes utilizando EPSR para EAN, EAW33 e EAD33. O modelo EPSR concorda muito bem com os dados experimentais sobre toda a faixa de Q analisado. Assim, pode-se esperar que as funções de distribuição radial (rdf ou $g(r)$), funções de distribuição angular (adf) e funções de distribuição espacial (sdf) sejam confiáveis.

Tabela 17. Nomenclatura associada à estrutura química dos componentes de contrastes nêutron.

Espécie	Estrutura química			
EAN
	$\text{h}_8\text{-EA}^+$	$\text{d}_3\text{-EA}^+$	$\text{d}_8\text{-EA}^+$	N^-
H_2O
DMSO

Figura 54. Perfis de difração de raios-X e de nêutrons (para diferentes contrastes) e respectivos ajustes EPSR do EAN puro (A) e das misturas EAW33 (B) e EAD33 (C). Os dados experimentais estão representados pelos pontos e o ajuste modelo EPSR pelas linhas sólidas. As curvas de cada amostra destacada estão deslocadas de 1,0 unidade à exceção do raio-X que está deslocado de 0,5.

Todas as possibilidades de funções de correlação radial para EAN (36 pares), EAW33 (55 pares) e EAD33 (78 pares) foram obtidas após alcançada a acurácia estatística em EPSR. Detalhes relacionados com a primeira esfera de solvatação desses sistemas estão apresentados na Tabela 18 para as correlações mais relevantes. As posição dos picos nas $g(r)$'s foram definidas como o máximo do pico e a integração numérica de $4\pi r^2 g(r)$ foi realizada até o primeiro mínimo nas funções $g(r)$ para determinar o número de coordenação da primeira esfera de solvatação. De modo a comparar o número de coordenação nesses três sistemas, o primeiro mínimo escolhido foi o valor de r capaz de compreender todo o pico, sendo r igual para todos os sistemas. Os números de coordenação mostrados na Tabela 16 representam a média da distribuição de números de coordenação.

Tabela 18. Posições dos picos relativos à primeira esfera de coordenação, os correspondentes números de coordenação e as distâncias de corte usadas para definir a primeira esfera de coordenação das interações cátion-ânion (C-A), cátion-solvente (C-S), cátion-cátion (C-C), ânion-ânion (A-A), ânion-solvente (A-S) e solvente-solvente (S-S) derivados das funções $g(r)$.

Átomo- átomo	EAN (OX: OO e HX:H1)	EAW33 (OX: OW e HX: HW)	EAD33 (OX: OD e HX: HD)
Posição do pico na 1ª esfera de coord. /Å -- número de coord. (r_0-r_1 / Å)			
C-A			
H1-OO	1.68 -- 1.16(0.0-2.5)	1.74 -- 0.88(0.0-2.5)	1.73 -- 0.69(0.0-2.5)
N1-OO	2.72 -- 5.64(0.0-3.9)	2.73 -- 4.29(0.0-3.9)	2.70 -- 3.17(0.0-3.9)
N1-NO	3.44 -- 4.42(0.0-5.0)	3.39 -- 3.34(0.0-5.0)	3.37 -- 2.23(0.0-5.0)
NO-H1	2.60 -- 2.98(0.0-3.2)	2.60 -- 2.23(0.0-3.2)	2.60 -- 1.71(0.0-3.2)
C-S			
H1-OX	1.68 -- 1.16(0.0-2.5)	1.78 -- 0.30(0.0-2.5)	1.52 -- 0.39(0.0-2.5)
N1-OX	2.72 -- 5.64(0.0-3.9)	2.77 -- 1.88(0.0-3.9)	2.51 -- 1.41(0.0-3.9)
C2-CD	-	-	3.80 -- 4.24(0.0-5.0)
C2-OD	-	-	2.76 -- 0.60(0.0-3.3)
C2-OW	3.20 -- 2.72 (0.0-4.3)	-	-
CD-C1	-	-	5.10 -- 3.95(0.0-7.2)
C-C			
C2-C2	3.40 -- 3.43(0.0-5.0)	3.40 -- 2.60(0.0-5.0)	3.40 -- 1.71(0.0-5.0)
C1-C1	5.6 -- 0.21(0.0-7.2)	5.90 -- 4.65(0.0-7.2)	7.20 -- 4.32(0.0-7.2)
N1-N1	5.30 -- 4.14(0.0-6.5)	5.40 -- 5.69(0.0-6.5)	6.50 -- 3.12(0.0-6.5)
A-A			
OO-OO	3.39 -- 5.18(0.0-4.0)	3.50 -- 4.28(0.0-4.0)	4.00 -- 3.60(0.0-4.0)
NO-NO	5.28 -- 5.77(0.0-6.0)	5.48 -- 4.18(0.0-6.0)	5.30 -- 2.95(0.0-6.0)
NO-OO	4.60 -- 4.54(0.0-5.5)	4.50 -- 2.78(0.0-5.5)	4.89 -- 4.32(0.0-5.5)
A-S			
OO-HX	1.68 -- 1.16(0.0-2.5)	1.83 -- 0.80(0.0-2.5)	4.30 -- 0.17(0.0-2.5)
NO-HX	2.60 -- 2.98(0.0-3.2)	2.65 -- 2.04(0.0-3.2)	4.55 -- 0.64(0.0-3.2)
OO-OX	3.39 -- 5.18(0.0-4.0)	2.81 -- 2.09(0.0-4.0)	4.00 -- 0.63(0.0-4.0)
NO-OX	4.50 -- 1.89(0.0-5.0)	3.46 -- 4.26(0.0-5.0)	4.71 -- 2.03(0.0-5.0)
SD-OO	-	-	5.10 -- 2.06 (0.0-7.0)
S-S			
OW-OW	-	2.80 -- 4.04(0.0-4.0)	-
OW-HW	-	1.79 -- 2.85(0.0-2.5)	-
CD-CD	-	-	3.60 -- 5.38(0.0-4.7)

Coord: coordenação. r_0-r_1 : distância da corte onde $r_0=0,0$ e r_1 é o primeiro mínimo na $g(r)$

4.3.3. Influência das moléculas de água e de DMSO na estrutura do EAN nas misturas EAW33 e EAD33

A estrutura dos LIPs como EAN são caracterizadas por interações coulômbicas, interações de ligação de hidrogênio e segregação polar-apolar. Assim, as funções radiais mais relevantes, $g(r)$'s, são aquelas entre o cátion amônio e o nitrato, bem como as correlações cátion-cátion. A Figura 55 mostra as $g(r)$'s extraídas do modelo EPSR envolvendo átomos

centrais que correspondem às interações atômicas cátion-ânion, cátion-cátion e ânion-ânion em EAN puro e como a adição dos solventes, DMSO e água, podem afetar sua estrutura.

Figura 55. Correlações cátion-ânion (N1-NO), ânion-ânion (NO-NO) e cátion-cátion (N1-N1 e C2-C2) em EAN puro (curva preta) e em EAW33 (curva vermelha) e EAD33 (curva azul).

As interações atômicas cátion-ânion aparentam não mudar com a adição de solvente, uma vez que a posição e a forma dos picos são similares. No entanto, quando olhamos para o número de vizinhos ou número de coordenação na Tabela 18, fica claro que o solvente afeta a estrutura do EAN diminuindo o número de nitrogênios do nitrato, NO, ao redor do nitrogênio central do grupo amônio para uma unidade em DMSO. Este deslocamento de nitratos ao redor do grupo amônio é provavelmente devido à competição entre os oxigênios do ânion e do solvente em fazer ligação de hidrogênio com os hidrogênios do cátion amônio.

Uma pequena perturbação pode ser observada na correlação ânion-ânion pela adição dos solventes, mas, novamente, observa-se um decréscimo no número de vizinhos entre nitratos no EAN puro e nas misturas com água e DMSO. Essa observação faz sentido pois em EAN puro um número maior de nitratos estão próximos uns aos outros na primeira esfera de coordenação porque estão interagindo com o cátion amônio, enquanto que, na presença dos

solventes, a competição pela interação com o cátion desloca 1 ou 2 nitratos dessa esfera e o número de coordenação NO-NO decresce mais ou menos nessa proporção.

No entanto, as interações cátion-cátion definitivamente perdem correlação com a adição de DMSO e o número de coordenação de C2-C2 decresce em aproximadamente duas unidades na mistura, sugerindo que o solvente pode perturbar a segregação apolar do EAN puro. Por outro lado, a água é capaz de mudar sutilmente a forma deste pico e o número de coordenação C2-C2 decresce em menos de uma unidade, pois a água provavelmente pode interagir com os hidrogênios dos grupos metil terminais, mas não preferencialmente e não forte o suficiente para perturbar a segregação apolar do EAN.

Isso será melhor discutido e analisado caso a caso nas próximas seções.

4.3.4. Correlação cátion-solvente comparada com a correlação cátion-ânion em EAN, EAW33 e EAD33

Na Figura 56 nota-se que o comprimento da interação entre H1-OX aumenta de EAD33 < EAN < EAW33 e os valores são 1,52 Å, 1,68 Å e 1,78 Å, respectivamente. A partir da linha tracejada no gráfico da Figura 5 verifica-se os deslocamentos das correlações H1-OO e H1-OX nos sistemas contendo solvente relativos ao EAN puro.

Figure 56. Rdf's das correlações H1-OO e H1-OX nos sistemas EAW33 (abaixo) e EAD33 (acima) comparados com a correlação H1-OO em EAN puro (linha preta). A linha tracejada representa o máximo do pico da correlação H1-OO em EAN puro em 1,68 Å. As correlações em EAD33 estão deslocadas de 2 unidades.

Essas distâncias de interação são pequenas o suficiente para serem consideradas como ligações de hidrogênio (LH) e as funções de distribuição angular (Figura 57B) estão de acordo com essa observação, uma vez que os ângulos N1-H1---OX são aproximadamente 10° para a região de maior ocorrência na primeira esfera de coordenação (Figura 57A). Um ângulo de uma ligação de hidrogênio forte está próximo de 0° ou 180° . A Figura 57A mostra as funções combinadas de rdf/adf relativas a existência de LH entre os hidrogênios do cátion amônio e os oxigênios do nitrato em EAN, EAW33 e EAD33, oxigênios da água em EAW33 e oxigênios do DMSO em EAD33. Os gráficos superiores representam as rdf's e os laterais as adf's. Nota-se uma intensificação da coloração no gráfico central (região avermelhada) coincidente com o pico referente à primeira esfera de coordenação das interações H1-OX e o pico cujo ângulo central é $\sim 10^\circ$. Para a segunda esfera de coordenação a intensidade dessas correlações é menor. A Figura 57B mostra apenas as correlações de ângulo N1-H1---OX para todos os sistemas.

O comprimento das LHs formadas entre o solvente e o grupo amônio do cátion é menor quando o solvente é o DMSO (H1-OD), mesmo quando comparado com o EAN puro (H1-OO). Além da interação com o solvente, a correlação C-A é ainda forte.

Figure 57. (A) Adf's (N1-H1---OO , N1-H1---OW e N1-H1---OD) combinadas com as rdf's (H1-OO, H1-OW e H1-OD) em EAN, EAW33 e EAD33. Nos gráficos superiores às imagens estão plotadas as rdf's e nos gráficos à direita as sdf's sob as condições: $1,2 < r_{H1-OO} < 2,5$ e $1,2 < r_{H1-OW} < 2,4$ (X= OW/OD). (C) Adf's de todos os sistemas comparadas.

Conforme mostrado na Figura 55 para as correlações N1-NO, as correlações H1-OO confirmam que as interações cátion-ânion não são quebradas pelo solvente em ambas as misturas, EAW33 e EAD33. Porém, o número de coordenação de OO ao redor de H1 é

diminuído devido à competição entre o ânion e o solvente em fazer LH com o cátion amônio. Olhando para H1-OO e H1-OX (X: W, D) em ambas as misturas, na média todos os hidrogênios do grupo amônio participam de ligações de hidrogênio, uma vez que o número de coordenação da interação cátion-ânion somado com o de cátion-solvente resultam em aproximadamente uma unidade de oxigênio ao redor de cada hidrogênio do grupo amônio, como em EAN puro.

A partir das correlações envolvendo o átomo de nitrogênio central do cátion, N1-OX (Figura 58A), confirma-se que o OD se aproxima muito mais do cátion que o OO e o OW e se obtém o número de total de oxigênios ao redor da cabeça polar do cátion: 5,64 OO em EAN puro; 4,29 OO e 1,88 OW totalizando 6,17 oxigênios em EAW33; 3,17 OO e 1,41 OD totalizando 4,58 oxigênios em EAD33.

Figura 58. (A) Rdf's dos oxigênios do nitrato (OO), água (OW) e DMSO (OD) correlacionados com nitrogênio central do cátion amônio (N1). As correlações em EAD33 estão deslocadas de 4 unidades. (B) Nitrogênio central do cátion amônio correlacionado com a mesma espécie (N1-N1) nos mesmos sistemas.

Em água, o número de oxigênios ao redor do nitrogênio central do cátion é maior que em DMSO e até maior que em EAN puro. Isso ocorre porque a água apresenta comportamento doador/aceptor de LH, o que significa que ao mesmo tempo em que está interagindo com o cátion como acceptor de ligação de hidrogênio, também está doando ligação de hidrogênio para o ânion, mantendo, assim, cátion e ânion próximos na primeira esfera de coordenação como em EAN puro. A água é uma molécula polar e menor que DMSO, o que poderia favorecer sua aproximação da cabeça polar do cátion. No entanto seu comportamento dual, onde a água pode

interagir via fortes LHs tanto com o cátion como com o ânion fazendo uma ponte entre eles, pode ser a razão da distância H1-OW ser mais longa do que H1-OD e H1-OO. As correlações solvente-ânion serão discutidas adiante.

Por outro lado, mesmo que a quantidade de oxigênios de solvente envolvidos nas interações com H1 e/ou N1 sejam semelhantes, o DMSO parece expelir oxigênios do nitrato das proximidades de H1. Isso deve implicar numa perturbação da rede polar do EAN. Olhando para as correlações N1-N1 nos diferentes sistemas, Figura 58B, OD não chega nem a permitir a aproximação de grupos amônio ao contrário de OW e OO.

Figura 59. Distribuição espacial (sdf's) dos oxigênios do ânion, (A), (B) e (C), e dos solventes, (D) e (E), ao redor do átomo do cátion EA⁺ em EAN puro e nas misturas EAW33 e EAD33. (F) Sdf comparativa da densidade de oxigênios em torno do EA⁺. Os lobos em vermelho representam a densidade eletrônica do OO, em azul do OW e em amarelo do OD.

As funções de distribuição espacial apresentadas na Figura 59, sdf's, mostram a distribuição de probabilidade dos oxigênios do nitrato e dos solventes ao redor do átomo de

nitrogênio central do cátion na primeira esfera de coordenação. Em todos os sistemas, esses oxigênios estão simetricamente distribuídos em três lobos de densidade eletrônica. Assim, espera-se que cada lobo tenha: (A) 1,88, (B) 1,43, (C) 1,06, (D) 0,63 e (E) 0,47. Quando as densidades eletrônicas de OO em EAN puro é comparado com OW e OD na mesma razão $range/isovalue = 8,75$ no VMD, verifica-se que os três lobos estão distribuídos na mesma região a distâncias diferentes, onde a densidade de OD está mais próxima dos H1's do que OO e OW (F).

4.3.5. Correlações cátion-solvente comparadas com as correlações cátion-cátion em EAN, EAW33 e EAD33

Previamente mostrou-se na Figura 55 que a água não interfere drasticamente nas correlações cátion-cátion, como C2-C2 e N1-N1, e que não altera o tamanho da nanoestrutura formada pela segregação apolar do líquido, ao contrário de DMSO. A Figura 60A mostra as correlações carbono-carbono com mais detalhe para as possibilidades de interação nas misturas com água e DMSO (curvas deslocadas de 1 unidade) comparadas com a interação C2-C2 em EAN puro, da qual fica evidente perda de correlação C2-C2 em DMSO e o surgimento de uma acentuada correlação entre os grupos metil do cátion e do DMSO, C2-CD.

Com base neste resultado e devido ao caráter anfifílico do DMSO, é sugestivo que o DMSO interfira no domínio apolar do cátion, segregando seus grupos metil apolares nesta região via interação hidrofóbica. Também, pode ser observado o aumento do número de coordenação de carbonos em torno de C2 na mistura EAD33 comparado com os outros sistemas para a mesma distância de corte (0,0-5,0 Å): 3,43 C2 em EAN puro; 2,60 C2 em EAW33; 1,71 C2 e 4,24 CD totalizando 5,95 carbonos na mistura EAD33; sugerindo que um cátion etilamônio é cercado por dois outros cátions mais duas moléculas de DMSO no domínio apolar para essa distância. Além disso, as interações C1-C1 (Anexo 1) também perdem correlação na mistura EAD33 enquanto que uma interação C1-CD bastante pronunciada aparece.

Figura 60. (A) Correlção C2-C2 em EAN puro comparada com C2-C2 em EAW33 e, C2-C2 e C2-CD em EAD33. (B) Correlção C2-OO em EAN puro comparada com C2-OO e C2-OW em EAW33 e, C2-OO e C2-OD em EAD33, a linha vertical tracejada destaca a posição do pico em EAN puro. (C) Sdf's das correlações C2-C2 em EAN puro, EAW33 e EAD33 correspondentes à primeira esfera de coordenação com distância de corte de 5,0 Å e razão range/isovalue = 1,47.

As distâncias C2-C2 (3,40 Å), C2-CD (3,80 Å) são semelhantes enquanto que C1-CD (5,10 Å) é comparada com a distância C1-C1 em EAN puro (5,6 Å). A distância da interação C1-C1 (7,2 Å) na mistura é maior que em EAN puro (5,6 Å), de acordo com o que acontece para a correlação N1-N1 (Figura 52), sugerindo que o OD não apenas repele OO da parte polar do cátion como também não permite a aproximação de grupos $-C1(H2)_2N1(H1)_3^+$. Essa

separação provavelmente está relacionada com a solvatação da cabeça polar do cátion por uma ou duas moléculas de DMSO.

A correlação cátion-cátion mais curta e mais relevante é a C2-C2 que decresce na presença de DMSO, e como consequência tem seu número de coordenação reduzido de 3,43 para 1,71. Em água, este número é ca. 2,60 e comparável com EAN puro. Mesmo que a água possa interagir com os grupos etil e metil do cátion, via OW-H3 e OW-H2 (Anexo 2), estas interações demonstram ser fracas frente à LH formada entre os hidrogênios do grupo amônio e o oxigênio da água (H1-OW), sendo, portanto, esta última a interação preferencial. Além disso a água não demonstra perturbar a segregação apolar do EAN.

No entanto, ao analisar as correlações C2-OX (X: OO, OW, OD) nas misturas comparadas com EAN puro, Figura 60B, nota-se para EAW33 que as distâncias entre os oxigênios do nitrato e da água encontram-se 3,2 Å distantes de C2. Sabendo-se que maior probabilidade de se encontrar OO é em torno do grupo amônio e que OW consegue formar forte ligação de hidrogênio com este mesmo grupo, conclui-se que as correlações fortes C2-CD e C1-CD sejam devido à forte correlação do cátion com DMSO via LH e não devido à segregação hidrofóbica do DMSO com o cátion. Uma vez que estas distâncias são comparáveis e que OD estão mais próximos de C2 porque a LH é mais curta.

As funções de distribuição espacial de grupos C2 em torno do cátion mostram que em EAN puro a densidade eletrônica de C2 está distribuída ao redor do segmento apolar, totalmente segregado do grupo amônio. Em EAW33 esta distribuição é bastante semelhante àquela encontrada para EAN puro e corrobora os resultados obtidos pelas $g(r)$'s, que indica que o mecanismo de solvatação do EAN pela água não interfere na segregação hidrofóbica do EAN. No entanto, em DMSO essa distribuição de densidade eletrônica de C2 encontra-se ainda mais segregada nas proximidades de do grupo metil do cátion, estando de acordo com as análises das

$g(r)$ ', em que o DMSO tem preferência na formação de LH com o cátion frente ao nitrato e que, por consequência desta forte interação, nitratos e outros grupos polares são afastados.

4.3.6. Comparações entre as correlações ânion-solvente e ânion-ânion em EAN, EAW33 e EAD33

A Figura 61A mostra que a distância entre os oxigênios do nitrato (OO-OO) em EAD33 é mais longa que em EAN. Em EAN puro, os nitratos estão próximos devido à sua interação com a cabeça polar do cátion, enquanto que em DMSO a competição pela LH com o cátion faz com que os nitratos se afastem. Em EAW33 esta distância de interação é aproximadamente a mesma que em EAN, porém perde correlação.

Figura 61. (A) Correlação OO-OO em EAN puro comparada com as correlações OO-OO em EAW33 e EAD33. (B) Correlação OO-H1 em EAN puro comparada com as correlações OO-HW e OO-HD nas misturas.

Na mistura com água, a interação OO-OO perde correlação devido à interação entre os hidrogênios da água, HW, e os oxigênios do nitrato, OO, mantendo os nitratos próximos entre si e próximos do cátion amônio, como se estivessem fazendo uma ponte entre eles. Em EAW33 as distâncias NO-N1 e NO-OW são basicamente as mesmas, assim como as distâncias NO-H1 e NO-HW, o que significa que as interações cátion-ânion e solvente-ânion tem, aproximadamente, a mesma distância. Além disso, comparada com EAN puro, a correlação

NO-NO tem aproximadamente dois vizinhos a mais que em EAW33 a uma distância 0,2 Å mais curta.

Os hidrogênios dos grupos metil do DMSO (Figura 61B), HD, não conseguem interagir eficientemente com o ânion nitrato, pois de alguma forma OD atrai mais eficientemente H1, aproximando-se mais do H1 que o OO, fazendo uma LH forte. O átomo de enxofre do DMSO é carregado positivamente quando DMSO atua como um aceptor de LH e os oxigênios do nitrato podem interagir com este átomo, sendo a distância desta correlação (SD-OO) de 5,0 Å enquanto que OW-OO estão 2,8 Å distantes (Figura 62). Essa pode ser a razão de nitratos estarem afastados entre si em EAD33.

Figura 62. Rdf's das interações ânion-solvente, SD-OO e OW-OO, nas misturas EAD33 e EW33, respectivamente.

Ainda pode-se comparar o número de vizinhos HX ao NO na Tabela 3, onde o átomo de nitrogênio central do ânion tem em média 0,64 hidrogênios metílicos do DMSO e 2,04 hidrogênios da água. Isso significa que todos os hidrogênios de uma molécula de água que estão próximas do ânion estão envolvidas em LH, enquanto em DMSO esta interação não é favorável ao compará-los na distância de corte entre zero e 3,2 Å.

4.3.7. Influência do EAN na estrutura da água em EAW33

Na Figura 63A podemos observar a complexidade da estrutura de solvatação de misturas EAN/H₂O onde quatro diferentes LH são formadas incluindo as interações cátion-ânion (H1-OO), cátion-solvente (H1-OW), solvente-solvente (HW-OW) e ânion-solvente (HW-OO). Já foi discutido previamente como a água interfere na estrutura de EAN e mostrado que a segregação apolar é mantida nesta mistura. O número de coordenação de OO ao redor de H1 decresce por causa da competição com OW em fazer LH com H1, enquanto o número total de oxigênios ao redor de N1 na mesma distância de corte é mantido como em EAN e; o número de coordenação ânion-ânion decresce por causa da interação com água, mantendo a mesma distância de separação. Assim, a análise estrutural dessa mistura com água indica que a rede polar tridimensional do EAN não é drasticamente afetada, tal qual a estrutura de segregação apolar. Será que o EAN perturba a estrutura da água nesta concentração?

Figura 63. (A) Todas as correlações entre os átomos de hidrogênio e de oxigênio em EAW33 (H1-OO, H1-OW, HW-OW e HWOO). (B) Correlações das moléculas de água (HW-HW, HW-OW e OW-OW). As setas indicam os picos cujas distâncias estão listadas na Tabela 4 para diferentes concentrações de EAN em água.

A Figura 63B mostra todas as correlações átomo-átomo da água e na Tabela 5 estão listadas as posições dos picos referentes à primeira e segunda esfera de coordenação da água pura obtidas por Hayes *et al.*⁷² e para as misturas água/EAN na fração molar de $\chi_{EAN} =$

0,10, 0,33 e 0,60 (EAW10, EAW33 e EAW60). Observa-se que apenas o pico relacionado com a segunda esfera de coordenação da correlação OW-OW muda de posição significativamente.

Uma vez que as distâncias interatômicas da água estão bem estabelecidas na literatura e devido ao tempo escasso do uso dos equipamentos de difração, comparamos os resultados das nossas misturas água/EAN com os resultados de Hayes *et al.*⁷² que utilizaram o modelo EPSR e o mesmo potencial que nós utilizamos para descrever as moléculas de H₂O nas misturas.

Tabela 19. Posição do pico referente à primeira e segunda esfera de coordenação em EAW10, EAW33 e EAW60 comparados com os resultados de Hayes *et al.*⁷² para a água pura.

Átomo-átomo	H ₂ O pura ⁷²	EAW10	EAW33	EAW60
		1 st peak / 2 nd / 3 rd peak (Å)		
HW-HW	2.4 / 3.7	2.27/3.70	2.27 / 3.70	2.27/3.62
HW-OW	1.8 / 3.3	1.76/3.22	1.79 / 3.18	1.79/3.18
OW-OW	2.8 / 4.5/7.1	2.75/4.38/6.75	2.79 / 5.40*/7.12	2.78/5.65/6.87

*Está relacionado com o pico destacado no gráfico dentro da Figura 11(B).

De acordo com Hayes *et al.*⁷², o pico centrado em 4,5 Å (Tabela 19) é característico da rede tetraédrica de ligação de hidrogênio da água. Em uma mistura com fração molar de EAN $\chi_{EAN} = 0,15$ eles encontraram este pico basicamente na mesma posição que em água pura, 4,4 Å, concluindo que a característica essencial da rede LH no *bulk* da água é mantido nesta mistura de água/EAN. Em nossa mistura, cuja concentração é duas vezes maior, $\chi_{EAN} = 0,33$, este pico está deslocado de 0,9 Å para maiores distâncias comparado com água pura, e ainda mais deslocado na mistura EAW60 na qual este pico se sobrepõe ao pico da terceira esfera de coordenação da água. Hayes *et al.* mencionaram ainda que sais inorgânicos quando dissolvidos em água deslocam esse pico para menores distâncias tornando-se um ombro no pico em 1,8 Å²⁹⁻³¹, o que significa que a segunda esfera de coordenação da água colapsa na primeira, destorcendo a sua rede de LH. Em nossos resultados para EAW10, não há um acentuado deslocamento deste pico, mas está direcionado para distâncias mais curtas, 4,38 Å comparado a 4,5 Å.

No caso destacado nesta tese, EAW33, a rede tetraédrica de LH da água é deformada provavelmente devido aos ânions nitratos que estão inseridos na nesta rede quando a água está intermediando a interação cátion-ânion do EAN. Quando a fração molar de EAN é 0,6, este pico colapsa dentro da terceira esfera de coordenação originando um pico largo com dois máximos, um em 5,65 Å e outro em 6,67 Å.

4.3.8. Influência do EAN na estrutura do DMSO em EAD33

Na Figura 64A estão apresentados todas rdf's das interações solvente-solvente do sistema EAD33 e na Figura 64B as mesmas correlações em DMSO puro. As últimas foram obtidas por Soper¹²² usando o modelo EPSR e o mesmo potencial que nós utilizamos para descrever as moléculas de DMSO nas misturas com EAN. As rdf's do DMSO puro não puderam ser obtidas por causa de artefatos nos padrões de difração experimentais que não permitiram o modelo EPSR de encontrar a convergência com o dado experimental, e portanto comparamos com os resultados de Soper¹²², que utilizou os mesmos parâmetros dos potenciais intramolecular e intermolecular.

Figura 64. Todas as rdf's presentes em DMSO: (A) EAD33 e (B) DMSO puro extraído da referência 122. (C) Correlações CD-CD e OD-OD em função da fração molar de EAN nas misturas com DMSO: EAD10, EAD20, EAD33 e EAD50.

Olhando para as Figuras 64A e B, nós podemos observar facilmente que a maioria dos pares atômicos perdem correlação na primeira esfera de coordenação comparados com DMSO puro, exceto HD-HD, CD-HD e CD-CD que parecem ter sua correlação aumentada. Além disso nota-se a aproximação desses pares atômicos na mistura EAD33. Assim, isso sugere que as moléculas de DMSO não apenas interferem na segregação apolar EAN, como o EAN induz a segregação hidrofóbica em DMSO nessa concentração. O que deve ser consequência da proximidade das moléculas (quando duas ou mais) de DMSO que estão interagindo com o cátion via ligação de hidrogênio, uma vez que o número de OD's interagentes com o cátion, tendo que 1,41 representa a média da distribuição de probabilidade e que há configurações em que mais de 1 molécula de DMSO interage com o cátion.

Na Figura 64C observa-se que o pico da primeira esfera de coordenação da correlação CD-CD se aproxima ainda mais com o aumento da concentração de EAN.

Por outro lado, as correlações OD-OD (Figura 64C), mesmo em DMSO puro são representadas por um pico largo onde, provavelmente a primeira e a segunda esfera de coordenação estão sobrepostas. Conforme a adição de EAN em DMSO aumenta, este pico começa a dividir-se em dois pelo aparecimento de um ombro em ca. 4,4 Å. Para as misturas EAD10 e EAD20 não há diferenças evidentes, mas para EAD33 o ombro se desenvolve claramente e desloca-se para menores distâncias, da ordem de 3,8 Å. Na mistura EAD50 esse pico em 3,8 Å perde correlação retomando a posição dos picos observados nas as misturas EAD10 e EAD20. Esse efeito de divisão do pico está relacionado com a interação dos oxigênios do DMSO quando eles estão participando das LH com os hidrogênios do grupo amônio, a mesma razão que induz a interação hidrofóbica no DMSO, sendo que na mistura EAD33 a proximidade é maior do que nas demais concentrações de EAN em DMSO, o que indica que o solvente apresenta maiores mudanças em sua estrutura nesta concentração.

Outro ponto importante nas interações de DMSO é de que as correlações CD-OD diminuem, indicando que a configuração de interação de dipolo-dipolo antiparalela que favorece o acoplamento dos dipolos de transição não é favorecida neste meio. Portanto, EAN afeta as estruturas de associação do DMSO.

4.3.9. Efeito da concentração de EAN nas misturas água/EAN e DMSO/EAN: Modelo EPSR aplicado para determinar a estrutura das misturas de água/EAN e DMSO/EAN

As Figuras 65A-E mostram os perfis de difração dos contrastes nêutron (EAW10: d₈-EAN/D₂O, d₃-EAN/D₂O and h₈-EAN/H₂O; EAW60: d₃-EAN/D₂O and h₈-EAN/H₂O; EAD10: d₃-EAN/d₆-DMSO and h₈-EAN/d₆-DMSO; EAD20: d₃-EAN/d₆-DMSO; EAD50: d₃-EAN/d₆-DMSO and h₈-EAN/d₆-DMSO) e os respectivos ajustes EPSR para as misturas de água/EAN (EAW10 e EAW60) e de DMSO/EAN (EAD10, EAD20 e EAD50). Para EAW10 está apresentado também o perfil de difração de raios-X. Desses resultados observa-se que o modelo EPSR apresenta boa concordância com os dados experimentais sobre toda a faixa de Q analisada e, portanto, as observáveis extraídas deste modelo são confiáveis.

Os experimentos foram realizados para a gama de concentrações: H₂O/EAN: $\chi_{EAN} = 0,10; 0,33; 0,60; 0,80; 0,90$ e DMSO/EAN: $\chi_{EAN} = 0,10; 0,20; 0,33; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90$. Não foi possível obter resultados confiáveis para a maior parte das amostras por simulações de EPSR devido à artefatos nos dados experimentais que não foram observados no ato do experimento. Portanto, optou-se por incluir nesta tese apenas os resultados que levam a conclusões mais confiáveis, mas a posição do pico característico da heterogeneidade nanoestrutural do EAN pode ser extraído confiavelmente dos dados experimentais das amostras de d₃-EAN/d-solvente.

Figura 65. Perfis de difração de raios-X e de nêutrons e respectivos ajustes EPSR das misturas água/EAN: (A) EAW10 ($\chi_{\text{EAN}}=0.10$) e (B) EAW60 ($\chi_{\text{EAN}}=0.60$), e DMSO/EAN: (C) EAD10 ($\chi_{\text{EAN}}=0.10$), (D) EAD20 ($\chi_{\text{EAN}}=0.20$) e (E) EAD50 ($\chi_{\text{EAN}}=0.50$). Os dados experimentais estão representados pelos pontos e o ajuste modelo EPSR pelas linhas sólidas e nos gráficos contendo mais de um perfil de difração, estes estão deslocados de 0,5 entre si. (F) Variação da posição do pico à baixo Q das amostras $d_3\text{-EAN-D}_2\text{O}$ e $d_3\text{-EAN/d}_6\text{-DMSO}$ em função da fração molar do EAN.

Na Figura 65F está mostrada a variação da posição do pico à baixo Q obtidos dos perfis de difração experimentais das amostras em que os hidrogênios do grupo amônio do cátion estão deuterados e como sua posição varia com a concentração de EAN em ambos os solventes.

A posição do pico à baixo Q das amostras d₃-EAN-D₂O não mudam de $\chi_{\text{EAN}}=0.10$ para $\chi_{\text{EAN}}=0.60$, sendo constante e igual a $0,69 \text{ \AA}^{-1}$. Nas concentrações $\chi_{\text{EAN}}=0.80$ e $\chi_{\text{EAN}}=0.90$ esta posição decresce para $0,67 \text{ \AA}^{-1}$, a mesma posição deste pico em EAN puro. Então a nanoestrutura do *bulk* do EAN é mantida em ca. $9 \text{ \AA}$, tal como em EAN puro. A intensidade deste pico à baixo Q aumenta com o aumento da fração molar de EAN nas misturas.

Em d₃-EAN/d₆-DMSO a posição do pico à baixo Q deslocam para maiores valores de Q nas concentrações entre $\chi_{\text{EAN}}=0.10$ e $\chi_{\text{EAN}}=0.33$ e, então, começa a deslocar para menores valores de Q até atingir a posição deste pico em EAN puro na concentração de $\chi_{\text{EAN}}=0.90$. A nanoestrutura da fase *bulk* do EAN apresenta uma flutuação de tamanho que vai de $8,7 \text{ \AA}$ até $7,7 \text{ \AA}$ e, então, aumenta até $0,94 \text{ \AA}$ como em EAN puro. A intensidade deste pico aumenta assim como no caso das misturas com água.

Tabela 20. Posições dos picos relativos à primeira esfera de coordenação, os correspondentes números de coordenação e as distâncias de corte usadas para definir a primeira esfera de coordenação derivadas das funções $g(r)$ para todas as concentrações de EAN em água e em DMSO analisadas.

Posição do pico na 1 ^o esfera de coord. / $\text{\AA}$ -- número de coord. (r_0-r_1 / $\text{\AA}$)				
Átomo-átomo	EAD10	EAD20	EAD33	EAD50
H1-OO	$1.69 - 0.48(0.0-2.5)$	$1.71 - 0.68(0.0-2.5)$	$1.73 - 0.69(0.0-2.5)$	$1.76 - 1.00(0.0-2.5)$
N1-OO	$2.69 - 2.37(0.0-3.9)$	$2.70 - 3.12(0.0-3.9)$	$2.70 - 3.17(0.0-3.9)$	$2.73 - 4.34(0.0-3.9)$
H1-OD	$1.52 - 0.64(0.0-2.5)$	$1.53 - 0.46(0.0-2.5)$	$1.52 - 0.39(0.0-2.5)$	$1.54 - 0.21(0.0-2.5)$
N1-OD	$2.51 - 2.31(0.0-3.9)$	$2.52 - 1.74(0.0-3.9)$	$2.51 - 1.41(0.0-3.9)$	$2.53 - 0.93(0.0-3.9)$
C2-CD	$3.71 - 5.31(0.0-5.0)$	$3.80 - 4.04(0.0-5.0)$	$3.80 - 4.24(0.0-5.0)$	$3.24 - 2.94(0.0-5.0)$
C2-C2	$3.39 - 1.26(0.0-5.0)$	$3.40 - 1.70(0.0-5.0)$	$3.40 - 1.71(0.0-5.0)$	$3.44 - 2.28(0.0-5.0)$
N1-N1	$6.04 - 1.78(0.0-6.5)$	$5.43 - 3.11(0.0-6.5)$	$6.50 - 3.12(0.0-6.5)$	$5.45 - 4.72(0.0-6.5)$
	EAW10	EAW33	EAW60	EAN
H1-OO	$1.71 - 0.60(0.0-2.5)$	$1.74 - 0.88(0.0-2.5)$	$1.90 - 1.18(0.0-2.5)$	$1.68 - 1.16(0.0-2.5)$
N1-OO	$2.70 - 3.14(0.0-3.9)$	$2.73 - 4.29(0.0-3.9)$	$2.79 - 5.12(0.0-3.9)$	$2.72 - 5.64(0.0-3.9)$
H1-OW	$1.78 - 0.51(0.0-2.5)$	$1.78 - 0.30(0.0-2.5)$	$1.79 - 0.16(0.0-2.5)$	--
N1-OW	$2.77 - 3.04(0.0-3.9)$	$2.77 - 1.88(0.0-3.9)$	$2.78 - 0.90(0.0-3.9)$	--
NO-OW	$3.70 - 2.82(0.0-5.0)$	$3.50 - 2.26(0.0-5.0)$	$3.40 - 2.10(0.0-5.0)$	--
C2-C2	$3.37 - 1.82(0.0-5.0)$	$3.40 - 2.60(0.0-5.0)$	$3.41 - 3.03(0.0-5.0)$	$3.40 - 3.43(0.0-5.0)$
N1-N1	$5.77 - 3.55(0.0-6.5)$	$5.40 - 5.69(0.0-6.5)$	$5.37 - 5.20(0.0-6.5)$	$5.30 - 4.14(0.0-6.5)$

Coord: coordenação. r_0-r_1 : distância da corte onde $r_0=0,0$ e r_1 é o primeiro mínimo na $g(r)$

Na Tabela 20 estão destacadas as posições dos picos referentes à primeira esfera de coordenação das rdf 's mais relevantes já mencionadas e elas estão comparadas para diferentes

concentrações de EAN em água e em DMSO. É importante destacar que as interações C2-C2 tem seu número de coordenação aumentado à medida que a concentração de EAN aumenta nas misturas e que ao mesmo tempo nota-se um decréscimo no número de coordenação das correlações C2-CD, provavelmente devido ao efeito de um menor número de moléculas de solvente interagindo com a cabeça polar do cátion observado nas correlações N1-OD. Observa-se o mesmo comportamento para N1-OX e N1-OO os quais serão melhor discutidos na seção 4.3.10.

4.3.10. Número de coordenação N1-OX em função da fração molar de EAN

A Figura 66 mostra o número de coordenação de OO, OW e OD em torno de N1 na primeira esfera de coordenação em função da fração molar de EAN. A partir da Tabela 18 e da Figura 63 observa-se que o cátion é progressivamente solvatado pela água e pelo DMSO conforme a concentração do solvente aumenta, alcançando um máximo de 3,04 OW e 2,31 OD na mistura de fração molar $\chi_{\text{EAN}}=0.10$, respectivamente. Este mesmo comportamento pode ser observado para o ânion nas misturas água/EAN através das correlações NO-OW na Tabela 18.

Por outro lado, o cátion EA^+ (N1) é menos solvatado pelo ânion N^- (OO) conforme a concentração de solvente aumenta em ambos os sistemas, água/EAN e DMSO/EAN. Porém, nas misturas DMSO/EAN observa-se uma inflexão na distribuição dos dados da Figura 14 entre as concentrações $0,20 \leq \chi_{\text{EAN}} \leq 0,33$, em que o número de solvatação médio é aproximadamente constante nesta faixa. Como o número de coordenação de OD em torno de N1 diminui com o decréscimo da concentração de solvente, isso implica que na concentração EAD33 a rede polar do líquido iônico seja mais afetada, uma vez que o número total de oxigênios ao redor do cátion é menor nesta concentração.

Docampo-Alvarez¹³⁵ avaliou o perfil do número de coordenação em função da fração molar de EAN em água, por meio de simulações de Dinâmica Molecular, das interações cátion-cátion, cátion-solvente, ânion-solvente e solvente-solvente, obtendo uma progressão similar para os números de coordenação cátion-ânion e cátion-solvente apresentadas na Figura 14.

Figura 66. Número de coordenação de OO, OW e OD ao redor de N1, das correlações N1-OX, em função da fração molar de EAN.

Tabela 21. Número total de átomos de oxigênio em torno de N1, O_{Total} , na primeira esfera de coordenação.

	EAD10	EAD20	EAD33	EAD50	EAW10	EAW33	EAW60	EAN
O_{Total}	4,69	4,87	4,58	5,27	6,18	6,17	6,01	5,64

A partir dos números de coordenação N1-OX, o número total de átomos de oxigênio ao redor de N1 foi calculado para todas as misturas avaliadas e estão apresentados na Tabela 21. Em água, o número total de oxigênios se mantém em ca. de 6, tal como em EAN puro. Em DMSO esse número aumenta com o aumento da fração molar de EAN, exceto para a amostra de EAD33, que apresenta a menor quantidade de átomos de oxigênio correlacionados com N1

na primeira esfera de coordenação. Então, a mistura cuja fração molar é $\chi_{\text{EAN}}=0.33$ demonstra ser aquela em que ambos, íon e solvente, sofrem maiores mudanças em sua estrutura líquida.

4.4. DMSO/SEP

Na Figura 67 estão apresentadas as estruturas químicas dos componentes dos SEP's sintetizados e na Tabela 22 as respectivas frações molares dos componentes, a massa molecular, a temperatura de fusão e as propriedades físico-químicas dos três SEP's sintetizados, Relina, MUChCl e DMUChCl.

Figura 67. Estrutura química dos componentes dos SEP's: Cloreto de colina (ChCl), Uréia, n-metil uréia (MU) e 1,3-dimetil uréia (DMU).

Tabela 22. Razão molar dos componentes dos SEP's e respectivas massas moleculares e pontos de fusão (T_f). Densidade (ρ), viscosidade (η) e condutividade (κ) à 323,15 K. O símbolo de aproximação (~) se deve ao fato de que os valores foram extraídos de gráficos.

DES	Componentes (razão molar 2:1)	M /g.mol ⁻¹	T _f /K	ρ /g.cm ⁻³ (Exp./Lit. ⁹⁴)	η /mPa.s (Exp./Lit. ⁹⁸)	κ /mS.cm ⁻¹ (Exp./Lit. ⁹⁸)
Relina	Urea:ChCl	259.74	285.15	1.1822 /1.1835	169.05/~160	2.984 /~3.0
MUChCl	MU:ChCl	287.78	303.15	1.1293	184.29	1.942
DMUChCl	DMU:ChCl	371.94	343.15	-	-	-

Exp.: Experimental e Lit.: Literatura.

Na tabela 23 estão apresentados todos os resultados obtidos de densidade, viscosidade e condutividade à 323,15 K (50°C). Essa temperatura foi escolhida com a finalidade de garantir que todas as misturas MUChCl sejam líquidas e homogêneas. Porém, à 323,15 K não é possível manter na fase líquida toda a faixa de concentração das misturas DMUChCl, pois este SEP tem

temperatura de fusão $T_f = 343,15$ K e as misturas ricas em SEP são sólidas em temperatura ambiente. Como temperaturas altas não são atrativas para aplicações, os resultados para DMUChCl serão apresentados para as frações molares de DMSO entre 0,75 e 0,95.

Tabela 23. Densidades (ρ /g.cm⁻³), viscosidades (η /mPa.s) e condutvidades elétrica (κ /mS.cm⁻¹) das misturas Relina/DMSO, MUChCl/DMSO e DMUChCl/DMSO em função da fração molar de DMSO (χ_{DMSO}) à 323.15 K e pressão atmosférica.

χ_{DMSO}	ρ /g.cm ⁻³	η /mPa.s	κ /mS.cm ⁻¹
<i>Relina</i>			
0.0	1.1822	169.05	2.984
0.1000	1.1800	150.55	3.042
0.1999	1.1749	139.22	3.148
0.2999	1.1724	125.77	3.317
0.4000	1.1696	104.74	3.537
0.5028	1.1678	74.204	4.184
0.5999	1.1625	50.787	4.609
0.7503	1.1467	22.604	6.273
0.8499	1.1267	8.6082	8.002
0.9000	1.1108	4.8571	8.179
0.9500	1.0948	2.5375	7.331
1.0	1.0698	1.3473	0.00421
<i>MUChCl</i>			
0.0	1.1293	184.29	1.942
0.1002	1.128	159.22	2.098
0.1998	1.1287	129.22	2.404
0.3001	1.1278	101.41	2.767
0.3853	1.1265	74.398	3.300
0.5000	1.1172	51.365	3.936
0.6001	1.1216	34.159	4.923
0.7500	1.1136	11.537	7.224
0.8539	1.1045	6.3908	8.655
0.8999	1.0964	3.7931	8.860
0.9499	1.0866	2.3851	7.752
1.0	1.0698	1.3473	0.00421
<i>DMUChCl</i>			
0.7500	1.0791	8.674	8.268
0.8500	1.0792	4.8301	9.811
0.9000	1.0779	3.4486	9.848
0.9500	1.0791	2.2096	8.41
1.0	1.0698	1.3473	0.00421

Os valores de viscosidade e a condutividade obtidos para a Relina pura, ~160 mPa.s e ~3 mS.cm⁻¹, estão de acordo com os valores obtidos por Cuiling Du *et. al.* (2016)⁹⁸ para a mistura Relina/água contendo 1,0% m/m de água. A densidade da Relina pura, 1,1822 g.cm⁻³, está compreendida entre os valores encontrados por Leron e Li⁹⁴ para a Relina pura e para a

mistura Relina/água contendo 0,76% m/m de água (corresponde a $\chi_{\text{Rel}} = 0,9$), que são 1,1835 e 1,1786 g.cm⁻³, respectivamente. Portanto, esses resultados encontrados na literatura são condizentes com a quantidade de água presente na Relina sintetizada, ~1% m/m (1000ppm).

Informações sobre a densidade, viscosidade e condutividade de MUCHCl e DMUCHCl à 323,15 K não foram encontradas na literatura. No entanto, a temperatura de fusão medida para esses dois SEP's sintetizados, Tabela 22, está de acordo com os valores medidos por Abbott (2003)⁸⁶.

4.4.1. Densidade

A densidade foi medida à 323,15 K para toda a faixa de composição para cada SEP e os resultados estão mostrados na Tabela 23 e na Figura 68. Como a densidade medida dos SEP's são maiores que a densidade do DMSO puro, a densidade das misturas decresce com o aumento da concentração de DMSO, com inclinação mais pronunciada na região contendo amostras ricas em DMSO. Este decréscimo é melhor observado na variação da propriedade volumétrica, V_m (volume molar), com a fração molar de DMSO, que decresce linearmente (Figura 65B). O volume molar de uma amostra que contém N componentes é descrito abaixo:

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^N x_i M_i}{\rho_{\text{mistura}}} \quad \text{Equação 66}$$

Onde x_i e M_i são a fração molar e a massa molecular de cada componente, respectivamente, e ρ_{mistura} é a densidade da mistura. O desvio entre o volume molar ideal e real de uma mistura, volume molar de excesso (V^E), foi então calculado:

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{\text{mistura}}} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad \text{Equação 67}$$

Onde x_1 , x_2 e ρ_1 , ρ_2 se referem às frações molares e densidades, respectivamente, do DMSO e Relina ou MUCHCl ou DMUCHCl. Este resultado é apresentado na Figura 65C da qual observa-se que todos os valores de V^E são negativos. O mínimo, isto é, as concentrações em que o efeito

é maior, foi encontrado entre as frações molares $\chi_{\text{DMSO}} = 0,6 - 0,8$ para ambos os SEP's analisados, Relina e MUCChCl, sendo mais profundo para os sistemas DMSO/Relina. Como não obtivemos dados suficientes das misturas DMSO/DMUCChCl por causa da limitação da temperatura, a densidade da mistura contendo a maior fração molar de DMUCChCl foi utilizada na Equação 67 como a densidade do SEP puro nesta temperatura para calcular o volume molar de excesso, apresentando também essa propriedade de excesso negativa. Esse volume molar de excesso negativo pode ser devido às fortes interações atrativas, como ligação de hidrogênio e/ou devido ao empacotamento eficiente dos componentes da mistura e assim o volume da mistura é menor que o volume dos seus componentes.

Figura 68. (A) Densidades ($\rho / \text{g.cm}^{-3}$), (B) volume molar ($V_m / \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) e (C) volume molar de excesso ($V^E / \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) das misturas Relina/DMSO, MUCChCl/DMSO e DMUCChCl/DMSO em função da fração molar de DMSO (χ_{DMSO}) a 323,15 K e pressão atmosférica.

Estudos em misturas DMSO/Relina (SEP de Cloreto de Colina e Etileno Glicol) com variação de temperatura mostraram que esse desvio negativo se deve majoritariamente ao empacotamento eficiente das moléculas do SEP nas cavidades presentes na estrutura líquida do solvente, cujas cavidades apresentam tamanho suficiente para suportar o SEP, sendo o efeito das interações intermoleculares menos dominante nestes sistemas.¹³⁶ Deste modo, pode-se dizer que o empacotamento é mais efetivo nos sistemas contendo Relina devido à maior simetria dos componentes.

4.4.2. Viscosidade

As viscosidades dos SEP's são conhecidas por serem muito maiores do que as viscosidades de solventes orgânicos usuais e para muitas aplicações eles precisam ser misturados com outros compostos menos viscosos. Assim, o conhecimento dessa propriedade nessas misturas é essencial para a sua aplicação em processos industriais.

As viscosidades das misturas DMSO/SEP e dos componentes puros foram medidas à 232,15 K e os resultados estão mostrados na Tabela 23 e Figura 69A. Observa-se um decréscimo pronunciado da viscosidade com a adição de DMSO. Nota-se que há uma inversão de viscosidade nas curvas dos sistemas contendo DMSO/Relina e DMSO/MUChCl, sendo o primeiro de menor viscosidade que o segundo até a fração molar de DMSO ca. 0,5 e maior que o segundo acima desta fração molar.

Para acessar as interações nas misturas, o desvio, Δ_η , entre a viscosidade da mistura e a ideal foi calculada pela equação:

$$\Delta_\eta = \eta - \sum_i x_i \eta_i$$

Onde x_i e η_i são as frações molares e viscosidades dinâmicas dos componentes da mistura, respectivamente.

Figura 69. (A) Viscosidades (η / mPa.s) e (B) viscosidades de excesso, $\Delta\eta$, das misturas Relina/DMSO, MUCHCl/DMSO e DMUCHCl/DMSO em função da fração molar de DMSO (χ_{DMSO}) a 323.15 K pressão atmosférica.

Os desvios da viscosidade medida com relação à viscosidade ideal (Figura 69B) são negativos para toda a faixa de fração molar de DMSO nas misturas, tal qual foi observado para o desvio de idealidade na densidade destas misturas, apresentando um mínimo entre as frações molares 0,5-0,7, sendo mais profundo para as misturas DMSO/MUCHCl. A viscosidade de uma solução depende fortemente da entropia, que, por sua vez está relacionada com a estrutura do líquido. No entanto, os desvios da viscosidade com relação à viscosidade ideal dependem das interações intermoleculares, do tamanho e da forma das moléculas. Assim, desvios negativos de viscosidade são característicos de misturas nas quais não há interações específicas fortes, onde o tamanho e a forma dos componentes devem determinar esta propriedade estando de acordo com o empacotamento eficiente dos SEP nas cavidades do DMSO conforme mostrado para os desvios de densidade. Por fim, pode-se dizer que este efeito entrópico é dominante para os sistemas DMSO/MUCHCl devido à maior assimetria dos componentes.

4.4.3. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica dos SEP's puros em nas misturas DMSO/SEP foram obtidas em função da fração molar de DMSO. Os dados estão listados na Tabela 23 e sua tendência

mostrada na Figura 70A. A mobilidade iônica é favorecida com a adição de DMSO, então a condutividade aumenta para todos os sistemas, DMSO/Relina, DMSO/MUChCl e DMSO/DMUChCl, atingindo um máximo em $\chi_{\text{DMSO}} = 0,9$ que é seguido pelo decréscimo da viscosidade (Figura 69A). Acima desta concentração prevalece, a diminuição da densidade de carga do meio devido à elevada concentração de DMSO e a condutividade decresce. Além disso, nas proximidades da fração molar em ca. 0,5 nota-se a inversão da condutividade para os sistemas DMSO/Relina e DMSO/MUChCl de maneira oposta aos dados de viscosidade. Assim, as soluções de DMSO/Relina apresentam elevada mobilidade iônica em frações molares abaixo de 0,6 e nas soluções de DMSO/MUChCl acima de 0,6. Em frações molares maiores que 0,75, DMSO/DMUChCl apresentam mobilidade iônica ainda maior quando comparada com os demais sistemas, implicando numa maior dissociação das partes carregadas nestas concentrações.

Figura 70. (A) Condutividade elétrica ($\kappa / \text{mS.cm}^{-1}$) e (B) ajustes de Walden das misturas Relina/DMSO, MUChCl/DMSO e DMUChCl/DMSO em função da fração molar de DMSO (χ_{DMSO}) a 323,15 K e pressão atmosférica.

A regra de Walden, $\Lambda_m \cdot \eta = \text{constant}$, reflete a mobilidade dos íons movendo-se independentemente em um meio viscoso, determinada pelas forças friccionais exercidas pelo meio⁵. A Figura 70B mostra o produto $\Lambda_m \cdot \eta$ em função da fração molar de DMSO para os três sistemas. Essa quantidade é aproximadamente constante de DMSO puro até $\chi_{\text{DMSO}} = 0,8$ e aumenta significativamente de $\chi_{\text{DMSO}} = 0,8$ à $\chi_{\text{DMSO}} = 0,1$ para os sistemas DMSO/Relina e

DMSO/MUChCl, sendo esse aumento menos intenso para os sistemas DMSO/MUChCl. O valor do produto de Walden para a solução padrão de KCl 0,01M é de $\Lambda_m \cdot \eta = 13,0 \times 10^3 S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} Pa \cdot s$ à 323,15K^{137,138}, uma ordem de magnitude maior que o produto de Walden das misturas, sugerindo que nas misturas prevalecem fortes interações íon-íon sendo possível observar que estas aumentam com a diluição do SEP em DMSO. Esse comportamento é compatível com um aumento de espécies não condutoras (neutras), formadas pela agregação dos íons e então o mínimo observado na Figura 70B deve marcar o a transição entre o comportamento de sal fundido para baixas frações molares de DMSO e uma solução eletrolítica contendo pares iônicos do cátion de cloreto de colina com o ânion solvatado uréia-Cl⁻/metil uréia-Cl⁻/dimetil uréia-Cl⁻.

4.4.4. Influência do DMSO nas interações intermoleculares dos SEP's por espectroscopia vibracional

A análise dos espectros Raman sugere a dissociação das estruturas de associação do DMSO devido ao deslocamento do modo C-S-C para maior energia conforme a concentração de SEP aumenta (Figura 72). Além disso, a banda atribuída ao modo $\nu(SO)$ sofre desdobramento sendo a banda de menor frequência atribuída ao modo de vibração S=O das moléculas de DMSO associadas, $\nu_{ass}(SO)$, e a de maior frequência ao modo de vibração dos monômeros de DMSO pois não ocorre deslocamento de frequência (Figura 72) ao contrário dos deslocamentos observados para as misturas DMSO/sais. Além disso, as bandas referentes aos modos de vibração N-H da uréia ($\nu_s(N-H) = 3196,10 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_a(N-H) = 3331,46 \text{ cm}^{-1}$), metil uréia ($\nu_s(N-H) = 3196,10 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_a(N-H) = 3337,46 \text{ cm}^{-1}$) e dimetil uréia ($\nu_s(N-H) = 3224,63 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_a(N-H) = 3348,29 \text{ cm}^{-1}$) não sofreram nenhum deslocamento com a adição de DMSO (Figura 73). Quanto às possibilidades de interação do DMSO com o cloreto de colina, nota-se que

que a interação via carga do grupo amônio carregado positivamente com o par de elétrons do oxigênio do DMSO é impedida estericamente pela presença dos três grupos metil ligado ao nitrogênio central. Além disso, nas misturas de DMSO com EAN nota-se que a preferência é pela formação de ligação de hidrogênio com os hidrogênios do grupo amônio. Assim, a interação mais provável do DMSO com o cloreto de colina seria a formação de LH com o grupo O-H terminal do cloreto de colina em competição com a formação de LH entre O-H---O (urea $\leftrightarrow$ ChCl), Figura 71. Porém se essa interação fosse efetiva, seriam observados deslocamentos de frequência no modo de vibração $\nu(\text{SO})$. Assim, a análise do espectro vibracional destas misturas está de acordo com as observações feitas acerca das medidas de propriedades de excesso de volume molar e viscosidade e nesses sistemas as interações que prevalecem são aquelas do SEP cujas moléculas são solvatadas por DMSO e empacotadas pelo solvente.

Figura 71. Exemplo das possibilidades de formação de ligação de hidrogênio para a Relina pura (esquerda) e para o sistema DMSO/Relina (direita).

Figura 72. Espectros Raman das misturas DMSO/SEP comparados com os SEPs e DMSO puros na região dos modos $\nu(\text{SO})$ e $\nu(\text{CSC})$ obtidos à 323,15 K: (A) DMSO/Relina, (B) DMSO/MUChCl e (C) DMUChCl. O modo referente as moléculas de DMSO associadas está destacado no gráfico como $\nu_{\text{ass.}}$ e o modo de DMSO livre como $\nu(\text{SO})$.

Figura 73. Espectros Raman das misturas (A) DMSO/Relina, (B) DMSO/MUChCl e (C) DMSO/DMUChCl entre 400-3600 cm^{-1} obtidos à 323,15 K.

5. CONCLUSÕES

5.1. DMSO/sais

- Os dados de espectroscopia vibracional do estiramento $\nu(\text{SO})$ do DMSO mostram que no estado líquido esta substância apresenta fortes evidências de associação, tanto na análise da forma de linha e largura de banda atribuída a este modo como no comportamento deste em interações com espécies iônicas. Esta associação surge como consequência de sua estrutura, e mais particularmente, de sua distribuição de cargas.
- Os valores elevados dos calores de reação envolvidos na dissolução dessas espécies em DMSO são indicadores de interações específicas com elevado grau de direcionalidade.
- No que diz respeito à interação das várias espécies iônicas em solução de DMSO, fica evidente que as interações mais efetivas envolvem os cátions, e dentre estes, o cátion lítio que já em pequenas concentrações mostra uma interação mais efetiva.
- No caso de sais de pseudo-haletos dissolvidos em DMSO, a perturbação na banda do ânion tiocianato (ca. 2100 cm^{-1}) é significativamente maior para o magnésio, o que também é válido para os outros pseudo-haletos investigados. A racionalização deste comportamento pode ser feita pelo conceito *hard-soft* que foram confirmadas por meio de simulação computacional de química quântica.
- Sais de SCN^- (KSCN), Li^+ e Mg^{2+} conseguem romper as estruturas associadas de DMSO, formando interações fortes via átomo de enxofre e oxigênio, respectivamente. Os valores de $\text{NCR} < 0$ para estes sistemas é interpretado pela presença de interações fortes de curto alcance que se manifestam por meio das forças atrativas no potencial intermolecular e pela desestabilização do acoplamento dipolar devido às espécies catiônicas no meio.

- I interage com DMSO via $H(CH_3)$ e não há indício de rompimento das estruturas associadas de DMSO.
- O processo de solvatação dos sais de tetrabutilamônio não envolve interações específicas e os resultados indicaram que deve ocorrer por interações fracas via $H(CH_3)$. Os valores de $NCR \sim 0$ indicam que a solvatação desses íons leva à separação dos dipolos $S=O$ desfavorecendo o acoplamento intermolecular.
- De modo geral os resultados deste estudo sugerem que espécies moleculares e iônicas perturbam fortemente o equilíbrio da associação do DMSO.

5.2. DMSO/EAN

- O perfil de espalhamento de nêutrons e de raios-X modelados por EPSR estão de acordo com os dados experimentais, resultando numa confiável análise estrutural dos sistemas estudados.
- A segregação da parte apolar do cátion EA^+ ocorre para todas as misturas, uma vez que o pico à baixo Q está presente em todas as amostras analisadas, mostrando que a segregação apolar do EAN se manifesta mesmo com adição de solvente.
- As moléculas de DMSO são apenas aceptores de ligação de hidrogênio, deste modo interferem na estrutura cátion-ânion do EAN formando forte ligação de hidrogênio com os hidrogênios do grupo amônio e, neste processo, as moléculas de DMSO repelem os Oxigênios do nitrato da parte polar do EAN, bem como grupos amônio. O número de átomos de oxigênio total em torno do grupo amônio do cátion na primeira esfera de solvatação é menor para as misturas envolvendo DMSO do que em EAN puro, portanto, DMSO altera a estrutura do EAN e em consequência suas propriedades físico-químicas.
- H_2O 's são doadores e aceptores de ligação de hidrogênio, tendo a capacidade de interagir com o ânion e com o cátion através de ligações de hidrogênios. No entanto, ao

contrário do DMSO, as moléculas de água mantêm o mesmo número de oxigênios em torno do grupo amônio do EAN ao receber hidrogênio do cátion e doar hidrogênio para o ânion nitrato. As moléculas de água interferem na rede de ligações de hidrogênio do EAN formando uma ponte entre o cátion e o ânion e, por ser uma molécula pequena mantêm cátion e ânion à distâncias semelhantes em EAN puro, não afetando efetivamente a estrutura do EAN.

- Em EAN puro e nas misturas EAW e EAD as interações entre os oxigênios, sejam do ânion nitrato ou dos solventes, e os hidrogênios do grupo amônio são características de ligações de hidrogênios fortes, especialmente quando o oxigênio é do DMSO, uma vez que os ângulos de interação N1-H1-OX estão próximos de $0^\circ/180^\circ$ e as distâncias de interação H1-OX são curtas o suficiente para serem caracterizadas como LH. A interação é mais forte para o DMSO, pois o oxigênio do DMSO se aproxima mais dos H1's do grupo amônio do cátion do que os oxigênios da água e do contra íon nitrato.
- A análise das estruturas dos solventes mostrou que EAN é capaz de perturbar suas estruturas. No caso da água, o pico característico de sua rede tridimensional de LH colapsa com a terceira esfera de coordenação da água, destorcendo essa rede e alterando a estrutura do solvente. No caso do DMSO, EAN conduz à aproximação de moléculas de DMSO levando à uma segregação hidrofóbica dos grupos $-\text{CH}_3$ apolares entre as moléculas de DMSO que estão envolvidas nas LH's com os H1's. Além disso, EAN induz a proximidade dos OD's envolvidos nesta interação, onde os dipolos S=O estão orientados de forma mais energética, paralelos cabeça-cabeça. Modificando, assim, a estrutura de associação do DMSO, uma vez que sua estrutura principal na forma de dímero cíclico é quebrada neste processo.

5.3. DMSO/SEP

- Três diferentes SEPs baseados em Cloreto de Colina foram preparados e seus pontos de fusão estão de acordo com os dados encontrados na literatura. No caso da Relina, foi possível comparar suas propriedades físico-químicas com a literatura e está de acordo com a Relina cujo percentual de água é igual à 1% m/m.
- Para todos os sistemas, o aumento da concentração de DMSO conduziu à um leve decréscimo na densidade e à um elevado decréscimo na viscosidade das misturas, melhorando a sua aplicação.
- As propriedades volumétricas sugerem que os componentes das misturas DMSO/Relina estão mais eficientemente empacotados, uma vez que o volume molar da mistura é menor do que o volume molar dos seus componentes quando comparados com as misturas DMSO/MUCHCl, apresentando um mínimo em $-2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $-1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Isso pode ser atribuído à maior simetria dos componentes da Relina em comparação à MUCHCl.
- Os resultados de desvio de viscosidade com relação à idealidade corroboram que o efeito entrópico é dominante para os sistemas DMSO/MUCHCl devido à maior assimetria dos componentes.
- Os resultados de mobilidade iônica sugerem que as interações fortes íon-íon prevalecem nas misturas e que elas aumentam com a diluição do SEP em DMSO. Esse comportamento é compatível com um aumento de espécies não condutoras (neutras), formadas pela agregação dos íons.
- A avaliação de interações intermoleculares por meio da análise dos espectros vibracionais destas misturas está de acordo com os resultados interpretados pela análise de propriedades físico-químicas de excesso e mostram que nas misturas prevalecem fortes interações íon-íon levando ao aumento das espécies neutras no meio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Santos, N. C.; Figueira-Coelho, J.; Martins-Silva, J.; Saldanha, C. Multidisciplinary Utilization of Dimethyl Sulfoxide: Pharmacological, Cellular, and Molecular Aspects. *Biochem. Pharmacol.* **2003**, 65, 1035-1041.
- (2) Brayton, C. F. Dimethyl Sulfoxide (DMSO): a review. *The Cornell Veterinarian*. **1986**, 76, 61-90.
- (3) Yu, Z.-W.; Quinn, P. J. Dimethyl Sulfoxide: A Review of Its Applications in Cell Biology. *Bioscience Reports*. **1994**, 14 (6), 259-281.
- (4) Calligaris, M. Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes: An Update. *Coordination Chemistry Reviews*. **2004**, 248 (3-4), 351-375.
- (5) Rasmussen, D. H.; MacKenzie, A. P. Phase Diagram for the System Water-Dimethylsulfoxide. *Nature*. **1968**, 220, 1315-1317.
- (6) Figueroa, R. H., Roig, E., Szmant, H. H. Infrared Study on the Self-Association of Dimethyl Sulfoxide. *Spectrochimica Acta*. **1966**, 22 (4), 587-592.
- (7) Amey, R. L. Extent of association in liquid dimethyl sulfoxide. *The Journal of Physical Chemistry*. **1968**, 72, 3358-3359.
- (8) Forel, M-T; Tranquile, M. Spectres de vibration du diméthylsulfoxyde et dn diméthylsulfoxyde-d₆. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular*. **1970**, 26, 1023-1034.
- (9) Fini, G.; Mirone, P. Short-range orientation effects in dipolar aprotic liquids – III. Intermolecular coupling of vibrations in sulfoxides, sulfones, nitriles and other compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. **1976**, 32 (3), 625-629.
- (10) Dozmorov, S. V. Vibrational Spectra of Dimethyl Sulfoxide in Different Media. Translated from: *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*. **1986**, 45(3), 438-442.
- (11) Pereygin, I. S.; Itkulov, I. G.; Krauze, A. S. Vibrational data on the effects of self-association on the molecular dynamics of liquid dimethyl sulfoxide. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. **1990**, 52 (3), 414-419.
- (12) Fawcett, W. R., Kloss, A. A. Solvent-Induced Frequency Shifts in the Infrared Spectrum of Dimethyl Sulfoxide in Organic Solvents. *Journal of Physical Chemistry*. **1996**, 100 (6), 2019-2024.
- (13) Fawcett, W. R., Kloss, A. A. Attenuated Total Reflection Fourier-Transform IR Spectroscopic Study of Dimethyl Sulfoxide Self-Association in Acetonitrile

- Solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. **1996**, 92, 3333-3337.
- (14) Shikata, T., Sugimoto, N. Reconsideration of the Anomalous Dielectric Behavior of Dimethyl Sulfoxide in the Pure Liquid State. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2011**, 13, 16542-16547.
- (15) Shikata, T.; Sugimoto, N. Dimeric Molecular Association of DMSO in Solutions of Nonpolar Solvents. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2012**, 116 (3), 990-999.
- (16) Kirilov, A. et al. Self-Association and Picosecond Dynamics in Liquid DMSO. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2012**, 117 (32), 9439-9448.
- (17) Upadhyay, G.; Devi, T. G. Raman spectroscopic study of polar aprotic molecule and its molecular associations with chemical and isotopic solvents: Comparative study with quantum-chemical calculations. *Journal of Molecular Liquids*. **2014**, 197, 263-271.
- (18) Martin, D.; Weise, A.; Niclas H. J. The Solvent Dimethyl Sulfoxide. *Angewandte Chemie International Edition*. **1967**, 6 (4), 318-334.
- (19) Luzar, A.; Soper, A. K.; Chandler, D. Combined neutron diffraction and computer simulation study of liquid dimethyl sulfoxide. *The Journal of Chemical Physics*. **1993**, 99 (9), 6836-6847.
- (20) Soper, A. K. Computer simulation as a tool for the interpretation of total scattering data from glasses and liquids. *Molecular Simulation*. **2012**, 38 (14-15), 1171-1185.
- (21) Wang, Z., Huang, B., Wang, S., Xue, R., Huang, X., Chen, L. Vibrational spectroscopic study of the interaction between lithium perchlorate and dimethylsulfoxide. *Electrochimica Acta*. **1997**, 42 (17), 2611-2617.
- (22) Kloss, A. A., Fawcett, R. ATR-FTIR studies of ionic solvation and ion-pairing in dimethylsulfoxide solutions of the alkali metal nitrates. *Journal of the Chem. Society, Faraday Transactions*. **1998**, 94 (11), 1587-1591.
- (23) Wakabayashi, K., Maeda, Y., Ozutsumi, K., Ohtaki, H. The structure of solvated halide ions in dimethyl sulfoxide studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Journal of Molecular Liquids*. **2004**, 110, 43-50.
- (24) Fawcett, R., Brooksby, P., Verbovy, D., Bakó, I., Pálinkás, G. Studies of anion solvation in polar aprotic solvents. *Journal of Molecular Liquids*. **2005**, 118, 171-178.

-
- (25) Xuan, X., Wang, J., Zhao, Y., Zhu, Z. Experimental and computational studies on the solvation of lithium tetrafluoroborate in dimethylsulfoxide. *Journal of Raman Spectroscopy*. **2007**, 38, 865-872.
 - (26) Ma, A.; Bán, A.; Schuster, R. Electrochemical Machining of Gold Microstructures in LiCl/Dimethyl Sulfoxide. *ChemPhysChem*. **2010**, 11 (3), 616-621.
 - (27) Son, H., Kwon, Y., Kim, J., Park, S. Rotational Dynamics of Metal Azide Ion Pairs in Dimethylsulfoxide Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2013**, 117, 2748-2756.
 - (28) Gafurov, M. M., Ataev, M. B., Rabadanov, K. Sh., Gorobets, M. I., Tret'yakov, D. O., Kirillov, S. A., Kubatev, Z. Yu. Solvation of LiBF₄ Ions in Dimethylsulfoxide Solutions According to Raman Spectroscopy Data. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. **2015**, 89 (4), 639-643.
 - (29) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry. *Chemical Society Reviews*. **2008**, 37, 123–150.
 - (30) Kubisa, P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. *Progress in Polymer Science*. **2004**, 29 (1), 3-12.
 - (31) Baudequin, C.; Baudoux, J.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A. C.; Plaquevent, J. C. Ionic Liquids and chirality: opportunities and challenges. *Tetrahedron: Asymmetry*. **2003**, 14 (20), 3081-3093.
 - (32) Zhao, H.; Malhotra, S. V. Applications of ionic liquids in organic synthesis. *Aldrichimica Acta*. **2002**, 35 (3), 75-83.
 - (33) Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews*. **1999**, 99, 2071–2083.
 - (34) Yanlong Gu, F. S.; Zhang, Q.; Deng, Y. Development of Ionic Liquids as Green Reaction Media and Catalysis. *Catalysis Surveys from Asia*. **2004**, 8, 179-186.
 - (35) Vekariya, R. L. A review of ionic liquid: Applications towards catalytic organic transformations. *Journal of Molecular Liquids*. **2017**, 227, 44-60.
 - (36) Gordon, C. M. New developments in catalysis using ionic liquids. *Applied Catalysis A: General*. **2001**, 222 (1-2), 101-117.
 - (37) Jain, H.; Thomas, J. O.; Whittingham, M. S. Solid Electrolytes: Advances in Science and Technology. *MRS Bulletin*. **2000**, 25 (3), 11.
 - (38) MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. Plastic Crystal Electrolyte Materials: New Perspectives on Solid State Ionics. *Advanced Materials*. **2001**, 13, 957-966.
 - (39) Buzzeo, M. C.; Evans, R. G.; Compton, R. G. Non-Haloaluminate Room-

- Temperature ionic Liquids in Electrochemistry – A Review. *ChemPhysChem*. **2004**, 5 (8), 1106-1120.
- (40) Hagiawara, R.; Ito, Y. Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoranions. *Journal of Fluorine Chemistry*. **2000**, 105(2), 221-227.
- (41) Wakeham, D.; Warr, G. G.; Atkin, R. Surfactant Adsorption at the surface of mixed ionic liquids and ionic liquid-water mixtures. *Langmuir*. **2012**, 28, 13224-13231.
- (42) Lida, M.; Kawakami, S.; Syouno, E.; Er, H.; Taguchi, E. Properties of Ionic Liquids Containing Silver(I) or Protic Alkylethylenediamine Cations with a Bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide Anion. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2011**, 356, 630-638.
- (43) Lei, Z.; Chen, B.; Koo, Y-M.; MacFarlane, D. Introduction: Ionic Liquids. *Chemical Reviews*. **2017**, 117(110), 6633-6635.
- (44) Rogers, R. D.; Seddon, K. R. Chemistry. Ionic Liquids--Solvents of the Future? *Science*. **2003**, 302, 792-793.
- (45) Seddon, K. R. Ionic Liquids for Clean Technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. **1997**, 68, 351-356.
- (46) Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Nieuwenhuyzen, M.; Youngs, T. G. A. Structure and solvation in ionic liquids. *Accounts of Chemical Research*. **2007**, 40 (11), 1146-1155.
- (47) Umebayashi, Y.; Jiang, J-C.; Lin, K-H.; Shan, Y-L.; Fujii, K.; Ishiguro, S-I.; Lin, H. S.; Chang, H-C. Solvation and microscopic properties of ionic liquid/acetonitrile mixtures probed by high-pressure infrared spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*. **2009**, 131, 234502.
- (48) Russina, O.; Caminiti, R.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Gallego, L. J. How does lithium nitrate dissolves a protic ionic liquid? *Journal of Molecular Liquids*. **2015**, 205, 16-21.
- (49) Angell, A. A.; Byrne, N.; Belieres, J-P. Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Applications. *Accounts of Chemical Research*. **2007**, 40 (11), 1228-1236.
- (50) Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chemical Reviews*. **2008**, 108, 206-237.
- (51) Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Evolving Structure – Property Relationships and Expanding Applications. *Chemical Reviews*. **2015**, 115, 11379-11448.
- (52) Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. The Nature of Hydrogen Bonding in

-
- Protic Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*. **2013**, 52, 1-6.
- (53) Schroer, W.; Triolo, A.; Russina, O. Nature of Mesoscopic Organization in Protic Ionic Liquid-Alcohol Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2016**, 120, 2638-2643.
- (54) Weiss, H.; Mars, J.; Li, H.; Kircher, G.; Ivanova, O.; Feoktystov, A.; Soltwedel, O.; Bier, M.; Mezger, M. Mesoscopic Correlation Functions in Heterogeneous Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2017**, 121 (3), 620-629.
- (55) Murphy, T.; Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. Ionic liquid nanostructure enables alcohol self assembly. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2016**, 18, 12797-12809.
- (56) Russina, O.; Mariani, A.; Caminito, R.; Triolo, A. Structure of a Binary Mixture of Ethylammonium Nitrate and Methanol. *Journal of Solution Chemistry*. **2015**, 44 (3-4), 669-685.
- (57) Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. Effect of Cation Alkyl Chain Length and Anion Type on Protic Ionic Liquid Nanostructure. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2014**, 118, 13998-14008.
- (58) Russina, O.; Sferrazza, A.; Caminiti, R.; Triolo, A. Amphiphile Meets Amphiphile: Beyond the Polar-Apolar Dualism in Ionic Liquid/Alcohol Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2014**, 5, 1738-1742.
- (59) Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R. Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2012**, 3, 27-33.
- (60) Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. Pronounced sponge-like nanostructure in propylammonium nitrate. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2011**, 13 (30), 13544-13551.
- (61) Russina, O.; Triolo, A. New experimental evidence supporting the mesoscopic segregation model in room temperature ionic liquids. *Faraday Discussions*. **2012**, 154, 97-109.
- (62) Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. Amphiphilicity determines nanostructure in protic ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2011**, 13, 3237-3247.
- (63) Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R.; Xiao, D.; Hines Jr, L. G.; Bartsch, R.; Quitevis, E.; Pleckhova, N.; Seddon, K. Morphology and intermolecular dynamics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethane)sulfonyl}amide

- ionic liquids: structural and dynamics evidence of nanoscale segregation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **2009**, *21* (424121), 1-9.
- (64) Kennedy, D. F.; Drummond, C. J. Large Aggregated Ions in Some Protic Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B Letters*. **2009**, *113*, 5690-5693.
- (65) Atkin, R.; Warr, G. G. The Smallest Amphiphilics: Nanostructure in Protic room-Temperature Ionic Liquids with Short Alkyl groups. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2008**, *112*, 4164-4166.
- (66) Umebayashi, Y.; Chung, W.; Mitsugi, T.; Fukuda, S.; Takeuchi, M.; Fujii, K.; Takamuku, T.; Kanzaki, R.; Ishiguo, S. Liquid Structure and the Ion-Ion Interactions of Ethylammonium Nitrate Ionic Liquid Studied by Large Angle X-Ray Scattering and Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Computer Chemistry, Japan*. **2008**, *7*, 125.
- (67) Reddy, P. Ionic Liquids for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *South African Journal of Science*. **2015**, *111* (11), 1-9.
- (68) Brandt, A.; Ray, M. J.; To, T. Q.; Leak, D. J.; Murphy, R. J.; Welton, T. Ionic liquid pretreatment of olignocellulosic biomass with ionic liquid-water mixtures. *Green Chemistry*. **2011**, *13*, 2489-2499.
- (69) Kougoumtzis, M. A.; Marianou, A.; Michailof, C.; Nikilipoulos, N.; Koukouzas, N.; Triantafyllidis, K.; Lappas, A.; Kakaras, E. Production of 5-HMF from Cellulose Biomass: Experimental Results and Integrated Process Simulation. *Waste and Biomass Valorization*. **2018**, 1-13.
- (70) Mancini, P. M.; Fortunato, G. G.; Vottero, L. R. Molecular Solvent/ionic Liquid Binary Mixtures: Designing Solvents Based on the Determination of Their Microscopic Properties. *Physics and Chemistry of Liquids*. **2004**, *42*, 625-632.
- (71) Russina, O.; Macchiagodena, M.; Kirchner, B.; Mariani, A.; Aoun, B.; Russina, M.; Caminiti, R.; Triolo, A. Association in Ethylammonium Nitrate-dimethyl Sulfoxide Mixtures: First Structural and Dynamical Evidences. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2015**, *407*, 333-338.
- (72) Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. How Water Dissolves in Protic Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*. **2012**, *51*, 7468-7471.
- (73) Endres, F.; Zein El Abedin, S. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2006**, *8*, 2101-2116.

-
- (74) Andanson, J-M.; Traikia, M. M.; Husson, P. Quantification of the impact of water as an impurity on standard physico-chemical properties of ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. **2016**, *94*, 196-176.
- (75) Andanson, J-M.; Traikia, M. M.; Husson, P. Ionic association and interactions in aqueous methylsulfate alkyl-imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. **2014**, *77*, 214-221.
- (76) Smith, E. L.; Abbot, A. P.; Ryder, K. S. Deep Eutetic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*. **2014**, *114*, 11060-11082.
- (77) Zang, Q.; De Oliveira, V. K.; Royer, S.; Jerome, F. Deep eutetic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*. **2012**, *41*, 7108-7146.
- (78) Abbot, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Munro, H. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acid ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chemical Communications*. **2001**, 2010-2011.
- (79) Abbott, A. P.; McKenzie, K. J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2006**, *8*, 4265-4279.
- (80) Abbott, A. P.; Barron, J. C.; Elhadi, M.; Frisch, G.; Gurman, S. J.; Hillman, A. R.; Smith, E. L.; Mohamoud, M. A.; Ryder, K. S. Electrolytic Metal Coatings and Metal Finishing Using Ionic Liquids Green Materials and Chemistry. *ECS Transactions*. **2009**, *16* (36), 47-63.
- (81) Abbot, A. P.; Frisch, G.; Ryder, K. S.; Electroplating Using Ionic Liquids. Annual Review of Materials Research. *Annual Review of Materials Research*. **2013**, *43*, 335-338.
- (82) Das, S.; Mondal, A.; Balasubramanian, S. Recent advances in modeling green solvents. *Green and Sustainable Chemistry*. **2017**, *5*, 37-43.
- (83) Haerens, K.; Matthijs, E.; Binnemans, K.; Van der Bruggen, B. Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues. *Green Chem*. **2009**, *11*, 1357-1365.
- (84) Haerens, K.; Van Deuen, S.; Matthijs, E.; Van der Bruggen, B. Challenges for recycling ionic liquids by using pressure driven membrane processes. *Green Chem*. **2010**, *12*, 2182-2188.
- (85) Wagle, D. V.; Adhikari, K. A.; Baker, G. A. Computational perspectives on structure, dynamics, gas sorption, and bio-interactions in deep eutetic solvents. *Fluid Phase Equilibria*. **2017**, *448*, 50-58.

-
- (86) Abbot, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*. **2003**, 70-71.
- (87) Abbot, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; McKenzie, K. J.; Obi, S. U. Solubility of Metal Oxides in Deep Eutetic Solvents Based on Choline Chloride. *Journal of Chemical Engineering Data*. **2006**, 51, 1280-1282.
- (88) Abbot, A. P.; Cullis, P. M.; Gibson, M. J.; Harris, R. C.; Raven, E. Extraction of glycerol from biodiesel into a eutetic based ionic liquid. *Green Chemistry*. **2007**, 9, 868-872.
- (89) Abbot, A. P.; Bell, T. J.; Handa, S.; Stoddart, B. Cationic functionalization of cellulose using a choline based ionic liquid analogue. *Green Chemistry*. **2006**, 8, 784-786.
- (90) Xia, A.; Baker, G. A. Li, H.; Ravula, S.; Zhao, H. Aqueous ionic liquid and deep eutetic solvents for cellulosic biomass pretreatment and saccharification. *RSC Advances*. **2014**, 4, 10586-10596.
- (91) Harifi-Mood, A. R.; Buchner, R. Density, viscosity, and conductivity of choline chloride+ethylglycol as a deep eutetic solvent and its binary mixtures with dimethyl sulfoxide. *Journal of Molecular Liquids*. **2017**, 225, 689-695
- (92) Harifi-Mood, A. R.; Buchner, R. Density, viscosity, and conductivity of choline chloride+ethylglycol as a deep eutetic solvent and its binary mixtures with dimethyl sulfoxide. *Journal of Molecular Liquids*. **2017**, 225, 689-695.
- (93) Yadav, A.; Pandey, S. J. Densities and Viscosities of (Choline Chloride + Urea) Deep Eutetic Solvent and Its Aqueous Mixtures in the Temperature Range 293.15 K to 363.15 K. *Chemical Engineering Data*. **2014**, 59, 2221-2229.
- (94) Leron, R.B.; Li, M. H. J. Chem. High-pressure density measurements for choline chloride: Urea deep eutetic solvent and its aqueous mixture at T= (298.15 to 323.15) K and up to 50MPa. *Thermodynamics*. **2012**, 54, 293-301
- (95) Harifi-Mood, A.R.; Ghobadi, R.; Matic, S.; Minofar, B.; Reha, D. Solvation analysis of some Solvatochromic probes in binary mixtures of reline, ethaline, and glyceline with DMSO. *Journal of Molecular Liquids*. **2016**, 222, 845-853
- (96) Meng, X.; Ballerat-Busserolles, K.; Husson, P.; Andanson, J-M. Impact of water on the melting temperature of urea + choline chloride deep eutetic solvent. *New Journal of Chemistry*. **2016**, 40, 4492-4499.

-
- (97) Wu, S. H.; Caparanga, A.R.; Leron, R.B.; Li, M. H. Vapour pressure of aqueous choline chloride-based deep eutetic solvents (ethaline, glyceline, maline and reline) at 30-70°C. *Thermochimica Acta*. **2012**, 544,1–5.
- (98) Du, C.; Zhao, B.; Chen, X. B, Birbilis, N.; Yang, H. Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid. *Nature Scientific Reports*. **2016**, 1-13.
- (99) Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*. 3 ed., New York: John Wiley & Sons, **1996**.
- (100) Harris, D. C.; Bertolucci, M. D. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. New York: Dover Publications, **1978**.
- (101) Wilson, E. B.; Jr., Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations: The theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. New York: Dover Publications, **1980**.
- (102) Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2 ed., São Paulo: Editora UNESP, **2008**.
- (103) Giorgini, M. G. Raman noncoincidence effect: A spectroscopic manifestation of the intermolecular vibrational coupling in dipolar molecular liquids. *Pure and Applied Chemistry*. **2004**, 76 (1), 157-169.]
- (104) Mirone, P.; Fini, G.; Fortunato, B. Evidence for short-range orientation effects in dipolar aprotic liquids from vibrational spectroscopy. Part 1. – Ethylene and propylene carbonates. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. **1973**, 69,1243-1248.
- (105) Mirone, P.; Fini, G. Short-range orientation effects in dipolar aprotic liquids – III. Intermolecular coupling of vibrations in sulfoxides, sulfones, nitriles and other compounds. *Spectrochimica Acta*, **1976**, 32, 625-629.
- (106) Mirone, P.; Fini, G. Local order and vibrational coupling in solutions of polar molecules. *Journal of Chemical Physics*. **1979**, 71, 2241-2243.
- (107) Logan, D. E. The non-coincidence effect in the Raman spectra of polar liquids. *Chemical Physics*. **1986**, 103, 215-225
- (108) Czeslik, C., Kim, J. Y., Jonas, J. Raman frequency noncoincidence effect of confined liquid dimethyl sulfoxide. *Journal of Chemical Physics*. **1999**, 111 (21), 9739-9742.
- (109) Torii, H., Musso, M., Giogini, M. G., Doge, G. The non-coincidence effect in highly diluted acetone-CCl₄ binary mistures – II. Experimental, theoretical and Monte Carlo simulation results. *Molecular Physics* **1998**, 94(5), 821-828.
- (110) Wang, C. H., McHale Jeanne. Vibrational resonance coupling and the noncoincidence effect of the isotropic and anisotropic Raman spectral components

- in orientationally anisotropic molecular liquids. *Journal of Chemical Physics* **1979**, 72, 4039-4044.
- (111) Rothschild, W. G. *Dynamics of Molecular Liquids*. 1 ed., New York: John Wiley & Sons, **1984**.
- (112) Keeler, J. *Understanding NMR Spectroscopy*. 2 ed., Cambridge: Wiley, **2002**.
- (113) Gunther, H. *NMR Spectroscopy : Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*. 3 ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, **2013**.
- (114) Pynn, R. *Neutron Scattering – A Primer*. Los Alamos Neutron Science Center, **1990**.
- (115) Squires, G. L. *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. 3 ed., Cambridge University Press, **2012**.
- (116) Kádár, G.; Rosta, L. *Lecture Notes of the Introductory Course to the ECNS99*. Budapest, Hungary: **1999**.
- (117) Morelhão, S. L. *Fundamentos da Física de Raios-X*. 1 ed., São Paulo: Blucher, **2014**.
- (118) Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2 ed., Chichester: John Wiley & Sons Ltda, **2004**.
- (119) Morgon, N. H.; Coutinho, K.; Eds. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Editora Livraria da Física, **2007**.
- (120) Soper, A. K. Empirical potential Monte Carlo simulation of fluid structure. *Chemical Physics*. **1996**, 202 (2-3), 295-306.
- (121) Soper, A. K. *Empirical Potential Structure Refinement – EPSRshell. A User's Guide*. EPSRshell User Manual January **2015**.
- (122) Soper, A. K. Computer simulation as a tool for the interpretation of total scattering data from glasses and liquids. *Molecular Simulation*, **2012**, 38 (14-15), 1171-1185.
- (123) Brehm, M.; Kirchner, B. J. TRAVIS – A Free Analyser and Visualizer for Monte Carlo and Molecular Dynamics Trajectories. *Journal of Chemical Information and Modeling*. **2011**, 51 (8), 2007-2023.
- (124) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*. **1996**, 14 (1), 33-38.
- (125) Berendsen, J. P. M.; Postma, W. F.; Van Gunsteren, W. F., Hermans, J. Interaction models of water in relation to protein hydration. In: *Intermolecular forces*. Edited by B. Pullman (Reidel, Dordrecht). **1981**, 331-338.
- (126) Idrissi, A.; Marekha, B.; Barj, M.; Jedlovsky, P. Thermodynamics of mixing water with dimethyl sulfoxide, as seen from computer simulations. *The Journal of Physical Chemistry*. **2014**, 118, 8724-8733.

-
- (127) Berthier, L., Tarjus, G., The Role of attractive forces in viscous liquids. *Journal of Chemical Physics*. **2011**, *134*, 214503(1-12).
- (128) McFarlane, D. R., Forsyth, M., Izgorodina, E. I., Abbot, A. P., Annat, G., Fraser, K. On the concept of iconicity in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2009**, *11*, 4962-4967.
- (129) Schreimer, C., Zugmann, S., Hartl, R., Gores, H. J. Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Exampmples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot.
- (130) Angell, A. A., Ansari, Y., Zhao, Z. Ionic Liquids: Past, present and future. *Faraday Discussions*. **2012**, *154*, 9-27.
- (131) Kirilov, S. A. Anomalous Frequency Non-Coincidence Effect in Strongly Interacting Liquids, with Special Reference to Molten Salts. *Journal of Raman Spectroscopy*, **1993**, *24*, 167-172.
- (132) Giorgini, M. G.; Torii, H.; Musso, M. The influence of alkaline Earth ions on the structural organization of acetone probed by the noncoincidence effect of the $\nu(\text{C}=\text{O})$ band: experimental and quantum chemical results. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, *12*, 183-192.
- (133) Upadhyay, G.; Devi, T. G.; Singh, R. K., Singh, A.; Alapati, P. R. Solvent dependent frequency shift and Raman noncoincidence effect of S=O stretching mode of Dimethyl sulfoxide in liquid binary mixtures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2013**, *109*, 239-246.
- (134) Mizuno, K. Hydration of the CH Groups in Dimethyl Sulfoxide Probed by NMR and IR. *Journal of Physical Chemisrty B*. **2000**, *104*, 11001-11005.
- (135) Docampo-Alvarez, B.; Gomes-Gonzalez, V.; Mendez-Morales, T.; Carrete, J.; Rodriguez, J. R.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. Mixtures of protic liquids and molecular cosolvents: A molecular dynamics simulation. *Journal of Chemical Physics*. **2014**, *140*, 214502.
- (136) Zhu, A.; Wang, J.; Liu, R. A volumetric and viscosity study for the binary mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with some molecular solvents. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. **2011**, *43*, 796–799.
- (137) Wu, Y. C.; Koch, W. F.; Pratt, K. W. proposed New Electrolytic Conductivity Primary Standards for KCl Solutions. *Journal of Research of NIST*. **1991**, *96*(2), 191-201.

- (138) Grimes, C. E.; Kestin, J.; Khalifa, E. Viscosity of Aqueous KCl Solutions in the Temperature Range 25-150 °C and the Pressure Range 0-30 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **1979**, 24(2), 121-126.

ANEXOS

Anexo 1. Correlção C1-C1 em EAN puro comparada com C1-C1 e C1-CD em EAD33.

Anexo 2. Correlções de OW com os hidrogênios do cátion EA⁺ (H1, H2, H3) em EAW33.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Jocasta Neves Libório de Avila

Local e data de nascimento: Três Barras – SC – 30/06/1988

2. EDUCAÇÃO

1998 – 2001 Ensino Fundamental: Escola Básica Municipal Antonio Paglia, Ponte Serrada – SC.

2002 – 2004 Ensino Médio: Escola de Ensino Básico Dom Vital, Ponte Serrada – SC.

2008 – 2013 Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas: Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ. **Projeto:** Nanopartículas de poliestireno como carreadores de surfactante para recuperação avançada de petróleo.

2011 – 2013 Ênfase em “Química de Petróleo e Biocombustíveis” do curso de graduação em Química com Atribuições Tecnológicas: Laboratório de Fluidos e Materiais Poliméricos Multifásicos – Flumat da Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ. **Projeto:** Novos aditivos para recuperação avançada de petróleo. **Financiamento:** Petrobras.

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2008 Curso: Aditivos Químicos em Alimentos, XVI Semana da Química, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ. **Período:** 31/03/2008 – 04/04/2008.

2008 Curso: Segurança no laboratório acadêmico e na indústria, XVI Semana da Química, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ. **Período:** 31/03/2008 – 04/04/2008.

2009 Organização da XVII Semana da Química da UFRJ. **Período:** 06/04/2009 – 10/04/2009.

2009 – 2010 Iniciação Científica: Centro de Desenvolvimento Tecnológico em Saúde, CDTS, FIOCRUZ – RJ. **Projeto:** Desenvolvimento de novos potenciais fármacos para a quimioterapia de doenças causadas por micobactérias. **Período:** 02/2009 – 10/2010. **Financiamento:** Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq.

2009 Participação da Jornada de Iniciação Científica entre as unidades Bio-Manguinhos, CECAL, INCQS e Presidência da FIOCRUZ, com apresentação oral do trabalho “Desenvolvimento de novos potenciais fármacos para a quimioterapia de doenças causadas por

micobactérias” realizada na FIOCRUZ, Rio de Janeiro – RJ. **Período:** 19/05/2009 – 20/05/2009.

2009 Participação da Reunião Anual de Iniciação Científica da FIOCRUZ, 17º RAIC, com apresentação na forma de pôster do trabalho “Desenvolvimento de novos potenciais fármacos para a quimioterapia de doenças causadas por micobactérias” realizada na FIOCRUZ, Rio de Janeiro – RJ. **Período:** 27/10/2009 – 30/10/2009.

2010 Monitoria: Departamento de Química Inorgânica, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ.

Disciplina: Química Inorgânica Experimental.

2011 Monitoria: Departamento de Físico-Química, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ. **Disciplina:** Físico-Química Experimental I.

2012 Curso: Espalhamento dinâmico de luz, DLS, Instituto de Macromoléculas, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ. **Período:** 27/08/2012 – 31/08/2012. **Carga horária:**

2012 Participação no SLAP 2012 – XII Simpósio Latino-Americano de Polímeros, XI Congresso Ibero-Americano de Polímeros e V Conferência Andina “PVC e Sustentabilidade”, com apresentação oral do trabalho “Nanopartículas de poliestireno como carreadores de surfactante para recuperação avançada de petróleo”, realizado em Bogotá, Colômbia. **Período:** 23/09/2012 – 26/09/2012.

2012 Participação no VI Encontro Regional de Polímeros, com apresentação na forma de pôster do trabalho “Nanopartículas de poliestireno como carreadores de surfactante para recuperação avançada de petróleo”, realizado no Rio de Janeiro – RJ. **Período:** 04/10/2012 – 05/10/2012.

2012 Participação no ACS on Campus, uma Iniciativa da American Chemical Society, realizado no CCMN/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ. **Período:** 10/12/2012.

2012 Participação na Reunião Anual de Avaliação do PRH-ANP, com apresentação na forma de pôster do trabalho “Nanopartículas de poliestireno como carreadores de surfactante para recuperação avançada de petróleo”, realizado no Rio de Janeiro – RJ. **Período:** 12/12/2012 – 13/12/2012.

2012 Participação na XXXIV Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural, com apresentação oral do trabalho “Nanopartículas de poliestireno como carreadores de surfactante para recuperação avançada de petróleo”, realizada na UFRJ, Rio de Janeiro – RJ. **Período:** 01/10/2012 – 05/10/2012.

2013 Monitoria: Departamento de Físico-Química, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ. **Disciplina:** Físico-Química Experimental II.

2013 Monitoria: Departamento de Físico-Química, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ. **Disciplina:** Métodos Eletroquímicos.

2013 Estágio: Laboratório de Química de Superfícies – LAQUIS, Rio de Janeiro – RJ. **Projeto:** Investigação de filmes poliméricos usados em dispositivos optoeletrônicos usando dessorção iônica acoplada à espectroscopia de massas. **Carga horária:** 180 horas.

2013 Mini Curso: Aplicação de Técnicas Espectroscópicas realizado durante o 7º PEDPETRO em Aracaju – Se. **Período:** 27/10/2012 – 30/10/2012. **Carga horária:** 6 horas.

2013 Curso: Introdução à Engenharia de reservatório e recuperação avançada de petróleo realizado no Laboratório de Fluidos e Materiais Poliméricos Multifásicos, UFRJ – RJ. **Período:** 04/2013 – 05/2013.

2013 Participação no Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás (7ºPDPETRO) e Reunião Anual de Avaliação do PRH-ANP, com apresentação na forma de pôster do trabalho “Nanopartículas de poliestireno como carreadores de surfactante para recuperação avançada de petróleo”, realizado em Aracaju – Se. **Período:** 27/10/2013 – 30/10/2013.

2014 Estágio Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino junto à Disciplina QFL2426 Físico Química XVII, ministrada aos alunos de graduação do curso de Química do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. **Período:** 2º semestre letivo.

2014 Workshop: Laser em Química Analítica realizado no Instituto de Química da USP, São Paulo – SP. **Período:** 29/07/2014 – 30/07/2014. **Carga horária:** 8 horas.

2015 Estágio Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino junto à Disciplina QFL4425 Físico-Química Experimental do Instituto de Química, ministrada aos alunos de graduação do curso de Farmácia da Universidade de São Paulo. **Período:** 1º semestre letivo.

2015 Participação na 38º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, com apresentação na forma de pôster do trabalho “Estudo da não-coincidência Raman na auto-associação e solvatação de DMSO”, realizado em Águas de Lindóia – SP. **Período:** 25/05/2015 – 28/05/2015.

2015 Estágio Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino junto à Disciplina QFL2426 Físico-Química XVII, ministrada aos alunos de graduação do curso de Química do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. **Período:** 2º semestre letivo.

2015 Participação na 8th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, com apresentação na forma de pôster do trabalho “Raman non-coincidence in the study of the self-association and solvation in dimethyl sulfoxide (DMSO)”, realizada em Vienna, Austria. **Período:** 12/07/2015 – 17/05/2015.

2015 Organização do III Curso de Espectroscopia Vibracional Prof. Oswaldo Sala, Vibros III, realizado no Instituto de Química da USP, SP. **Período:** 20/07/2015 – 23/07/2015.

2015 Participação no IV Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, com apresentação na forma de pôster do trabalho “Estudo da não-coincidência Raman no DMSO e suas soluções eletrolíticas”, realizado em Juiz de Fora, MG. **Período:** 06/10/2015 – 09/10/2015.

2016 – 2017 Estágio no exterior: Istituto Di Struttura della Materia, ISM do Consiglio Nazionale delle Ricerche, CNR, Roma, Itália. **Projeto:** Structural and dynamic properties of di-Alkyl Sulfoxides-Ionic Liquids mixtures. **Supervisor:** Alessandro Triolo. **Financiamento:** Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP.

2017 37^o Escola de Espalhamento de Neutrons realizada no Helmholtz Zentrurn Berlin – HZB em Berlin, Alemanha. **Período:** 02/03/2017 – 10/03/2017. **Carga horária:** 40 horas.

2018 Seminário de Titulação Karl Fischer realizado na Metrohm Brasil em São Paulo no dia 30/01/2018. **Carga horária:** 4 horas.

2018 Participação na 41^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, com apresentação na forma de pôster do trabalho “Physical Chemical properties and vibrational analysis of Reline, a Choline Chloride based DES, and Dimethyl Sulfoxide mixtures”, realizada em Foz do Iguaçu, PR. **Período:** 21/05/2018 – 24/05/2018.

4. OCUPAÇÃO

2013 – 2018 Doutorado em Ciências do Programa de Química: Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo – SP. **Projeto:** DMSO como sonda de interações intermoleculares. **Financiamento:** CNPq (08/2013 – 03/2015), Capes (04/2015) e FAPESP (05/2015 - 08/2018).

5. PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

Neves Libório de Avila, Jocasta; Louise Grecco Cavalcanti de Araujo, Lorraine; Drexler, Santiago; De Almeida Rodrigues, Jorge; Sandra Veiga Nascimento, Regina. Polystyrene Nanoparticles as surfactant carriers for enhanced oil recovery. Journal of Applied Polymer Science, v. 133, p.7772-, 2016. Home page: [doi: 10.1002/app.43789].

Araujo, L. L. G. C.; Avila, J. N. L.; Drexler, S.; Almeida JR, J. R.; Nascimento, R. S. V. Polymer nanofluid for enhanced oil recovery: A design of polystyrene nanoparticles, transport behavior evaluation and unconsolidated flooding test. Cleantech, 2014, Chapter 5, p. 194-197.