



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

- 1 -

**ANÁLISE DOS PRODUTOS DE
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE
COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DO ÍON
CROCONATO COM METAIS DA PRIMEIRA
SÉRIE DE TRANSIÇÃO**

**FERNANDA ALMEIDA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**DR. NORBERTO SANCHES GONÇALVES
ORIENTADOR**

Florianópolis, junho de 2004.

Aluna: Fernanda Almeida

ANÁLISE DOS PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DO ÍON CROCONATO COM METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE TRANSIÇÃO

Monografia apresentada como requisito para obtenção do grau de Bacharelado em Química, no curso de Química do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Professora Iolanda da Cruz Vieira
Coordenadora de Estágio

Professor Norberto Sanches Gonçalves
Orientador

Professor José Roberto Bertolino
Banca Examinadora

Doutorando Ademir dos Anjos
Banca Examinadora

Florianópolis, junho de 2004.

AGRADECIMENTOS

A Deus;

A minha família – Fernando (pai), Ivanize (mãe), Daniela (irmã), Diogo (irmão), Ísis (sobrinha) – por essa oportunidade e pelo fundamental incentivo aos estudos e apoio durante todos os momentos;

Ao meu namorado – Vinicius – pelo apoio, carinho e compreensão durante esses anos;

Ao professor Dr. Norberto Sanches Gonçalves pela orientação, amizade e aprendizado adquirido;

Ao doutorando Fábio da Silva Miranda pelas horas de trabalho juntos, discussão e ajuda para a conclusão deste;

Aos funcionários da Central de Análise, Departamento de Química, Laboratórios de Química e Bibliotecas da UFSC pelos serviços prestados;

Aos colegas feitos durante o curso de Química;

Enfim, a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a passagem de mais essa etapa na minha vida, o meu MUITO OBRIGADA.

RESUMO

Os oxocarbonos são compostos orgânicos nos quais todos os átomos de carbono estão ligados a carbonilas ou oxigênios enólicos. Os complexos $M(C_5O_5).3H_2O$ com $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ e Zn^{2+} são exemplos de compostos de coordenação contendo oxocarbonos. Neste trabalho, a química de coordenação desses compostos e de seus produtos de desidratação e decomposição é estudada.

O croconato, por ser um pentágono regular, apresenta diversos modos de coordenação. No nosso caso, o ânion aparece coordenado de forma bidentada (posições 1 e 2) e monodentada (posição 4). Os complexos estudados são formados por unidades monoméricas ligadas principalmente por ligações hidrogênio formando uma cadeia polimérica.

A análise foi realizada por meio de estudo vibracional por espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e análise termogravimétrica (TGA). Com a análise termogravimétrica, pôde-se determinar a temperatura limite de aquecimento para desidratação dos complexos sem ocorrer decomposição dos mesmos.

De modo geral, os compostos apresentaram comportamento semelhante, sendo formado primeiramente o composto anidro. Diferenças foram observadas nos produtos de decomposição, formando óxidos ou carbonatos.

ÍNDICE GERAL

1. Introdução	8
2. Objetivos	12
3. Parte experimental	13
3.1 Métodos	13
3.1.1 Análise elementar (CHN)	13
3.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)	13
3.1.3 Espectroscopia no infravermelho	13
3.2 Sínteses	15
3.2.1 Síntese do Mn(II)CR	15
3.2.2 Síntese do Co(II)CR	16
3.2.3 Síntese do Cu(II)CR	16
3.2.4 Síntese do Ni(II)CR	17
3.2.5 Síntese do Zn(II)CR	17
3.2.6 Síntese do Fe(II)CR	18
4. Resultados e discussões	19
4.1 Análise termogravimétrica (TGA)	19
4.1.1 Atmosfera: nitrogênio	19
4.1.2 Atmosfera: ar sintético	22
4.2 Espectroscopia no infravermelho	24
4.2.1 Modos vibracionais do ânion croconato	24
4.2.2 Espectros no infravermelho para as amostras hidratadas	25
4.2.3 Espectros no infravermelho para as amostras anidras	27
4.2.4 Espectros no infravermelho para os produtos de decomposição	30
5. Conclusões	33
6. Referências bibliográficas	34
7. Anexos	37

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1: Família dos oxocarbonos 8
- Figura 2: Estrutura genérica do polímero de coordenação onde $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ou Zn^{2+} 10
- Figura 3: Modos de coordenação para o ânion croconato 11
- Figura 4: Tubo de vidro para preparação dos sólidos anidros 15
- Figura 5. Câmara seca para preparação das pastilhas em ambiente anidro 15
- Figura 6. Acessório de reflectância-difusa COLLECTOR™ 16
- Figura 7: Unidade monomérica considerada 19
- Figura 8: Comparação das curvas de análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 21
- Figura 7: Comparação das curvas de análise termogravimétrica em ar sintético 23
- Figura 9: Modos normais de vibração para o ânion croconato 26
- Figura 11: Espectros no infravermelho para as amostras hidratadas em KBr 27
- Figura 12: Espectros no infravermelho para as amostras hidratadas em AgBr 28
- Figura 13: Espectros no infravermelho para as amostras anidras em AgBr 29
- Figura 14: Espectros no infravermelho para as amostras anidras *in situ* em temperatura ambiente 29
- Figura 15: Espectros no infravermelho para as amostras anidras *in situ* nas respectivas temperaturas de decomposição 30
- Figura 16: Modos libracionais da água no estado sólido 30
- Figura 17: Espectros no infravermelho para os produtos de decomposição das amostras na primeira temperatura 32
- Figura 18. Espectros no infravermelho para os produtos de decomposição das amostras na segunda temperatura 33

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Análise elementar para o Mn(II)CR	16
Tabela 2: Análise elementar para o Co(II)CR	16
Tabela 3: Análise elementar para o Cu(II)CR	17
Tabela 4: Análise elementar para o Ni(II)CR	17
Tabela 5: Análise elementar para o Zn(II)CR	18
Tabela 6: Análise elementar para o Fe(II)CR	18
Tabela 7: Resultados da análise termogravimétrica em N ₂	21
Tabela 8: Resultados da análise termogravimétrica em ar sintético	23
Tabela 9: Numeração, espécies de simetria, atividade, e descrição aproximada dos modos normais de vibração para o ânion croconato	24
Tabela 10: Valores das frequências encontradas nos espectros do Mn(II)CR	38
Tabela 11: Valores das frequências encontradas nos espectros do Fe(II)CR	40
Tabela 12: Valores das frequências encontradas nos espectros do Co(II)CR	42
Tabela 13: Valores das frequências encontradas nos espectros do Ni(II)CR	44
Tabela 14: Valores das frequências encontradas nos espectros do Cu(II)CR	46
Tabela 15: Valores das frequências encontradas nos espectros do Zn(II)CR	48

1. INTRODUÇÃO

O termo oxocarbono foi sugerido primeiramente em 1963 [1], designando compostos nos quais todos os átomos de carbono podem estar ligados a carbonilas ou oxigênios enólicos (ou enolatos). Por volta de 40 anos atrás, os ânions oxocarbonos foram cogitados como membros de uma série aromática estabilizados por elétrons π deslocalizados sobre o anel [2]. As espécies mais conhecidas são o deltato ($n=3$), esquarato ($n=4$), croconato ($n=5$) e o rodizonato ($n=6$). Recentemente, em 1997, foi postulada a existência de mais um membro da família oxocarbônica, o heptagonato, que seria o oxocarbono com um anel de sete membros [33]. (Figura 1)

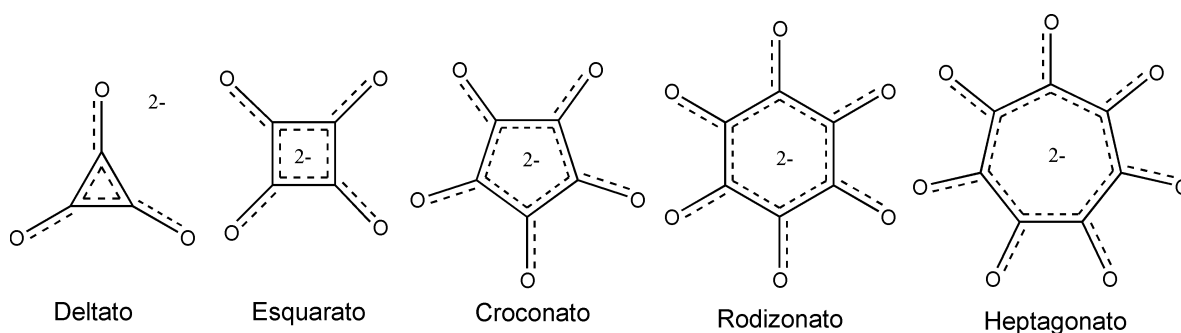


Figura 1. Família dos oxocarbonos.

O estudo desses compostos começou há mais de 170 anos quando Berzelius, Wöhler e Kindt estudavam a reação do carbono com hidróxido de potássio e observaram a formação de um resíduo negro pulverulento [3]. Poucos anos depois, Gmelin isolou o croconato de potássio, $K_2C_5O_5$, desse material negro [4]. Portanto, isto é interessante do ponto de vista histórico, pois ele divide com o benzeno a característica de ter sido um dos primeiros compostos aromáticos a terem sido descobertos, embora esse fato só tivesse sido percebido muito tempo depois. O íon rodizonato foi obtido do mesmo material por Heller alguns anos depois [5]. Os nomes croconato e rodizonato derivam do grego “krokos” (amarelo) e “rhodizein” (vermelho-rosado), sendo esta a cor dos sais de metais alcalinos-terrosos destes íons. O íon esquarato foi descoberto por Cohen em 1959 [6] e o íon deltato por West em 1976 [7].

Durante um século, entre 1850 e 1950, embora a química do ácido crocônico e rodizônico tenha sido estudada repetidamente, as estruturas destes permaneceram obscuras. Os primeiros a sugerirem uma estrutura simétrica com carga deslocalizada foram Yamada e Hirata, quando estes estudavam o ânion croconato [8]. Em 1960, West e colaboradores sugeriram que os ânion

esquarato, croconato e rodizonato possuíam caráter aromático, constituindo uma série de compostos conhecidos como oxocarbonos. Os oxocarbonos possuem a fórmula geral $(C_nO_n)^{2-}$ e são espécies cíclicas e planares caracterizadas pela extensiva deslocalização dos elétrons π por todo o anel [2].

Um fato interessante é que, se os oxocarbonos forem considerados substâncias orgânicas (ocorrem no metabolismo de certas bactérias e o ácido crocônico e rodizônico são conhecidos por serem produtos da oxidação microbiológica do mioinositol, um composto comum em plantas [9]), então eles são as primeiras substâncias orgânicas a terem sido sintetizadas pelo homem, precedendo em três anos a síntese da uréia por Wöhler.

Embora a maioria dos íons oxocarbônicos seja conhecida há muito tempo, apenas nas últimas três décadas tem merecido um estudo mais sistemático no tocante à sua síntese [1,9], estrutura molecular [10-24], eletrônica [9,24], espectroscopia vibracional [19-31] e Raman ressonante [26-33], apesar de ser um sistema que exibe apreciável caráter aromático e elevada simetria, tornando-os modelos interessantes para estudos teóricos. Merece menção um trabalho que propõe que o albedo de Vênus seja amarelado devido a presença de ácido crocônico na atmosfera superior do planeta [34]. Também tem sido proposto o uso dos ácidos esquárico e crocônico como reagentes analíticos.

Uma propriedade interessante que um composto oxocarbônico pode apresentar é chamada dicróísmo (apresentar uma cor por absorção e outra por transmitância) [35,36]. Essa propriedade foi verificada nesse trabalho durante a maceração das amostras, e acredita-se ser devida aos elevados valores de absorvidade molar de suas bandas de absorção na região do visível.

O primeiro relato sobre esses complexos foi feito por West [1], onde ele elucidou a estrutura tridimensional de alguns metais divalentes do primeiro período de metais de transição com o ligante croconato, e encontrou uma série com estruturas homólogas.

Existem vários trabalhos na literatura sobre a formação de complexos com ligantes oxocarbônicos. Esse trabalho está voltado para a análise dos produtos de decomposição térmica dos complexos formados pelo ligante croconato, $(C_5O_5)^{2-}$ e os metais de transição divalentes do primeiro período: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Esses complexos são trihidratados e possuem como fórmula geral, $MC_5O_5 \cdot 3H_2O$, onde M é o metal.

A estrutura dos complexos $MC_5O_5 \cdot 3H_2O$ consiste de uma infinita cadeia polimérica na qual o ânion croconato aparece coordenado de forma bidentada (posições 1 e 2) e monodentada

(posição 4) com os metais. Essa estrutura está mostrada na Figura 2. A unidade de repetição assimétrica é constituída por um metal, um anel croconato e três moléculas de água. Cada metal é coordenado por dois oxigênios adjacentes de um anel croconato e por um oxigênio de um segundo anel croconato tal que só dois oxigênios não adjacentes do anel croconato não são coordenados [37].

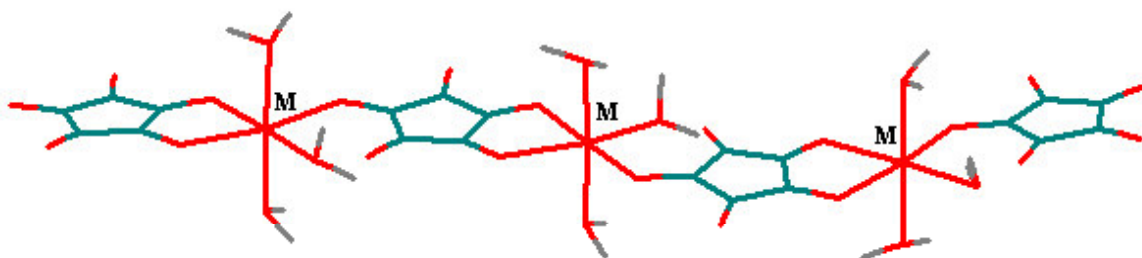


Figura 2. Estrutura genérica do polímero de coordenação onde $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ou Zn^{2+} .

Há fortes ligações de hidrogênio entre o oxigênio do anel e o hidrogênio da água coordenada na posição equatorial ao metal e ligações hidrogênio mais fracas com o hidrogênio da água coordenada na posição axial. Essas ligações são partes dominantes das forças que ligam as cadeias poliméricas [37].

O íon croconato em solução aquosa apresenta o grupo de ponto D_{5h} e por ser um pentágono regular pode formar compostos de coordenação de diferentes geometrias (Figura 3).

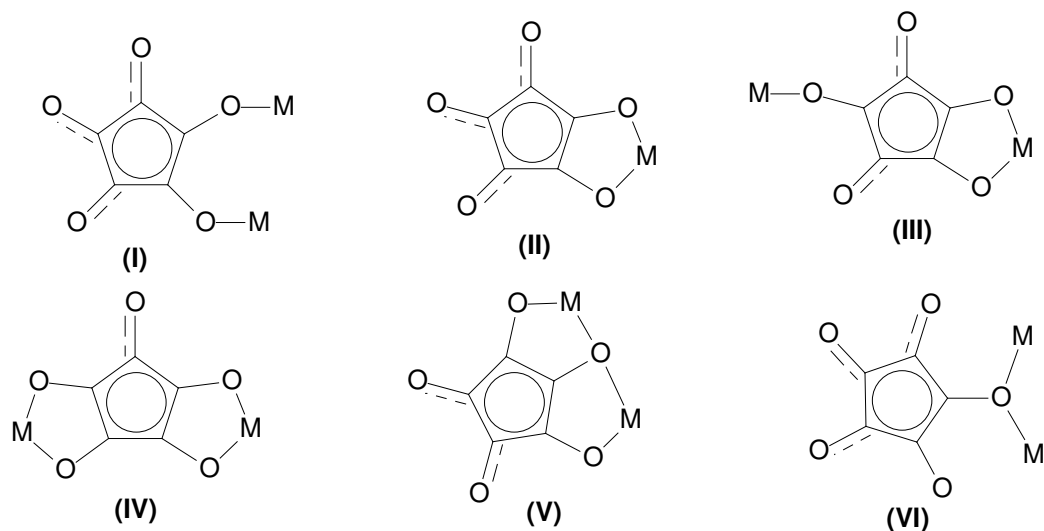


Figura 3. Modos de coordenação para o ânion croconato.

Estudos sobre as estruturas dos croconatos de metais divalentes do primeiro período de transição mostram que embora esses compostos sejam isoestruturais, eles não são estritamente isomorfos [37].

O espectro de infravermelho do ânion croconato mostra uma larga e intensa banda de absorção entre $3400 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ que é atribuída a frequência de estiramento OH das moléculas de água. Bandas de 1740 e 1724 cm^{-1} são associadas aos grupos CO não coordenados os quais exibem um forte caráter de dupla ligação. Os grupos CO coordenados são caracterizados por média absorção de 1682 e 1660 cm^{-1} . Um largo e muito forte pico centralizado em 1500 cm^{-1} é atribuído ao modos vibracionais representando misturas de estiramentos de C–O e C–C. Essa absorção é característica dos sais dos íons $\text{C}_n\text{O}_n^{2-}$ [36].

2. OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo principal o estudo de complexos envolvendo o oxocarbono croconato e metais divalentes do primeiro período de transição, com respeito aos seguintes pontos:

- identificação dos modos vibracionais atribuídos à água de cristalização, através da espectroscopia no infravermelho por transmissão e por reflectância difusa com aquecimento *in situ*;
- caracterização dos produtos de decomposição térmica desses complexos, realizada pela análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Métodos

3.1.1 Análise elementar (CHN)

Realizada no aparelho Carlo Erba Instruments EA 1110 CHNS-0 da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

3.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no analisador termogravimétrico TGA-50 Shimadzu, instalado no Laboratório de Polímeros do Departamento de Química da UFSC. Foram realizadas duas análises: uma usando nitrogênio como gás de arraste com fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto; e a outra análise foi feita nas mesmas condições mudando apenas a atmosfera, passando de nitrogênio para ar sintético.

3.1.3 Espectroscopia no infravermelho

As amostras dos complexos obtidos tiveram seu espectro vibracional obtido nas formas de discos de KBr e AgBr. O instrumento utilizado foi o BOMEM Michelson MB-102, existente na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. As amostras anidras foram obtidas pela desidratação das amostras hidratadas em um mini-forno tubular de construção artesanal (um tubo de quartzo com fio de níquel-cromo, com isolamento por cimento refratário de alumina) e alimentado eletricamente por um controlador variável de tensão Varivolt (equipamento instalado no Laboratório de Catálise Heterogênea do Departamento de Química). Um tubo de vidro (Figura 4) com duas aberturas, uma para conectar a bomba de vácuo e outra para colocar a amostra, foi utilizado nesse forno. Após a calcinação, o tubo de vidro foi selado utilizando um maçarico.

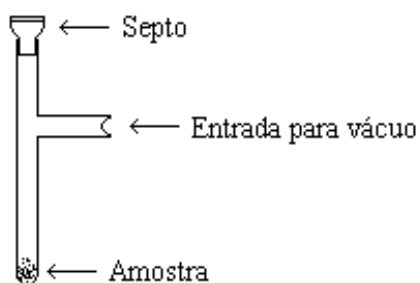


Figura 4. Tubo de vidro para preparação dos sólidos anidros.

Uma caixa seca purgada com nitrogênio (Figura 5) foi usada para preparar as pastilhas das amostras anidras. Nessa etapa utilizou-se AgBr, um sal pouco higroscópico. Utilizou-se uma lâmpada de 200W para aquecer as paredes da caixa e desumidificar ao máximo o interior da mesma. Também realizou-se esse procedimento com as luzes do laboratório apagadas devido à sensibilidade do sal à luminosidade.

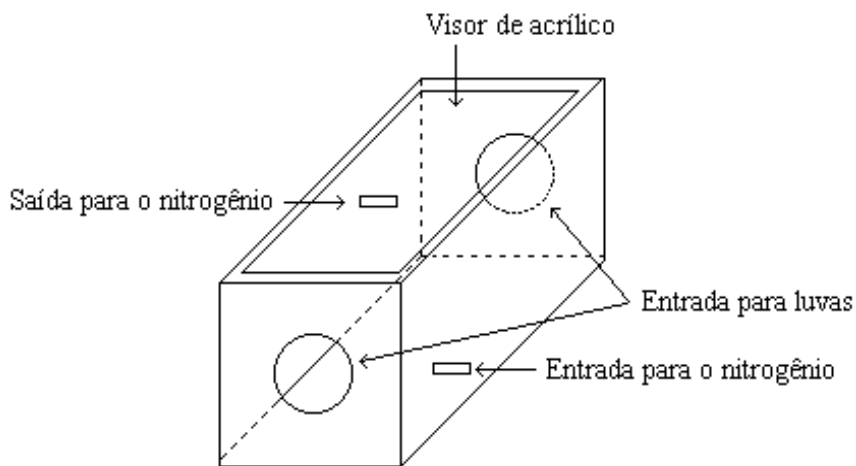


Figura 5. Câmara seca para preparação das pastilhas em ambiente anidro.

Para a decomposição, o instrumento utilizado foi o Tube Furnace 21100 Thermolyne localizado no Laboratório de Catálise Heterogênea do Departamento de Química.

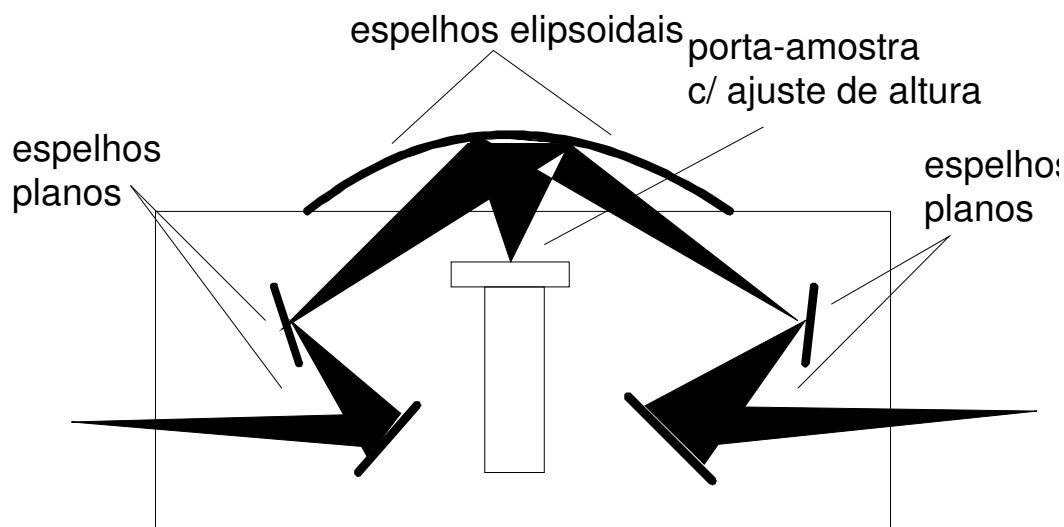


Figura 6. Acessório de reflectância-difusa COLLECTOR™.

Para a obtenção dos espectros das amostras desidratadas *in situ*, utilizou-se o instrumento FTIR BOMEM DA3.16, equipado com o acessório de reflectância difusa COLLECTOR (Spectra-Tech, Inc.), vide Figura 6. Este acessório foi equipado com a micro-cela catalítica, que permite aquecer a amostra examinada até 900°C. A amostra é colocada no interior de um micro-prato de alumínio, já devidamente dispersada em KCl. Utiliza-se este mesmo sal para obtenção do espectro de referência. Foram utilizadas dois tipos de referência, à temperatura ambiente e a quente, para que haja perfeita compensação da umidade residual do KCl.

3.2 Sínteses

3.2.1 Síntese do Mn(II)CR

Este complexo foi preparado de acordo com West [1]. 5,31 mmol de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 50 mL de água destilada e adicionado a solução de 5,31 mmol de croconato de lítio ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em 40 mL de água destilada. Depois de 3 dias, cristais verde escuro formados foram filtrados em funil de vidro sinterizado e guardados no dessecador. O rendimento dessa síntese foi de 78,49%. A fórmula mínima prevista foi $\text{Mn}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 1: Análise elementar para o Mn(II)CR.

	CHN calculado	CHN experimental
%C	25,77	23,68
%H	2,60	2,37

3.2.2 Síntese do Co(II)CR

Esse complexo foi preparado de maneira análoga a descrita no item 3.2.1. Tomou-se o cuidado de prepará-lo sem a presença de luz para que não houvesse decomposição do croconato formando oxalato. Dissolveu-se 5,29 mmol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água destilada em um erlenmeyer protegido por um plástico preto e opaco e adicionou-se uma solução contendo 5,30 mmol de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 40 mL de água destilada. Depois de 3 dias, cristais azuis formados foram filtrados em funil de vidro sinterizado, lavados com água e guardados no dessecador. O rendimento dessa síntese foi de 89,41%. A fórmula mínima prevista foi $\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 2: Análise elementar para o Co(II)CR.

	CHN calculado	CHN experimental
%C	25,34	23,26
%H	2,55	2,52

3.2.3 Síntese do Cu(II)CR

O procedimento utilizado foi análogo ao descrito no item 3.2.1. 5,28 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 50 mL de água destilada e adicionado a uma solução de 5,30 mmol de croconato de lítio ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em 40 mL de água destilada. Depois de 3 dias, cristais marrons formados foram filtrados em funil de vidro sinterizado, lavados com água e éter e guardados no dessecador. O rendimento dessa síntese foi de 95,46%. A fórmula mínima prevista foi $\text{Cu}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 3: Análise elementar para o Cu(II)CR.

	CHN calculado	CHN experimental
%C	24,85	22,92
%H	2,50	2,25

3.2.4 Síntese do Ni(II)CR

O procedimento utilizado foi análogo ao descrito no item 3.2.1. 5,26 mmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 50 mL de água destilada e adicionado a uma solução de 5,27 mmol de croconato de lítio ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em 40 mL de água destilada. Depois de 40 dias, cristais verdes formados foram filtrados em funil de vidro sinterizado e guardados no dessecador. O rendimento dessa síntese foi de 84,34%. A fórmula mínima prevista foi $\text{Ni}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 4: Análise elementar para o Ni(II)CR.

	CHN calculado	CHN experimental
%C	25,36	23,60
%H	2,55	2,43

3.2.5 Síntese do Zn(II)CR

O procedimento utilizado foi análogo ao descrito no item 3.2.1. Misturou-se 20 mL de solução aquosa contendo 3 mmol de $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com 15 mL de uma solução contendo 3 mmol de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Após 2 dias, os cristais amarelos formados foram filtrados em funil de vidro sinterizado e guardados no dessecador. O rendimento dessa síntese foi de 76,78%. A fórmula mínima prevista foi $\text{Zn}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 5: Análise elementar para o Zn(II)CR.

	CHN calculado	CHN experimental
%C	21,63	24,67
%H	2,06	2,48

3.2.6 Síntese do Fe(II)CR

O procedimento utilizado foi análogo ao descrito no item 3.2.1, com exceção de ter sido preparado em atmosfera inerte, com vidraria de Schlenk. Misturou-se 20 mL de solução aquosa contendo 4,20 mmol de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (previamente livre de oxigênio) com 15 mL de uma solução contendo 4 mmol de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Misturou-se as duas soluções por transferência através de um tubo de polietileno atravessando o septo conectado ao balão, e deixou-se um fluxo baixo de nitrogênio borbulhando na mistura reacional durante 2-3 dias. Os cristais azuis formados foram filtrados, lavados com água gelada e etanol (material guardado na ausência de ar em dessecador sob CaCl_2). O rendimento dessa síntese foi de 81,03%. A fórmula mínima prevista foi $\text{Zn}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 6: Análise elementar para o Fe(II)CR.

	CHN calculado	CHN experimental
%C	21,63	24,67
%H	2,06	2,48

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise termogravimétrica

4.1.1 Atmosfera: nitrogênio

Os complexos analisados são poliméricos. Portanto foi definida uma unidade monomérica para facilitar a compreensão dos picos de decomposição (Figura 7). A estequiometria considerada para estes compostos foi $M(C_5O_4).3H_2O$ pois tem-se dois átomos de oxigênio ligados com outros dois centros metálicos de mesma unidade monomérica. É como se esse átomos de oxigênio contribuíssem com metade de sua massa para o peso molecular total da unidade.

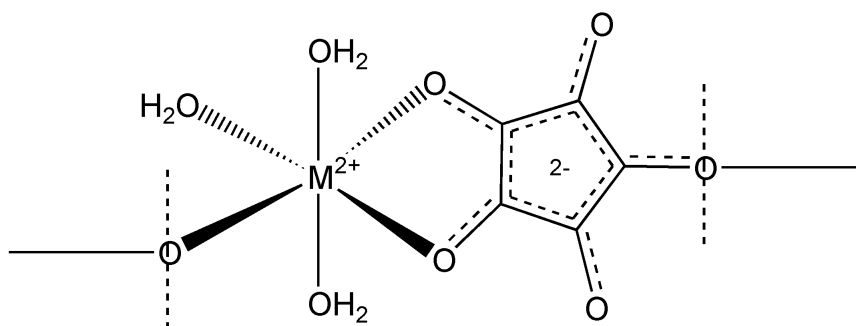


Figura 7. Unidade monomérica considerada.

As curvas de TGA dos seis compostos são semelhantes com diferenças apenas nas temperaturas de decomposição (Figura 8).

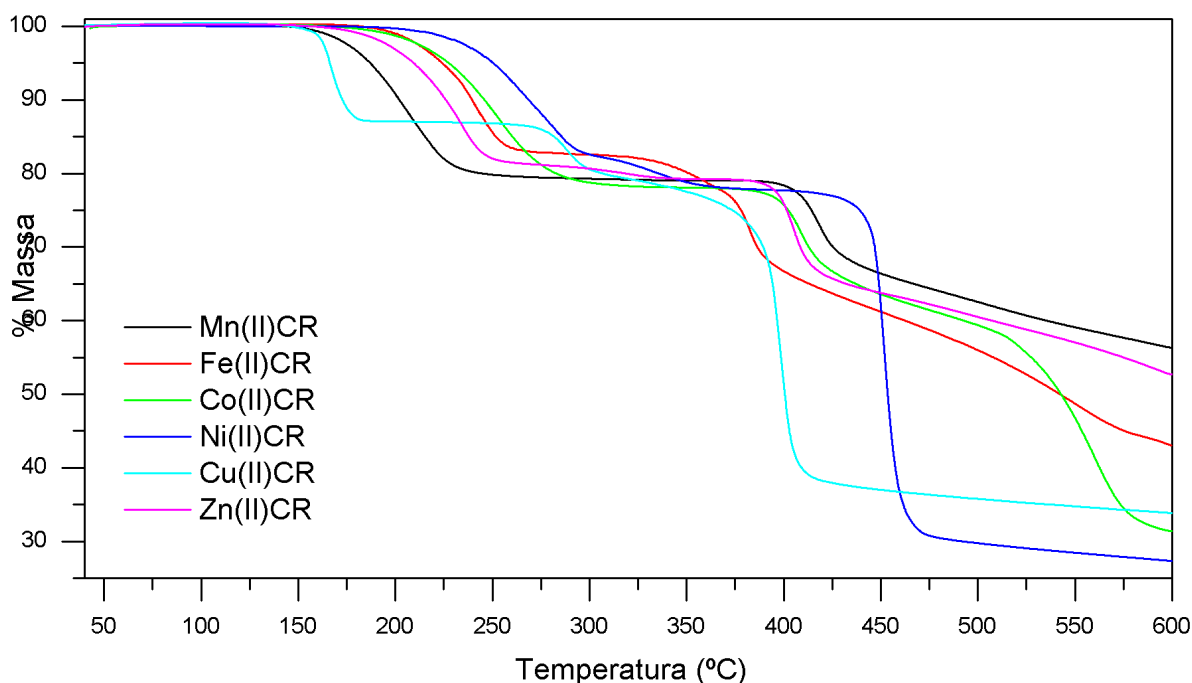


Figura 8. Comparação das curvas de análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 .

A primeira decomposição é atribuída à saída das águas de coordenação e as outras à saída de CO. O Mn(II)CR é o único que apresenta dois picos de decomposição; os outros compostos apresentam três picos.

O Mn(II)CR perde 2,93 mol de água em seu primeiro pico de decomposição à 205°C. No segundo pico, tem-se a saída de 2 mol de CO à 417°C.

O Fe(II)CR apresenta três picos; em 239°C há perda de 2,31 mol de água, em 382°C há perda de 1,68 mol de CO e em 551°C são liberados mais 1,60 mol de CO.

O Co(II)CR perde 3,12 mol de água em 253°C, 1,5 mol de CO em 408°C e mais 2,72 mol de CO em 560°C.

Para o Ni(II)CR, a saída das águas de coordenação ocorre em duas etapas diferentes; metade é liberada em 262°C e a outra metade em 280°C, totalizando 2,47 mol de água. Uma explicação para isso é a ocorrência de fortes ligações hidrogênio CO---H₂O. A segunda perda ocorre em 451°C com a saída de 4,55 mol de CO.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

No Cu(II)CR a saída das águas de coordenação ocorre em duas temperaturas diferentes. Ele apresenta as temperaturas mais baixa e mais alta para a saída de água. Em 166°C há perda de 1,91 mol de água e em 288°C tem-se a perda de 1,3 mol de água. Uma explicação para esse fato também se dá pelas ligações hidrogênio. A temperatura mais baixa ocorre provavelmente devido ao efeito Jahn-Teller que confere ligações M-OH₂ mais fracas nas posições axiais e a temperatura mais alta pode ser explicada pela forte ligação hidrogênio com água coordenada na posição equatorial.

O Zn(II)CR liberou 2,76 mol de água em 234°C e 1,51 mol de CO em 404°C.

Esses resultados estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados da análise termogravimétrica em N₂.

<i>Composto</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Perda de massa (%)</i>
Mn(II)CR	205,75	21,18
	417,41	22,71
Fe(II)CR	239,74	17,79
	382,44	20,14
	551,45	19,23
Co(II)CR	253,79	22,17
	408,70	16,73
	560,95	30,11
Ni(II)CR	262-280	22,28
	322,83	4,70
	451,48	50,42
Cu(II)CR	166,70	13,45
	288,01	9,25
	399,05	43,99
Zn(II)CR	234,40	19,23
	319,09	1,88
	404,83	16,26

4.1.2 Atmosfera: ar sintético

A análise termogravimétrica realizada em atmosfera de ar sintético mostra curvas semelhantes para os seis compostos diferindo nas temperaturas de decomposição (Figura 9).

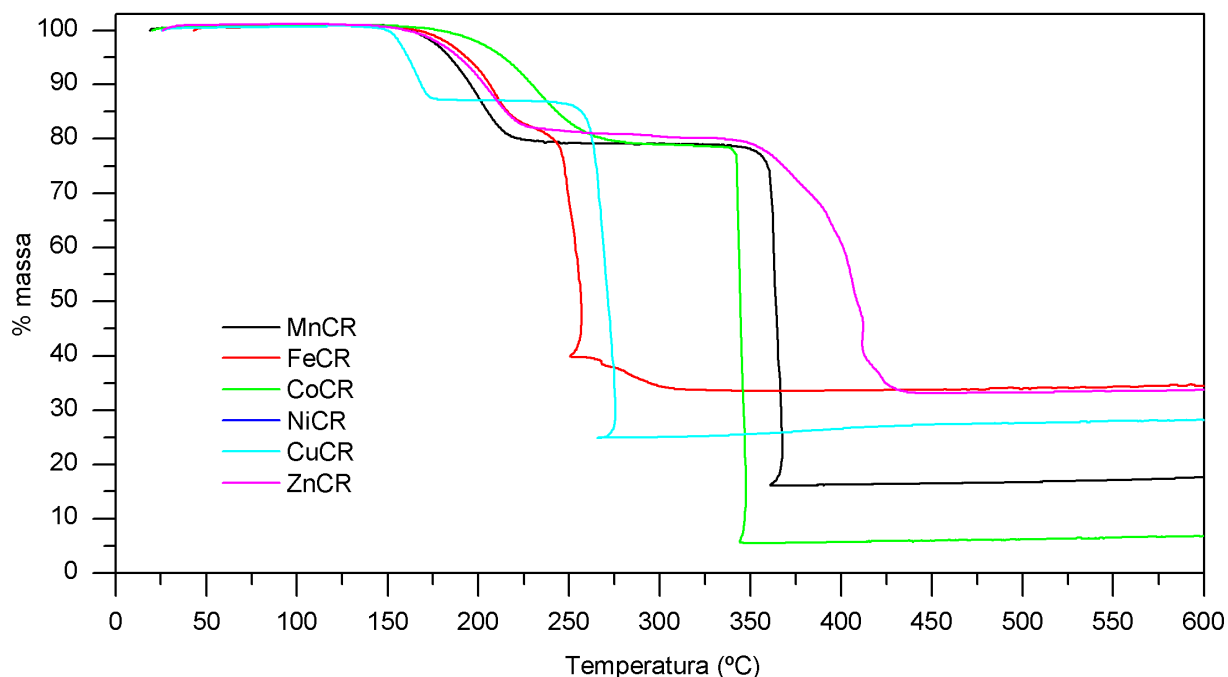


Figura 9. Comparação das curvas de análise termogravimétrica em ar sintético.

As primeiras perdas de massa são atribuídas as águas de cristalização; as demais são atribuídas à formação dos produtos da reação dos compostos anidros com o ar.

O Mn(II)CR é estável até 173°C, quando então começa a perder suas águas coordenadas (perda de massa de 21,79%), processo este que termina a 214°C. Tem-se mais uma fase estável do composto anidro até 341°C, quando então começa a ocorrer reação com o ar, havendo a formação de óxido de manganês II (MnO) e óxido de manganês IV (MnO₂) (perda de massa de 62,69%), que se completa em 362°C.

O Fe(II)CR é estável até 184°C, quando então começa a perder suas águas coordenadas (perda de massa de 19,26%), processo este que termina a 216°C. Tem-se mais uma fase estável do composto anidro até 231°C, quando então começa a ocorrer reação com o ar, havendo a formação de óxido de ferro III (Fe₂O₃) (perda de massa de 48,05%), que se completa em 302°C.

O Co(II)CR é estável até 199°C, quando então começa a perder suas águas coordenadas (perda de massa de 21,94%), processo este que termina a 257°C. Tem-se mais uma fase estável do composto anidro até 322°C, quando então começa a ocorrer reação com o ar, havendo a formação de óxido de cobalto $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_4$ (perda de massa de 72,68%), que se completa em 343°C.

O Zn(II)CR é estável até 175°C, quando então começa a perder suas águas coordenadas (perda de massa de 20,778%), processo este que termina a 223°C. Tem-se mais uma fase estável do composto anidro até 352°C, quando então começa a ocorrer reação com o ar, havendo a formação de óxido de zinco (II) (ZnO) e carbonato de zinco básico ($2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$) (perda de massa de 46,73%), que se completa em 422°C.

O Cu(II)CR é estável até 153°C, quando então começa a perder suas águas coordenadas (perda de massa de 13,88%), processo este que termina a 171°C. Tem-se mais uma fase estável do composto anidro até 248°C, quando então começa a ocorrer reação com o ar, havendo a formação de carbonato de cobre básico ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) e óxido de cobre (II) (CuO) (perda de massa de 61,81%), que se completa em 270°C.

Esses resultados estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados da análise termogravimétrica em ar sintético.

<i>Composto</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Perda de massa (%)</i>
Mn(II)CR	201,22	21,79
	362,57	62,69
Fe(II)CR	210,00	19,26
	253,76	42,25
	281,96	5,81
Co(II)CR	230,35	21,94
	343,82	72,67
Cu(II)CR	165,52	13,88
	270,96	61,81
Zn(II)CR	210,10	20,78
	371,06	10,41
	410,24	36,31

4.2 Espectroscopia no infravermelho

4.2.1. Modos vibracionais do ânion livre

O ânion croconato pode ser considerado um pentágono regular, pertencendo portanto ao grupo de ponto D_{5h} . A representação de seus modos vibracionais é dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2 A_1'(\text{R,p}) + A_2'(\text{in.}) + A_2''(\text{IV}) + 3 E_1'(\text{IV}) + E_1''(\text{R,dp}) + 4 E_2'(\text{R,dp}) + 2 E_2''(\text{in.})$$

Isto nos dá, para o espectro do ânion livre, um total de sete bandas Raman, sendo duas polarizadas, e quatro bandas no infravermelho, sem coincidências, exceto acidentais.

A primeira atribuição vibracional do ânion croconato é aquela reportada por West e Ito. Na Figura 10 encontram-se esquematizados os modos vibracionais do ânion croconato. O modo ν_1 envolve o estiramento simétrico (CO) e o modo ν_2 consiste no estiramento (CC) simétrico, também conhecido por respiração do anel. Os modos ν_3 e ν_4 consistem na deformação das carbonilas no plano e fora do plano. Os modos ν_5 , ν_6 e ν_7 consistem de deformações do anel com deformações angulares das carbonilas no plano. O modo ν_8 também envolve deformação das carbonilas fora do plano. Os modos ν_9 , ν_{10} , ν_{11} e ν_{12} consistem em estiramentos das ligações CO e CC, deformação angular das carbonilas no plano e deformações do anel. Por último, ν_{13} e ν_{14} envolvem deformações das carbonilas fora do plano e movimentos torsionais do anel. Na Tabela 9 estas informações estão resumidas.

Tabela 9. Numeração, espécies de simetria, atividade, e descrição aproximada dos modos normais de vibração para o ânion croconato.

N°	Simetria	Atividade	Atribuição
ν_1	A_1'	R(p)	estiramento CO simétrico
ν_2	A_1'	R(p)	respiração do anel
ν_3	A_2'	inativa	deformação de ângulo da CO no plano
ν_4	A_2''	IV	deformação de ângulo da CO fora do plano
ν_5	E_1'	IV	estiramento CO
ν_6	E_1'	IV	estiramento CC
ν_7	E_1'	IV	deformação de ângulo da CO no plano
ν_8	E_1''	R(dp)	deformação de ângulo da CO fora do plano

ν_9	E'2	R(dp)	estiramento CO
ν_{10}	E'2	R(dp)	estiramento CC
ν_{11}	E'2	R(dp)	deformação do anel
ν_{12}	E'2	R(dp)	deformação de ângulo da CO no plano
ν_{13}	E''2	inativa	torção do anel
ν_{14}	E''2	inativa	deformação de ângulo da CO fora do plano

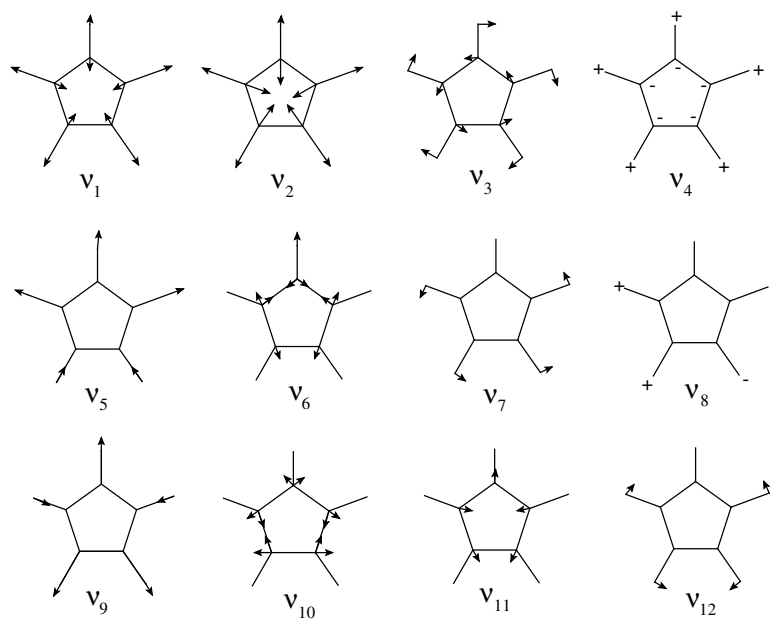


Figura 10. Modos normais de vibração para o ânion croconato (os deslocamentos não estão escalonados).

4.2.2 Espectros no infravermelho para as amostras hidratadas

Os espectros de IV para as amostras hidratadas foram obtidos utilizando como matrizes KBr e AgBr (Figuras 11 e 12). De modo geral, eles mostram algumas alterações com relação aos espectros do ânion croconato livre. Todos apresentam a característica banda intensa em cerca de 1500 cm^{-1} atribuída ao modo ν_5 . Uma banda larga em ca. 600 cm^{-1} foi atribuída aos modos libracionais da água de cristalização, conforme adiante será esclarecido, na parte relativa aos espectros dos compostos anidros. As bandas na região de $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$, são relativas às

águas de coordenação, e as fortes interações de hidrogênio no estado sólido [37]. Nos espectros correspondentes às pastilhas feitas com AgBr, a banda intensa em cerca de 1360 cm^{-1} e a banda em cerca de 833 cm^{-1} foram atribuídas a uma contaminação presente no AgBr.

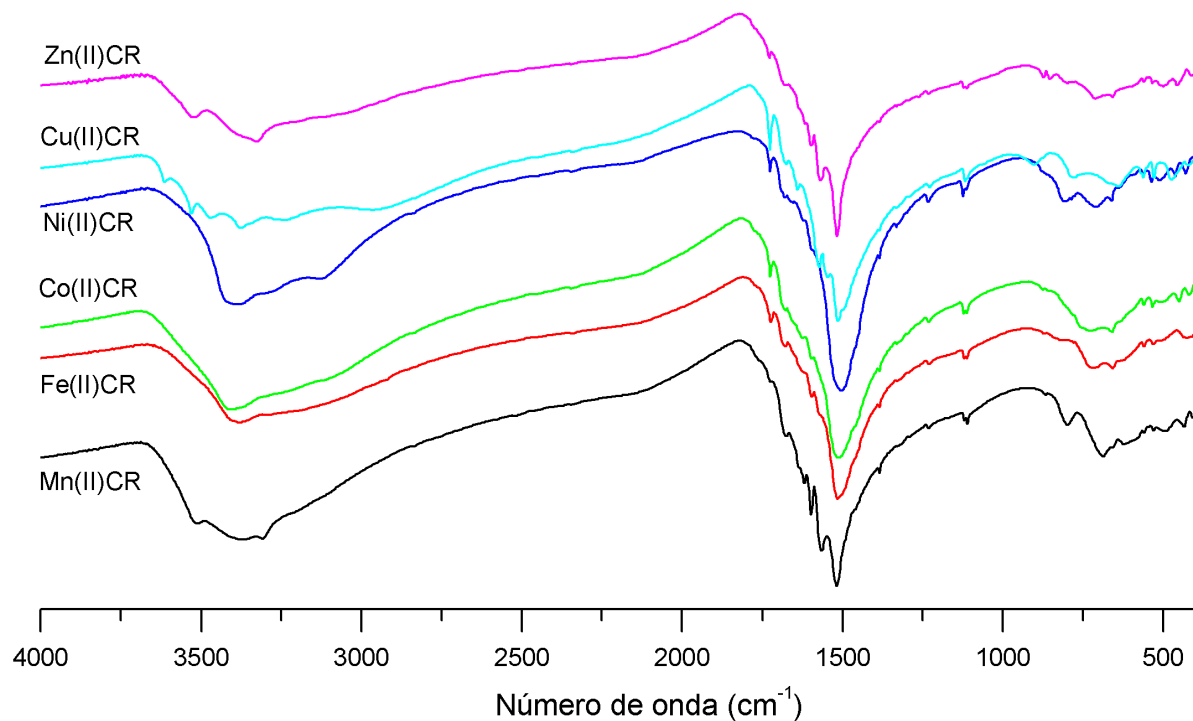


Figura 11. Espectros no infravermelho para as amostras hidratadas em KBr.

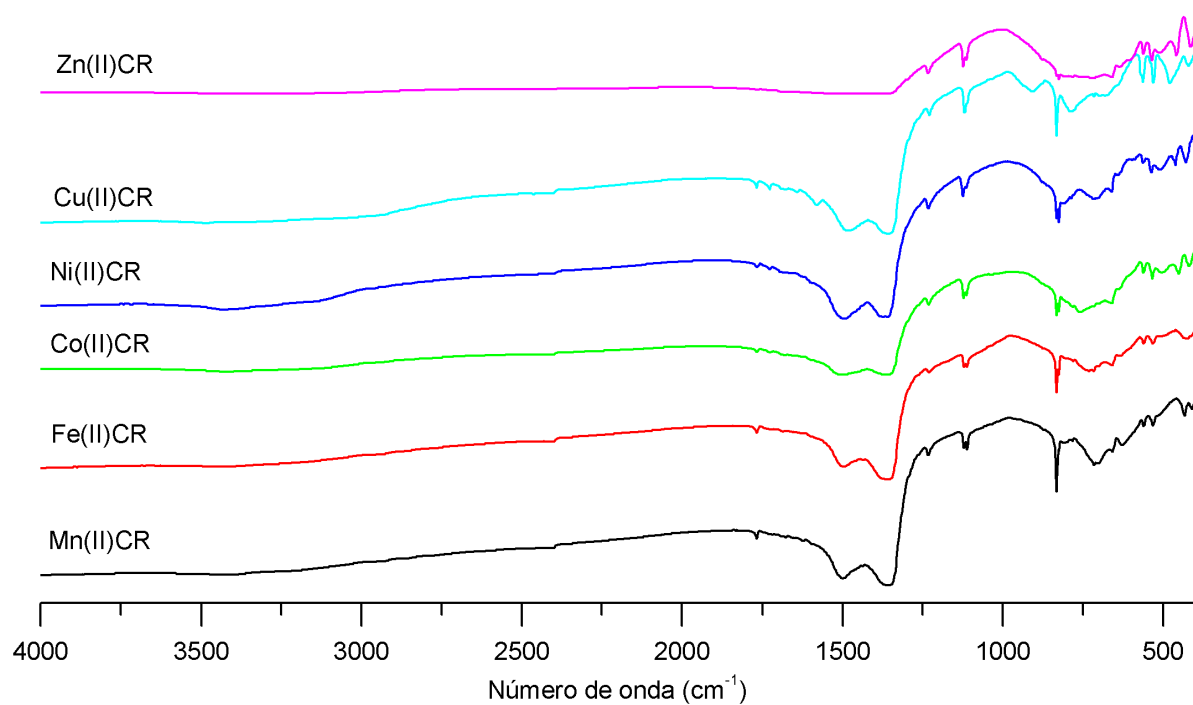


Figura 12. Espectros no infravermelho para as amostras hidratadas em AgBr.

4.2.3 Espectros no infravermelho para as amostras anidras

Os espectros no infravermelho para os compostos anidros estão mostrados nas Figuras 13, 14 e 15.

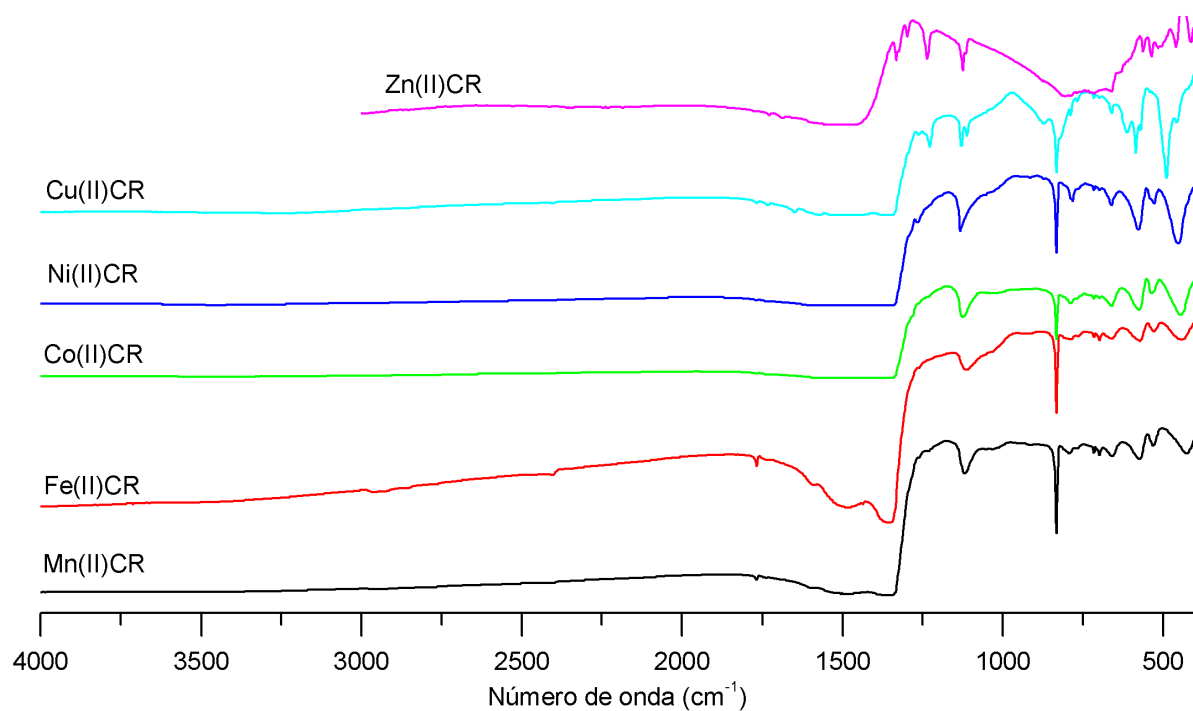


Figura 13. Espectros no infravermelho para as amostras anidras em AgBr.

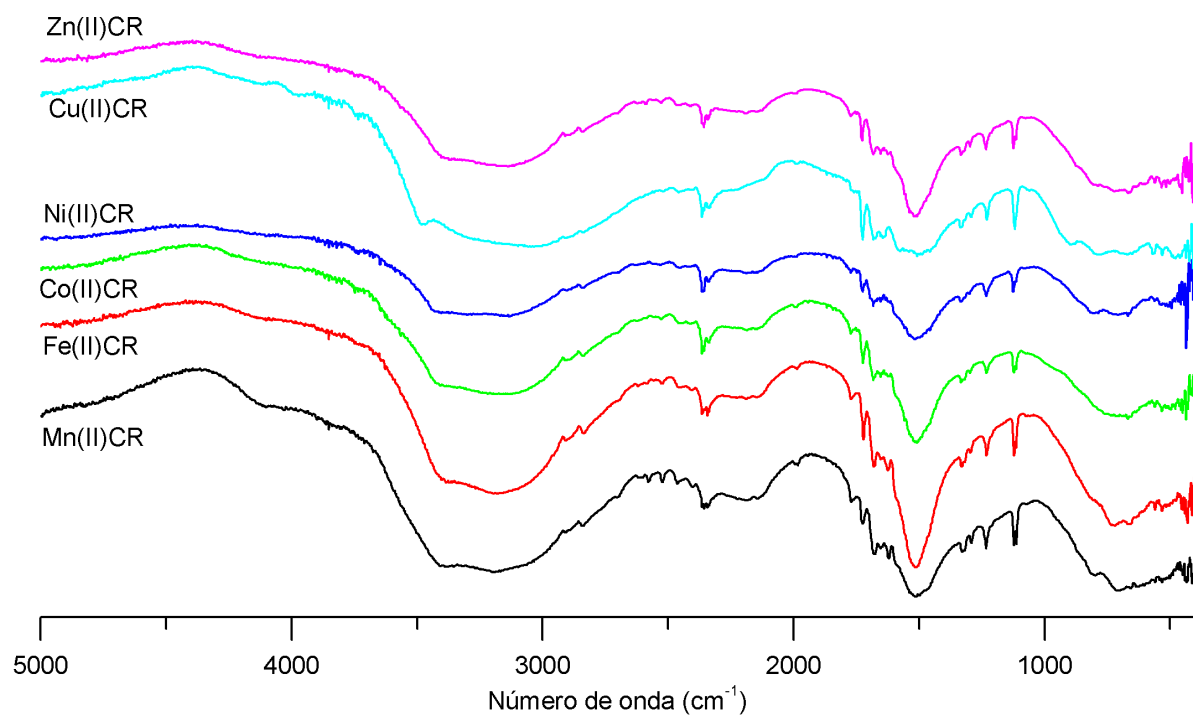


Figura 14. Espectros no infravermelho para as amostras anidras *in situ* em temperatura ambiente.

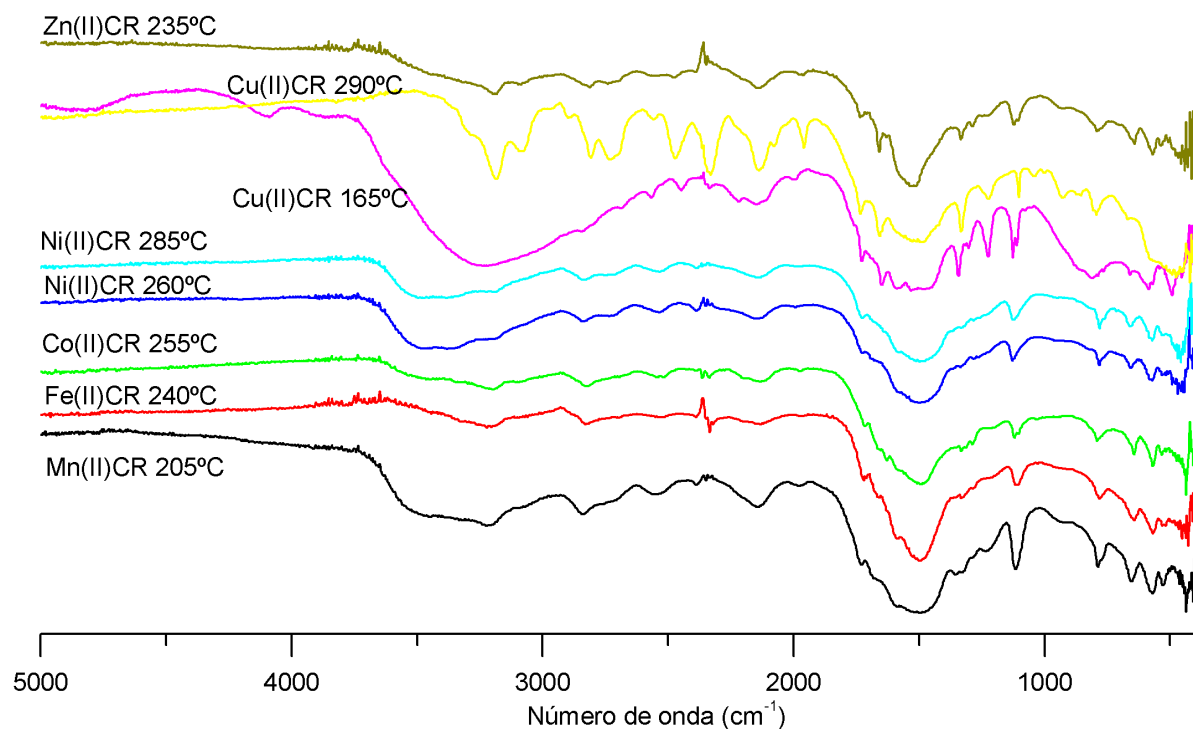


Figura 15. Espectros no infravermelho para as amostras anidras *in situ* nas respectivas temperaturas de desidratação.

A banda larga em ca. 600 cm^{-1} , presente nos espectros dos compostos hidratados, desapareceu nos compostos anidros, o que permite relacioná-la aos modos libracionais da água (Figura 16), que aparecem tipicamente nessa região espectral. Com isso, vários modos do anel oxocarbônico, antes ocultos por essa banda, tornaram-se visíveis nos espectros dos compostos anidros. Por outro lado, o aumento de anarmonicidade também pode ter contribuído para o aumento de intensidade destas bandas.

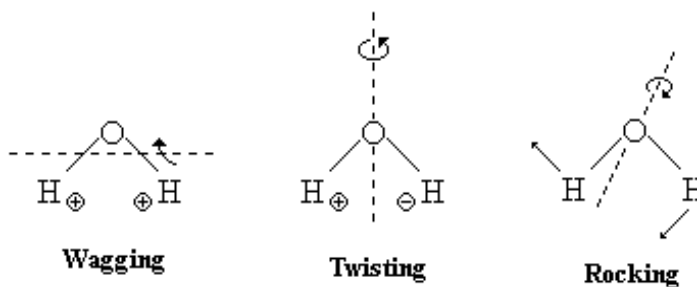


Figura 16. Modos libracionais da água no estado sólido.

Todos os compostos apresentam uma banda intensa em cerca de 1500 cm^{-1} atribuída ao modo ν_5 . Na região do estiramento OH, as bandas não aparecem para os compostos anidros. Eventuais bandas encontradas para os sais anidros em cerca de 3100 cm^{-1} podem ser atribuídas a resíduo de água absorvido durante a preparação da amostra, no caso das amostras preparadas em AgBr. Para as amostras desidratadas *in situ*, acreditamos que estas bandas sejam devidas à presença de bandas harmônicas ou combinações dos modos fundamentais na região de 1500 cm^{-1} .

Esses resultados estão mostrados nas Tabelas 10, 11, 12, 13, 14 e 15 em anexo, que relacionam as frequências encontradas nos espectros das amostras anidras e hidratadas comparadas com o sal de lítio hidratado e anidro [26].

4.2.4 Espectros no infravermelho para os produtos de decomposição

As estruturas dos produtos de decomposição dos complexos foram propostas por meio de comparação com os espectros encontrados na literatura [38].

Todos os compostos apresentaram duas temperaturas de decomposição, com exceção do MN(II)CR. Os espectros no infravermelho dos produtos formados na primeira temperatura de decomposição estão mostrados na Figura 17, ao passo que os produtos formados na segunda temperatura de decomposição estão formados na Figura 18. Na primeira temperatura de decomposição do Cu(II)CR há uma provável mistura de produtos. As bandas em cerca de $500 - 600\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas ao óxido de cobre (II) (CuO), enquanto as bandas em cerca de 1500 cm^{-1} foram atribuídas ao carbonato de cobre básico (CuCO₃.Cu(OH)₂). A banda intensa em cerca de 3455 cm^{-1} foi atribuída à matriz KBr utilizada para a preparação da pastilha. Na segunda temperatura de decomposição, pela diminuição das bandas associadas ao carbonato, propôs-se a predominância do óxido de cobre (II).

A análise dos produtos de decomposição do Zn(II)CR foi bastante semelhante à descrita acima para o Cu. Entretanto, nos espectros da primeira e segunda temperatura do Zn, aparece uma banda intensa em cerca de 450 cm^{-1} que foi atribuída ao óxido de zinco (II). Na temperatura mais elevada, também foi predominante o óxido.

O Co(II)CR calcinado apresentou o mesmo composto nas duas temperaturas de decomposição, o óxido de cobalto Co^{II}Co^{III}O₄. As bandas intensas em cerca de $550 - 670\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas a esse produto.

O produto de decomposição do Mn(II)CR foi associado, tentativamente, aos espectros do óxido de manganês (II) e óxido de manganês (IV).

O Fe(II)CR parece já formar um produto de decomposição na primeira temperatura já que a comparação dos espectros nas duas temperaturas foram bastante semelhantes. As bandas intensas em cerca de $450 - 550 \text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas ao óxido de ferro (III) (Fe_2O_3).

O espectro do Ni(II)CR em sua primeira temperatura não apresenta características do produto decomposto pois mostra bastante semelhança com espectro do sal hidratado. Bandas intensas na região 1500 cm^{-1} atribuídas ao modo ν_5 aparecem no espectro, além das bandas na região mais baixa, em 600 cm^{-1} atribuídas aos modos libracionais da água de cristalização. Também aparece uma banda larga em 3393 cm^{-1} atribuída ao estiramento OH da água. Entretanto, na segunda temperatura de decomposição, o óxido de níquel (II) parece ter sido formado já que a banda intensa em cerca de $430 - 470 \text{ cm}^{-1}$ parece ser característica desse composto.

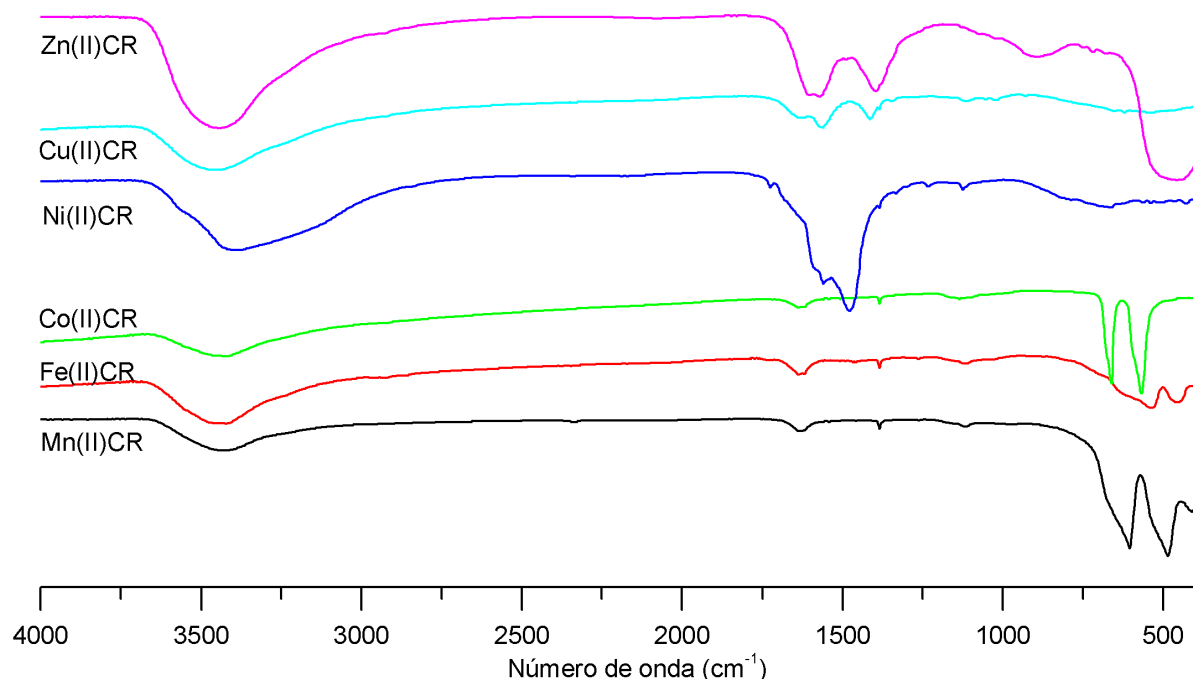


Figura 17. Espectros no infravermelho para os produtos de decomposição das amostras na primeira temperatura de decomposição.

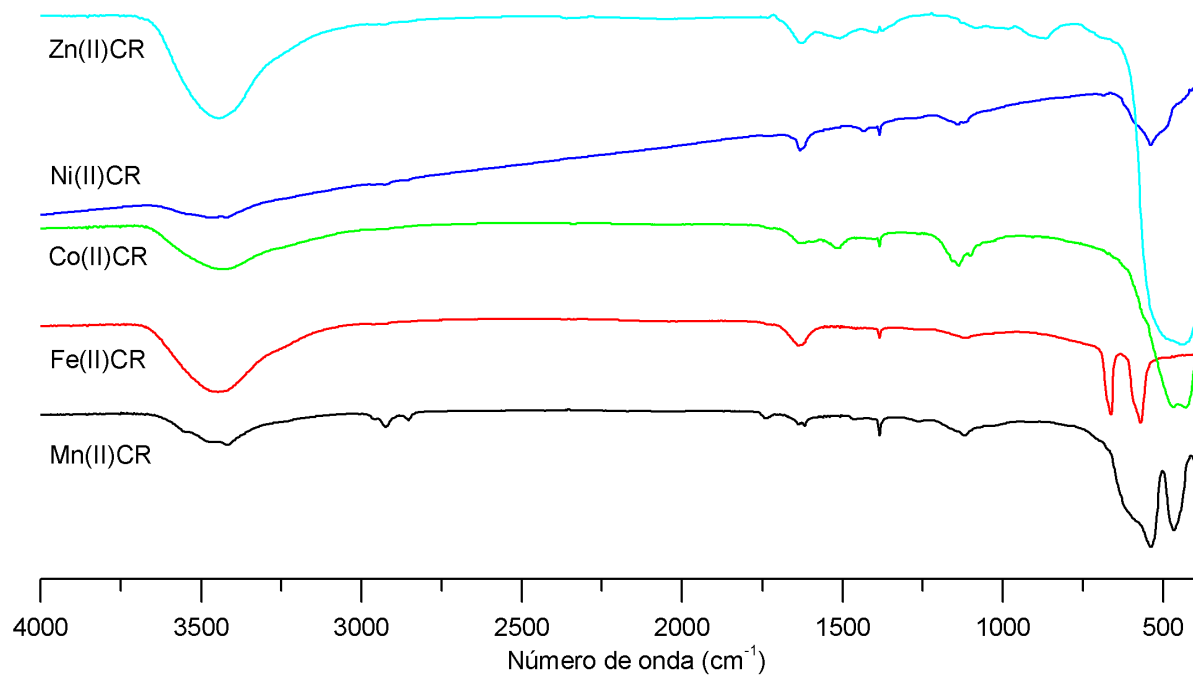


Figura 18. Espectros no infravermelho para os produtos de decomposição das amostras na segunda temperatura de decomposição.

5. CONCLUSÕES

As amostras anidras foram obtidas por dois métodos diferentes mostraram alguma complementariedade, já que algumas regiões ficaram melhor definidas no método da caixa seca. Alguns compostos anidros preparados no tubo de vidro apresentaram bandas de água que foram atribuídas a traços de água adsorvida durante a preparação da pastilha de AgBr. O método de obtenção dos espectros in situ mostrou-se mais eficiente na retirada da água, pois o espectro é obtido com a amostra ainda quente, impedindo a adsorção de água pela amostra.

Nesse trabalho, os produtos de decomposição foram tentativamente elucidados por comparação com os espectros de óxidos e carbonatos dos metais encontrados na literatura. Para uma melhor definição, poderiam ser feitas análises espectroscópicas Raman e difratometria por raio-X. Portanto, ficam como perspectivas para trabalhos futuros:

- o estudo por difratometria por raio-X dos compostos aqui estudados;
- o estudo por espectroscopia Raman;
- substituição da água por óxido de deutério (D_2O), evidenciando melhor as bandas de água, pelo deslocamento das posições das bandas devido ao efeito isotópico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. West, R; Niu, H. Y.; J. Am. Chem. Soc., 85, 2580 (1963)
2. West, R; Niu, H. Y.; J. Am. Chem. Soc., 82, 6204 (1960)
3. C, Brunner.; Schweigger's J., 38, 517 (1823)
4. Gmelin, L.; Ann. Physik. Chem., 4, 1 (1825)
5. Heller, J. F.; Ann., 24, 1 (1837)
6. Cohen, S.; Park, J. D.; J. Am. Chem. Soc., 81, 3480 (1959)
7. West, R.; Niu, H. S.; M. Ito.; J. Am. Chem. Soc., 98, 3641 (1976)
8. Yamada, K.; Mizuno, N.; Hirata, Y.; Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 543 (1958)
9. Fatiladi, A. J.; Isbell, H. S.; Sager, W. F.; Res. Nat. Bur. Stand. Sect., A 67, 153 (1963)
10. Baezinger, N. C.; Hegenbarth, J. J.; J. Am. Chem. Soc., 86, 3250 (1964)
11. Macintyre, W. M.; Werkema, M. S.; J. Chem. Phys., 40, 3563 (1964)
12. Baezinger, N. C.; Willians, D. G.; J. Am. Chem. Soc., 88, 689 (1966)
13. Newman, M. A., Dissertation Abstr., 26, 6394 (1966)
14. Semmingsen, D.; Groth, P.; J. Am. Chem. Soc., 109,7328 (1987)
15. Sakamoto, K.; I'Haia, Y. J.; Theor. Chim. Acta., 13, 220 (1969)

16. Sakamoto, K.; I'Haia, Y. J.; J. Am. Chem. Soc., 92, 2636 (1970)
17. Sakamoto, K.; I'Haia, Y. J.; Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1201 (1971)
18. Aihara, Jun-ichi.; J. Am. Chem. Soc., 103, 1633 (1981)
19. Farnell, L.; Radom, L.; Vincent, M. A.; J. Mol. Strut., (Theochem),90, 131 (1982)
20. Moyano, A.; Serratos, F.; (Theochem), 90, 131 (1982)
21. Herndon, W. C.; J. Mol. Strut., (Theochem), 103, 219 (1983)
22. Há, Tae-Kiu.; Puebla, C.; J. Mol. Strut., (Theochem), 137, 171 (1986)
23. Há, Tae-Kiu.; Puebla, C.; J. Mol. Strut., (Theochem), 137, 183 (1986)
24. Aihara, Jun-ichi.; Bull. Chem. Soc. Japan, 60, 2268 (1987)
25. Ito, M.; Col.; Chem. Phys. Lett., 50, 284 (1977)
26. Gonçalves, Norberto S.; “Espectroscopia Vibracional do Ânion Croconato”, Tese de Doutorado orientada pelo Prof. Dr. P. S. Santos, Instituto de Química da USP, São Paulo, (1998)
27. Ito, M.; Col.; Chem. Phys., 35, 293 (1978)
28. Gonçalves, N. S.; Oliveira, L. F. C.; Santos. P. S.; Spectrochim. Acta, 50A, 263 (1994)
29. Gonçalves, N. S.; Shamir, J.; Santos, P. S.; J. Raman Spectrosc., 25, 781 (1994)
30. Gonçalves, N. S.; Santos, P. S.; J. Raman Spectrosc., 26, 363 (1995)

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

31. Noda, L. K.; Gonçalves, N. S.; Santos, P. S.; Sala, O.; J. Braz. Chem. Soc, 7, 385 (1996)
32. Santos, P. S.; Sala, O.; Noda, L. K.; Gonçalves, N. S.; Spectrochimica Acta Part A, 56, 1553 – 1562 (2000)
33. Bettermann, I.; Dasting, U.; Wolff, U.; Spectrochimica Acta Part A 53, 233 – 245 (1997)
34. Travis, L. D.; Col., Icarus, 77, 382 (1989)
35. Allen, G. C.; Hush, N. S.; Prog. Inorg. Chem., 8, 357 (1967)
36. Robin, M. B.; Day, P.; Adv. Chem. Radiochem., 10, 248 (1967)
37. Fabre, P. L.; Dumestre, F.; Electrochimica Acta, 45, 2697 (2000)
38. Nyquist, R. A.; Kagel, R. O.; Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press, New York and London, 1971.

7. ANEXOS

Os resultados obtidos para os complexos $MC_5O_5 \cdot 3H_2O$ estão mostrados nas Tabelas 10, 11, 12, 13, 14 e 15 que relacionam as frequências encontradas nos espectros das amostras anidras e hidratadas comparadas com o sal de lítio hidratado e anidro [26].

Tabela 10 Valores das frequências encontradas nos espectros do Mn(II)CR.

<i>MnC₅O₅.3H₂O</i>		<i>MnC₅O₅</i>		<i>LiC₅O₅.2H₂O</i>	<i>LiC₅O₅</i>	Atribuição	
IV (KBr)	IV (AgBr)	IV (AgBr)	IV (in situ)		IV (TlBr)		
			T amb.	T = 205°C			
531	533	532		532	542	532, 540	v ₈
560	560	574		571	562	580	v ₁₁
622	627				598		R' _r H ₂ O
657	658	659		654	651	657, 665	v ₂
688	701				693		R' _t H ₂ O
	782	792	801	788		785, 792	v ₁₃
	825				828		R' _γ H ₂ O
	833	833					AgBr
866					866	874	v ₃
					884		Comb.(268+605)
				945		948	?
1112, 1120	1113, 1121	1119	1112,1122	1116	1115	1121, 1128	v ₆
1232	1233		1233	1236	1237	1261	v ₁₀
				1284	1262	1275	v ₁₀
			1320	1332	1325	1323	v ₈ + v ₁₃ ou v ₁₁ + v ₁₃
			1329		1336		Idem
	1360						AgBr
					1461		v ₅
1518			1519	1511	1515	1537	v ₅
					1574		v ₅
1598		1595	1593	1586	1599	1605	v ₉
1620			1621		1636	1628	v ₉
1677			1679		1682	1700	v ₆ + v ₁₁
1726		1741	1723	1731	1726	1736	v ₁
	1772	1768			1764	1784	v ₂ + v ₆
						1839	v ₁₁ + v ₁₀

7 – ANEXOS

			3133		vOH sim.
				3117	resíduo de H ₂ O (?)
		3217		3232	v ₅ + v ₁
	3419			3338	resíduo de H ₂ O (?)
3376		3398	3400		vOH assim.

Tabela 11 Valores das frequências encontradas nos espectros do Fe(II)CR.

<i>FeC₅O₅.3H₂O</i>		<i>FeC₅O₅</i>		<i>LiC₅O₅.2H₂O</i>	<i>LiC₅O₅</i>	Atribuição
IV (KBr)	IV (AgBr)	IV (AgBr)	IV (in situ)		IV (TlBr)	
			T amb.	T = 240°C		
531	533	530	532	532	542	v ₈
561	561	573	561	569	562	v ₁₁
					598	R' _r H ₂ O
658	635	661	664	646	651	657, 665
	700				693	R' _t H ₂ O
780	781	789		780		785, 792
	825				828	v ₁₃
	833	833				R' _γ H ₂ O
871					866	AgBr
					884	v ₃
						Comb.(268+605)
						?
1112, 1120	1113, 1121	1114	1114, 1122	1111	1115	1121, 1128
1230	1231		1231		1237	1261
				1284	1262	1275
1329			1320		1325	1323
				1332	1336	v ₈ + v ₁₃ ou v ₁₁ + v ₁₃
	1361	1353			1461	Idem
						AgBr
1515	1496	1493	1515	1500	1515	v ₅
					1574	v ₅
1596		1593		1591	1599	v ₉
1622			1625		1636	v ₉
1680			1679		1682	1700
1723			1723	1718	1726	1736
	1771	1768	1772		1764	1784
						1839
						v ₂ + v ₆
						v ₁₁ + v ₁₀

7 – ANEXOS

			3133		vOH sim.
				3117	resíduo de H ₂ O (?)
		3214		3232	v ₅ + v ₁
	3420			3338	resíduo de H ₂ O (?)
3378		3386	3400		vOH assim.

Tabela 12 Valores das frequências encontradas nos espectros do Co(II)CR.

<i>CoC₅O₅.3H₂O</i>		<i>CoC₅O₅</i>		<i>LiC₅O₅.2H₂O</i>	<i>LiC₅O₅</i>	Atribuição	
IV (KBr)	IV (AgBr)	IV (AgBr)	IV (in situ)		IV (TlBr)		
			T amb.	T = 255°C	IV (TlBr)		
534	534	535	534	534	542	532, 540	v ₈
561	562	575	562	570	562	580	v ₁₁
595					598		R' _r H ₂ O
660	660	661	659	646	651	657, 665	v ₂
	700				693		R' _t H ₂ O
	781	789		791		785, 792	v ₁₃
	825				828		R' _γ H ₂ O
	833	833					AgBr
874					866	874	v ₃
					884		Comb.(268+605)
						948	?
1113, 1122	1114, 1122	1125	1115, 1123	1121	1115	1121, 1128	v ₆
1231	1232		1231		1237	1261	v ₁₀
			1298	1286	1262	1275	v ₁₀
			1322	1312	1325	1323	v ₈ + v ₁₃ ou v ₁₁ + v ₁₃
	1363	1359			1336		Idem
1332			1332	1332			AgBr
		1488		1497	1461		v ₅
1512	1500		1514		1515	1537	v ₅
					1574		v ₅
1596	1595		1596	1585	1599	1605	v ₉
1625	1625			1629	1636	1628	v ₉
1679	1678		1679		1682	1700	v ₆ + v ₁₁
1725	1727	1736	1723	1718	1726	1736	v ₁
	1769	1768			1764	1784	v ₂ + v ₆
						1839	v ₁₁ + v ₁₀

7 – ANEXOS

3109		3175		3133		vOH sim.
			3096		3117	resíduo de H ₂ O (?)
					3232	v ₅ + v ₁
	3420				3338	resíduo de H ₂ O (?)
3407		3394		3400		vOH assim.

Tabela 13 Valores das frequências encontradas nos espectros do Ni(II)CR.

<i>NiC₅O₅.3H₂O</i>		<i>NiC₅O₅</i>			<i>LiC₅O₅.2H₂O</i>	<i>LiC₅O₅</i>	Atribuição	
IV (KBr)	IV (AgBr)	IV (AgBr)	IV (in situ)		IV (TlBr)	IV (TlBr)		
			T amb.	T=260°C	T=285°C			
536	537	529	535		530	542	532, 540	v ₈
563	563	578		576	575	562	580	v ₁₁
594						598		R' _r H ₂ O
662	664	662	660	656	659	651	657, 665	v ₂
	713	699				693		R' _t H ₂ O
787		783	787	780	781		785, 792	v ₁₃
806	825		806			828		R' _γ H ₂ O
	833	834						AgBr
877						866	874	v ₃
						884		Comb.(268+605)
							948	?
1114, 1124	1114, 1125	1132	1116, 1125	1125	1126	1115	1121, 1128	v ₆
1233	1232	1266	1234	1263		1237	1261	v ₁₀
				1283		1262	1275	v ₁₀
1322			1330		1324	1325	1323	v ₈ + v ₁₃ ou v ₁₁ + v ₁₃
	1367			1334		1336		Idem
			1457			1461		AgBr
1503	1495	1503	1513	1502	1499	1515	1537	v ₅
						1574		v ₅
1597		1596		1596	1582	1599	1605	v ₉
1622					1642	1636	1628	v ₉
1682						1682	1700	v ₆ + v ₁₁
1726		1735	1723	1727	1727	1726	1736	v ₁
	1769	1768				1764	1784	v ₂ + v ₆
							1839	v ₁₁ + v ₁₀

7 – ANEXOS

3125		3136		3133		3117	vOH sim.
						3232	resíduo de H ₂ O (?)
			3214			3338	v ₅ + v ₁
	3428						resíduo de H ₂ O (?)
3387		3390	3382	3400			vOH assim.

Tabela 14 Valores das frequências encontradas nos espectros do Cu(II)CR.

<i>CuC₅O₅.3H₂O</i>		<i>CuC₅O₅</i>			<i>LiC₅O₅.2H₂O</i>	<i>LiC₅O₅</i>	Atribuição	
IV (KBr)	IV (AgBr)	IV (AgBr)	IV (in situ)		IV (TlBr)	IV (TlBr)		
			T amb.	T=165°C	T=290°C			
529	531		531			542	532, 540	v ₈
562	563	586	564	586	579	562	580	v ₁₁
						598		R' _{rH₂O}
669	679	662	669	661		651	657, 665	v ₂
	699	699				693		R' _{tH₂O}
778	786	789	784	788	794		785, 792	v ₁₃
				811		828		R' _{γH₂O}
	833	834						AgBr
875		873			856	866	874	v ₃
		885	890	881		884		Comb.(268+605)
965					927		948	?
1110	1113, 1120	1129	1120	1127	1105	1115	1121, 1128	v ₆
1230	1230	1262	1232	1227	1225	1237	1261	v ₁₀
						1262	1275	v ₁₀
						1325	1323	v ₈ + v ₁₃ ou v ₁₁ + v ₁₃
			1332	1343	1332	1336		Idem
	1359	1355						AgBr
	1480			1478		1461		v ₅
1514			1501	1529	1513	1515	1537	v ₅
1573	1580	1575	1578			1574		v ₅
				1585		1599	1605	v ₉
1640	1642	1650	1639	1646	1656	1636	1628	v ₉
1676	1682		1678			1682	1700	v ₆ + v ₁₁
1727	1728	1735	1723	1729	1735	1726	1736	v ₁
	1770	1768				1764	1784	v ₂ + v ₆
							1839	v ₁₁ + v ₁₀

7 – ANEXOS

		3135		3133		vOH sim.
3240			3238		3117	resíduo de H ₂ O (?)
	3484				3232	v ₅ + v ₁
3469		3474		3400(s,br)	3338	resíduo de H ₂ O (?)
						vOH assim.

Tabela 15 Valores das frequências encontradas nos espectros do Zn(II)CR.

<i>ZnC₅O₅.3H₂O</i>		<i>ZnC₅O₅</i>		<i>LiC₅O₅.2H₂O</i>	<i>LiC₅O₅</i>	Atribuição	
IV (KBr)	IV (AgBr)	IV (AgBr)	IV (in situ)		IV (TlBr)		
			T amb.	T = 235°C			
534	535	536	535	532, 539	542	532, 540	v ₈
561	562	562	561	569, 585	562	580	v ₁₁
	604				598		R' _r H ₂ O
658	660	662	662	643, 654	651	657, 665	v ₂
711	721		719		693		R' _t H ₂ O
	783	788		792		785, 792	v ₁₃
799	804		801		828		R' _γ H ₂ O
	833	834					AgBr
873	876	876			866	874	v ₃
					884		Comb.(268+605)
				926		948	?
1113	1115, 1124	1117, 1125	1115	1123	1115	1121, 1128	v ₆
1232	1233	1236	1235		1237	1261	v ₁₀
1263	1298			1289	1262	1275	v ₁₀
1321		1324	1323	1334	1325	1323	v ₈ + v ₁₃ ou v ₁₁ + v ₁₃
1331		1333	1333		1336		Idem
	1370						AgBr
	1483				1461		v ₅
1517		1544	1515	1529	1515	1537	v ₅
1569				1563	1574		v ₅
1597					1599	1605	v ₉
1637			1625	1631	1636	1628	v ₉
1681		1687	1681		1682	1700	v ₆ + v ₁₁
1729	1728	1729	1728	1736	1726	1736	v ₁
	1765		1773		1764	1784	v ₂ + v ₆
						1839	v ₁₁ + v ₁₀

7 – ANEXOS

		3155		3133		vOH sim.
			3097		3117	resíduo de H ₂ O (?)
			3197		3232	v ₅ + v ₁
	3285				3338	resíduo de H ₂ O (?)
3370				3400		vOH assim.
