

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL  
DO ÂNION CROCONATO**

**NORBERTO SANCHES GONÇALVES**

**Tese de Doutorado**

**Prof. Dr. PAULO SERGIO SANTOS**

**Orientador**

**SÃO PAULO**

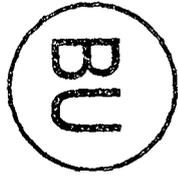
**- 1998 -**



USFC-BU



0.295.789-3



0.295.789-3

0.295.789-3

0.295.789-3

CETD  
USP  
0933  
ÚNICO

SC-00040629-6

AQUISIÇÃO POR DOAÇÃO  
DOADO POR \_\_\_\_\_

09 FEV. 1999

REGISTRO 0.295.789-3  
DATA DO REGISTRO 09-02-99

BU/DPT  
0.295.789-3

# **“Espectroscopia Vibracional do Ânion Croconato”.**

## **NORBERTO SANCHES GONÇALVES**

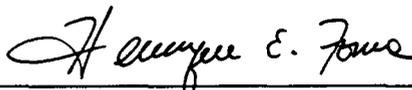
Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção  
do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química

Aprovado por:



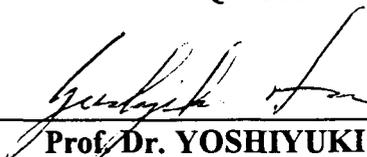
---

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



---

**Prof. Dr. HENRIQUE EISI TOMA**  
IQ - USP



---

**Prof. Dr. YOSHIYUKI HASE**  
IQ - UNICAMP



---

**Profa. Dra. VOLIA LEMOS CRIVELENTI**  
IF - USP



---

**Prof. Dr. CLÁUDIO ALBERTO TÉLLEZ SOTO**  
DQ - PUC - RJ

**SÃO PAULO**  
**10 DE DEZEMBRO DE 1998**



**NADA é impossível:**

**apenas**

**improvável...**



*À Lúcia:*

*pelo amor,  
pelo carinho,  
pela ternura,*

*me fez querer ser uma pessoa melhor !*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Oswaldo Sala, amigo, conselheiro e verdadeiro artesão da ciência. Sua maior motivação de pesquisar é a formação das pessoas à sua volta, sem querer lograr fama ou poder. Isto o torna um verdadeiro cientista e educador, distinguindo-o dos demais;

Ao Prof.Dr. Paulo Sergio Santos, pela orientação, apoio e a liberdade concedida durante todo o desenrolar deste trabalho, combustível da criatividade e motivação;

Ao Prof.Dr. Yoshiyuki Hase, pela valiosa colaboração e auxílio, fundamentais para o progresso deste trabalho;

Ao Prof.Dr. Yoshio Kawano e seus alunos, pelas análises térmicas dos sais de oxocarbonos e pela amizade;

Ao Prof.Dr. Jivaldo R. de Matos, pelo uso do Bomem Michelson MB-102;

Ao colega Prof.Dr. Luiz Fernando C. de Oliveira (UFJF), entusiasta e divulgador dos oxocarbonos;

Aos demais Profs.Drs. deste Laboratório, Dalva Lúcia, Márcia, Joel, Mauro, Elisabeth e Susanna, pelo convívio e contribuição para a minha formação;

A todos os colegas do L.E.M., pela agradável convivência;

Aos (inúmeros) colegas do IQ-USP;

Aos Srs. Paulo Pinto da Silva e Nivaldo Torres, pela qualidade dos trabalhos executados;

Ao pessoal da SINC do Brasil (Adinaldo, Juarez, Celso e Marcelo) pela presteza dos serviços no Bomem DA3.16;

À D<sup>a</sup> Elzita dos Santos Batista, pelo zelo;

Ao Prof.Dr. Roberto Marquardt, pelo estímulo e amizade;

À minha família: Sr. Paulo, D<sup>a</sup> Maria de Lourdes, Paulo, Ricardo, Angélica e o Pedro, por tudo;

À D<sup>a</sup> Kazue Noda, pela (infinita) paciência e pela acolhida;

Ao CNPq, CAPES/PICD e UFSC, pelas bolsas e auxílio financeiro;

Aos colegas do Departamento de Química da UFSC, pelo apoio durante o afastamento;

Aos meus alunos, com quem sempre continuo a aprender;

À Comissão de Pós-Graduação do IQUSP, que não mede esforços para melhorar o nível dos cursos e humanizar a vida acadêmica dos pós-graduandos, que são a força-motriz da pesquisa.

A todos que me ajudaram, de uma maneira ou de outra;

Também agradeço a todos que me atrapalharam: alguma coisa sempre se aprende !

Ao Criador.

## Prólogo

Acreditamos que um dos objetivos principais de uma tese é mostrar, não só para a banca examinadora, como também para o restante do público (alunos de graduação e pós-graduação, pesquisadores de áreas afins e eventualmente o leitor leigo), todos os passos do processo que culmina nas conclusões finais deste trabalho, abordando as dificuldades surgidas e o que foi feito para contorná-las. Portanto, neste trabalho procuramos abordar os resultados na ordem natural em que foram obtidos. Com isso, pretendemos expor ao leitor as etapas que levaram ao planejamento de novas experiências e às conclusões obtidas. Talvez isso afete um pouco a concisão do texto, mas consideramos ser importante mostrar a gênese dos resultados experimentais. Preferimos deixar de lado a abordagem objetiva e concisa característica dos periódicos especializados para quando tentarmos divulgar nossos resultados à comunidade científica.

Outro ponto relevante diz respeito à apresentação dos resultados. Os dados obtidos são apresentados em sua forma original, não tendo sofrido qualquer tipo de suavização ou correção de linha-base. Sabemos hoje da potencialidade de tais recursos, mas preferimos não empregá-los aqui. Pretendemos com isso demonstrar a autenticidade de nossos resultados.

O autor pretende que este trabalho sirva de auxílio teórico e experimental aos que se iniciam na espectroscopia vibracional de sólidos. Por isso, preferimos correr o risco de sermos, em alguns momentos, superficiais porém compreensíveis. Isto significa que, sempre que possível, fugiremos do formalismo hermético para dar lugar a explicações e modelos simplificados. Contudo, o leitor mais exigente encontrará, na ampla bibliografia colocada à sua disposição, explicações e respostas para modelos mais sofisticados.

## SUMÁRIO

Neste trabalho foi realizado um estudo vibracional por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier e de espalhamento Raman, do sal  $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , para obter uma atribuição vibracional completa, ainda inédita para o ânion croconato, por causa da mútua exclusão e da ocorrência de modos inativos no espectro Raman e no infravermelho.

Para tanto, a estrutura cristalina do croconato de lítio foi determinada por difração de raio-X. Ela pertence ao sistema monoclinico, grupo de espaço  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ ), com quatro unidades-fórmula por célula unitária e consiste de planos contendo unidades do ânion croconato quase paralelas, interconectadas entre si por moléculas de água e cátions lítio. Não se observou distorção da planaridade do anel e nem desvio da geometria pentagonal que pudessem resultar em significativo abaixamento da simetria molecular. Com as informações cristalográficas obtidas, foi utilizado o método das correlações e de grupo de fator para prever o número e espécies de simetria das bandas vibracionais deste composto no estado sólido.

A molécula de água encontra-se distorcida e participa de uma ligação de hidrogênio assimétrica de intensidade média.

A técnica de substituição isotópica de  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{D}_2\text{O}$  foi utilizada para caracterizar os modos vibracionais externos e internos da água de cristalização, distinguindo-os dos modos internos do croconato, o mesmo sendo feito para o cátion lítio, através de seu isótopo  $^6\text{Li}$ , permitindo caracterizar seus modos translacionais. Também foram preparados os compostos anidros  $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$  e  $^6\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ , para auxiliar a atribuição dos modos vibracionais da água.

A análise das razões isotópicas obtidas permitiu observar que os modos externos da água e do cátion lítio encontram-se acoplados, conforme indica a comparação entre as razões isotópicas observadas e esperadas. Este desvio também indicou o acoplamento entre os três modos libacionais, fato que concorda com os dados cristalográficos, pois a molécula de água está localizada em um sítio  $C_1$ .

Foram obtidos os espectros Raman polarizados de monocristais orientados de  $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , inéditos para esta classe de substâncias. Estes resultados permitiram a atribuição dos modos vibracionais inativos, bem como dos modos ativos apenas no IV, agora permitidos no efeito Raman pelo efeito de campo de correlação.

## ABSTRACT

In this work a detailed vibrational Fourier Transform Infrared and Raman Scattering spectroscopic studies were performed on lithium croconate dihydrate ( $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) aiming to get a complete vibrational assignment, still inedit for this molecule, that was precluded by mutual exclusion and inactive modes.

To acomplish this task, the crystal structure of this salt was determined by means of X-ray diffraction. It belongs to the monoclinic system, space-group  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ ), consisting of planes containing almost parallel croconate units interconnected by water molecules and lithium ions, with four formula-units by unit cell. The croconate ion does not show a significant deviation from planarity or from pentagonal geometry. The crystallographic information made possible the aplication of the correlation and the factor group methods to get the number and symmetry species of the vibrational bands for the compound in the solid state.

The water molecule is distorted and is involved in an assymetric hydrogen bonding of medium strenght.

Isotopic substitution techniques were extensively used to assign water vibrational bands (internal and external), enhancing the distinction between them and that of the croconate ion. In the same way, translational modes due to lithium sites have been assigned. The anhydrous derivatives  $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$  and  $^6\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$  were worth in the assignment of water bands.

The isotopic ratios indicate that water librations and lithium translations are coupled, since they deviate from the values expected for pure motions. This deviation also indicates the coupling between the three librational water modes, what is expected since the water molecule is situated on a symmetry  $C_1$  site.

By the first time the Raman polarized spectra of the oriented single crystals have been obtained for this class of substances. These results were helpfull in the assignment of the inactive modes, as weel as the infrared active ones, now made allowed in the Raman spectra by the correlation field effect.

# ÍNDICE

## Capítulo I - Introdução

- I.A) Histórico 1
- I.B) Espectroscopia vibracional de íons oxocarbônicos 2
- I.C) Objetivos 5
- I.D) Escolha do sistema investigado 6

## Capítulo II - Parte Experimental

### II.A) Sínteses

- II.A.1) Síntese do  $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (L7H2) 9
  - II.A.1.a) Síntese do  $\text{MnO}_2$  ativo 9
  - II.A.1.b) Síntese do sal dissódico da tetrahidróxi-parabenzoquinona 10
  - II.A.1.c) Síntese do croconato de bário monohidratado 10
  - II.A.1.d) Síntese do croconato de lítio dihidratado 11
  - II.A.1.e) Síntese simplificada do ânion croconato 12
- II.A.2) Síntese do isotopômero L7D2 e do sal anidro L7 13
- II.A.3) Síntese do isotopômero L6H2, L6D2 e do sal anidro L6 14
- II.A.4) Análise termogravimétrica 15
- II.A.5) Obtenção de monocristais 16

### II.B) Preparo de amostras para medidas espectroscópicas

- II.B.1) Espectroscopia no infravermelho 19
  - II.B.1.a) Sólidos policristalinos 19
  - II.B.1.b) Solução 22
- II.B.2) Espectroscopia Raman 22
  - II.B.2.a) Sólidos policristalinos 22
  - II.B.2.b) Monocristais orientados 23
  - II.B.2.c) Solução 28

### II.C) Medidas espectroscópicas

- II.C.1) Obtenção dos espectros no infravermelho 30
  - II.C.1.a) Infravermelho afastado:  $20\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  32
  - II.C.1.b) Infravermelho médio:  $400\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$  33
  - II.C.1.c) Infravermelho próximo:  $4000\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$  34
- II.C.2) Obtenção dos espectros Raman 134
  - II.C.2.a) Espectroscopia Raman dispersiva 34
  - II.C.2.b) Espectroscopia Raman interferométrica 35
  - II.C.2.c) Microscópio Raman 36
- II.C.3) Medidas espectroscópicas em temperaturas criogênicas 37

### II.D) Cristalografia de raio-X 40

## Capítulo III - Análise Vibracional

- III.A) Estrutura cristalina do L7H2 41
- III.B) Modos vibracionais do ânion livre 53
- III.C) Modos vibracionais em sólidos cristalinos 55

- III.C.1) Método das correlações 57
- III.C.2) Método do grupo de fator 65

III.D) Substituição isotópica 69

## Capítulo IV - Resultados

IV.A) Espectros no infravermelho médio/próximo

- IV.A.1) Solução 71
- IV.A.2) L7H2 74
- IV.A.3) L6H2 81
- IV.A.4) L7D2 84
- IV.A.5) L6D2 87
- IV.A.6) L7 90

IV.B) Espectros no infravermelho afastado

- IV.B.1) L7H2 94
- IV.B.2) L6H2 99
- IV.B.3) L7D2 102
- IV.B.4) L6D2 106
- IV.B.5) L7 108

IV.C) Espectros em baixa temperatura

- IV.C.1) Região do infravermelho médio 113
  - IV.C.1.a) L7H2 113
  - IV.C.1.b) L7D2 116
- IV.C.2) Região do infravermelho afastado
  - IV.C.2.a) L7H2 119
  - IV.C.2.b) L6H2 121
  - IV.C.2.c) L7D2 123
  - IV.C.2.d) L6D2 125

IV.D) Espectros Raman

- IV.D.1) Solução 128
- IV.D.2) Sólidos policristalinos 130
  - IV.D.2.a) L7H2, t.amb. e baixa 130
  - IV.D.2.b) L6H2, t.amb. e baixa 134
  - IV.D.2.c) L7D2, t.amb. e baixa 138
  - IV.D.2.d) L6D2, t.ambiente 142
  - IV.D.2.e) L7, t.amb. e baixa 145
  - IV.D.2.f) L6, t.amb. e baixa 148

IV.D.3) Espectros Raman polarizados de L7H2 monocristalino 151

## Capítulo V - Discussão e Conclusões

V.A) Vibrações da água de cristalização

- V.A.1) Externas 161
  - V.A.1.a) Translacionais 111
  - V.A.1.b) Libracionais 168
- V.A.2) Internas 175

V.B) Vibrações do cátion lítio na rede 186

V.C) Vibrações do ânion croconato

- V.C.1) Externas 190

- V.C.2) Internas 195  
 V.C.2.a) Ânion livre 195  
 V.C.2.b) Ânion no estado sólido 199

V.D) Conclusões gerais 207

V.E) Perspectivas para trabalhos futuros 207

## Capítulo VI - Bibliografia

VI.A) Referências citadas nesta tese 209

VI.B) Levantamento bibliográfico sobre oxocarbonos 213

## Apêndices

- I) Obtenção da representação vibracional para o ânion croconato 220  
 II) Coordenadas de simetria para o ânion croconato 221  
 III) Resumo da análise de grupo de fator para o sal L7H2 223  
 IV) Deconvolução 224  
 V) Curriculum-vitae 228

## Índice de figuras

- Figura I.01. Fórmulas estruturais dos íons deltato (a), esquarato (b), croconato(c) e rodizonato (d). - 2  
 Figura II.01. Esquema da linha de vácuo utilizada para preparação dos compostos anidros e deuterados. - 14  
 Figura II.02. Análise termogravimétrica do sal L7H2. - 16  
 Figura II.03. Banho termostático utilizado no crescimento de monocristais. - 18  
 Figura II.04. Câmara-seca para preparação de amostras. - 20  
 Figura II.05. Acessório de reflectância-difusa COLLECTOR™. - 21  
 Figura II.06. Esquema da cela de reflexão interna circular CIRCLE-CELL™. - 22  
 Figura II.07. Câmara de amostras do espectrômetro Jobin-Yvon U-1000. - 23  
 Figura II.08. Monocristais do sal L7H2 montados em resina. - 24  
 Figura II.09. Esquema de um microscópio polarizador operando em modo conoscópico. - 25  
 Figura II.10. Figuras de eixo óptico de monocristais orientados do sal L7H2. - 28  
 Figura II.11. Arranjos experimentais para medida do fator de despolarização ( $\rho$ ). - 30  
 Figura II.12. Esquema do espectrômetro Bomem DA3.16. - 32  
 Figura II.13. Esquema do Microscópio Raman Renishaw System 3000. - 37  
 Figura II.14. Cela para obtenção de espectros Raman em baixa temperatura. - 39  
 Figura II.15. Cela para obtenção de espectros de absorção no infravermelho em baixa temperatura. - 39  
 Figura III.01. Elementos de simetria da célula unitária do grupo espacial C2/c. - 42  
 Figura III.02. Projeções estereoscópicas da célula unitária do sal L7H2. - 43  
 Figura III.03. Projeção normal ao eixo x(a). - 44  
 Figura III.04. Projeção normal ao eixo y(b). - 44  
 Figura III.05. Projeção normal ao eixo z(c). - 45  
 Figura III.06. Coordenação do cátion lítio no sal L7H2. - 46  
 Figura III.07. Coordenação da molécula de água no sal L7H2. - 47  
 Figura III.08. Estrutura molecular do croconato, com identificação dos átomos. - 51  
 Figura III.09. Modos normais de vibração para o ânion croconato. - 55  
 Figura IV.01. Espectros de absorção no infravermelho do sal L7H2 em solução aquosa. - 73  
 Figura IV.02a. Espectros de absorção no infravermelho do sal L7H2 (2000-400cm<sup>-1</sup>). - 75  
 Figura IV.02b. Espectros de absorção no infravermelho do sal L7H2 (4000-2000cm<sup>-1</sup>). - 76  
 Figura IV.02c. Espectros de reflectância no infravermelho do sal L7H2 (NIR). - 77

- Figura IV.03. Espectros de absorção no infravermelho do sal L6H2. - 82
- Figura IV.04. Espectros de absorção no infravermelho do sal L7D2. - 85
- Figura IV.05. Espectro de absorção no infravermelho do sal L6D2 em solução sólida de TlBr. - 88
- Figura IV.06a. Espectros de absorção no infravermelho do sal L7, suspenso em nujol, entre KRS-5 mostrando a evolução de sua hidratação. - 91
- Figura IV.06b. Detalhe da Figura IV.06a, enfatizando a região de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . - 92
- Figura IV.07a. Espectros de absorção do sal L7H2 na região F1 do infravermelho afastado. - 95
- Figura IV.07b. Espectros de absorção do sal L7H2 na região F2 do infravermelho afastado. - 96
- Figura IV.07c. Espectro de absorção do sal L7H2 na região F3 do infravermelho afastado. - 97
- Figura IV.08a. Espectros de absorção do sal L6H2 na região F1 do infravermelho afastado. - 100
- Figura IV.08b. Espectro de absorção do sal L6H2 na região F2 do infravermelho afastado. - 101
- Figura IV.09a. Espectros de absorção do sal L7D2 na região F1 do infravermelho afastado. - 103
- Figura IV.09b. Espectros de absorção do sal L7D2 na região F2 do infravermelho afastado. - 104
- Figura IV.09c. Espectro de absorção do sal L7D2 na região F3 do infravermelho afastado. - 105
- Figura IV.10. Espectro de absorção do sal L6D2 na região F1 do infravermelho afastado. - 107
- Figura IV.11a. Espectros de absorção do sal anidro L7 na região F1 do infravermelho afastado. - 109
- Figura IV.11b. Espectros de absorção do sal anidro L7 na região F2 do infravermelho afastado. - 110
- Figura IV.12. Espectros de absorção do sal L7H2 na região do infravermelho médio, com variação de temperatura. - 114
- Figura IV.13. Espectros de absorção do sal L7D2 na região do infravermelho médio, com variação de temperatura. - 117
- Figura IV.14. Espectros de absorção do sal L7H2 na região F1 do infravermelho afastado, com variação de temperatura. - 120
- Figura IV.15. Espectros de absorção do sal L6H2 na região F1 do infravermelho afastado, com variação de temperatura. - 122
- Figura IV.16. Espectros de absorção do sal L7D2 na região F1 do infravermelho afastado, com variação de temperatura. - 124
- Figura IV.16a. Espectros de absorção do sal L6D2 na região F1 do infravermelho afastado, com variação de temperatura (ref.: cela vazia evacuada). - 126
- Figura IV.17. Espectros Raman do ânion croconato em solução aquosa. - 129
- Figura IV.18a. Espectro Raman do sal L7H2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm. 132
- Figura IV.18b. Espectro Raman do sal L7H2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm, com variação de temperatura. - 133
- Figura IV.19a. Espectro Raman do sal L6H2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm. 136
- Figura IV.19b. Espectro Raman do sal L6H2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm, com variação de temperatura. - 137
- Figura IV.20a. Espectro Raman do sal L7D2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm. 140
- Figura IV.20b. Espectro Raman do sal L7D2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm, com variação de temperatura. - 141
- Figura IV.21. Espectro Raman do sal L6D2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm. 144
- Figura IV.22a. Espectro Raman do sal anidro L7 (sólido policristalino) exc. pela linha 632,8 nm. -146
- Figura IV.22b. Espectro Raman do sal anidro L7 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm, com variação de temperatura. - 147
- Figura IV.23a. Espectro Raman do sal anidro L6 (sólido policristalino) exc. pela linha 632,8 nm. -149
- Figura IV.23b. Espectro Raman do sal anidro L6 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm, com variação de temperatura. - 150
- Figura IV.24. Espectros Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para seis geometrias de espalhamento. - 154
- Figura IV.25a. Espectro Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para a geometria de espalhamento  $y(xx)y$ . - 155
- Figura IV.25b. Espectro Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para a geometria de espalhamento  $z(xy)z$ . - 156
- Figura IV.25c. Espectro Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para a geometria de espalhamento  $y(xz)y$ . - 157
- Figura IV.25d. Espectro Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para a geometria de espalhamento  $x(yz)x$ . - 158
- Figura IV.25e. Espectro Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para a geometria de espalhamento  $x(yy)x$ . - 159

- Figura IV.25f. Espectro Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para a geometria de espalhamento  $x(zz)x$ . - 160
- Figura V.01. Comparação entre os espectros no infravermelho afastado para os sais L7H2 e L7D2, com variação de temperatura. - 162
- Figura V.02. Comparação entre os espectros no infravermelho afastado para os sais L7H2 e L6H2, com variação de temperatura. - 163
- Figura V.03. Espectros Raman polarizados do monocristal de L7H2, na região dos modos translacionais da água. - 163
- Figura V.04. Espectros Raman dos sais investigados, na região de 150 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , excitados pela linha 632,8 nm, fenda espectral = 2  $\text{cm}^{-1}$ . - 164
- Figura V.05. Espectros no infravermelho dos sais L7H2 e L7D2, com variação de temperatura, na região dos modos libracionais da molécula de água. - 169
- Figura V.06. Espectros no infravermelho dos sais L7H2 e L7D2, com variação de temperatura, na região de 1800 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . - 176
- Figura V.07. Espectros Raman e IV do sal L7H2 na região de estiramento OH. - 180
- Figura V.08. Espectros Raman e infravermelho na região de estiramento OD. - 180
- Figura V.09. Comparação entre os espectros no infravermelho afastado para os sais L6D2 e L7D2, com variação de temperatura. - 190
- Figura V.10. Espectros Raman e infravermelho na região de baixa frequência. - 191
- Figura V.11. Espectros Raman polarizados do monocristal de L7H2, na região dos modos externos do anel. As intensidades relativas estão preservadas. - 192
- Figura V.12. Espectros Raman dos sais L7H2, L6H2, L7D2, L6D2, L7 e L6 na região de 500 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , com detalhes das bandas fracas ( $\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$ ). - 200
- Figura V.13. Espectros Raman dos sais L7H2, L6H2, L7D2, L6D2, L7 e L6 na região de 1000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$ ). - 200
- Figura V.14. Orientação adotada para os espectros Raman polarizados. - 203

## Índice de Tabelas

- Tabela III.01. Parâmetros de célula unitária para o sal L7H2. - 41
- Tabela III.02. Ângulos e distâncias do cátion lítio coordenado tetraedricamente no sal L7H2. - 46
- Tabela III.03: ângulos ( $^{\circ}$ ) de coordenação da molécula de água no sal L7H2. - 47
- Tabela III.04: parâmetros geométricos da ligação de hidrogênio. - 48
- Tabela III.05. Parâmetros geométricos de ligações de hidrogênio presentes em outros sistemas oxocarbônicos. - 49
- Tabela III.06. Parâmetros geométricos de ligações de hidrogênio envolvendo moléculas de água presentes em outros sistemas oxocarbônicos. - 50
- Tabela III.07: ângulos e distâncias de ligação do ânion croconato. - 51
- Tabela III.08. Numeração, espécies de simetria, atividade, e descrição aproximada dos modos normais de vibração para o ânion croconato. - 54
- Tabela III.09. Átomos/íons/moléculas invariantes pelas operações de simetria do grupo de ponto  $C_{2h}$ . - 68
- Tabela IV.01. Frequências vibracionais do ânion croconato em solução aquosa. - 72
- Tabela IV.02. Frequências vibracionais do sal L7H2. - 79
- Tabela IV.03: Frequências vibracionais do sal L6H2. - 83
- Tabela IV.04: frequências vibracionais do sal L7D2. - 86
- Tabela IV.05. Frequências vibracionais do sal L6D2. - 89
- Tabela IV.06. Frequências vibracionais do sal L7. - 93
- Tabela IV.07. Frequências vibracionais do sal L7H2 na região do infravermelho afastado. - 98
- Tabela IV.08. Frequências vibracionais do sal L6H2 na região do infravermelho afastado. - 102
- Tabela IV.09. Frequências vibracionais do sal L7D2 na região do infravermelho afastado. - 106
- Tabela IV.10. Frequências vibracionais do sal L6D2 na região do infravermelho afastado. - 108
- Tabela IV.11. Frequências vibracionais do sal L7 na região do infravermelho afastado. - 111
- Tabela IV.12. Frequências vibracionais do sal L7H2 na região do infravermelho médio, às temperaturas baixa e ambiente. - 115

- Tabela IV.13. Freqüências vibracionais do sal L7D2 na região do infravermelho médio, às temperaturas baixa e ambiente. - 118
- Tabela IV.14. Freqüências vibracionais do sal L7H2 na região do infravermelho afastado, às temperaturas baixa e ambiente. - 121
- Tabela IV.15. Freqüências vibracionais do sal L6H2 na região do infravermelho afastado, às temperaturas baixa e ambiente. - 123
- Tabela IV.16. Freqüências vibracionais do sal L7D2 na região do infravermelho afastado, às temperaturas baixa e ambiente. - 125
- Tabela IV.16a. Freqüências vibracionais do sal L6D2 na região do infravermelho afastado, às temperaturas baixa e ambiente. - 127
- Tabela IV.17. Freqüências vibracionais Raman do ânion croconato em solução aquosa. - 128
- Tabela IV.18. Freqüências vibracionais Raman do sal L7H2. - 130
- Tabela IV.19. Freqüências vibracionais Raman do sal L6H2. - 134
- Tabela IV.20. Freqüências vibracionais Raman do sal L7D2. - 138
- Tabela IV.21. Freqüências vibracionais Raman do sal L6D2. - 142
- Tabela IV.22. Freqüências vibracionais Raman do sal L7. - 145
- Tabela IV.23. Freqüências vibracionais Raman do sal L6. - 148
- Tabela IV.24. Freqüências vibracionais Raman do monocristal orientado do sal L7H2. - 151
- Tabela V.01. Comparação entre os modos translacionais da água para os compostos L7H2 e L7D2, e respectivas razões isotópicas. - 164
- Tabela V.02. Razões isotópicas para modos libracionais da água. - 168
- Tabela V.03. Atribuição tentativa dos modos libracionais da água nos sais L7H2 e L7D2. 173
- Tabela V.04. Modos vibracionais da molécula de água livre, simetria e atividade, com valores para HDO e D<sub>2</sub>O. - 175
- Tabela V.05. Valores de freqüências vibracionais para os sais L7H2 e L7D2, na região de 1000 a 1800 cm<sup>-1</sup>. - 178
- Tabela V.06. Valores de freqüências vibracionais do estiramento O-X, para os sais L7H2 e L7D2. 182
- Tabela V.07. Freqüências vibracionais dos modos translacionais do cátion lítio, com razões isotópicas observadas, para os sais L7H2 e L6H2. - 187
- Tabela V.08. Freqüências vibracionais dos modos translacionais do cátion lítio, com razões isotópicas observadas, para os sais L6D2 e L7D2. - 188
- Tabela V.09. Freqüências vibracionais Raman (FT) e infravermelho atribuídas aos modos externos do croconato. - 191
- Tabela V.10. Atividade Raman/IV para harmônicas e combinações binárias. - 196
- Tabela V.11. Freqüências Raman e infravermelho experimentais para o ânion croconato em solução aquosa, e obtidas pelo cálculo ab-initio. - 197

## Capítulo I - Introdução

### I.A) Histórico

Qual foi o primeiro composto aromático a ser isolado ? Prontamente, a resposta nos vem à memória: foi o benzeno, aquele líquido incolor e de cheiro característico, extraído do alcatrão da hulha em 1825 por Michael Faraday. As propriedades especiais do benzeno e seus derivados logo se fizeram evidentes tendo o seu estudo levado ao grande crescimento experimentado pela química de compostos aromáticos na segunda metade do século XIX.

Porém, a rigor, esta não é a resposta correta. Os oxocarbonos foram provavelmente preparados primeiro por Berzelius, Wöhler e Kindt por volta do ano de 1820, quando estes estudavam a reação de carbono com hidróxido de potássio e observaram a formação de um resíduo negro pulverulento [1]. Gmelin continuou o estudo desta reação e isolou o croconato de potássio deste material negro em 1825 [2]. 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 este fato só tivesse sido percebido muito tempo depois. O íon rodizonato foi obtido do mesmo material por Heller alguns anos depois [3]. Os nomes croconato e rodizonato derivam do grego "krokos" (amarelo) e "rhodizein" (vermelho-rosado), sendo estas as cores dos sais de metais alcalino-terrosos destes dois íons. O íon esquarato foi descoberto por Cohen em 1959 [4] e o íon deltato por West em 1976 [5].

Os oxocarbonos são espécies cíclicas e planares de fórmula geral  $C_nO_n^{2-}$ , sendo  $n = 3$  para deltato, 4 para esquarato, 5 para croconato e 6 para rodizonato, estando suas estruturas representadas na Figura 1.01.

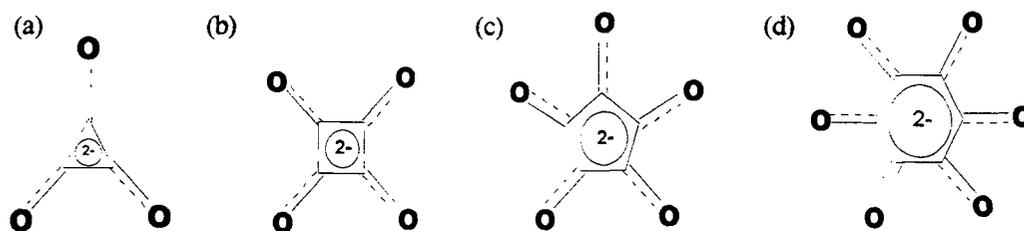


Figura 1.01. Fórmulas estruturais dos íons deltato (a), esquarato (b), croconato(c) e rodizonato (d).

Um fato interessante é que, se os oxocarbonos forem considerados substâncias orgânicas (ocorrem no metabolismo de certas bactérias), 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 [6,7], estrutura molecular [8-12], eletrônica [8,13-23], espectroscopia vibracional [24-27] e Raman ressonante [28-32], a despeito de seu interesse intrínseco por ser um sistema que exhibe apreciável caráter aromático e elevada simetria, o que os qualifica como modelos interessantes para estudos teóricos.

### I.B) Espectroscopia vibracional de íons oxocarbônicos

A espectroscopia vibracional desempenhou um importante papel na elucidação da estrutura molecular dos íons oxocarbônicos, quando ainda dados estruturais cristalográficos não estavam disponíveis. No trabalho pioneiro de Ito e West [24] sobre os espectros vibracionais dos ânions esquarato e croconato, foi demonstrado claramente que os íons oxocarbônicos eram espécies planares e cíclicas. Posteriormente, este tipo de estudo serviu para se chegar à conclusão de que o íon rodizonato no estado sólido sofria uma distorção da planaridade

[25]. Mais tarde, West também se valeu da espectroscopia vibracional para comprovar a existência de uma nova espécie, o deltato [26]. Deve-se lembrar que nem sempre era possível a obtenção de monocristais para estudos cristalográficos, sendo a espectroscopia vibracional a única ferramenta aplicável. Depois disso seguiu-se uma fase onde os oxocarbonos foram intensamente empregados como ligantes em Química de Coordenação, e seu espectro vibracional servia simplesmente para atribuir o modo de coordenação [33-43].

Mais tarde, com o progresso da espectroscopia Raman ressonante, as espécies oxocarbônicas ganharam destaque por serem exemplos notáveis do efeito Jahn-Teller nos espectros Raman, onde se verificava a significativa intensificação dos modos não-totalmente simétricos. Ito e colaboradores publicaram três trabalhos envolvendo o efeito Raman ressonante nos ânions esquarato, croconato e rodizonato [28-30].

Sucedeu-se então uma fase de relativa estagnação, quando então Santos e colaboradores recommençaram a investigação da espectroscopia vibracional destes sistemas, com ênfase no efeito Raman ressonante, no Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP. Diversos compostos de coordenação tendo espécies oxocarbônicas e tioderivados como ligantes foram preparados e estudados, originando-se nessa época as teses de doutorado dos professores Luiz Fernando Cappa de Oliveira (DQ-UFJF) [44] e Sandra Regina Mutarelli (IQ-USP) [45], bem como a dissertação de mestrado do autor desta tese [46]. Neste trabalho, já estava latente o nosso interesse pelos problemas mais voltados para a Física do Estado Sólido, tendo sido investigado o efeito Raman ressonante dos íons oxocarbônicos no estado sólido [47,48], estudo este motivado pelas diferentes cores exibidas pelos sais de ânions oxocarbônicos nesta situação [49]. Vários trabalhos foram publicados no L.E.M. nesta época [50-55]. Depois disso, estudos de dinâmica vibracional dos íons oxocarbônicos em solução foram empreendidos pelo professor Mauro Carlos da Costa Ribeiro (IQ-USP) em sua tese de doutorado [56].

Parece-nos que todos estes estudos voltaram a despertar o interesse na espectroscopia vibracional dos oxocarbonos na literatura, conforme mostram os recentes trabalhos da literatura sobre cálculos vibracionais ab-initio [57], estudo detalhado do efeito Jahn-Teller [58] e cálculo das hiperpolarizabilidades [59], este último motivado pelas propriedades ópticas não-lineares exibidas pelos corantes derivados dos oxocarbonos [60].

Para fechar (ou melhor, iniciar) todos estes trabalhos, acreditamos que estava faltando uma coisa: um estudo sistemático e completo do espectro vibracional de algum ânion oxocarbônico, a fim de completar a atribuição vibracional destes sistemas. Tal seria conseguido com o espectro vibracional Raman do monocristal, cujo estudo tornou-se um dos objetivos deste trabalho, com grande auxílio de técnicas de substituição isotópica e método do grupo de fator.

Ainda continuamos com os estudos de compostos de coordenação envolvendo oxocarbonos, conforme atestam nossos trabalhos mais recentes [61]. Paralelamente a isso, Santos e colaboradores ainda continuam a investigar estes sistemas, com o auxílio de métodos computacionais [62]. Outro aspecto interessante diz respeito à interação destes sistemas com óxidos de metais de transição, cujo estudo está sendo empreendido por Noda e Sala [63] no L.E.M.

Merece menção um recente trabalho que postula a existência do heptagonato [64], além de outro que propõe o albedo de Vênus ser amarelado devido à presença de ácido crocônico na atmosfera superior daquele planeta [65]. Também tem sido proposto o uso dos ácidos esquárico e crocônico como reagentes analíticos [66, 67]. As referências [68] e [69] contêm revisões bastante detalhadas sobre os oxocarbonos. Outros campos relacionados e também interessantes são os tiooxocarbonos [69a] e os radialenos [69b]. No capítulo VI (Bibliografia), encontra-se um levantamento bibliográfico realizado no banco de dados Ovid® contendo referências selecionadas, cobrindo o período 1993-97, para se ter uma idéia do tipo de pesquisa que se faz atualmente com esta classe de substâncias.

---

### I.C) Objetivos

Apesar de estes sistemas já terem sido objeto de alguns estudos por espectroscopia vibracional no infravermelho, Raman e Raman ressonante, alguns pontos permanecem obscuros no tocante à atribuição do espectro vibracional. Isto ocorre em consequência da elevada simetria molecular característica destes sistemas, que propicia a ocorrência de modos “silenciosos”, isto é, modos que não são ativos nem no espectro Raman e nem no infravermelho. Com isto, alguns modos vibracionais não podem ser observados, tornando dúbia a atribuição vibracional e o estabelecimento de um campo de força completo, útil no sentido de se comparar com outros sistemas modelo e a partir daí extrair informações de interesse mais imediato para o químico. Estas informações seriam por exemplo as constantes de força das ligações e as amplitudes médias de vibração (este parâmetro tem sido relacionado à reatividade [70]).

Outro ponto merecedor de destaque é o fato de ainda não ter sido reportado nenhum estudo espectroscópico com monocristais orientados desta classe de substâncias. Isto permitirá uma atribuição vibracional bastante detalhada. Para tanto, foram obtidos monocristais do material, os quais, após orientação apropriada, tiveram seus espectros Raman polarizados obtidos.

Deste modo, os objetivos gerais deste trabalho foram:

- exercitar técnicas de crescimento de monocristais de soluções aquosas;
  - selecionar, orientar e preparar monocristais para estudos espectroscópicos;
  - obter os espectros vibracionais no infravermelho, comparando diversas técnicas de amostragem;
  - desenvolver metodologia para obtenção de espectros na região do infravermelho afastado, região importante na obtenção de informações de
-

interesse em Física do Estado Sólido, Ciência dos Materiais, Química de Coordenação, etc..., e que é pouco dominada pelos químicos de modo geral:

- obter espectros Raman de monocristais orientados no microscópio Raman, instrumento que cremos representar o início de uma nova concepção em espectroscopia Raman. Além disso, a espectroscopia de monocristais orientados é uma técnica extremamente valiosa no estudo de materiais de importância estratégica, como por exemplo, metais orgânicos [71], semicondutores, etc..., enfim, em todos os campos onde a organização da matéria é importante para o entendimento de suas propriedades;

- familiarização com princípios de operação e funcionamento de espectrômetros interferométricos, que representam hoje a quase totalidade dos instrumentos operantes na região do infravermelho existentes atualmente;

- familiarização com técnicas de substituição isotópica, de reconhecida importância em espectroscopia vibracional, além de outras áreas, p.e., estudos cinéticos e mecanísticos, etc...

- familiarização com técnicas espectroscópicas em baixas temperaturas, de grande interesse e valia em estudos espectroscópicos, no estudo de transições de fase, etc...

#### I.D) Escolha do sistema investigado

Decidimos investigar nesta tese o sal croconato de lítio dihidratado ( $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), por permitir a substituição isotópica de  $^7\text{Li}$  por  $^6\text{Li}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{D}_2\text{O}$ . A técnica de substituição isotópica constitui um recurso extremamente poderoso na atribuição do espectro vibracional dos modos externos do cátion lítio e da água de cristalização [72], importantes para o conhecimento da dinâmica do retículo cristalino, bem como dos modos vibracionais da água de cristalização. Quando efetuamos uma substituição isotópica, estamos assumindo, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, que o termo de energia potencial do Hamiltoniano vibracional fique constante (i.e., as

constantes de força seriam idênticas) ao passo que o termo de energia cinética sofreria uma mudança acentuada, o que se refletirá na mudança das frequências vibracionais de uma maneira passível de previsão pelas regras da soma e do produto de Teller [73]. O objetivo disto é permitir a diferenciação dos modos fundamentais de baixa frequência do croconato daqueles devidos à translação do cátion lítio, bem como translações e librações da água. A relativa facilidade de se obter  ${}^6\text{Li}$  com alto grau de pureza isotópica e a grande razão entre sua massa e a do  ${}^7\text{Li}$  (implicando num efeito isotópico considerável), fizeram nossa escolha recair sobre este cátion.

Vale ressaltar também a importância atual dos compostos de lítio(I) em materiais e dispositivos de importância estratégica, tais como condutores superiônicos, baterias de estado sólido de alta densidade de carga, etc... [74]. O íon lítio(I), devido ao seu pequeno raio iônico, possui alta mobilidade no retículo cristalino. Seu elevado potencial iônico também lhe confere propriedades diferenciadas dos outros metais alcalinos.

Nossa escolha por uma espécie hidratada também foi motivada por possibilitar a investigação do papel da água de cristalização no retículo cristalino dos sais de croconato. É sabido que no caso do esquarato, a água desempenha um papel importante, devido à formação de ligações de hidrogênio significativamente intensas [75-76], as quais participam de fenômenos de transição de fase e propriedades dielétricas no estado sólido [77-78]. Com isto, através da análise do espectro vibracional da água de cristalização, podemos verificar o seu papel no retículo cristalino, se participa ou não de ligações de hidrogênio, como seriam essas ligações, confrontando então estas informações com as obtidas pela cristalografia de raio-X.

Outras razões que influenciaram sua escolha foram de ordem prática. Sua estabilidade frente às condições de manipulação (não é eflorescente e nem deliquescente) facilitaram grandemente seu manejo. A análise termogravimétrica de perda de massa (em atmosfera de ar sintético) revelou que o composto é bastante estável, pois as moléculas de água só começam a sair em

ca. 140 °C, terminando a desidratação em ca. 160°C. A partir daí, a fase anidra é estável até ca. 320°C, quando começa a ocorrer a decomposição da substância em carbonato de lítio. Sua capacidade de originar cristais relativamente grandes e bem formados também facilitou a tarefa de se obter monocristais para estudos espectroscópicos.

---

## Capítulo II - Parte Experimental

### II.A) Sínteses

#### II.A.1) Síntese do $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (L7H2)

O croconato de lítio foi sintetizado seguindo uma rota idêntica àquela reportada por Fatiadi e col. [6], para a síntese do croconato de sódio trihidratado. As modificações foram feitas no sentido de se obter o sal de lítio. As etapas da síntese estão abaixo descritas.

##### II.A.1.a) Síntese do $\text{MnO}_2$ ativo

A síntese do catalisador de  $\text{MnO}_2$  ativo requer  $\text{MnCO}_3$  recém-precipitado para melhores resultados. Deste modo, obtivemos este produto de partida por precipitação a quente a partir da adição lenta e sob agitação de uma solução aquosa  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{MnSO}_4$  à uma solução molar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ambos em quantidades estequiométricas. Após completada a adição, esquentar o precipitado à ebulição por 15 minutos, desligando-se então o aquecimento. Após o resfriamento, filtrá-lo, lavá-lo com bastante água e etanol e secá-lo à vácuo. O espectro de absorção no infravermelho (pastilha de KBr) do sal obtido foi comparado com o existente no catálogo Sadtler, verificando-se haver concordância entre os dois. Não foram observadas bandas de sulfato, perceptíveis quando a lavagem do precipitado não é feita adequadamente. Coloca-se cerca de 80 gramas do carbonato de manganês obtido em uma cápsula de porcelana e aquece-se em uma mufla na temperatura entre 295-310 °C, por 12 a 18 horas. Após resfriamento, adicionar lentamente ácido nítrico diluído (15-20 ml de ác.conc. p/ 100 ml de solução) suficiente para neutralizar qualquer carbonato residual, testando-se o pH final com papel universal até o meio tornar-se levemente ácido. Após 30 a 45 minutos, o  $\text{MnO}_2$  é filtrado em

um filtro de placa sinterizada grande (nº 3 ou 4), sendo então lavado abundantemente com água até esta tornar-se neutra ao teste com papel universal. Seca-se o material a 150-160 °C por 18 a 24 horas. A eficiência do catalisador depende criticamente desta faixa de temperatura. Após a secagem, obtém-se cerca de 60 gramas de MnO<sub>2</sub>, o qual deve ser guardado em um frasco hermeticamente fechado, devendo ser utilizado o quanto antes.

#### **II.A.1.b) Síntese do sal dissódico da tetrahidroxi-parabenzoquinona**

Dissolver 400 gramas de sulfito de sódio anidro e 150 gramas de bicarbonato de sódio anidro em três litros de água destilada, em um balão de 5 litros. Este balão deve estar provido de um termômetro, um agitador e um borbulhador de vidro sinterizado. Aquece-se a solução a 40-45 °C, e então adiciona-se 600 gramas de solução aquosa a 30% de glioxal (ou 450 gramas de solução aquosa a 40% com 150 ml de água). Borbulha-se oxigênio por uma hora sem aquecimento e depois aquece-se a mistura gradualmente a 90 °C. Interrrompe-se a passagem de oxigênio e continua-se o aquecimento até ebulição incipiente. Desliga-se o aquecimento, deixando-se a mistura resfriar até a temperatura ambiente. O sal de sódio é então filtrado, lavado com 50 ml de metanol 50% gelado e 50 ml de metanol gelado. Rendimento: 22-24 gramas.

#### **II.A.1.c) Síntese do croconato de bário monohidratado**

Em um balão de 2 litros com agitador e condensador de refluxo adiciona-se uma solução de 40 gramas de NaOH em 1,2 litros de água. Em seguida, são adicionados, sob agitação, 21 gramas do composto obtido no item anterior e 55 gramas do MnO<sub>2</sub> ativado. Após 5 minutos, a mistura é aquecida até a ebulição, refluxada por 45 minutos e filtrada, sendo o MnO<sub>2</sub> lavado com 800 ml de água fervente para drenar bem o croconato retido. O filtrado total é tratado com cerca de 210 ml de HCl concentrado em porções, devendo ser

obtida uma solução amarelo-clara (acompanhar com papel universal). A esta solução, adiciona-se uma outra formada por 50 gramas de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 150 mL de água, sob agitação, aquecendo-se então a 85-90 °C. Deixa-se resfriar e repousar. Precipitam placas amarelas e lustrosas de croconato de bário monohidratado. Filtrar, lavar com água, etanol e secar a vácuo. O  $\text{MnO}_2$  utilizado pode ser regenerado segundo o processo de ativação descrito no item (a), porém verificamos que ocorre diminuição de rendimento da etapa de conversão.

#### II.A.1.d) Síntese do croconato de lítio dihidratado

Em um erlenmeyer de 400 mL, colocar 30,0 gramas de croconato de bário monohidratado em pequenas porções sob agitação magnética a 150 ml de água. A suspensão resultante é aquecida a 80-90 °C e adiciona-se gota a gota uma solução molar de sulfato de lítio monohidrato. Após a adição, manter o aquecimento e a agitação por mais uma hora, desligando-se ambos passado este tempo. Aguardar o resfriamento da mistura reacional. Nesta etapa, o sulfato de bário formado já deve estar depositado no fundo do recipiente. Decantar o sobrenadante, filtrando num funil de vidro sinterizado nº 4, e lavar o precipitado de sulfato de bário para remover o croconato de lítio restante. Concentra-se o volume por evaporação e leva-se à geladeira. Precipitam agulhas amarelas de croconato de lítio dihidratado. Pode-se obter um pouco mais do sal adicionando-se etanol à água-mãe e resfriando-se. O rendimento total é praticamente quantitativo. Procede-se então à purificação do produto bruto. Esta última etapa foi levada a efeito de maneira bastante cuidadosa, sendo constituída basicamente por várias recristalizações do sal. Utilizando-se água deionizada, as recristalizações foram efetuadas com auxílio de um banho termostático, de maneira que os cristais crescessem lentamente, propiciando a formação de um produto com elevado grau de pureza. As análises elementares

dos vários lotes sintetizados estão de acordo com a fórmula  $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Um resultado típico desta análise está mostrado abaixo:

	esperado	obtido
%C	31,6	31,4
%H	2,1	2,0

Este procedimento pode ser estendido para a síntese de qualquer croconato cujo cátion forme um sal solúvel com o ânion sulfato, por exemplo, sódio, potássio, amônio, rubídio ou céσιο, pois o sulfato de bário que se forma é bastante insolúvel.

#### II.A.1.e) Síntese simplificada do ânion croconato

Uma maneira prática de se obter pequenas quantidades de croconato se vale da propriedade que o ânion rodizonato possui de sofrer uma contração de anel quando tratado com oxigênio a quente em meio alcalino [68]. Deste modo, basta preparar uma solução aquosa supersaturada de qualquer sal de rodizonato solúvel, adicionar uma base apropriada (preferencialmente hidróxido de sódio ou potássio), e borbulhar oxigênio ou mesmo ar atmosférico. Em algumas horas a solução, de cor inicial laranja-escura torna-se mais clara. Basta concentrar a água-mãe por aquecimento que, ao resfriar, precipitar-se-ão cristais aculeiformes de croconato (amarelos se for o sal de sódio ou laranja se for o sal de potássio). Outra possibilidade é tratar esta água-mãe com uma solução aquosa de cloreto de bário, aquecer, filtrar e lavar o precipitado de croconato de bário, o qual, conforme descrito acima, pode ser utilizado para preparar outros sais do ácido crocônico.

## II.A.2) Síntese do isotopômero L7D2 e do sal anidro L7

Dois procedimentos são usualmente adotados quando se quer preparar um composto deuterado, cujos prótons do composto de partida sejam lábeis, por exemplo, moléculas de água de cristalização. Pode-se simplesmente recrystalizá-lo de água deuterada tantas vezes quantas forem necessárias para ocorrer a substituição total, ou então isolar o composto anidro e fazê-lo reagir com a água deuterada. Preferimos esta última por permitir uma troca mais eficiente, com economia de material e tempo.

A síntese e manipulação do croconato de lítio anidro não é uma tarefa trivial, uma vez que as águas de cristalização do sal hidratado estão firmemente presas ao retículo cristalino, conforme atesta o termograma obtido (faixa de saída de 130 a 215°C). Assim, para extrair a água de cristalização deste sal sem ter de esquentá-lo demasiadamente (o que poderia provocar pirólise), projetamos e construímos uma linha de vácuo dedicada para este tipo de trabalho. Esta linha é composta basicamente de uma bomba rotativa Edwards E2M2, uma bomba difusora de óleo, um manômetro Edwards e uma armadilha de nitrogênio líquido, ao qual se conecta a vidraria apropriada. Para a obtenção do sal anidro, conectamos um tubo de pyrex contendo o sal hidratado finamente dividido (ca 250 mg) fazendo-se vácuo até a pressão de  $1 \times 10^{-3}$  torr, quando então o tubo com o sal foi imerso em um banho de óleo de silicone até a temperatura de 150°C e monitoramos a saída da água pela pressão. Quando esta voltou a diminuir, aguardamos 15 minutos ainda para selar o capilar com um maçarico gás-oxigênio. Com isto já se obtinha o sal anidro. Quando a quantidade desejada de sal anidro era pequena, empregamos cristalitos selecionados ao invés do sólido policristalino.

Para preparar o sal deuterado, a operação era semelhante, com a diferença de que o tubo utilizado era provido de um septo de borracha. Após a desidratação, introduzia-se cerca de 1 mL de D<sub>2</sub>O (Aldrich, 99.9%) por intermédio de uma seringa, quantidade suficiente para solubilizar

completamente cerca de 150 mg do sal a 20°C. Pode ser necessário ligeiro aquecimento para ocorrer a solubilização completa, porém lembrar que à pressão reduzida o ponto de ebulição da água diminui significativamente ! Após o resfriamento, é necessário remover o excesso de água deuterada. Isto era feito simplesmente permitindo que esta destilasse devagar para a armadilha (de onde era recuperada para outros usos) e na medida em que isso ocorria, cristalizava o sal deuterado. Após a evaporação completa da fase líquida, aguardamos então de uma a duas horas, para permitir uma perfeita secagem do composto deuterado e selamos o capilar a fogo.

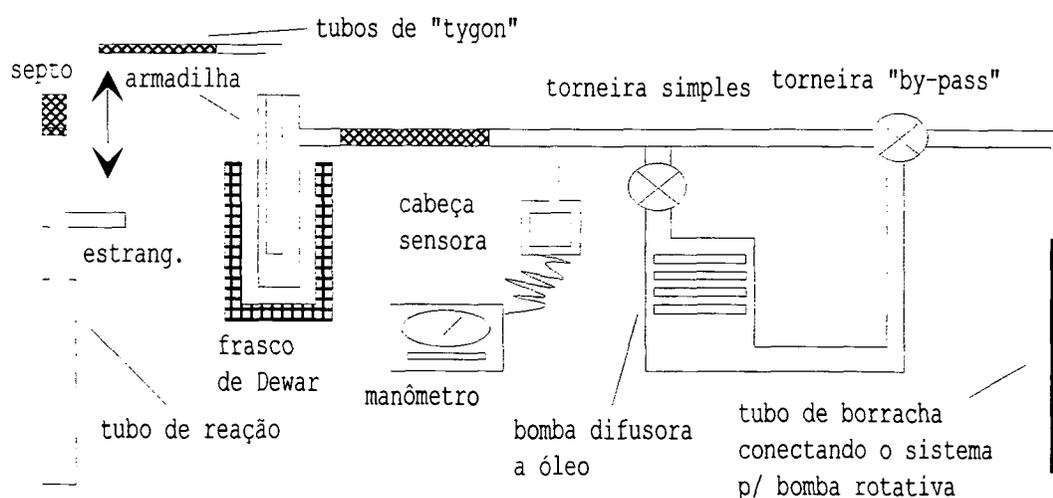
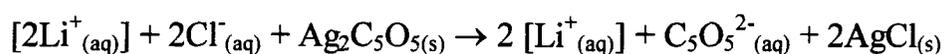


Figura II.01. Esquema da linha de vácuo utilizada para preparação dos compostos anidros e deuterados.

### II.A.3) Síntese dos isotômeros L6H2, L6D2, e do sal anidro L6

Os compostos de  ${}^6\text{Li(I)}$  foram preparados a partir do sal  ${}^6\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\%{}^6\text{Li} > 95\%$ ), gentilmente cedido pelo Prof.Dr. Yoshiyuki Hase (IQ-Unicamp), a partir de reação metatética entre este sal e o  $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{O}_5$ :



Prepara-se uma suspensão de  $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{O}_5$  em água e adiciona-se uma solução aquosa do cloreto de lítio, sob agitação constante, em quantidade ligeiramente inferior à estequiométrica, para assegurar que o sobrenadante (de onde será extraído o produto desejado) não conterà íons cloreto. Aquece-se a cerca de  $70^\circ\text{C}$  e após alguns minutos é possível perceber que o sobrenadante assume uma coloração amarela, típica do ânion croconato em solução. Após uma hora, desliga-se o aquecimento e a agitação. Deixar resfriar (pois o croconato de prata que estava em excesso é ligeiramente solúvel a quente). Para separar o  $\text{AgCl}$  formado, filtra-se a solução e o filtrado, por evaporação do solvente, fornece cristais amarelos do sal  ${}^6\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sendo este recristalizado e caracterizado por análise elementar. Este método pode ser aplicado para a obtenção de qualquer sal do ânion croconato cujo cátion forme um cloreto solúvel. Para obter o  ${}^6\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$  anidro procedeu-se de modo similar ao do sal de  ${}^7\text{Li}$ . O sal L6D2 foi obtido de maneira similar à descrita para o sal L7D2.

#### II.A.4) Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica mostra uma curva (veja fig.II.02) onde se verifica que o sal é estável até  $130^\circ\text{C}$ , quando então começa a perder suas duas águas de cristalização (perda de massa de 18,9%), processo este que termina a  $215^\circ\text{C}$ . Deste ponto até  $315^\circ\text{C}$ , temos uma fase estável do sal anidro, quando então começa a ocorrer reação com o ar, havendo a formação de carbonato de lítio (perda de massa de 42,7%), que se completa em  $470^\circ\text{C}$ . O experimento foi realizado em um Shimadzu, modelo TG-50, empregando-se atmosfera de ar comprimido (fluxo de 25 mL/min) e velocidade de aquecimento igual a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Este experimento serviu para determinar a temperatura limite de aquecimento para desidratação do sal sem ocorrer decomposição do mesmo.

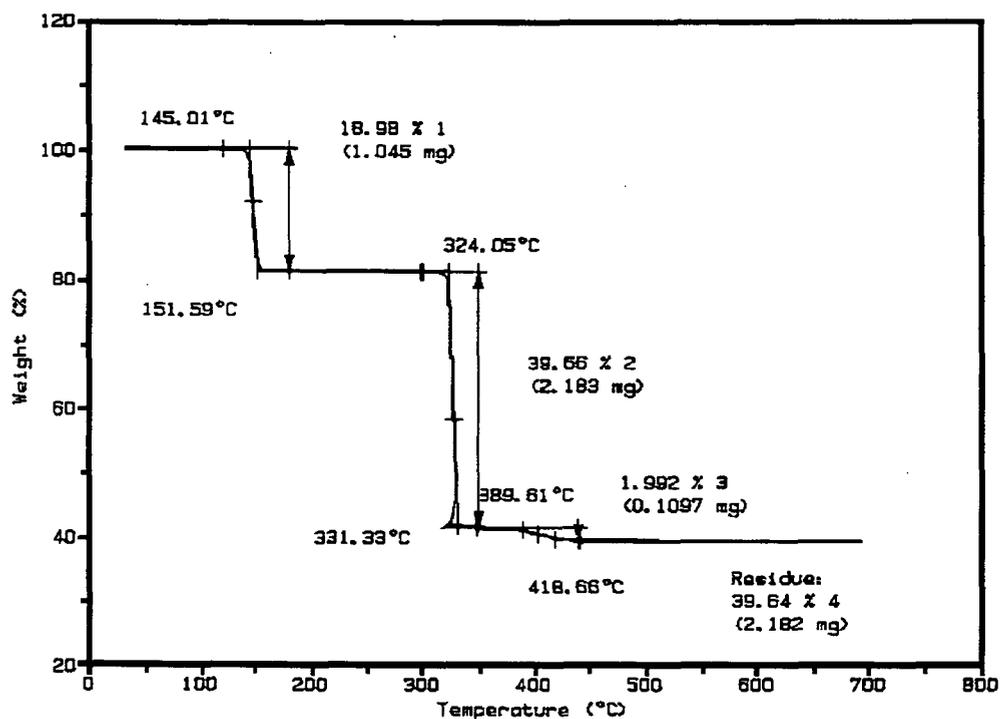


Figura II.02. Análise termogravimétrica do sal L7H2.

#### II.A.5) Obtenção de monocristais

Ao contrário da difração de raio-X, as técnicas espectroscópicas utilizadas nesta tese (Raman e infravermelho) requerem o emprego de monocristais de tamanho relativamente maior. A fim de possibilitar a obtenção dos espectros, usualmente a amostra destinada a este tipo de estudo deve sofrer uma preparação, similar à lapidação de um diamante, por exemplo. Isto significa que freqüentemente parte-se de um cristal bruto, com alguns centímetros de aresta, para se chegar a uma dimensão final de alguns milímetros, o qual será montado no acessório específico para a finalidade desejada. Isto tornou necessário dispor de uma grande quantidade da substância investigada a fim de possibilitar a realização de vários experimentos em paralelo. Para se ter uma idéia qualitativa, o preparo de 40 mL de uma solução saturada de croconato de lítio requer cerca de dez gramas do sal.

Outro fator extremamente importante a ser considerado na obtenção de monocristais diz respeito à pureza do material de partida e controle das

condições de crescimento. Basicamente, há dois métodos principais para crescer cristais de soluções [79]. Um é chamado de evaporação isotérmica e o outro de método do gradiente de temperatura. No primeiro, prepara-se uma solução saturada adequadamente filtrada (para eliminar indesejáveis centros secundários de nucleação) do composto e coloca-se em um recipiente cuja temperatura seja termostatizada. Coloca-se então uma semente (i.e., um cristalito) da substância suspensa em um fio muito fino (nylon, tungstênio, aço ou mesmo cabelo) e tampa-se com papel poroso, para permitir a evaporação do solvente e impedir a entrada de partículas de poeira. Na medida em que o solvente evapora, o material cristalizará preferencialmente na superfície da semente, ocorrendo aumento de tamanho. É importante que a temperatura fique perfeitamente estabilizada, dentro de 0,1 °C, para que não surjam defeitos na superfície do cristal, como geminações.

O segundo método consiste em se preparar e semear uma solução conforme descrito acima. O crescimento da semente será promovido pelo abaixamento lento e uniforme da temperatura da solução-mãe. Optamos pelo primeiro método, por ser de execução mais simples, este segundo requeriria um banho controlado por um microprocessador para o controle do gradiente de temperatura.

Com o auxílio de condições controladas de evaporação, foi possível obter sementes de tamanho apreciável (1x1x5mm). Com estas sementes, foram preparadas soluções de crescimento que consistiam basicamente de soluções saturadas do sal (cuidadosamente filtradas por gravidade em filtros de vidro sinterizado nº 4 ou 5) com a semente imersa amarrada a um fio de cabelo, cobrindo-se o frasco (um béquer) com papel poroso. Estes sistemas, assim preparados, foram colocados tanto em lugares calmos e de temperatura constante (fundos de armário, cantos de salas com ar-condicionado) como no próprio banho termostático (Quimis, com controle digital de temperatura, ajustado para 40°C).

No decorrer destes experimentos, percebemos um pequeno problema: na medida em que o solvente evapora, na interface ar-solução junto às paredes do béquer, ocorre a formação indesejada de cristais, que continuam a crescer e se espalhar por toda a parede interna do frasco. Este crescimento paralelo compete com o crescimento da semente, devendo portanto ser evitado. Testamos outros tipos de béquer, de materiais poliméricos, como polipropileno e teflon, em princípio hidrofóbicos, para diminuir a migração de material pelas paredes do recipiente. Percebemos que a superfície da solução ficava supersaturada, com a formação de uma crosta do material, que impedia a subsequente evaporação do solvente restante. Também variamos a temperatura do banho, no intuito de diminuir a velocidade de evaporação. Assim, com o uso de béqueres de PTFE (teflon), foram diminuídos os problemas de crescimento indesejado dos cristais do sal investigado nas paredes dos copos de béquer. Obtivemos sementes de tamanho considerável, e, muito embora o crescimento de cristais geminados fosse freqüente, foi possível separar as partes geminadas. O exame cuidadoso sob o microscópio de luz polarizada permitiu classificar os espécimes mais adequados tendo sido escolhidos aqueles de morfologia mais perfeita e também que apresentassem extinção uniforme no microscópio de luz polarizada.

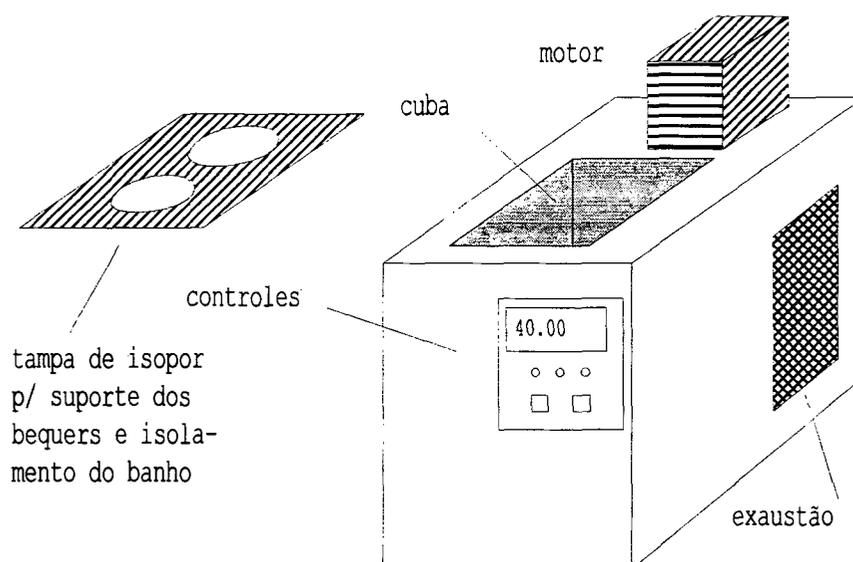


Figura II.03. Banho termostático utilizado no crescimento de monocristais.

## II.B) Preparo de amostras para medidas espectroscópicas

### II.B.1) Espectroscopia no infravermelho

#### II.B.1.a) Sólidos policristalinos

As amostras foram preparadas na forma de suspensões em nujol ou fluorolube, de acordo com a região que se pretende investigar. Devido ao fato de alguns dos compostos investigados (caso do croconato de lítio anidro e do deuterado) serem sensíveis mesmo a pequenas quantidades de água, isto exigiu especial cuidado no preparo das amostras. O nujol utilizado foi destilado em vácuo ( $1 \times 10^{-3}$  torr) e selado em capilares de vidro, que só eram quebrados na hora de usar. O fluorolube foi colocado em capilar sendo então degaseado e desumidificado fazendo-se vácuo e aquecendo-se ligeiramente. As suspensões foram preparadas no interior de uma câmara seca especialmente construída para esta finalidade. Esta era provida de uma escotilha de entrada, janela de observação e duas luvas de polímero especial (resistente a solventes derivados de petróleo), além dos dutos de entrada e de saída de nitrogênio seco. No seu interior foi colocado um higrômetro para o controle da umidade relativa da atmosfera interna. O nitrogênio utilizado para a purga passava por uma coluna de sílica-gel ou por uma serpentina de cobre imersa em um banho refrigerante de gelo sêco e etanol. Com o auxílio de uma lâmpada de infravermelho, era efetuado o aquecimento da câmara para obter a máxima desumidificação possível, a qual atingia valores típicos de 12%. O trabalho era sempre executado com pressão positiva de nitrogênio, para compensar eventuais falhas de vedação da câmara.

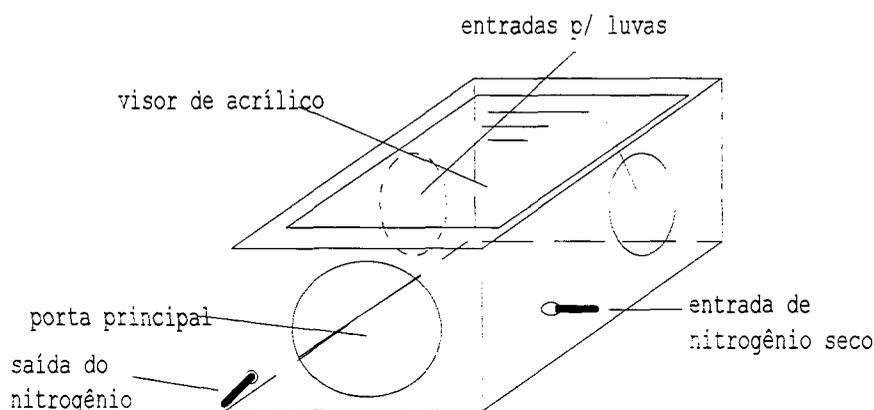


Figura II.04. Câmara-seca para preparação de amostras.

Estas suspensões, preparadas com almofariz e pistilo de ágata, foram aplicadas e espalhadas em janelas apropriadas, formando um filme fino e homogêneo. Para a região do infravermelho médio, janelas de KRS-5, CsI ou NaCl. Para o infravermelho afastado, foram utilizadas janelas de polietileno de alta densidade.

Devido ao elevado índice de refração do sal investigado, a qualidade óptica das suspensões preparadas não era satisfatória, não importando por quanto tempo fosse triturado o material e de que maneira fosse feita a incorporação do nujol. O resultado disto é o pronunciado efeito Christiänsen nos espectros de absorção, causado pela diferença entre o índice de refração da amostra e do agente dispersante. Este efeito se traduz em formas de linha assimétricas e acentuado espalhamento nas regiões do espectro de números de onda maiores.

Por esta razão, buscamos auxílio em outras formas de amostragem, na tentativa de atenuar este efeito. Deste modo também utilizamos pastilhas de CsI, KCl, KBr e TlBr e polietileno de alta densidade (MERCK), este na forma de pó sinterizável a frio, para a região do infravermelho afastado. Os espectros assim obtidos resultaram de melhor qualidade. Estamos porém, perfeitamente cientes de que esta técnica pode não ser adequada para sistemas com metais alcalinos, devido à possibilidade de ocorrer reações e troca do cátion,

entretanto, inúmeros testes e comparações mostraram que o sistema investigado é estável frente às condições de amostragem, o que nos autorizou a investir esforços nesta direção.

Também foram obtidos espectros pela técnica de reflectância difusa, no acessório COLLECTOR (Spectra-Tech, Inc.). Esta técnica presta-se normalmente à obtenção de espectros de amostras pulverizadas, dispensando janelas e requerendo preparo mínimo de amostra, bastando diluí-la e triturá-la em uma matriz adequada, no nosso caso, KCl. Além disso, ocorre compensação quase total do espalhamento. Deve-se tomar cuidado para que a amostra não fique muito rica em “soluto”, pois senão o componente especular da reflexão será dominante e o espectro apresentará picos invertidos (“*reststrahlen*”), que falsearão o espectro de reflectância. O espectro de referência é feito utilizando-se a matriz pura. Uma vez que estávamos interessados apenas em máximos de frequência, graficamos os espectros de reflectância como se fossem de transmitância, i.e.,  $I/I_0$ , não sendo utilizada a transformada de Kubelka-Munk, a qual se presta para trabalhos de finalidade analítica, quando se deseja uma relação linear entre concentração e intensidade de bandas.

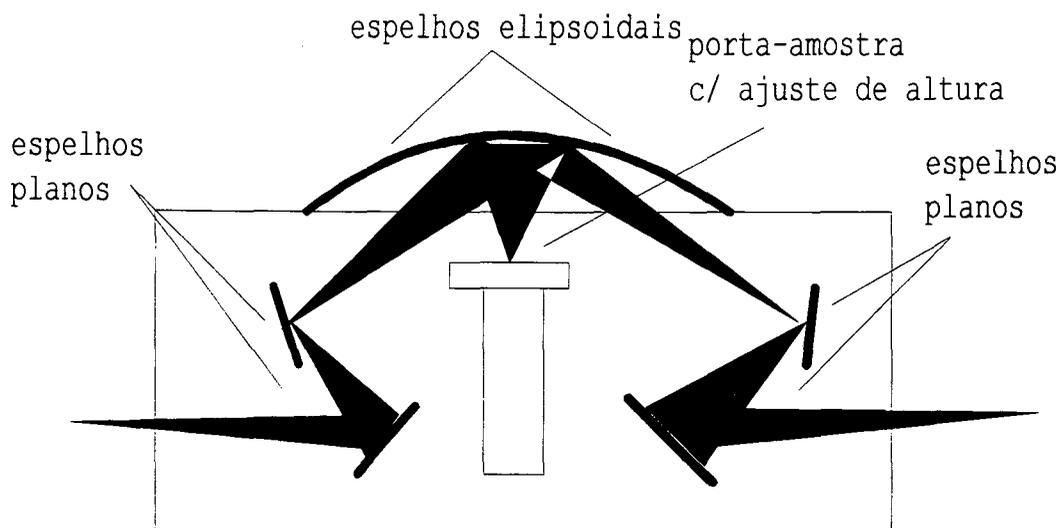


Figura II.05. Acessório de reflectância-difusa COLLECTOR™.

### II.B.1.b) Solução

Com o auxílio do acessório CIRCLE-CELL (Spectra-Tech, Inc.) foi possível obter o espectro de absorção no infravermelho médio das soluções aquosas do ânion croconato. Esta cela consiste basicamente de uma cela para RIC (Reflexão Interna Circular), cujo desenho faz com que o cristal fique imerso na solução que se vai investigar. Este acessório permitiu a obtenção do espectro no infravermelho do ânion livre. Para obtenção do espectro, basta colocar o solvente (no caso água destilada), registrar um espectro simples que será utilizado como referência. Coloca-se a solução-problema, registra-se outro espectro e depois divide-se este pelo da referência para se obter o espectro de transmitância do soluto.

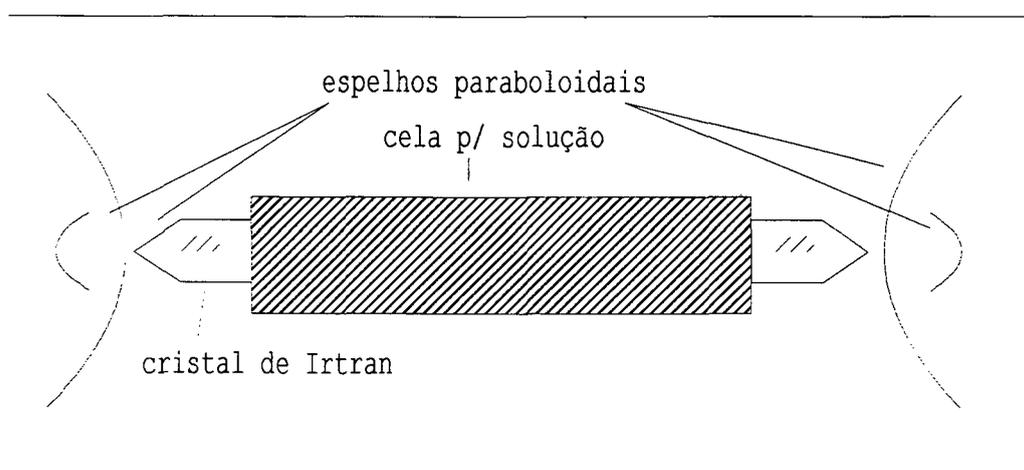


Figura II.06. Esquema da cela de reflexão interna circular CIRCLE-CELL™.

### II.B.2) Espectroscopia Raman

#### II.B.2.a) Sólidos policristalinos

Os sais investigados foram finamente triturados e acondicionados em capilares de vidro selados ou então, quando eram estáveis ao ar, aplicados em

cela rotatória, sendo então montados na câmara de amostras do espectrômetro Jobin-Yvon U-1000.

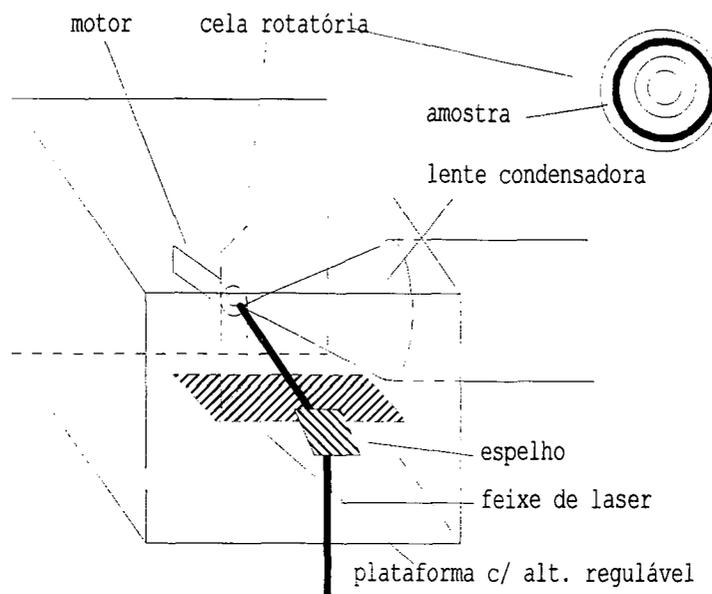


Figura II.07. Câmara de amostras do espectrômetro Jobin-Yvon U-1000.

Também obtivemos espectros no Microscópio Raman Renishaw System 3000, com as amostras estando acondicionadas em tubos de vidro Pyrex™ selados.

### II.B.2.b) Monocristais orientados

Com relação às etapas de corte, orientação e polimento óptico dos monocristais, a infraestrutura existente no L.E.M. foi quase totalmente reativada. Ela compreende dispositivos de polimento, coleções de abrasivos, moldes, suportes, etc... . Para efeito de teste, orientamos e polimos cristais de quartzo hexagonal e também de KDP (dihidrogenofosfato de potássio). Sendo opticamente uniaxiais, era relativamente fácil encontrar o eixo óptico, com o auxílio tanto de dois polaróides como do microscópio polarizador. O problema

maior ocorre com relação a cristais monoclinicos (caso do croconato de lítio), pois eles apresentam dois eixos ópticos, e por conta disso, a orientação óptica é significativamente mais complicada. Com o propósito de exercitar esta técnica, escolhemos o sulfato de lítio monohidratado para simular a situação real. Tal se fêz necessário para evitar o desperdício dos escassos cristais de boa qualidade do L7H2. Trata-se de um sal também monoclinico e com características básicas semelhantes às do croconato de lítio dihidratado (dureza, sensibilidade à água, etc...).

Devido à característica morfologia dos cristais de  $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , consistindo basicamente de prismas de secção losangular, é possível examinar as faces que constituem as laterais do losângulo, desde que estas sejam largas o bastante (~2mm) para serem enquadradas pela objetiva do microscópio polarizador. Entretanto, para as faces que constituem as bases do prisma, o exame não é tão simples, uma vez que estas faces não exibem clivagem reta e são demasiadamente moles para serem polidas por meios convencionais, requerendo uma solução alternativa. Para tanto, montamos espécimes apropriados dos cristais em pequenas formas de teflon e encapsulamos os mesmos com resina de poliestireno. Este procedimento possibilitou o polimento destas faces. Utilizamos lixas de granulação bastante fina (600, 800, 1000, 2400 e 4000), para atingir o grau de tolerância óptica adequado. Verificamos ser necessário o uso de um agente de deslizamento para diminuir o atrito. Este agente não pode ser água (dissolveria o sal) e nem cetonas, hidrocarbonetos aromáticos ou organoclorados (dissolveriam o molde). Nossa escolha recaiu sobre alcoois de alto peso molecular (2-propanol, 1-butanol) ou hidrocarbonetos alifáticos (heptano, octano, etc...).

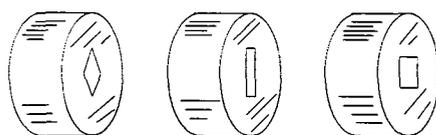


Figura II.08. Monocristais do sal L7H2 montados em resina.

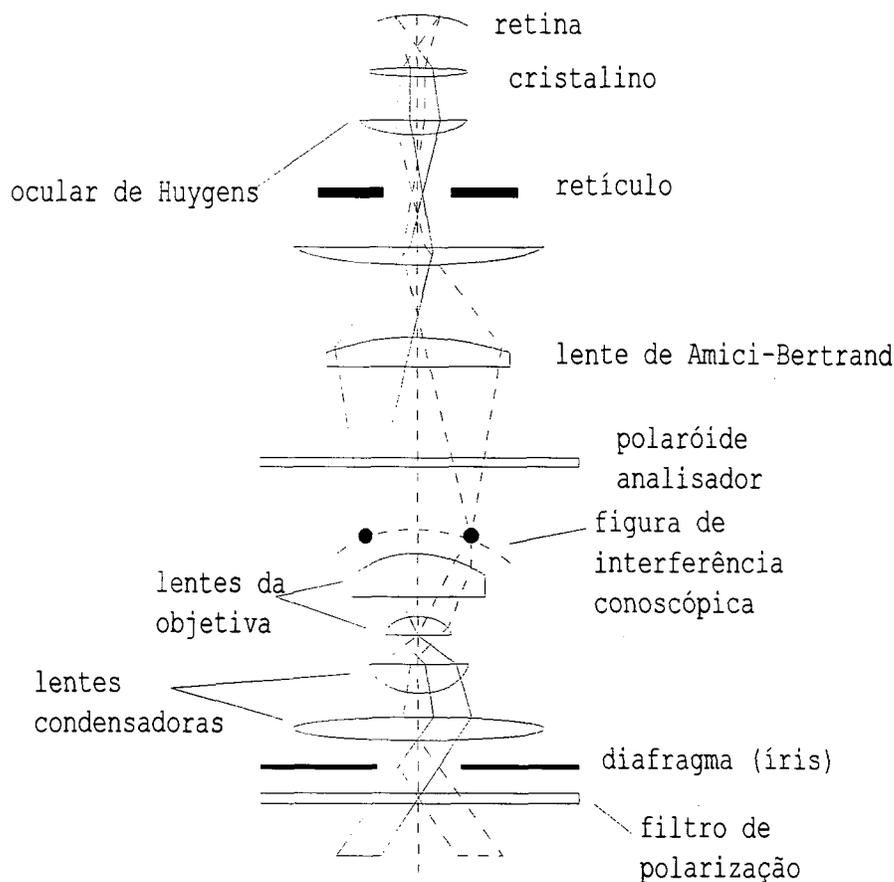


Figura II.09. Esquema de um microscópio polarizador operando em modo conoscópico.

Uma vez que o sal investigado pertence ao sistema monoclinico, ele apresenta dois eixos ópticos, os quais definem os três eixos da indicatriz óptica biaxial, sendo um deles fixo e coincidente com um dos eixos cristalográficos e os outros dois terão posição variável com a frequência da luz utilizada. Sob o microscópio polarizador (com a lente de Amici-Bertrand para operá-lo como um conoscópio), este tipo de material deve apresentar uma figura de interferência característica quando é observado na direção paralela às bissetrizes dos eixos ópticos. A partir daí, deve-se então cortar e polir três faces mutuamente perpendiculares entre si, para que se possa observar nos espectros Raman polarizados todas as componentes dos tensores de polarizabilidade. Porém, no nosso caso, optamos por trabalhar em geometria de retro-

espalhamento ( $180^\circ$ ), pois o microscópio Raman Renishaw opera apenas nesta condição. Isto requereu apenas a exposição de uma face, opticamente polida. A outra face paralela também era polida para minimizar efeitos de reflexão difusa.

Os espécimes montados e orientados foram montados em uma cabeça goniométrica e montados no espectrômetro Raman que se vai utilizar. Pequenos ajustes nos três graus de liberdade permitiram minimizar a presença de bandas espúrias, o que ocorre toda vez que o plano de polarização da radiação incidente não está paralelo ao eixo óptico por ocorrer despolarização [109].

Os monocristais foram orientados da seguinte forma. Foram obtidas secções paralelas às duas bissetrizes da face losangular e uma secção paralela à esta face losangular. Estas secções, estando montadas na resina, após nivelamento e polimento óptico, foram então observadas no microscópio polarizador, estando este com os polaróides cruzados. A secção paralela à face losangular mostrou uma figura de bissetriz óptica aguda, caracterizada pela presença dos dois melátapos (pontos de emergência dos eixos ópticos), que nunca deixavam o campo por rotação do estágio, cercados pelas isóginas, dispostos simetricamente próximos aos ângulos obtusos do losângulo. Esta face (ou secção) exibia extinção simétrica, isto é, girando-se o estágio/platina do microscópio onde o cristal estava montado, observamos claros e escuros em posições paralelas às bissetrizes do losângulo. Isto significa que esta face é paralela ao eixo de ordem 2 do sistema cristalino monoclinico. A outra secção que mostrou extinção simétrica foi aquela paralela ao plano bissector dos ângulos agudos do losângulo, sendo por esta razão também paralela ao eixo de ordem 2, e a figura observada deve corresponder à figura de bissetriz óptica obtusa. A secção restante (paralela ao plano bissector dos ângulos obtusos) deve ser paralela ao plano óptico (formado pelos dois eixos ópticos) e perpendicular à normal óptica. Esta secção não mostrou extinção simétrica, devendo portanto ser perpendicular ao eixo de ordem 2. No sistema monoclinico, pelo menos um dos eixos da indicatriz óptica é coincidente com uma das direções cristalográficas. Com isso, já localizamos no hábito cristalino

a direção correspondente ao eixo de ordem 2, que é o mesmo que passa pelo centro de gravidade dos ânions croconatos, na linha que conecta C1 e O1. Confrontando esta informação com os dados cristalográficos (que serão discutidos no capítulo seguinte), chegamos então à conclusão de que o eixo de ordem 2 do sistema monoclinico (b, para "2<sup>nd</sup> setting") é coincidente com a normal óptica Y (direção perpendicular ao plano óptico, que contém os dois melátapos).

Agora fica faltando determinar as direções X( $\approx$ a) e Z( $\approx$ c). De acordo com o padrão de desgaste/clivagem apresentado pelas secções dos cristais investigados, verificamos que a secção perpendicular à bissetriz obtusa (paralela ao plano bissector dos ângulos agudos da face losangular) apresentou o padrão de clivagem/desgaste mais regular, o que indica que ela deve ser também paralela aos planos que contém o anel oxocarbônico, pois nesta direção seria mais fácil promover a separação entre os planos. Conforme será visto no capítulo seguinte, há uma direção perpendicular aos planos formados pelas cadeias de croconatos, e acreditamos que o desgaste/clivagem seria mais facilitado nessa direção pois não seria necessário romper muitas ligações de hidrogênio e coordenações ao cátion lítio, comparativamente às outras direções. Deste modo, assumiremos que esta direção, paralela à bissetriz óptica obtusa do losângulo é a Z( $\approx$ c). Por exclusão, a outra indicatriz óptica, no caso o eixo X ( $\approx$ a) será coincidente com a bissetriz óptica aguda, normal à face do losângulo. Mais adiante, será possível verificar que esta orientação é coerente com os espectros Raman polarizados.

Com isto, determinamos uma relação aproximada das indicatrizes ópticas e dos eixos cristalográficos com o hábito cristalino. A orientação óptica completa requer o auxílio de acessórios especiais para o estabelecimento da relação entre a normal óptica e um dos eixos cristalográficos, e também dos ângulos formados entre os eixos ópticos (ou as indicatrizes X e Z) e os eixos cristalográficos a e c contidos no plano óptico. Sendo as três indicatrizes ópticas mutuamente perpendiculares entre si, então secções do cristal cortadas

perpendiculares a elas permitem a obtenção de espectros Raman sem ocorrer birefringência, contanto que o plano de polarização da radiação incidente seja paralelo à uma das indicatrizes ópticas. Informações mais detalhadas sobre orientação óptica de cristais podem ser encontradas na literatura [111].

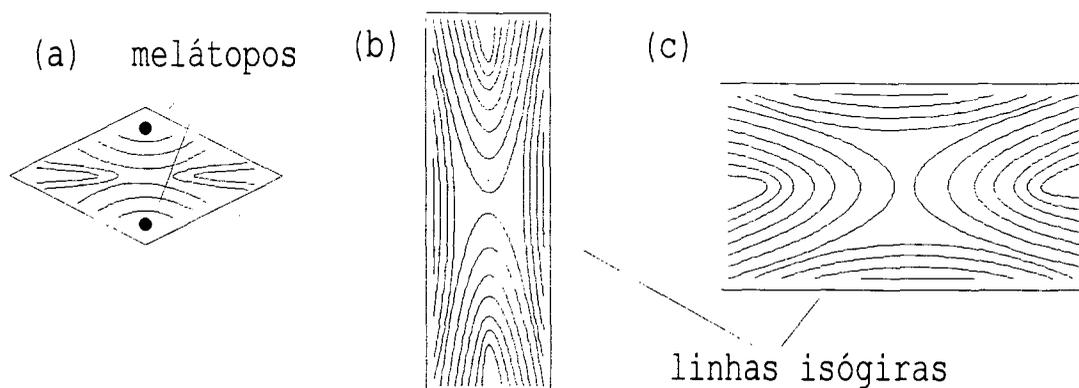


Figura II.10. Figuras de eixo óptico de monocristais orientados do sal L7H2, vistos ao microscópio polarizador (modo conoscópico), com os polaróides cruzados: (a) figura de bisettriz aguda ( $\perp X$ ); (b) figura de normal óptica ( $\perp Y$ ); (c) figura de bisettriz obtusa ( $\perp Z$ ).

A convenção utilizada para descrever os espectros polarizados de monocristais é aquela descrita por Porto [110]:  $i(pa)o$ , sendo  $i$  a direção da radiação incidente,  $p$  a direção da polarização da radiação incidente,  $a$  a direção da polarização da radiação espalhada e  $o$  a direção de observação. Para espectros obtidos em geometria de observação a  $90^\circ$ , não se utilizam sobreescritos. Para geometria de retroespalhamento ( $180^\circ$ ), coloca-se um traço sobre a direção de observação, para observação a  $45^\circ$  coloca-se ( $'$ ) e para observação em ângulos diferentes destes, utiliza-se ( $''$ ). Neste trabalho, utilizamos a geometria de retroespalhamento, embora a notação utilizada corresponda a de observação a  $90^\circ$ .

### II.B.2.c) Solução

Os espectros Raman das soluções de croconato foram obtidos em capilares montados no porta-amostra do espectrômetro Jobin-Yvon. Medidas de polarização podem ser feitas de dois modos distintos. No primeiro, utiliza-se uma lâmina de meia-onda para girar o plano de polarização da radiação incidente, e, tendo o laser de  $\text{Ar}^+$  polarização vertical, com a lâmina na posição de zero graus, obtivemos o espectro na direção perpendicular à observação. Girando a lâmina de 45 graus, o plano da radiação incidente gira de 90 graus, possibilitando a obtenção do espectro paralelo à direção de observação (ver Figura II.11, esquemas a e b) O fator de despolarização é dado por  $\rho = I_{//} / I_{\perp}$  e para este arranjo ele pode estar entre 0 e 3/4 para modos totalmente simétricos [93].

A segunda maneira de se obter espectros polarizados em solução consiste em se fixar a polarização da radiação incidente na direção perpendicular à observação e utilizar um polaróide analisador entre a amostra e a fenda de entrada do espectrômetro. Os espectros paralelo e perpendicular são obtidos simplesmente girando-se o polaróide analisador (ver figura II.11, esquemas c e d). Convém utilizar um despolarizador (*scrambler*) para impedir a entrada de luz polarizada no espectrômetro, pois a resposta das redes de difração usualmente é diferente para luz polarizada paralela ou perpendicular ao plano de incidência. Este método fornece resultados mais exatos do que o primeiro. Aqui, o fator de despolarização esperado para modos totalmente simétricos está entre 0 e 6/7 [93].

Os espectros polarizados das soluções aquosas do sal investigado foram obtidos pelo primeiro método, tendo o segundo sido utilizado para obter os espectros polarizados dos monocristais.

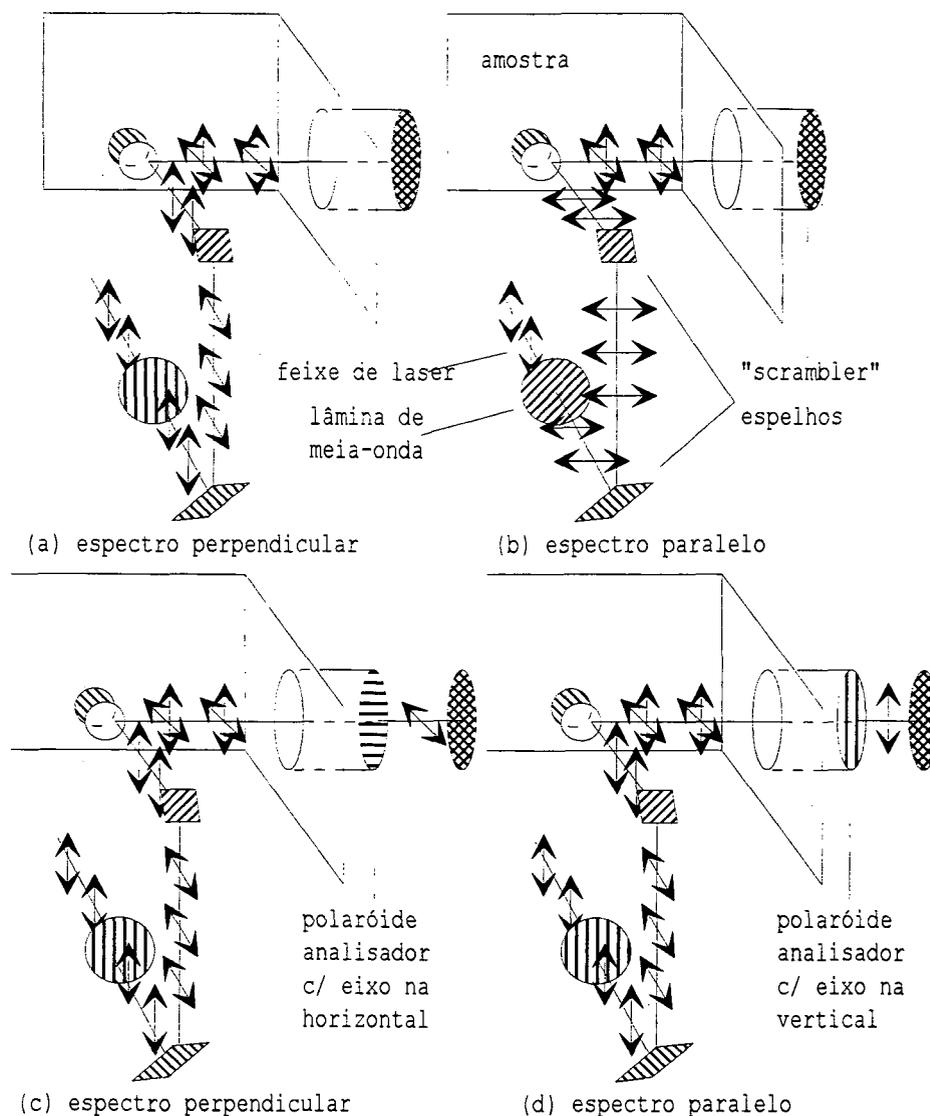


Figura II.11. Arranjos experimentais para medição do fator de despolarização ( $\rho$ ), girando a lâmina de meia-onda (a e b) e usando polaróide analisador (c e d).

## II.C) Medidas espectroscópicas

### II.C.1) Obtenção dos espectros no infravermelho

O instrumento utilizado foi o Bomem DA3.16 FT-IR. Uma das vantagens do instrumento interferométrico em relação ao dispersivo é a

chamada “vantagem de Connes”, que consiste na extrema precisão e exatidão da calibração das frequências, uma vez que o movimento do interferômetro é controlado por laser. Isto será particularmente importante quando compararmos as frequências vibracionais dos compostos investigados, pois a magnitude dos deslocamentos traz informações fundamentais sobre a natureza de um particular modo vibracional, e estas eventualmente podem ser pequenas, da ordem de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Outras vantagens dos espectrômetros interferométricos são:

- vantagem de Jacquinot: não existe limitação do *throughput* óptico por uma fenda, então a quantidade de energia que alcança o detector é muito maior, aumentando a relação sinal/ruído.

- vantagem de Fellgett: também chamada de vantagem *multiplex*, advém do fato de que no instrumento interferométrico a informação pertinente a todos os comprimentos de onda alcança o detector simultaneamente, ao contrário dos espectrômetros dispersivos, onde uma rede de difração lança um comprimento de onda por vez na fenda de saída. Deste modo, o tempo para obtenção do espectro é drasticamente reduzido no instrumento interferométrico.

Uma descrição mais detalhada destes conceitos pode ser encontrada no livro de Griffiths [112].

Devido às características do espectrômetro interferométrico, no caso o Bomem DA3.16, para facilitar dividimos as regiões de trabalho. Deste modo, ficará evidente que para cada região espectral a ser investigada, deve-se utilizar uma determinada configuração, devendo ser feitas otimizações para o tipo de experiência que se está realizando em particular.

A calibração das frequências foi verificada por comparação de espectros do vapor de água residual no instrumento evacuado, e verificamos que ela era extremamente reprodutível e exata (a partir de confronto com tabelas publicadas). Para espectros de alta resolução, o desvio observado foi menor do que  $0,05 \text{ cm}^{-1}$ . Um outro ponto digno de nota é que no instrumento interferométrico, quando há um desvio de frequência, este normalmente é pequeno e constante ao longo de todo o espectro [112]. Este fato permitiu o uso

dos espectros FT-Raman para calibração dos dados obtidos em instrumentos dispersivos.

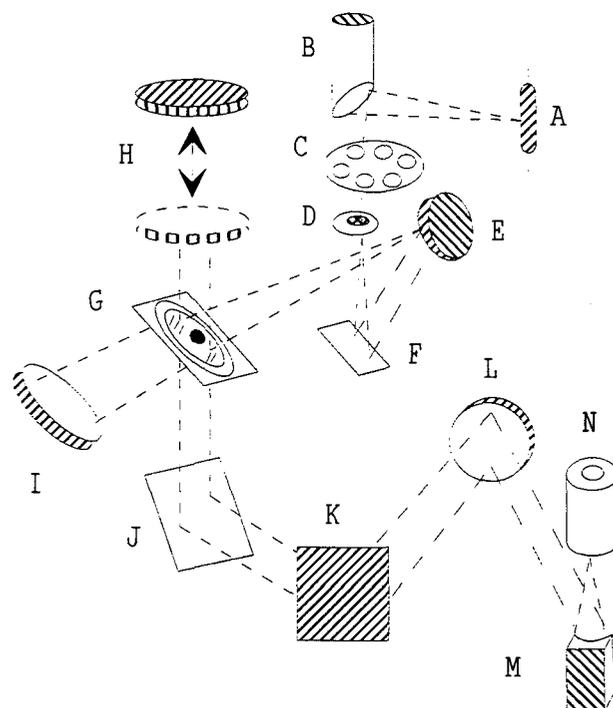


Figura II.12. Esquema do espectrômetro Bomem DA3.16.

(A) fonte; (B) espelho seletor; (C) carrossel de filtros; (D) íris; (E) colimador; (F) espelho de transferência; (G) divisor de feixe; (H) espelho móvel; (I) espelho fixo; (J) espelho seletor de saída; (K) espelho plano; (L) espelho focalizador; (M) espelho do detector; (N) detector.

### II.C.1.a) Infravermelho afastado: 20-700 cm<sup>-1</sup>

Normalmente a literatura se refere à esta região como a faixa que compreende de 20 a 400 cm<sup>-1</sup>. Porém, em virtude das características de nosso instrumento, iremos extendê-la um pouco acima.

Nesta região, vários fatores “conspiram” contra a boa qualidade dos espectros, a saber: baixa emissividade das fontes disponíveis, baixa sensibilidade dos detectores utilizados (exceção feita ao bolômetro de Cu-Ge@4,2K), baixa eficiência de modulação dos divisores de feixe de Mylar e

intensa absorção do espectro rotacional puro da água (principalmente abaixo de  $300\text{ cm}^{-1}$ ). Com isso, para se obter espectros com boa relação sinal/ruído de resolução adequada (cerca de  $4\text{ cm}^{-1}$ ), torna-se necessário obter espectros com grande número de coadições (512 ou mais), sendo sempre obtidos em quintuplicata (despreza-se o que estiver discordante), fazendo-se a média entre eles. Este procedimento dá resultados melhores do que agrupar todas as varreduras (scans) numa única aquisição (lembrar aqui a teoria de lavagem de precipitados: é melhor utilizar várias porções pequenas do que uma única grande). Coleta-se um grupo para a referência, um para a janela e um para a amostra. Alie-se este processo trabalhoso à baixa velocidade de varredura exigida pelo detector DTGS/polietileno ( $\sim 0,30\text{ cm/s}$ ), o resultado será traduzido em experimentos bastante longos. Mesmo assim, foi possível obter espectros até  $70\text{ cm}^{-1}$ , com uma relação sinal ruído aceitável. O conjunto utilizado foi:

fontes: Global (até  $100\text{ cm}^{-1}$ ) ou lâmpada de Hg-Xe de alta pressão (200-50  $\text{cm}^{-1}$ );

detectores: DTGS/polietileno;

divisores de feixe: Mylar, espessura de acordo com a região explorada;

### II.C.1.b) Infravermelho médio: 400-6000 $\text{cm}^{-1}$

Esta é a região onde o instrumento exhibe seu melhor desempenho, devido à eficiência do divisor de feixe e da óptica, alta emissividade da fonte e alta sensibilidade dos detectores empregados. Empregamos resolução espectral de 4 ou  $1\text{ cm}^{-1}$  e o número de aquisições foi de 128 ou 256.

fontes: Global.

detectores: DTGS/KBr, MCT, InSb

divisores de feixe: KBr/Ge,  $\text{As}_2\text{S}_3/\text{BaF}_2$ .

### II.C.1.c) Infravermelho próximo: 4000-12000 cm<sup>-1</sup>

Nesta região, o detector que opera melhor é o InSb. Os outros (MCT, DTGS/KBr) também podem ser utilizados, porém com prejuízo da faixa de 7000 a 12000 cm<sup>-1</sup>. Utilizou-se 128 aquisições e resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. O conjunto utilizado foi:

fontes: quartzo-halogênio, laser de Nd-YAG (para FT-Raman);

detectores: MCT, InSb, InGaAs (para FT-Raman);

divisores de feixe: quartzo/TiO<sub>2</sub>.

### II.C.2) Obtenção dos espectros Raman

#### II.C.2.a) Espectroscopia Raman dispersiva

Foram obtidos os espectros Raman normais de amostras policristalinas do sal normal e do anidro, utilizando-se as técnicas de cela giratória e capilar, bem como dos monocristais orientados. O Jobin-Yvon U-1000 é um duplo monocromador (i.e., possui duas redes de difração de 1800 linhas/mm), com excitação por lasers de íons de argônio e de criptônio. A detecção é feita através de uma válvula fotomultiplicadora RCA-C31034-A02 (alta sensibilidade e baixo ruído de fundo), cujo sinal vai para um contador de fótons (EG & G PARC), o qual é digitalizado por uma interface. Esta interface também controla as demais operações do espectrômetro, estando conectada a um microcomputador, através do qual executa-se os programas de aquisição dos espectros. Devido ao seu elevado contraste, foi possível obter espectros até a 20 cm<sup>-1</sup> da linha excitante. A região de frequências baixas dos compostos investigados exibe diversas bandas de elevada intensidade, que serão atribuídas aos modos externos envolvendo o ânion croconato. O instrumento pode

acomodar uma cabeça goniométrica que permite obter espectros Raman polarizados de monocristais com ajuste fino nos três graus de liberdade, bem como óptica para retroespalhamento, isto é, obtenção dos espectros em geometria de  $180^\circ$ . Os espectros foram obtidos com resolução espectral de  $3 \text{ cm}^{-1}$  para solução e  $1 \text{ cm}^{-1}$  para os sólidos. Os espectros polarizados dos monocristais foram obtidos com os arranjos (c) e (d) da figura II.11.

### II.C.2.b) Espectroscopia Raman interferométrica

Com auxílio do acessório para FT-Raman do BOMEM DA3.16, temos a vantagem do instrumento interferométrico, também chamada de “vantagem de Connes”, que consiste na elevada precisão e exatidão da calibração das frequências, uma vez que o movimento do interferômetro é controlado por laser. Isto torna confiável a comparação das frequências vibracionais dos compostos investigados, pois a magnitude dos deslocamentos traz informações fundamentais sobre a natureza de um particular modo vibracional, e estas eventualmente podem ser pequenas, da ordem de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos com as resoluções de 4 (128 aquisições) e  $1 \text{ cm}^{-1}$  (512 aquisições). a calibração das frequências foi verificada com o indeno, tendo sido verificada concordância de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . O pico residual do laser de excitação também foi utilizado ( $1064 \text{ nm} = 9394,5 \text{ cm}^{-1}$ ).

### II.C.2.c) Microscópio Raman

O Renishaw Raman Microscope System 3000, devido às suas características ópticas, possui elevada sensibilidade, tornando-o especialmente indicado para observação de bandas Raman de intensidade fraca, como é o caso dos modos externos envolvendo a molécula de água e o cátion lítio(I), além de bandas harmônicas e de combinação das fundamentais, fora da região de pré-ressonância. Ele pode operar tanto em modo de varredura como em modo

multicanal. Testes prévios mostraram sua sensibilidade à polarização da radiação espalhada através do uso de polaróides, scramblers e lâminas de meia-onda, tornando possível obter com sucesso espectros Raman polarizados. Deve-se utilizar nesse caso objetivas de pequena abertura, pois nesse tipo de instrumento, devido à natureza altamente convergente do feixe de laser, bandas espúrias devidas a vazamento de polarização podem ocorrer facilmente. Dois arranjos são possíveis para obtenção de espectros polarizados. No primeiro, utiliza-se simplesmente o polaróide analisador (L), sendo girado de  $90^\circ$  para os espectros paralelo e perpendicular (de acordo com a polarização do laser empregado). O segundo arranjo forneceu melhores resultados (a intensidade das bandas espúrias foi minimizada) e consiste em se colocar o polaróide analisador na posição de extinção do laser empregado (vertical para o laser de He-Ne que emite luz polarizada horizontalmente e vice-versa para o laser de argônio) e com o auxílio de uma lâmina de meia-onda apropriada entre os elementos (G) e (H) gira-se o plano de polarização da radiação incidente. No espectro paralelo, a radiação incidente tem seu plano de polarização paralelo à direção de observação (direção de polarização do polaróide analisador) valendo o contrário no espectro perpendicular. Nos lasers empregados (He-Ne: Spectra-Physics modelo 127; Ar<sup>+</sup>: OhmniChrome™) a componente residual de polarização foi eliminada com um prisma de Glam-Thompson (Melles-Griot), porém, verificamos que ela é bem pequena, cerca de um centésimo para estes lasers. A potência do laser é controlada por meio de filtros de densidade neutra colocados na entrada do instrumento. Empregou-se cerca de 20 mW na saída, que representa cerca de 2 mW na amostra. Para os sólidos policristalinos, obtivemos os espectros em modo de varredura, usando 40 aquisições com tempo de integração de 20 segundos, a fim de conseguir a melhor relação sinal/ruído. Para os monocristais, empregamos 10 aquisições de 10 segundos. Testes prévios indicaram a ótima reprodutibilidade do instrumento, não tendo sido observado nenhum efeito de “deslizamento” da parte mecânica, que se refletiria em espectros com bandas largadas na medida em que se aumentasse o

---

número de aquisições. Na região do vermelho, a resolução espectral utilizada foi cerca de  $2 \text{ cm}^{-1}$  e na região do verde,  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

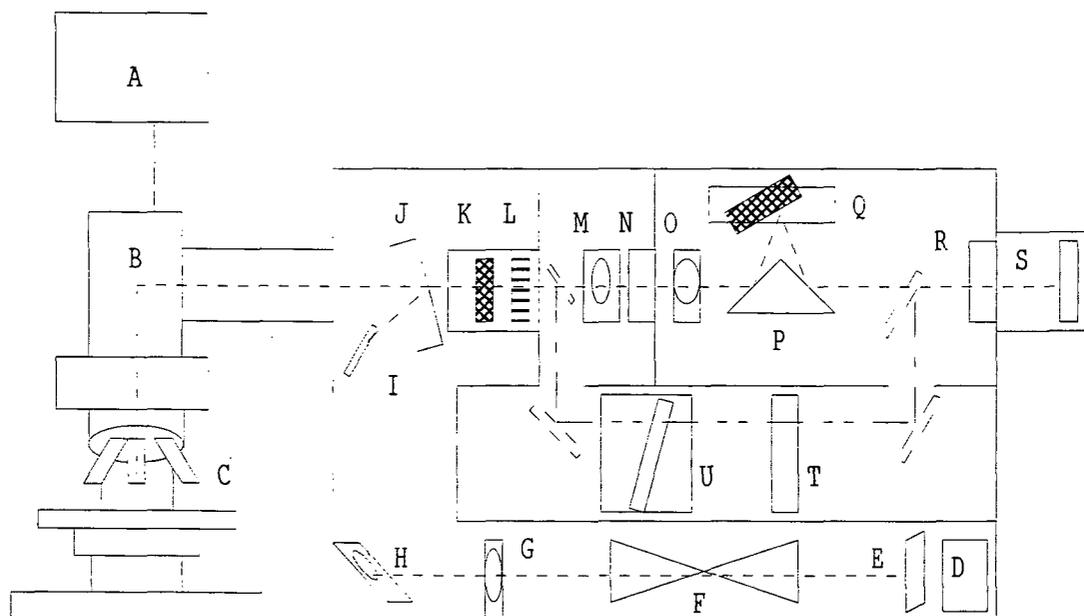


Figura II.13. Esquema do Microscópio Raman Renishaw System 3000.

(A) câmara de vídeo; (B) microscópio Olympus BH-2; (C) objetivas; (D) filtros de atenuação do laser; (E) espelho de alinhamento; (F) sistema de ajuste focal do laser; (G) filtro de plasmas; (H) espelho ajustável; (I) espelho fixo; (J) e (K) divisores de feixe dicróicos (tipo *notch-filter* holográfico); (L) polarizador analisador; (M) lente focalizadora; (N) fenda; (O) lente focalizadora; (P) espelho triangular isósceles; (Q) rede de difração; (R) lente focalizadora; (S) elemento CCD. (M) e (N) formam o filtro espacial.

### II.C.3) Medidas espectroscópicas em temperaturas criogênicas

Freqüentemente nos deparamos no espectro infravermelho ou Raman com bandas superpostas, que dificultam a correta definição de intensidade e freqüência. Pode-se contornar este problema com deconvolução espectral, ou então, diminuindo a meia-largura das bandas, abaixando-se a temperatura da amostra. Resumidamente, isto ocorrerá pois no cristal real, há termos

anarmônicos que contribuem para a descrição do potencial, e estes termos são responsáveis por interações fônon-fônon, as quais introduzem um termo de amortecimento na expressão que descreve a constante dielétrica dos cristais, o qual tem por efeito aumentar a largura espectral das linhas. Quando se diminui a temperatura, este fator de amortecimento diminui, pois a população de fônons será diminuída, diminuindo a probabilidade de dois fônons interagirem, aumentando o seu tempo de vida, o que leva ao estreitamento da linha (lembrar do Princípio da Incerteza de Heisenberg na forma  $\Delta E \cdot \Delta t \approx h/2\pi$ ). Uma exposição mais detalhada pode ser encontrada na referência [94].

Deve-se ter em mente porém que quando promovemos o abaixamento de temperatura, o retículo cristalino experimentará uma contração, o que pode levar a mudança nas constantes de força associadas aos modos externos, provocando então seu deslocamento de frequência, sendo eles mais afetados do que os modos internos. Outro fenômeno que pode acontecer é a mudança de fase cristalina. Ainda assim, fizemos medidas de espectros Raman e no infravermelho, em temperaturas próximas à do nitrogênio líquido, por termos constatado que o sistema não apresentou transição de fase até as temperaturas empregadas. Estas se traduzem pela mudança súbita do padrão de desdobramentos observados (pois com outra fase cristalina, haverá mudança do número e tipo de bandas observadas) e também pela presença de modos externos que se deslocam apreciavelmente (*soft modes*).

Para os espectros Raman, empregamos uma cela de vidro na qual a amostra, acondicionada em um capilar de vidro selado, é colocada em um dedo frio de cobre. Faz-se vácuo até ca. 10 mTorr e então coloca-se nitrogênio líquido vagarosamente. Registra-se um espectro antes da adição e depois de colocado o nitrogênio líquido, registram-se espectros até se verificar que o sistema entrou em equilíbrio térmico, deixando como definitivo aquele que se registrou por último.

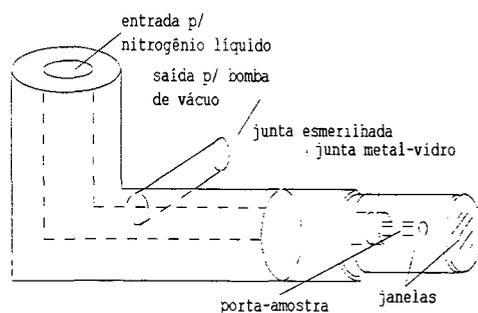


Figura II.14. Cella para obtenção de espectros Raman em baixa temperatura.

De maneira análoga, para os espectros no infravermelho, foi utilizada uma cela de metal, à qual também se fazia vácuo e depois se adicionava nitrogênio líquido. A amostra, na forma de pastilha, era colocada em um dedo frio provido de uma janela vazada de latão, assegurando-se o contato térmico com graxa condutora de silicone aplicada nos pontos de contato.

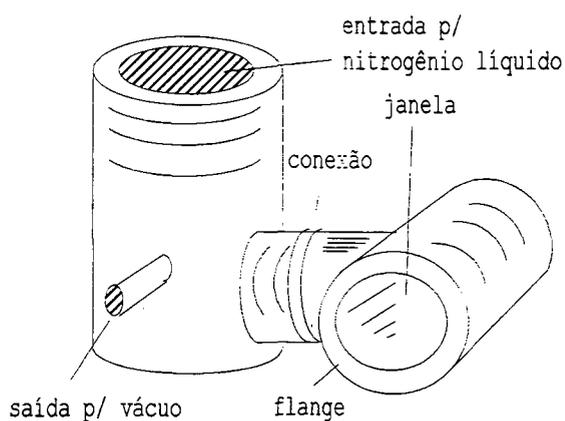


Figura II.15. Cella para obtenção de espectros de absorção no infravermelho em baixa temperatura.

## II.D) Cristalografia de raio-X

As amostras para obtenção de difração de raio-X foram selecionadas com o auxílio de um microscópio polarizador para então serem montadas na cabeça goniométrica do difratômetro Nonius CAD-4. A radiação utilizada foi a Molibdênio  $K\alpha$ , filtrada por monocromador de grafite. Foram coletadas 925 reflexões. Mais detalhes poderão ser encontrados na referência [81].

## Capítulo III - Análise Vibracional

### III.A) Estrutura cristalina do L7H2

A principal motivação para termos investigado a estrutura cristalina do L7H2 foi a necessidade de se conhecer as posições dos átomos na célula unitária, a fim de possibilitar a aplicação do método das correlações e do método do grupo de fator, os quais permitiram a previsão do número, tipo e espécies de simetria dos modos vibracionais do sólido. Com isso, antes de passar à análise vibracional propriamente dita, iremos descrever e discutir a estrutura do sal investigado. Apesar de já termos publicado este trabalho [81], julgamos oportuna esta discussão, por possibilitar o aprofundamento de alguns pontos fundamentais, como p.e., o papel da ligação de hidrogênio no retículo cristalino do sal L7H2.

Foram obtidos monocristais do sal croconato de lítio dihidratado e sua estrutura foi determinada por difração de raio-X. Os cristais são do sistema monoclinico, pertencentes ao grupo espacial  $C_{2h}^6$  n°15 (C2/c), tendo duas unidades-fórmula por célula de Bravais e morfologicamente são constituídos de prismas amarelos de secção losangular. Os parâmetros de célula unitária estão na Tabela III.01.

Tabela III.01. Parâmetros de célula unitária para o sal L7H2.

$a = 15,1058(6) \text{ \AA}$	$V = 722,79(5) \text{ \AA}^3$
$b = 7,5393(2) \text{ \AA}$	$D_x = 1,745 \text{ Mg.m}^{-3}$
$c = 6,6094(3) \text{ \AA}$	$D_m = 1,75 \text{ Mg.m}^{-3}$
$\beta = 106,200(3)^\circ$	$Z = 4, Z_B = 2$

Neste grupo, os átomos podem ocupar as seguintes posições:  $C_i$  (2),  $C_2$  (2) e  $C_1$  (4). No caso do L7H2, os átomos C1 e O1 ocupam posições de simetria  $C_2$ , ao passo que os demais átomos ocupam posições de simetria geral ( $C_1$ ). Os elementos de simetria da célula unitária do grupo de espaço  $C_{2h}^6$  estão

mostrados na figura III.01. Na figura III.02 estão mostradas projeções estereoscópicas da célula unitária nas direções a, b e c. Nas figuras III.03 a III.05, mostramos projeções normais com mais detalhes, também ao longo dos eixos a, b e c.

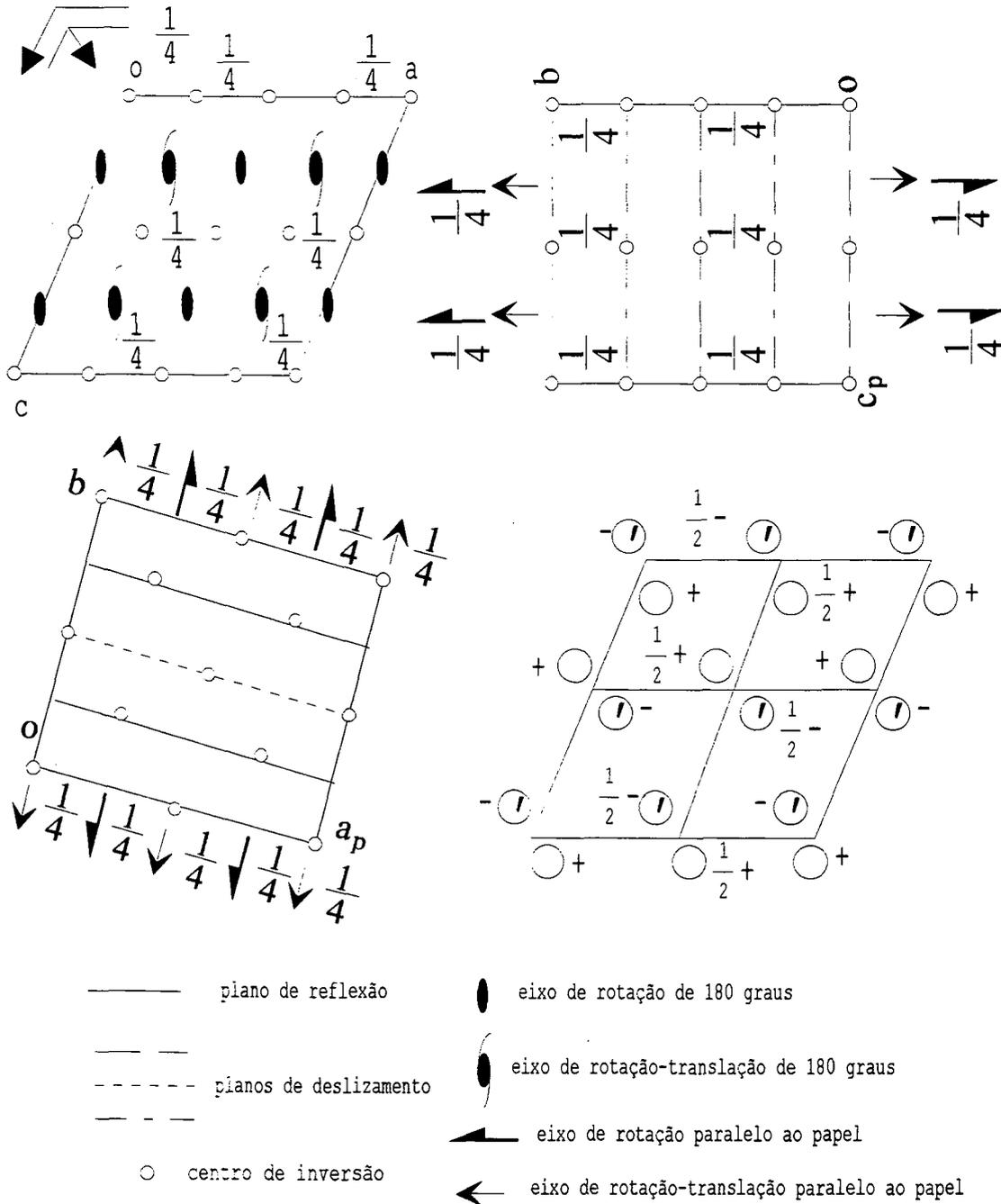
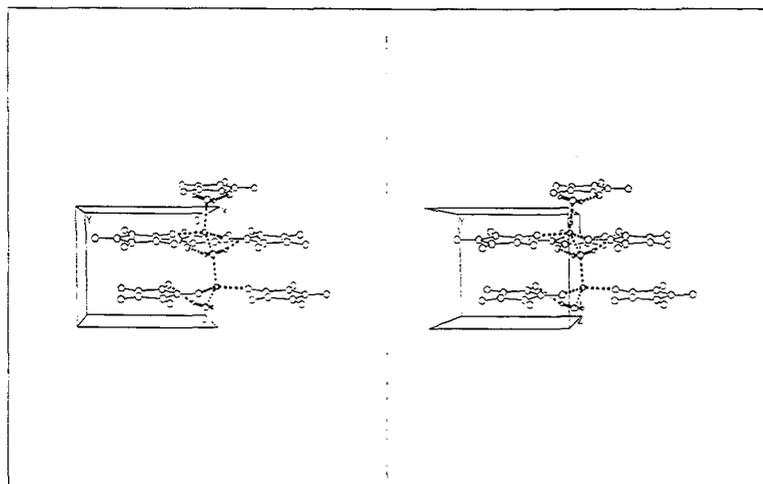
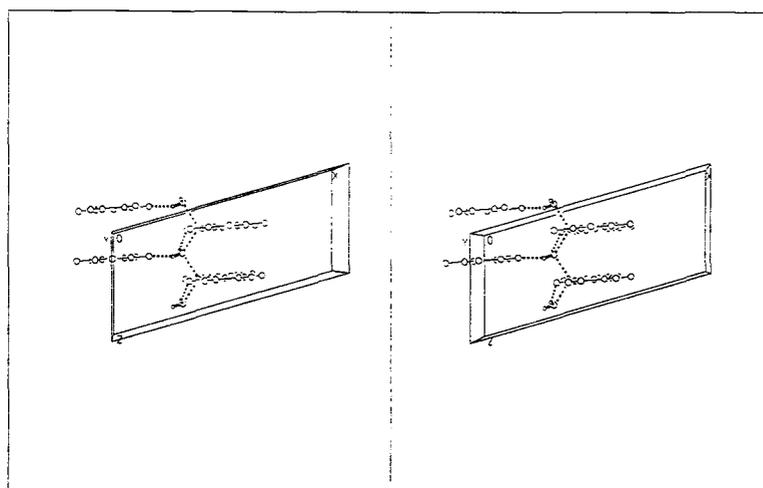


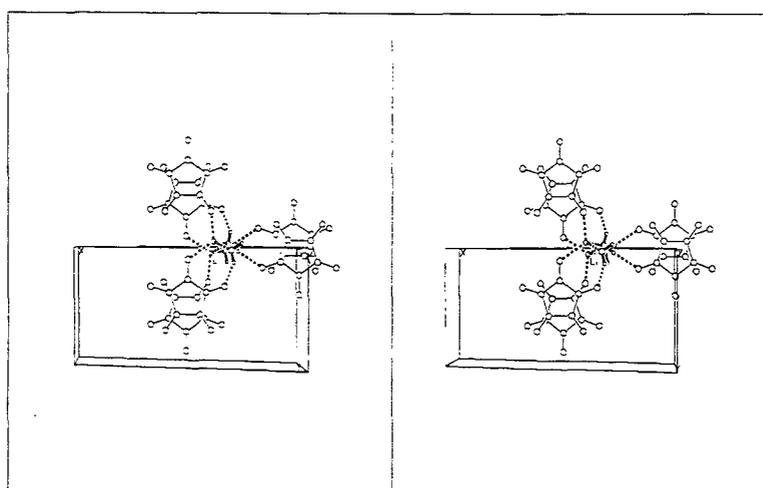
Figura III.01. Elementos de simetria da célula unitária do grupo espacial  $C2/c$ .



(a)



(b)



(c)

Figura III.02. Projeções estereoscópicas da célula unitária do sal L7H2: (a) ao longo do eixo x(a); (b) ao longo do eixo y(b); (c) ao longo do eixo z(c).

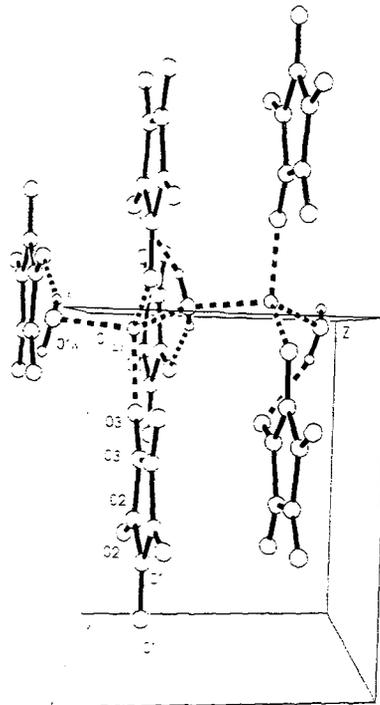


Figura III.03. Projeção normal ao eixo x(a).

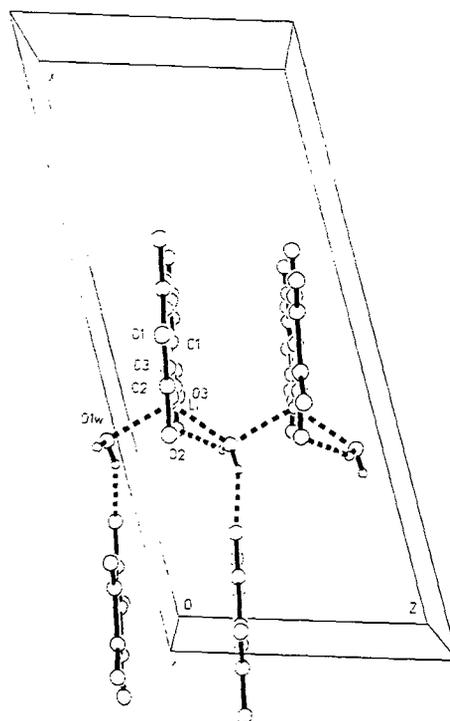


Figura III.04. Projeção normal ao eixo y(b).

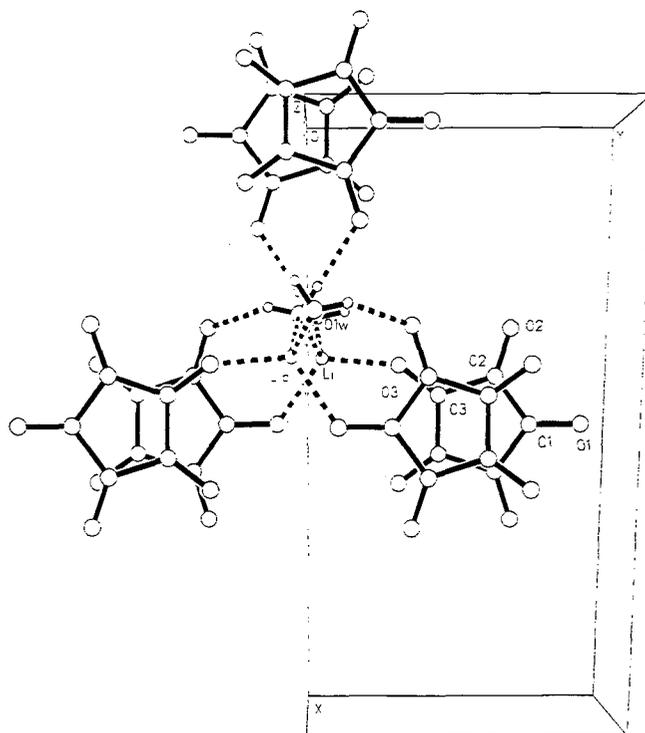


Figura III.05. Projeção normal ao eixo  $z(c)$ .

A estrutura cristalina do L7H2 é basicamente formada por cadeias infinitas de moléculas de croconato estendendo-se ao longo do eixo  $b$ , em planos quase perpendiculares aos planos  $ac$  e  $bc$ , fazendo com os quais ângulos de  $89,8(9)^\circ$  e  $85,1(2)^\circ$ , respectivamente. Estes planos fazem com o plano  $ab$  um ângulo de  $11,34(5)^\circ$ . O ânion croconato forma cadeias interligadas pelos íons lítio através de interações  $\text{Li}^+ - \text{O1}$  e  $\text{Li}^+ - \text{O3}$ , com um ângulo de  $119,4(2)^\circ$ . Tais cadeias também estão transversalmente ligadas entre si ao longo do eixo  $c$ , através de moléculas de água e íons lítio, com um ângulo de  $\text{OW} - \text{Li}^+ - \text{OW}^{\text{ii}}$  de  $113,2(2)^\circ$ . Outra cadeia é gerada pela operação de simetria  $(1/2+x, 1/2+y, z)$ , estando ambas conectadas por ligações de hidrogênio formadas pela molécula de água e a esfera de coordenação do cátion lítio. A distância entre os centros de camadas adjacentes na coluna de empilhamento dos croconatos é de metade do comprimento da aresta  $c$  da célula unitária, i.e., ca  $3,30(5)\text{Å}$ . Observar que esta distância relativamente curta (compare com o valor correspondente para a

grafite, 3,4 Å) entre os planos consecutivos sugere a presença de algum tipo de interação  $\pi$ - $\pi$  envolvendo os íons oxocarbônicos na direção do empilhamento, como já proposto para o caso do  $K_2C_4O_4 \cdot H_2O$  [9].

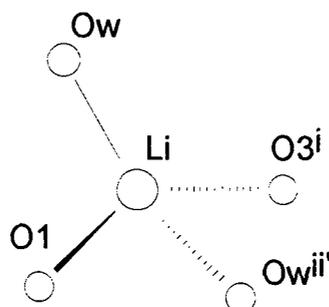


Figura III.06. Coordenação do cátion lítio no sal L7H2.

Na figura III.06, podemos ver que o íon lítio coordena-se tetraedricamente a dois oxigênios de dois croconatos distintos (O1 e O3<sup>i</sup>) e duas águas. O ângulo médio é de 109,4°. Na tabela III.02 estão mostrados os ângulos e as distâncias de coordenação envolvendo o íon lítio.

Tabela III.02. Ângulos e distâncias do cátion lítio coordenado tetraedricamente no sal L7H2.

distâncias (Å)		ângulos (°)	
Li-O1	1,984(3)	O3 <sup>i</sup> -Li-O1	119,4(2)
Li-O3 <sup>i</sup>	1,917(3)	O3 <sup>i</sup> -Li-Ow	107,6(2)
Li-Ow	1,990(4)	O3 <sup>i</sup> -Li-Ow <sup>ii</sup>	98,9(2)
Li-Ow <sup>ii</sup>	1,994(3)	O1-Li-Ow	107,7(1)
		O1-Li-Ow <sup>ii</sup>	109,9(2)
		Ow-Li-Ow <sup>ii</sup>	113,2(2)

É interessante notar que o outro sal de ânion oxocarbônico contendo lítio para o qual existe estrutura reportada, como é o caso do  $LiHC_4O_4 \cdot H_2O$  [82], a coordenação deste cátion também é tetraédrica, porém encontra-se substancialmente mais distorcida do que no caso estudado. Este modo de coordenação tetraédrica é bastante comum entre complexos de íons de metais

não-transicionais, uma vez que esta geometria é a que oferece, do ponto de vista eletrostático, o arranjo mais estável [83].

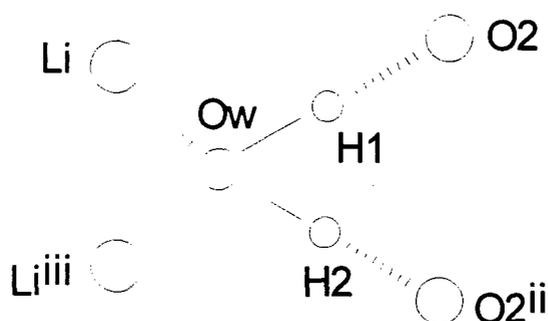


Figura III.07. Coordenação da molécula de água no sal L7H2.

Na figura III.07 também observamos que a molécula de água está coordenada tetraedricamente a dois íons lítio (Li e Li<sup>iii</sup>) e dois oxigênios (O2 e O2<sup>ii</sup>) oriundos de duas moléculas distintas de croconato. Isto a coloca, com relação à coordenação de seus pares isolados (que estão direcionados para os íons lítio monovalentes), como tipo A, classe 2, de acordo com Chidambaram [113]. Os ângulos e distâncias de coordenação estão na tabela III.03.

Tabela III.03. Ângulos (°) de coordenação da molécula de água no sal L7H2.

Li-Ow-O2	74,0	Li-Ow-Li <sup>iii</sup>	115,4
Li-Ow-O2 <sup>ii</sup>	110,5	Li <sup>ii</sup> -Ow-O2	109,5
Li <sup>iii</sup> -Ow-O2 <sup>ii</sup>	114,5	O2-Ow-O2 <sup>ii</sup>	126,8
H1-Ow-H2	108,7(2)	Ow-H1-O2	157,8(2)
Ow-H2-O2 <sup>ii</sup>	169,0(1)		

Observa-se que O2 está ligado a duas moléculas de água diferentes, através de pontes de hidrogênio. Devido à distorção acentuada Li-Ow-O2 (74°), i.e., seu grande desvio em relação ao ângulo tetraédrico regular (109,5°), o ângulo H1-Ow-H2 também se encontra ligeiramente distorcido: 108,7(2)° (em fase gasosa, 104,5°). Os ângulos Ow-H1-O2 (157,8°) e Ow-H2-O2<sup>ii</sup> (169,0°), indicam uma certa distorção das ligações de hidrogênio, i.e., Ow, H1 e O2 não formam uma

linha reta, o mesmo ocorrendo com Ow, H2 e O2<sup>ii</sup>. Isto é provavelmente devido à assimetria do microambiente definido por Li, Li<sup>iii</sup>, O2 e O2<sup>ii</sup>, onde a molécula de água se encontra. É possível correlacionar a força da ligação de hidrogênio com o ângulo de distorção. Uma ligação (H.....O) mais fraca (comprimento maior) seria mais facilmente distorcida, levando a um desvio maior do ângulo de 180° na ligação (H...O-H) [114]. Porém, esta correlação não se verificou no sistema investigado.

Para caracterizar a simetria das ligações de hidrogênio, estamos assumindo o critério adotado por Lutz [84], considerando simétrica a ligação de hidrogênio quando os dois átomos de hidrogênio da mesma molécula de água estiverem envolvidos em ligações de forças (ou distâncias) idênticas. Outros critérios levam em consideração os pontos de mínimo da curva de potencial ou a equivalência cristalográfica entre os átomos doador e aceptor.

As distâncias Ow-O2 (~2,75 Å) e Ow-O2<sup>ii</sup> (~2,69 Å) indicam que a força destas ligações de hidrogênio está entre média e forte [84]. Na tabela III.04 temos o restante dos parâmetros geométricos mais significativos:

Tabela III.04: parâmetros geométricos da ligação de hidrogênio.

distâncias (Å)		ângulos (°)	
Ow-O2	2,747(2)	Ow-O2-Ow <sup>ii</sup>	108,5
Ow-O2 <sup>ii</sup>	2,692(2)	H2-O2-H1	99,6
O2-H2	1,95(2)	Ow-Ow <sup>ii</sup>	2,67 Å
O2-H1	1,81(2)		
Ow-H1	1,01(2)		
Ow-H2	1,10(2)		

Nota-se também que a ligação de hidrogênio é ligeiramente assimétrica, pois Ow-O2 ≠ Ow-O2<sup>ii</sup>, assim como O2-H2 ≠ O2-H1. A própria molécula de água também apresenta duas ligações não-equivalentes, pois Ow-H1 ≠ Ow-H2. Comparando-se os valores destas distâncias de ligação com r<sub>OH</sub> da molécula de água em fase gasosa (0,97 Å), poderíamos até dizer que a ligação Ow-H2 é a mais afetada pela ligação de hidrogênio. Estes alongamentos de distância são

esperados, uma vez que na formação da ligação de hidrogênio ocorre enfraquecimento da ligação O-H. Geralmente, quanto menor a distância (O...H), maior será a distância (O-H) [84,114], porém novamente nosso sistema não segue a regra. Uma vez que os hidrogênios são localizados indiretamente na estrutura cristalina (mapas de diferença de Fourier), talvez seja temerário tecer tais comentários, pois não temos absoluta certeza destes valores, sendo necessário recorrer à difração de nêutrons para obter valores mais exatos, em que pese não termos átomos pesados no nosso sistema, cujo elevado fator de espalhamento normalmente prejudica a observação de átomos menores no retículo cristalino.

Para efeito de comparação, listamos alguns parâmetros mais significativos sobre ligações de hidrogênio presentes em outros sistemas oxocarbônicos:

Tabela III.05. Parâmetros geométricos de ligações de hidrogênio presentes em outros sistemas oxocarbônicos (distâncias em angstroms, ângulos em graus).

	H <sub>2</sub> SQ[75]	D <sub>2</sub> SQ[78]	H <sub>2</sub> DT[12]	LiHSQ.H <sub>2</sub> O [82]	RbHCR [10]	AMHCR[10]
H1-O1	1,04	1,01	---	1,13	---	---
H2-O2	1,11	1,04	---	---	---	---
O1-O3	2,55	2,57	2,55	---	2,50	2,46
O2-O4	2,55	2,57	---	2,43	---	---
O1-H1-O3	178	174	178	---	---	---
O2-H2-O4	176	176	---	176	---	---
H1-O3	1,51	1,56	---	1,30	---	---
H2-O4	1,44	1,54	---	---	---	---

abrev.: H<sub>2</sub>SQ = ácido esquárico; D<sub>2</sub>SQ = ácido deuterioesquárico; H<sub>2</sub>DT = ácido déltico; LiHSQ.H<sub>2</sub>O = hidrogenoesquarato de lítio monohidratado; RbHCR = hidrogenocroconato de rubídio; AMHCR = hidrogenocroconato de amônio.

Tabela III.06. Parâmetros geométricos de ligações de hidrogênio envolvendo moléculas de água presentes em outros sistemas oxocarbônicos (distâncias em angstroms, ângulos em graus).

	LiHSQ.H <sub>2</sub> O [82]	K <sub>2</sub> SQ.H <sub>2</sub> O [9]	ZnSQ.4H <sub>2</sub> O [77]
Ow-O	2,73; 2,72	2,76	2,81; 2,79; 2,72; 2,99
Ow-Hw	0,83	0,94	0,98; 0,99; 0,95
O-Hw	1,90; 1,91	1,8	1,81; 1,84; 1,75; 2,15
Ow-Hw-O	178	---	178; 166; 163; 146
Hw1-Ow-Hw2	113,5	120	109; 104

abrev.: K<sub>2</sub>SQ.H<sub>2</sub>O = esquarato de potássio monohidratado; ZnSQ.4H<sub>2</sub>O = esquarato de zinco tetra hidratado.

Creemos ser relevante comentar algo a respeito do efeito provável da substituição isotópica na ligação de hidrogênio e na estrutura cristalina do sal investigado. Como se pode verificar pela tabela III.05, quando se efetua a substituição isotópica de hidrogênio por deutério, geralmente ocorre alongamento da distância (O...X), encurtamento da distância (X-O) e diminuição do ângulo (O...X-O), como se a ligação ficasse mais fraca [84]. Porém, no caso de ligações de hidrogênio fortes, como aquelas presentes em hidróxidos alcalinos no estado sólido (CsOH, RbOH e NaOH), o quadro observado é revertido [84]. Estas mudanças se fazem acompanhar por um sutil aumento dos parâmetros cristalográficos de rede. Outro efeito importante é a mudança de temperaturas de transição de fase, fato que está associado a um efeito quântico envolvendo a massa do próton ou do dêuteron, sendo observado um aumento em tais temperaturas para os compostos deuterados [84]. Uma vez que no momento presente não dispomos de dados de difração de raio-X ou de análise térmica (DSC) em temperaturas baixas, nossas suposições sobre a ocorrência ou não de transições de fase serão apoiadas na observação do padrão geral dos espectros vibracionais, embora a vasta maioria dos estudos

espectroscópicos envolvendo uso de substituição isotópica assumam que os compostos deuterados são isomorfos com seus precursores.

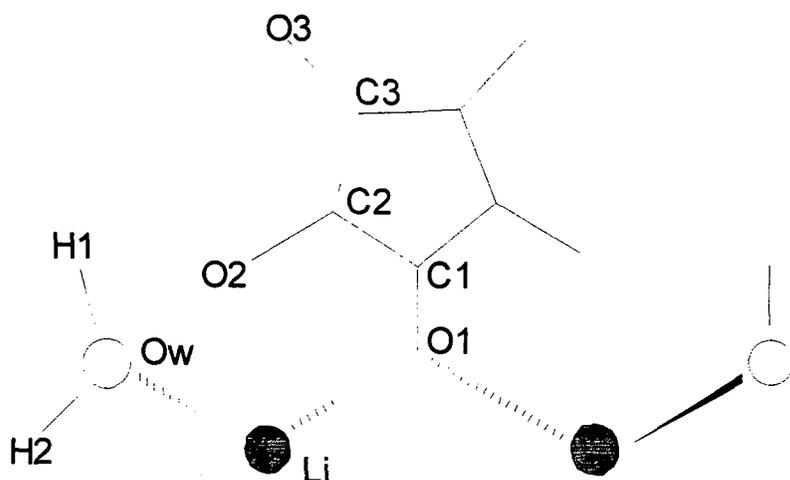


Figura III.08. Estrutura molecular do croconato, com identificação dos átomos.

O íon croconato não apresenta distorção significativa de planaridade pois os ângulos diédricos C1-C2-C3-C3', etc. são muito próximos de  $180^\circ$ . Da mesma forma, suas distâncias e ângulos internos não fogem significativamente da forma pentagonal, conforme já observado para o sal de amônio [8]. Porém, o ângulo C2-C1-C2' ( $109,4^\circ$ ) é um pouco maior do que o esperado para um pentágono regular ( $108^\circ$ ). As distâncias C=O são comparáveis às encontradas em outros compostos contendo o ânion croconato. Na tabela III.07 estão mostrados parâmetros geométricos do ânion croconato.

Tabela III.07: ângulos e distâncias de ligação do ânion croconato.

distâncias (Å)		ângulos ( $^\circ$ )	
O1-C1	1,268(3)	C1-O1-Li	124,5(1)
O2-C2	1,245(2)	O1-C1-C2	125,44(9)
O3-C3	1,235(2)	O2-C2-C1	126,1(2)
C1-C2	1,451(2)	O2-C2-C3	126,1(1)
C2-C3	1,469(2)	C1-C2-C3	107,9(1)
C3-C3'	1,46	O3-C3-C2	126,3(2)

Entretanto, é digno de nota que a distância C1-O1 (1,268 Å) é um pouco maior do que a distância C2-O2 (1,239 Å) e C3-O3 (1,248 Å), o que indica um certo deslocamento de carga da ligação C1-O1 em direção ao oxigênio, devido à interação deste com os dois íons lítio. O mesmo pode ser dito com relação às distâncias C3-O3. Assim, embora O2 esteja interagindo com dois hidrogênios, parece que o efeito eletrostático causado pelas cargas positivas do íon lítio é maior do que o efeito provocado pelas duas ligações de hidrogênio. O mesmo tipo de argumentação seria razoável para explicar o fato de as distâncias C1-C2 e C3-C3' serem menores do que a distância C2-C3, tendo isto já sido observado para o  $\text{LiHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [82].

Para encontrar mais informações sobre a técnica de difração de raio-X, cristalografia e grupos de espaço, consultar as referências [117] e [118].

## II.B) 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 (vide obtenção no Apêndice):

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

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.

Os modos de espécie de simetria  $A_1'$  e  $E_2'$  são os modos Jahn-Teller ativos. Possuem importância especial no efeito Raman ressonante do ânion croconato [28-30].

A primeira atribuição vibracional do ânion croconato é aquela reportada por West e Ito [24], a qual sofreu alguns acréscimos em nossos trabalhos anteriores [47-51], porém de forma tentativa. Segundo os cálculos efetuados por Hase [92], temos agora um quadro mais completo, pois antes não se conhecia a posição provável de  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_{12}$ ,  $\nu_{13}$  e  $\nu_{14}$ , assim como algumas dúvidas que existiam foram esclarecidas, conforme será discutido mais adiante.

O modo  $\nu_1$  envolve o estiramento simétrico (CO) e o modo  $\nu_2$  consiste no estiramento (CC) simétrico, também conhecido por respiração do anel. Os modos  $\nu_3$  e  $\nu_4$  consistem na deformação das carbonilas no plano e fora do plano. Os modos  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  e  $\nu_7$  consistem de deformações do anel com deformações angulares das carbonilas no plano. O modo  $\nu_8$  também envolve deformação das carbonilas fora do plano. Os modos  $\nu_9$ ,  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{11}$  e  $\nu_{12}$  consistem em estiramentos das ligações CO e CC, deformação angular das carbonilas no plano e deformações do anel. Por último,  $\nu_{13}$  e  $\nu_{14}$  envolvem deformações das

carbonilas fora do plano e movimentos torsionais do anel. Na tabela III.08 estas informações estão resumidas:

Tabela III.08. Numeração, espécies de simetria, atividade, e descrição aproximada dos modos normais de vibração para o ânion croconato, segundo Hase [92].

#	sim.(D <sub>5h</sub> )	ativ.	atribuição
v <sub>1</sub>	A' <sub>1</sub>	R(p)	v(CO)
v <sub>2</sub>	A' <sub>1</sub>	R(p)	resp.anel
v <sub>3</sub>	A' <sub>2</sub>	in.	β(CO)
v <sub>4</sub>	A'' <sub>2</sub>	IV	ω(CO)
v <sub>5</sub>	E' <sub>1</sub>	IV	Δanel+β(CO)
v <sub>6</sub>	E' <sub>1</sub>	IV	idem
v <sub>7</sub>	E' <sub>1</sub>	IV	idem
v <sub>8</sub>	E'' <sub>1</sub>	R(dp)	Ωanel
v <sub>9</sub>	E' <sub>2</sub>	R(dp)	v(CO)+v(CC)+δ(CCC) +β(CO)
v <sub>10</sub>	E' <sub>2</sub>	R(dp)	idem
v <sub>11</sub>	E' <sub>2</sub>	R(dp)	idem
v <sub>12</sub>	E' <sub>2</sub>	R(dp)	idem
v <sub>13</sub>	E'' <sub>2</sub>	in.	ω(CO)+τ(CCCC)
v <sub>14</sub>	E'' <sub>2</sub>	in.	idem

Abrev.: R = Raman; IV = infravermelho; p = polarizado; dp = despolarizado; in. = inativo; v = estiramento; β = deformação no plano; ω = deformação fora do plano; Δ, Ω = deformações; δ = deformação de ângulo diédrico; τ = torção.

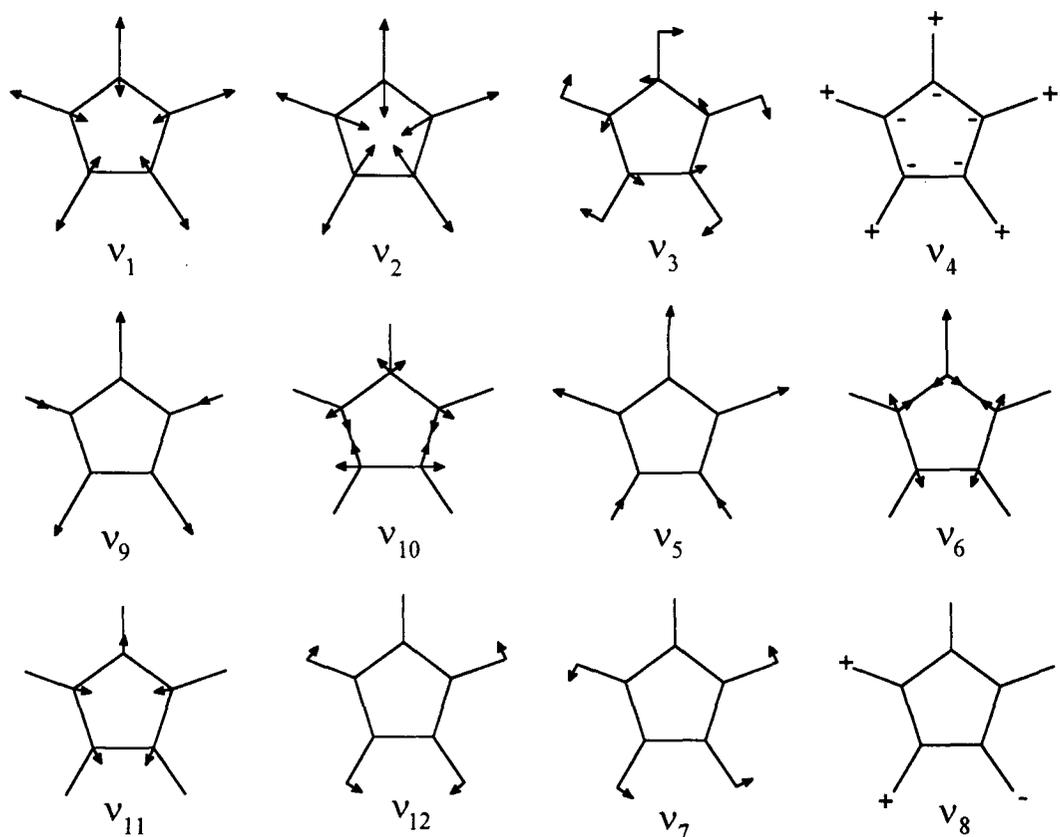


Figura III.09. Modos normais de vibração para o ânion croconato (os deslocamentos não estão escalonados e foram esquematizados pelo próprio autor desta tese).

A literatura sobre vibrações moleculares é bastante grande e o leitor pode encontrar mais informações no livro-texto de Sala [119], onde o assunto é tratado de maneira clara e abrangente, com várias referências bibliográficas.

### III.C) Modos vibracionais em sólidos cristalinos

Os espectros vibracionais de uma dada substância em diferentes fases apresentam características distintas devido à influência da estruturação da substância em cada fase. Deste modo, no espectro em fase gasosa (onde as moléculas se encontram livres para girar) observamos estrutura fina nas bandas vibracionais, atribuível às transições entre os subníveis rotacionais existentes

dentro de cada nível vibracional. Dependendo da técnica e da simetria molecular, é possível até a observação do espectro rotacional puro. Já em fase líquida, estas bandas não são mais visíveis devido à coalescência dos níveis rotacionais, provocada pelo aumento de colisões moleculares, bem como pelo fato de no estado líquido já existir uma certa estruturação molecular (*clusters* e *cages*), causando impedimento do movimento rotacional, que agora se torna libracional, i.e., uma rotação incompleta. Não obstante, ainda é possível obter informações sobre a estruturação e as interações intermoleculares pela análise da forma de linha vibracional.

No estado sólido, normalmente as moléculas se encontram distribuídas dentro de um retículo cristalino segundo um ordenamento que varia de acordo com o grupo espacial ao qual o retículo pertence. Este retículo não se porta como uma estrutura absolutamente rígida e sim como uma unidade dinâmica, na qual as moléculas podem exibir movimentos de translação e libração em torno de suas posições de equilíbrio dentro da célula unitária. Tais movimentos podem ser observados no espectro vibracional, usualmente na região de baixas frequências e são denominados modos externos.

Outro ponto importante é o fato de a simetria local ser geralmente mais baixa do que a simetria molecular. Isto pode levar a uma mudança das regras de seleção, no sentido de tornar ativos modos vibracionais permitidos apenas por um mecanismo (espalhamento ou absorção) ou mesmo totalmente proibidos (modos "silenciosos"). podendo ocorrer também o desdobramento de modos degenerados. Outro mecanismo importante é o chamado campo de correlação, no qual temos o acoplamento de modos vibracionais de distintas moléculas dentro da mesma célula unitária, o qual será fundamental para explicar os desdobramentos dos modos vibracionais observados no sal investigado no estado sólido. A literatura traz o assunto tratado de maneira bastante detalhada [94]. Aqui nos limitaremos à aplicação dos dois métodos mais correntes na análise de espectros vibracionais em sólidos, o método das correlações e o método do grupo de fator.

### III.C.1) Método das correlações

Este método foi desenvolvido por Hornig [85] e exposto por Fateley [86]. A partir de informações cristalográficas, considera-se a simetria local de cada átomo ou íon na célula de Bravais e correlaciona-se as espécies de simetria dos movimentos envolvidos do grupo de ponto local (i.e., aquele constituído pelas operações de simetria do sítio) com as espécies do grupo espacial do cristal. Esta correlação é feita através de tabelas publicadas [73]. Não é necessário ter o mapa da célula unitária, pois as operações de simetria não são manipuladas.

A simetria local de cada íon ou átomo é obtida por informação cristalográfica ou pelas Tabelas Internacionais de Cristalografia de Raio-X [87]. No caso de existirem grupamentos poliatômicos, considera-se o centro de gravidade. Nas tabelas de caracteres obtemos as espécies correspondentes às translações do grupo. O número de graus de liberdade vibracional  $f^{(\gamma)}$ , em cada espécie  $\gamma$  do grupo local é determinado pelo produto de número de translações,  $t^{(\gamma)}$ , na espécie deste grupo local pelo número de átomos ou íons,  $n$ , para cada conjunto equivalente com mesma simetria local. Esse número pode ser determinado quando  $n$  também representa o número de íons ou moléculas num conjunto equivalente:

$$t^{(\gamma)} \cdot n = f^{(\gamma)}$$

Em seguida, faz-se a correlação entre as espécies do grupo local e as espécies do grupo de fator, obtendo-se as representações para as translações dos átomos (ou íons) neste grupo. O mesmo é feito para as rotações, considerando-se o número de rotações,  $R^{(\gamma)}$ , na espécie do grupo local. Para efetuar a correlação, definimos os parâmetros:

$a_\gamma$  = contribuição da espécie  $\gamma$  do grupo local para os graus de liberdade na espécie  $\tau$  do grupo de fator;

${}^{(\gamma)}c_\tau$  = degenerescência da espécie  $\tau$ . O superescrito ( $\gamma$ ) pode ser colocado para mostrar sua correlação com uma dada espécie do grupo local  $\gamma$ ;

$$f^{(\gamma)} = a_\gamma \sum_{\tau} {}^{(\gamma)}c_\tau;$$

$a_\tau = \sum_{\gamma} a_\gamma$  = número de vibrações, no cristal, do conjunto equivalente de átomos na espécie  $\tau$ , coeficientes na representação irredutível do grupo de fator.

Para aplicar o método, devemos considerar primeiramente a simetria local dos átomos e íons. O átomo de carbono C1 e o átomo de oxigênio O1 estão situados sobre um eixo de ordem 2, portanto, o grupo local é o  $C_2$ . Uma vez que esse eixo forçosamente passa pelo centro de gravidade do ânion croconato, podemos afirmar que o grupo local onde se situa o ânion é também  $C_2$ . Os demais átomos e íons estão situados em posições gerais, portanto correspondentes ao grupo  $C_1$ . Considerando que  $Z_B = 2$ , isto nos dá:  $n_{Li^+} = 4$ ,  $n_{H_2O} = 4$  e  $n_{C_5O_5^{2-}} = 2$ . Observar que devemos escolher o número de unidades-fórmula a partir da célula de Bravais, para evitar redundâncias. Cada entidade vai dar origem aos seguintes movimentos:

$Li^+$  : translação;

$H_2O$ : translação, rotação, modos internos;

$C_5O_5^{2-}$ : translação, rotação, modos internos.

Vamos então calcular a contribuição devida a cada tipo de movimento, para os graus de liberdade do cristal. A correlação entre o grupo local  $C_1$  e o grupo espacial  $C_{2h}$  é imediata.

$\text{Li}^+$ ,  $n = 4$ ,  $C_1$

### $\text{Li}^+$ - translações

n	$f^{(\gamma)}$	$f^{(\gamma)}$	$\gamma(C_1)$	correlação	$\tau(C_{2h})$	$c_\tau$	$a_\tau$	$a_\gamma(A)$
4	$3(T_{x,y,z})$	12	A		$A_g$	1	3	3
					$B_g$	1	3	3
					$A_u$	1	3	3
					$B_u$	1	3	3

Observe que  $a_\gamma = f^{(\gamma)} / \sum_\tau c_\tau$ , o que nos dá:  $a_\gamma = 12 / (1+1+1+1) = 3$ . Como só

temos a espécie local A, então  $a_\tau = 3$ .

Por ser monoatômico, o íon lítio só irá contribuir com translações. Assim, temos que:

$$\Gamma_{\text{Li}^+} = 3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u$$

Na medida em que os cálculos vão sendo feitos, podemos verificar se eles estão corretos, utilizando as equações abaixo:

$$(\text{graus de liberdade})_{\text{sítio}} = 3n = \sum_\gamma f^{(\gamma)}$$

$$(\text{graus de liberdade})_{\text{Gr. espacial}} = 3n = \sum_\tau a_\tau \cdot c_\tau$$

Com isto temos,  $(\text{graus de liberdade})_{\text{sítio}} = 3 \times 4 = 12$ . Neste caso, como só temos um tipo de íons lítio, situados em sítios  $C_1$ , o número de graus de liberdade do sítio será o da própria célula de Bravais:  $(\text{graus de liberdade})_{\text{Gr. espacial}} = 3 \times 4 = (1 \times 3) + (1 \times 3) + (1 \times 3) + (1 \times 3) = 12$ .

Já no caso da molécula de água, podemos ter rotações, além das translações:

H<sub>2</sub>O, n = 4, C<sub>1</sub>

### H<sub>2</sub>O - translações

n	t <sup>(γ)</sup>	f <sup>(γ)</sup>	γ(C <sub>1</sub> )	correlação	τ(C <sub>2h</sub> )	c <sub>τ</sub>	a <sub>τ</sub>	a <sub>γ</sub> (A)
4	3(T <sub>x,y,z</sub> )	12	A		A <sub>g</sub>	1	3	3
					B <sub>g</sub>	1	3	3
					A <sub>u</sub>	1	3	3
					B <sub>u</sub>	1	3	3

Analogamente, teremos:  $\Gamma_{\text{H}_2\text{O-T}} = 3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u$

Verificando: (g.lib.)<sub>SÍTIO</sub> = 3x4 = (g.lib.)<sub>Gr.espacial</sub> = (1x3) + ..+(1x3) = 12.

Os modos rotacionais (ou libracionais), são tratados de maneira idêntica, com a diferença de que iremos buscar, na tabela de caracteres, a(s) espécie(s) correspondente(s) às rotações do grupo:

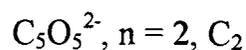
### H<sub>2</sub>O - rotações

n	t <sup>(γ)</sup>	f <sup>(γ)</sup>	γ(C <sub>1</sub> )	correlação	τ(C <sub>2h</sub> )	c <sub>τ</sub>	a <sub>τ</sub>	a <sub>γ</sub> (A)
4	3(R <sub>x,y,z</sub> )	12	A		A <sub>g</sub>	1	3	3
					B <sub>g</sub>	1	3	3
					A <sub>u</sub>	1	3	3
					B <sub>u</sub>	1	3	3

Com isto temos:  $\Gamma_{\text{H}_2\text{O-R}} = 3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u$

A verificação é semelhante ao item anterior.

Vamos passar agora ao anel oxocarbônico, que irá exibir translações e rotações. Consultando as tabelas de correlação [73], procuramos a correlação entre o grupo local  $C_2$  e o grupo molecular  $D_{5h}$ .



### $C_5O_5^{2-}$ - translações

n	$f^{(\gamma)}$	$f^{(\gamma)}$	$\gamma(C_2)$	correlação	$\tau(C_{2h})$	$c_\tau$	$a_\tau$	$a_\gamma = a_A + a_B$
2	1( $T_z$ )	2	A		$A_g$	1	1	$1 = 1 + 0$
					$A_u$	1	1	$1 = 1 + 0$
2	2( $T_{x,y}$ )	4	B		$B_g$	1	2	$2 = 0 + 2$
					$B_u$	1	2	$2 = 0 + 2$

$$\Gamma_{C_5O_5-(T)} = A_g + 2 B_g + A_u + 2 B_u$$

Verificando:  $(g.lib.)_{SITIO} = 3 \times 2 = 2 + 4$  e  $(g.lib.)_{Gr.espacial} = (1 \times 1) + (1 \times 1) + (1 \times 2) + (1 \times 2) = 3 \times 2 = 6$ .

### $C_5O_5^{2-}$ - rotações

n	$f^{(\gamma)}$	$f^{(\gamma)}$	$\gamma(C_2)$	correlação	$\tau(C_{2h})$	$c_\tau$	$a_\tau$	$a_\gamma = a_A + a_B$
2	1( $R_z$ )	2	A		$A_g$	1	1	$1 = 1 + 0$
					$A_u$	1	1	$1 = 1 + 0$
2	2( $R_{x,y}$ )	4	B		$B_g$	1	2	$2 = 0 + 2$
					$B_u$	1	2	$2 = 0 + 2$

$$\Gamma_{C_5O_5-(R)} = A_g + 2 B_g + A_u + 2 B_u$$

A verificação é análoga ao item anterior.

Vamos agora passar à análise da correlação envolvendo os modos internos. Obtidas as representações irredutíveis das vibrações intramoleculares, passamos a correlacioná-las com as espécies do grupo local, sendo estas integradas ao grupo espacial. O número de graus de liberdade vibracional na célula de Bravais será dado por:

$$f^{(\gamma)} = Z_B \cdot v_{\text{vib}}, \text{ sendo } v_{\text{vib}} = \text{número de vibrações da molécula livre.}$$

Deste modo, teremos para a molécula de água:

**H<sub>2</sub>O - vibrações internas**

			mol.		sítio					esp.			
Z <sub>B</sub>	v <sub>vib</sub>	f <sup>(γ)</sup>	γ(C <sub>2v</sub> )	cor	C <sub>1</sub>	c <sub>τ</sub>	a <sub>τ</sub>	a <sub>γ</sub> =a <sub>A</sub>	cor.	C <sub>2h</sub>	c <sub>τ</sub>	a <sub>τ</sub>	a <sub>γ</sub> =a <sub>A<sub>g</sub></sub> + a <sub>A<sub>u</sub></sub>
4	2	8	A <sub>1</sub>		A	1	12	12		A <sub>g</sub>	1	3	3 = 3 + 0
										A <sub>u</sub>	1	3	3 = 0 + 3
													a <sub>γ</sub> =a <sub>B<sub>g</sub></sub> + a <sub>B<sub>u</sub></sub>
4	1	4	B <sub>2</sub>							B <sub>g</sub>	1	3	3 = 3 + 0
										B <sub>u</sub>	1	3	3 = 0 + 3

Perceber que temos de somar todos os graus de liberdade vibracional, para que no cálculo final tenhamos o número correto de vibrações. Com isto, temos:

$$\Gamma_{\text{H}_2\text{O-vib}} = 3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u$$

Podemos verificar da seguinte maneira: (g.lib.)<sub>VIB</sub> = Z<sub>B</sub>.(3N-6) =  $\sum_{\tau} a_{\tau} \cdot c_{\tau}$ , que

$$\text{nos dá: } 4(3 \times 3 - 6) = (1 \times 3) + (1 \times 3) + (1 \times 3) + (1 \times 3) = 12.$$

Para o ânion croconato, teremos:

$C_5O_5^{2-}$  - modos internos

$Z_B$	$\nu_{vib}$	$f^{(?)}$	molec. $\gamma(D_{5h})$	cor.	sítio $C_2$	$c_\tau$	$a_\tau$		cor.	esp. $C_{2h}$	$c_\tau$	$a_\tau$	
								$a_\gamma = a_A$					$a_\gamma = a_{A_g} + a_{A_u}$
2	2	4	$A_1'$		A	1	4	4		$A_g$	1	2	$2 = 2 + 0$
										$A_u$	1	2	$2 = 0 + 2$
								$a_\gamma = a_B$					$a_\gamma = a_{B_g} + a_{B_u}$
2	1	2	$A_2'$		B	1	2	2		$B_g$	1	1	$1 = 1 + 0$
										$B_u$	1	1	$1 = 0 + 1$
								$a_\gamma = a_B$					$a_\gamma = a_{B_g} + a_{B_u}$
2	1	2	$A_2''$		B	1	2	2		$B_g$	1	1	$1 = 1 + 0$
										$B_u$	1	1	$1 = 0 + 1$
								$a_\gamma = a_A$					$a_\gamma = a_{A_g} + a_{A_u}$
2	6	12	$E_1'$		A	1	6	6		$A_g$	1	3	$3 = 3 + 0$
										$A_u$	1	3	$3 = 0 + 3$
								$a_\gamma = a_B$					$a_\gamma = a_{B_g} + a_{B_u}$
					B	1	6	6		$B_g$	1	3	$3 = 3 + 0$
										$B_u$	1	3	$3 = 0 + 3$
								$a_\gamma = a_A$					$a_\gamma = a_{A_g} + a_{A_u}$
2	2	4	$E_1''$		A	1	2	2		$A_g$	1	1	$1 = 1 + 0$
										$A_u$	1	1	$1 = 0 + 1$
								$a_\gamma = a_B$					$a_\gamma = a_{B_g} + a_{B_u}$
					B	1	2	2		$B_g$	1	1	$1 = 1 + 0$
										$B_u$	1	1	$1 = 0 + 1$
								$a_\gamma = a_A$					$a_\gamma = a_{A_g} + a_{A_u}$
2	8	16	$E_2'$		A	1	8	8		$A_g$	1	4	$4 = 4 + 0$
										$A_u$	1	4	$4 = 0 + 4$
								$a_\gamma = a_B$					$a_\gamma = a_{B_g} + a_{B_u}$
					B	1	8	8		$B_g$	1	4	$4 = 4 + 0$
										$B_u$	1	4	$4 = 0 + 4$
								$a_\gamma = a_A$					$a_\gamma = a_{A_g} + a_{A_u}$
2	4	8	$E_2''$		A	1	4	4		$A_g$	1	2	$2 = 2 + 0$
										$A_u$	1	2	$2 = 0 + 2$
								$a_\gamma = a_B$					$a_\gamma = a_{B_g} + a_{B_u}$
					B	1	4	4		$B_g$	1	2	$2 = 2 + 0$
										$B_u$	1	2	$2 = 0 + 2$

$$\Gamma_{C_{5O_5}-(vib)} = 12 A_g + 12 A_u + 12 B_g + 12 B_u$$

$$\text{Verificação final: } (g.lib.)_{VIB} = Z_B \cdot (3N-6) = \sum_{\tau} a_{\tau} \cdot c_{\tau};$$

$$2(3 \times 10 - 6) = [2(2 \times 1)] + [2(1 \times 1)] + [2(1 \times 1)] + [4(3 \times 1)] + [4(1 \times 1)] + [4(4 \times 1)] + [4(2 \times 1)] = 48.$$

Agora podemos escrever a representação vibracional irreduzível do cristal. Esta será dada por:

$$\Gamma_{\text{CRISTAL}} = \Gamma_{\text{TRANSL.}} + \Gamma_{\text{ROT.}} + \Gamma_{\text{INT.}}$$

sendo:  $\Gamma_{\text{TRANSL.}}$  = repres. irred. dos modos translacionais;

$\Gamma_{\text{ROT.}}$  = repres. irred. dos modos rotacionais;

$\Gamma_{\text{INT.}}$  = repres. irred. dos modos internos.

detalhando os termos:

$$\Gamma_{\text{TRANSL.}} = \Gamma_{\text{T(Li+)}} + \Gamma_{\text{T(H}_2\text{O)}} + \Gamma_{\text{T(C}_5\text{O}_5)}$$

$$\Gamma_{\text{ROT.}} = \Gamma_{\text{R(H}_2\text{O)}} + \Gamma_{\text{R(C}_5\text{O}_5)}$$

$$\Gamma_{\text{INT.}} = \Gamma_{\text{Int(H}_2\text{O)}} + \Gamma_{\text{Int(C}_5\text{O}_5)}$$

Somando, temos:

$$\Gamma_{\text{TRANSL.}} = (3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u) + (3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u) + (A_g + 2B_g + A_u + 2B_u) = 7A_g + 8B_g + 7A_u + 8B_u = 30.$$

$$\Gamma_{\text{ROT.}} = (3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u) + (A_g + 2B_g + A_u + 2B_u) = 4A_g + 5B_g + 4A_u + 5B_u = 18.$$

$$\Gamma_{\text{INT.}} = (3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u) + (12A_g + 12A_u + 12B_g + 12B_u) = 15A_g + 15A_u + 15B_g + 15B_u = 60.$$

Como verificação geral final, devemos ter:  $(g.\text{lib.})_{\text{CRISTAL}} = 3N$ , sendo  $N$  o número de átomos na célula de Bravais. Para o nosso caso,  $N = 2 \times 18 = 36$ , portanto,  $(g.\text{lib.})_{\text{CRISTAL}} = 30 + 18 + 60 = 108$ .

Os modos acústicos estão incluídos na representação irreduzível vibracional do cristal,  $\Gamma_{\text{CRISTAL}}$ . Dos  $3N$  graus de liberdade vibracional, três correspondem aos modos acústicos. Como estamos investigando somente as vibrações no centro da zona de Brillouin (isto é, com o vetor de onda  $k \cong 0$ ), os três modos acústicos terão frequências próximas de zero, não sendo de interesse para o nosso caso. Podemos identificar tais modos facilmente, uma vez que eles possuem o mesmo caráter da translação. Pela inspeção da tabela de caracteres do grupo  $C_{2h}$ , temos que:  $\Gamma_{\text{AC}} = A_u + 2B_u$ .

Assim, temos que:

$$\Gamma_{\text{CRISTAL-VIB}} = \Gamma_{\text{CRISTAL}} - \Gamma_{\text{AC}}$$

$$\Gamma_{\text{CRISTAL-VIB}} = 26A_g + 26A_u + 28B_g + 28B_u - (A_u + 2B_u)$$

$$\Gamma_{\text{CRISTAL-VIB}} = 26A_g + 25A_u + 28B_g + 26B_u.$$

### III.C.3) Método do grupo de fator

Com o objetivo de determinar o número de modos normais de vibração em cristais, Bhagavantam e Venkatarayudu [89] introduziram este método, que operacionalmente é bastante similar àquele utilizado na classificação dos modos normais de moléculas livres.

Para utilizar este método, vamos definir, considerando a célula de Bravais, os seguintes parâmetros:

$p$  = número de átomos;

$s$  = número de íons (ou moléculas);

$v$  = número de íons monoatômicos;

$(s-v)$  = número de moléculas ou íons poliatômicos;

Considerando as operações de simetria da classe  $j$ , a que submetemos a célula de Bravais, também definimos:

$N_j(p)$  = número de átomos invariantes;

$N_j(s)$  = número de íons (ou moléculas) cujo centro de gravidade é invariante;

$N_j(s-v)$  = número de íons (ou moléculas) poliatômicos, cujo centro de gravidade é invariante;

A partir destas definições, podemos determinar os caracteres das representações redutíveis:

$\chi_j(N) = N_j(p) (\pm 1 + 2\cos\theta)$  = número total de graus de liberdade na célula de Bravais, sendo (+) para operações próprias e (-) para as impróprias.  $\theta$  corresponde ao ângulo de rotação da operação de simetria.

$\chi_j(T) = (\pm 1 + 2\cos\theta)$  = número de modos translacionais da célula de Bravais como um todo, correspondendo aos modos acústicos;

$\chi_j(T') = [N_j(s) - 1] (\pm 1 + 2\cos\theta)$  = número de modos translacionais;

$\chi_j(R') = N_j(s-v) (\pm 1 + 2\cos\theta)$  = número de modos rotacionais;

Após a obtenção destes caracteres, podemos reduzi-los utilizando a expressão:

$$n^{(\gamma)}(r) = \frac{1}{g} \sum_j g_j \cdot \chi_j^{(\gamma)} \cdot \chi_j(r)$$

sendo:

$g$  = número total de operações do grupo de fator;

$g_j$  = número de operações da classe  $j$ ;

$\chi_j^{(\gamma)}$  = caracter da representação irreduzível para a classe  $j$  na espécie  $\gamma$ ;

$\chi_j(r)$  = caracter da representação redutível, sendo  $r = N, T, T', R'$  ou  $n$ .

Os valores  $n^{(\gamma)}(r)$  aparecem nas tabelas de análise de grupo de fator em colunas correspondentes a  $N, T, T'$  e  $R'$ . A representação para os modos internos,  $n$ , é obtida simplesmente pela diferença:  $n = N - T - T' - R'$ . A atividade Raman e infravermelho é a mesma indicada nas tabelas de caracteres do grupo de ponto isomorfo com o grupo de fator.

Para aplicarmos o método do grupo de fator há que se conhecer as posições dos átomos na célula unitária, através de informações cristalográficas. Para obter o número de elementos invariantes sob as operações de simetria, temos duas opções. A primeira consiste em se dispor de um mapa da célula unitária, identificar a porção correspondente à célula de Bravais, rotular todos os átomos e se efetuar as operações de simetria do grupo de fator. Exemplos trabalhados dessa maneira podem ser encontrados na literatura [86].

Outra maneira, mais cômoda, é utilizar a expressão de DeAngelis e colaboradores [88]:

$$w_j = (g \cdot h_j) / (h \cdot g_j)$$

sendo:

$$w_j = N_j(p) \text{ ou } N_j(s-v);$$

$g$  = ordem do grupo de fator;

$h$  = ordem do grupo local;

$g_j$  = número de elementos na classe  $j$  do grupo de fator;

$h_j$  = número de elementos na mesma classe  $j$  do grupo local.

Na tabela III.09, temos o número de íons/átomos/moléculas invariantes pelas operações de simetria de cada classe na célula de Bravais. Entre parênteses está para cada entidade o seu grupo de ponto local. No nosso caso, podemos escolher como célula de Bravais duas unidades-fórmula de  $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , olhando pelo eixo (c), uma em cima da outra, como visto na figura III.02c. Lembrar que quando se executa a operação  $C_2$ , estamos pensando no eixo  $C_2$  que passa por cada ânion croconato, por isso o número de moléculas invariantes será 2.

Tabela III.09. Átomos/íons/moléculas invariantes pelas operações de simetria do grupo de ponto  $C_{2h}$ .

$C_{2h}$ ( $h=4$ )	E	$C_2$	$i$	$\sigma_h$
$\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ ( $C_2$ )	2	2	0	0
$\text{H}_2\text{O}$ ( $C_1$ )	4	0	0	0
C1 ( $C_2$ )	2	2	0	0
O1 ( $C_2$ )	2	2	0	0
C2 ( $C_1$ )	4	0	0	0
O2( $C_1$ )	4	0	0	0
C3 ( $C_1$ )	4	0	0	0
O3 ( $C_1$ )	4	0	0	0
$\text{Li}^+$ ( $C_1$ )	4	0	0	0
H1 ( $C_1$ )	4	0	0	0
H2 ( $C_1$ )	4	0	0	0
Ow ( $C_1$ )	4	0	0	0

Com isto, podemos então construir a tabela III.10, que exhibe o resultado final dos cálculos:

Tabela III.10. Resultado final da análise vibracional pelo método de grupo de fator para o sal L7H2.

$C_{2h}^6$	E	$C_2$	i	$\sigma_h$	N	T	T'	R'	n
$A_g$	1	1	1	1	26	0	7	4	15
$B_g$	1	-1	1	-1	28	0	8	5	15
$A_u$	1	1	-1	-1	26	1	6	4	15
$B_u$	1	-1	-1	1	28	2	6	5	15
$N_i(p)$	36	4	0	0					
$N_i(s)$	10	2	0	0					
$N_i(s-v)$	6	2	0	0					
$\chi_i(N)$	108	-4	0	0					
$\chi_i(T)$	3	-1	-3	1					
$\chi_i(T')$	27	-1	3	-1					
$\chi_i(R')$	18	-2	0	0					
$\chi_i(n)$	60	0	0	0					

Observa-se que os resultados obtidos entre os dois métodos são concordantes.

### III.D) Substituição isotópica

As técnicas de substituição isotópica são de grande valia em espectroscopia molecular, [72,115]. Resumidamente, assume-se que a aproximação de Born-Oppenheimer é válida, isto é, a energia potencial do sistema deve ser praticamente invariante quando se efetua a substituição de um átomo por seu isótopo. Dentro da aproximação harmônica, os efeitos isotópicos podem ser calculados de forma aproximada para modos vibracionais não-acoplados mecanicamente, através das expressões:

$$\text{modo interno: } \omega'_{i} / \omega''_{i} = (G'_{ii}/G''_{ii})^{1/2} \quad (i)$$

$$\text{translação: } \omega'_{i} / \omega''_{i} = \omega'_{A} / \omega''_{A} = (G'_{ii}/G''_{ii})^{1/2} = (M'_{A}/M''_{A})^{1/2} \quad (ii)$$

$$\text{rotação: } \omega'_{i} / \omega''_{i} = \omega'_{\alpha} / \omega''_{\alpha} = (I'_{\alpha}/I''_{\alpha})^{1/2} \quad (iii)$$

onde:

$\omega_i$  = número de onda do modo normal  $i$ ;

$G_{ii}$  = elemento diagonal da matriz  $G$  do modo normal  $i$ ;

$\omega_A$  = número de onda da translação do sítio  $A$ ;

$M_A$  = massa do sítio cristalográfico  $A$ ;

$\omega_\alpha$  = número de onda da rotação em torno do eixo  $\alpha$ ;

$I_\alpha$  = momento de inércia do sítio em torno do eixo  $\alpha$ .

Pode-se perceber que quanto maior a diferença relativa entre as massas de um dado átomo e seu isótopo, mais pronunciado será o efeito isotópico. Assim, no caso do hidrogênio e deutério, ele é bastante grande e ainda será significativo para  $^7\text{Li}$  e  $^6\text{Li}$ . Existem também as regras de soma de Decius-Wilson ou de produto de Teller-Redlich. No nosso trabalho, utilizaremos as expressões (ii) e (iii) extensivamente, embora, conforme será verificado, a aproximação harmônica já não seja rigorosamente válida, pois os modos sofrem apreciável mistura. Devido à complexidade e o grande número de bandas não utilizamos nesta primeira etapa tratamentos mais sofisticados para discutir os acoplamentos, como por exemplo a regra do produto [73]. Hase e Yoshida estenderam estas regras para sistemas cristalinos [116].

## Capítulo IV - Resultados

Apresentamos neste capítulo os espectros experimentais e seus valores de frequências, colocados em tabelas preliminares para serem exibidos posteriormente em tabelas completas reunindo os dados de ambas as técnicas. Com o propósito de facilitar a organização, tomaremos a liberdade de adiantar as atribuições espectrais, as quais serão detalhadamente discutidas no capítulo seguinte. Todos os valores de frequências vibracionais estão em unidades de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Devido a limitações do programa utilizado para representar os espectros, em alguns casos não estão mostradas as escalas do eixo das ordenadas.

### IV.A) Espectros no infravermelho médio/próximo

#### IV.A.1) Solução

Com o auxílio do acessório Circle-Cell™, obtivemos os espectros de absorção no infravermelho do ânion croconato em solução aquosa. Na figura IV.01, estão representados os espectros obtidos no espectrômetro Michelson MB-102. Os espectros do ânion croconato foram obtidos para duas concentrações diferentes, uma delas correspondendo à solução quase saturada. O espectro de referência utilizado foi o da própria água, cujo espectro de transmitância (referência = cela vazia) está representado para comparação.

Para o ânion em solução, de acordo com a previsão feita no capítulo anterior (III.B), esperamos quatro bandas de absorção correspondentes a três modos de simetria  $E_1'$  e um modo de simetria  $A_2''$ . A tabela IV.01 mostra os resultados obtidos.

Duas das bandas esperadas estão localizadas na região do infravermelho afastado, inacessível tanto para o instrumento, como pelo acessório (cristal de IRTRAN) além do fato de a água ser praticamente opaca à radiação

infravermelha abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$ . Portanto, só podemos observar duas bandas fundamentais. As outras duas são possivelmente bandas de combinação. Na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$  há que se atentar para o fato de que, em soluções de eletrólitos o espectro vibracional da água sofre alteração dependente da concentração de espécies iônicas. Com isso, a banda em  $\sim 1664\text{ cm}^{-1}$  poderia ser devida a um artefato de subtração espectral.

Tabela IV.01. Freqüências vibracionais do ânion croconato em solução aquosa.

solução	sólido - L7H2	atribuição (†: tentativa) ( $D_{5h}$ )
n.observado	241	$\nu_4 - A_2''$
n.observado	317	$\nu_7 - E_1'$
1107	1100	$\nu_6 - E_1'$
1336	1327, 1338	(†) $\nu_8 + \nu_{13}$ , (=1330, $E_1' + E_2'$ , R/IV) ou $\nu_{11} + \nu_{13}$ , (=1360, $A_1'' + A_2'' + E_2''$ , IV)
1506	1570	$\nu_5 - E_1'$
1581(o)	---	(†) $\nu_5$ ou $\nu_9$
1664	---	(†) $\nu_8 + \nu_6$ (=1630, $A_1'' + A_2'' + E_2''$ , IV,) ou $\nu_{11} + \nu_6$ (=1660, $E_1' + E_2'$ , R/IV)

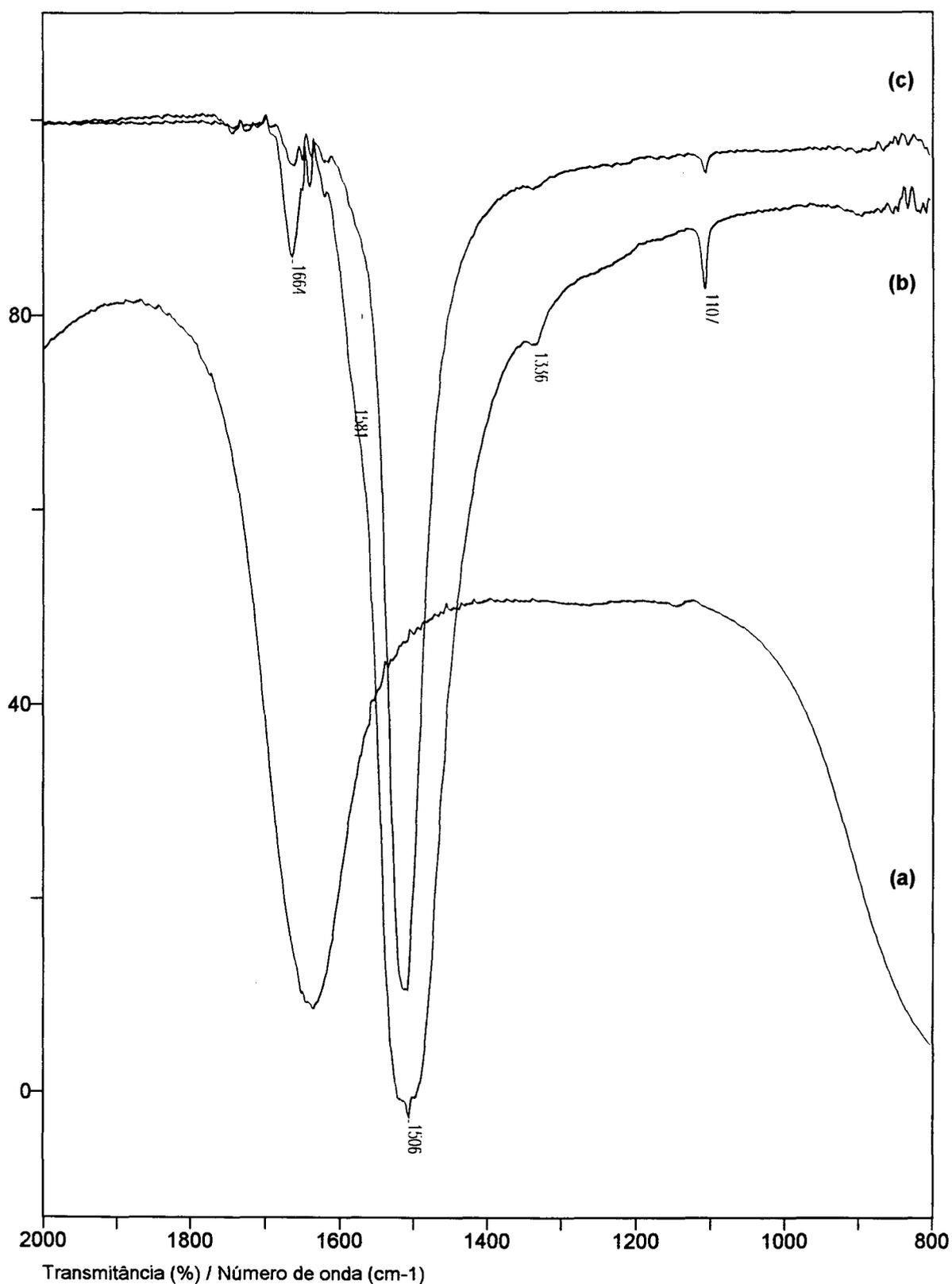


Figura IV.01. Espectros de absorção no infravermelho do sal L7H2 em solução aquosa:

- (a) água destilada (ref.: cela vazia);
- (b) L7H2, solução saturada (ref.: água);
- (c) L7H2, solução diluída (ref.: água).

#### IV.A.2) L7H2

Na figura IV.02a, estão mostrados os espectros do sal L7H2, obtidos com as técnicas de suspensão em nujol e fluorolube, reflectância difusa e pastilhas de KCl e TlBr, na região de 400 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros (c) e (d) foram obtidos com o detector MCT, razão pela qual estes espectros estão truncados em ca. 650  $\text{cm}^{-1}$ , que é o limite inferior da curva de resposta deste detector. O espectro da suspensão em fluorolube foi obtido no instrumento Biorad FTS-6000, o qual opera com purga de ar seco e livre de  $\text{CO}_2$  (aqui também foi utilizado divisor de feixe de Ge/KBr e detector DTGS). Na figura IV.02b, estão mostrados os mesmos espectros na região de 2000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Na figura IV.02c, estão representados os espectros obtidos pela técnica de reflectância difusa, na região do infravermelho próximo, para o sal L7H2 puro e diluído em KCl.

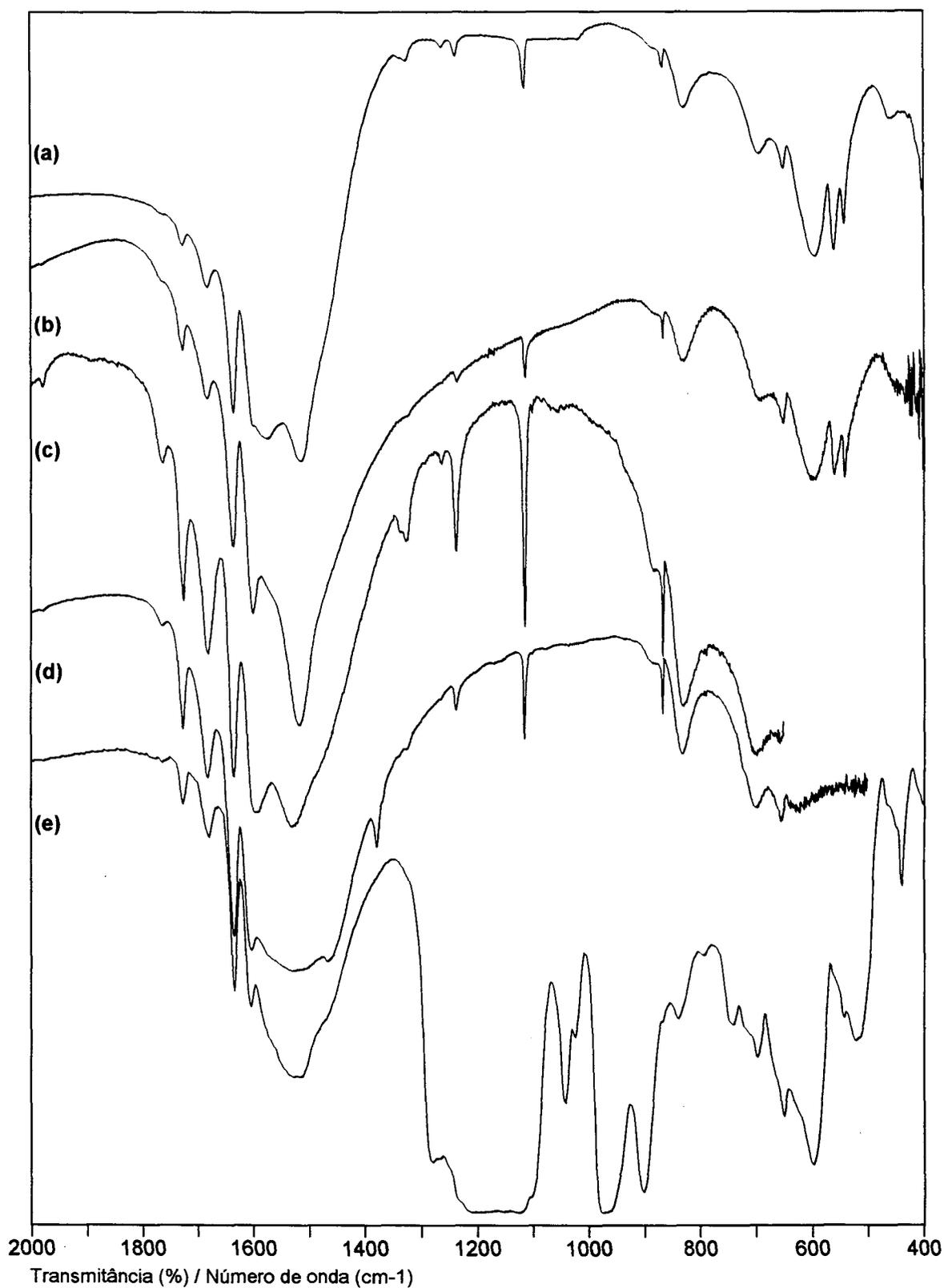


Figura IV.02a. Espectros de absorção no infravermelho do sal L7H2:

- (a) solução sólida em TIBr (ref.: vácuo);
- (b) solução sólida em KCl (ref.: disco de KCl);
- (c) reflectância difusa da mistura L7H2/KCl (ref.:KCl);
- (d) suspensão em nujol (ref.: vácuo);
- (e) suspensão em fluorolube (ref.: ar seco).

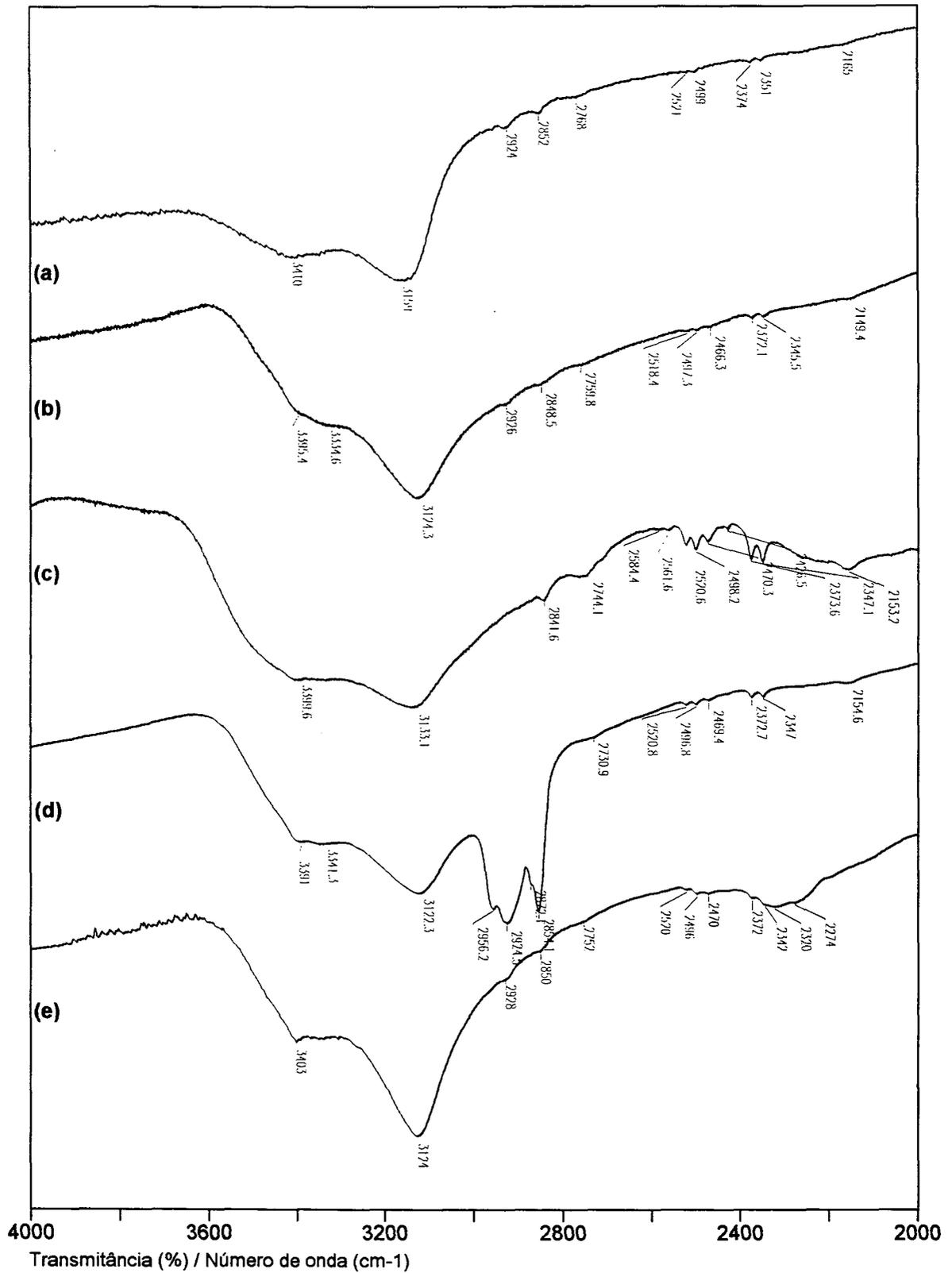


Figura IV.02b. Espectros de absorção no infravermelho do sal L7H2:  
 (a) solução sólida em TlBr (ref.: vácuo);  
 (b) solução sólida em KCl (ref.: disco de KCl);  
 (c) reflectância difusa da mistura L7H2/KCl (ref.: KCl);  
 (d) suspensão em nujol entre KRS-5 (ref.: vácuo);  
 (e) suspensão em fluorolube entre KRS-5 (ref.: ar seco).

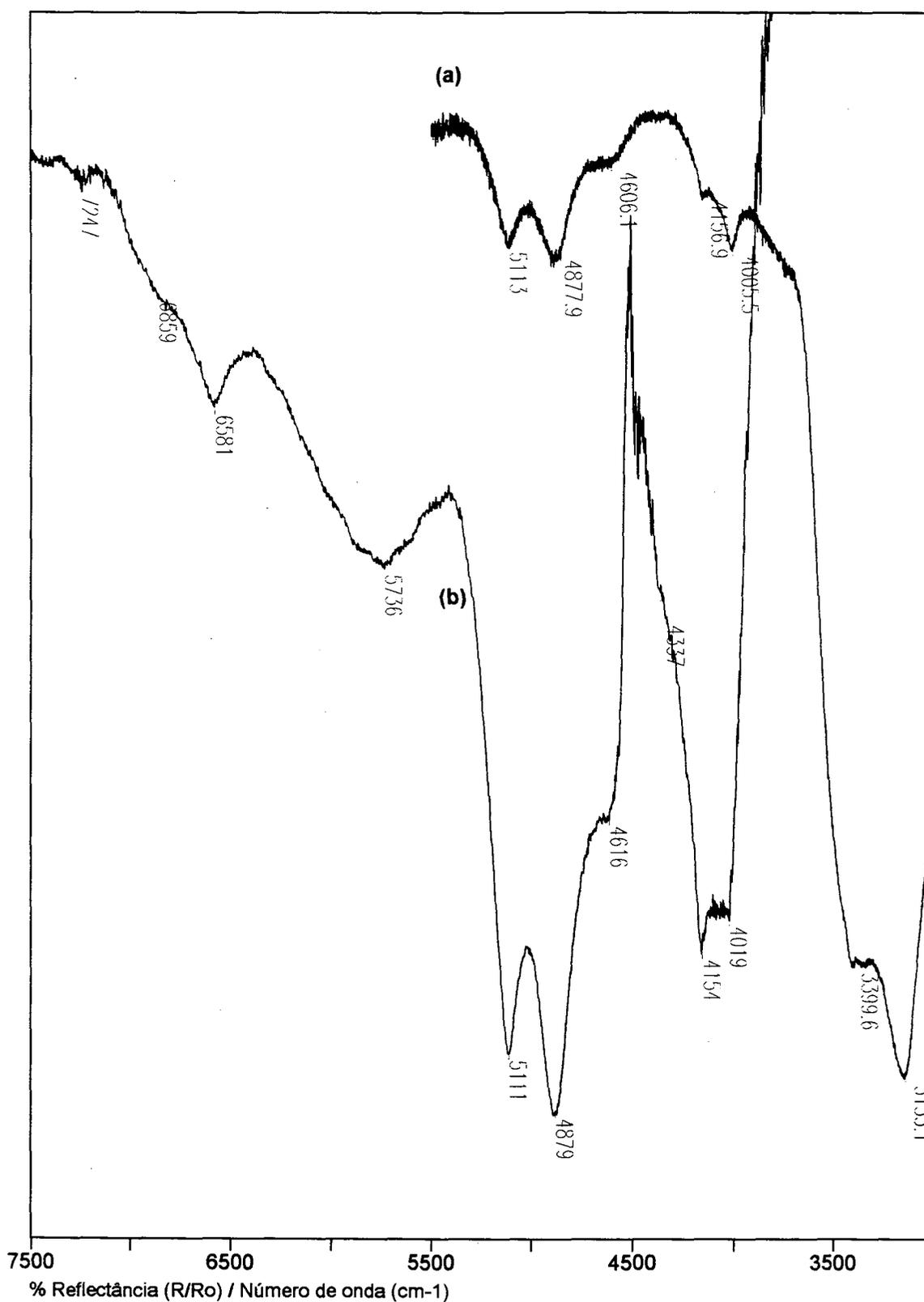


Figura IV.02c. Espectros de reflectância no infravermelho do sal L7H2:  
(a) reflectância difusa da mistura L7H2/KCl (ref.:KCl);  
(b) reflectância difusa do sal L7H2 puro (ref.: KCl), condições otimizadas para o infravermelho próximo (divisor de feixe: TiO<sub>2</sub>/quartzo; fonte: quartzo-halogênio s/ filtro).

Uma primeira análise destes espectros permite afirmar o seguinte:

- o espectro obtido por RD apresenta um “contraste” significativamente maior do que os outros, isto é, as bandas harmônicas e de combinação presentes na região de 2500, 4000 e 5000  $\text{cm}^{-1}$  apresentam intensidade relativa maior se forem comparadas às bandas correspondentes nos outros espectros;

- este espectro também não apresenta o fenômeno de espalhamento exibido pelos outros. Como o sal investigado possui um índice de refração relativamente elevado, fica difícil assegurar a homogeneidade óptica entre o soluto e a matriz. Mesmo utilizando TIBr (que possui alto índice de refração), ainda ocorre espalhamento. Também é possível constatar a presença do efeito Christiänsen, que se reflete nas formas de linha assimétricas nos lados de números de onda menores.

- o espectro obtido em pastilha de TIBr minimiza o problema de falsear a região de água, fato que se torna evidente quando se lembra que este espectro de transmitância teve como referência o próprio fundo do instrumento, ao passo que para aquele obtido em s.s. de KCl foi utilizada como referência uma pastilha de KCl de massa idêntica, sem o quê a relação de intensidades das bandas em ca 3100 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  seria praticamente de 1:1. Comparado aos haletos alcalinos, o TIBr é pouco higroscópico. Não foram observadas bandas atribuíveis ao  $\text{Ti}_2\text{C}_5\text{O}_5$ , indicando que esta matriz não interagiu quimicamente com a amostra.

As frequências encontram-se na Tabela IV.02. Devido ao fato de o fluorolube apresentar bandas abaixo de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , não listamos estas frequências. Pequenas bandas em ca. 2852, 2925 e 2961  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a um fundo já presente no instrumento Bomem DA3.16, o qual não é perfeitamente compensado. Porém, o espectro em fluorolube foi obtido em outro instrumento (BioRad FTS-6000) e estas bandas apareceram, assim, apresentamos uma atribuição tentativa para elas.

Tabela IV.02. Frequências vibracionais do sal L7H2.

Nujol	fluorol.	RD	p.KCl	p.TlBr	atribuição provisória
---	---	---	---	459	$T'_{Li^+}$
---	---	---	541	541	$\nu_8 - A_u/B_u$
---	---	---	554(o)	554(o)	idem
---	---	---	559	560	$\nu_{11} A_u/B_u$
---	---	---	597	594	$R'_{H_2O}$
653	---	---	650	651	$\nu_2 - A_u$
698	---	700	699	693	$R'_{H_2O}$
720(o)	---	---	---	---	nujol
787	---	787	---	787	$\nu_{13} - A_u/B_u$
792	---	792	---	---	idem
831	---	830	828	828	$R'_{H_2O}$
866	---	866	866(o)	866	$\nu_3 - B_u$
885(o)	---	885	886(o)	884(o)	comb.(279+597)
1036	---	---	---	1018, 1039	comb.(320+698)
---	---	1057	---	---	comb.?
1077	---	---	---	---	nujol
1100	---	1101	---	---	$\nu_6 - A_u/B_u$ ou $2\nu_{11} (A'_1 + A'_2 + E'_1, R/IV)$
1114	---	1115	1114	1115	$\nu_6 - A_u/B_u$
1154	---	---	---	---	nujol
1169	---	---	---	---	nujol
1236	---	1236	1236	1237	$\nu_{10} - A_u/B_u$
1264	---	1263	---	1262	idem
1324	---	1325	1322	1325	$\nu_8 + \nu_{13}, (=1330, E'_1 + E'_2, R/IV)$ ou $\nu_{11} + \nu_{13}, (=1360, A''_1 + A''_2 + E''_2, IV)$
1337	---	1336	---	1336	idem
1367(o)	---	---	---	---	nujol
1378	---	---	---	---	nujol
1466	---	---	---	---	nujol
---	1471(o)	1471(o)	---	1462(o)	?
1529	1521	1531	1516	1515	$\nu_5 - A_u/B_u$
---	1570	---	1573(o)	1574	idem
---	---	---	---	1586(o)	$\nu_{12} + \nu_{10} (A'_1 + A'_2 + E'_1, R/IV)$
1602	1604	1596	1601	1599	$\nu_9 - A_u/B_u$
1634	1634	1635	1636	1636	idem
1682	1680	1681	1682	1682	$\nu_6 + \nu_{11}, (=1675, E'_1 + E'_2, R/IV)$
1726	1726	1726	1726	1726	$\nu_1 - A_u$
1732	---	---	1732	---	?
1764	---	1763	1765	1764	$\nu_2 + \nu_6, (=1765, E'_1, IV)$
---	---	1889	---	---	$\nu_5 + \nu_{12} (\sim 1850, E'_1 + E'_2, R/IV)$
1978	1978	1979	1980	---	$\nu_1 + \nu_4 (=1970, A''_2, IV)$ ou $\nu_7 + \nu_9$ (=1960, $E'_1 + E'_2, R/IV$ ) ou $\nu_6 + \nu_3$ (=2000, $E'_1, IV$ ).
---	---	2150(l)	---	---	$\beta H_2O + R'_p (H_2O)$

Nujol	fluorol.	RD	p.KCl	p.TlBr	atribuição provisória
2155	---	2153	2149	2165	$\nu_5 + \nu_2$ (=2150, E' <sub>1</sub> , IV)
---	2274	---	---	---	$\beta\text{H}_2\text{O} + \text{R}'\text{t}_{(\text{H}_2\text{O})}$
---	2320	---	---	---	$\nu_6 + \nu_{10}$
2347	2342	2347	2346	2351	$\nu_6 + \nu_{10}$ (=2340, E' <sub>1</sub> +E' <sub>2</sub> , R/IV)
2373	2372	2374	2372	2374	idem
---	---	2427	---	---	$\nu_3 + \nu_5$ (=2410, E' <sub>1</sub> , IV)
2469	2470	2470	2466	---	$2\nu_{10}$ (=2480, A' <sub>1</sub> +A' <sub>2</sub> +E' <sub>1</sub> , R/IV)
2497	2496	2498	2497	2499	idem
2521	2520	2521	2518	2521	idem
---	---	2562	---	---	?
---	---	2584	---	---	?
2731	---	---	---	---	nujol
---	2752	2744	2760	2768	$\nu_5 + \nu_{10}$ (=2750, E' <sub>1</sub> +E' <sub>2</sub> , R/IV)
---	2850	2842	2848	2852	fundo ou $\nu_1 + \nu_6$ (=2820, E' <sub>1</sub> , IV) ou $\nu_{10} + \nu_9$ (=2830, A' <sub>1</sub> +A' <sub>2</sub> +E' <sub>1</sub> , R/IV)
---	2928	---	2926	2924	fundo
3122	3124	3133	3124	3159	$\nu\text{OH}$ sim. A <sub>v</sub> /B <sub>u</sub>
3341	---	---	3335	---	$\nu\text{OH}$ assim. A <sub>v</sub> /B <sub>u</sub>
3391	3403	3400	3395	3410	idem
---	---	4019	---	---	R' <sub>H<sub>2</sub>O</sub> + $\nu\text{OH}$
---	---	4154	---	---	idem
---	---	4337(o)	---	---	idem
4261	---	---	---	---	nujol
4333	---	---	---	---	nujol
---	---	4616	---	---	?
---	---	4879	---	---	$\beta\text{H}_2\text{O} + \nu\text{OH}$
---	---	5111	---	---	idem
---	---	5736	---	---	$2\nu\text{OH}$
---	---	6581	---	---	idem
---	---	6859	---	---	?
---	---	7247	---	---	?

obs: os valores acima de 4000 no espectro de RD são referentes ao sólido puro;  
l = larga; o = ombro.

#### IV.A.3) L6H2

Na figura IV.03, temos os espectros de absorção no infravermelho obtidos para o sal L6H2, na forma de pastilhas de KCl e TlBr. As franjas que aparecem podem ser devidas à luz retrorefletida pela pastilha de TlBr, a qual é remodulada ocasionando um pico secundário no interferograma. Deste modo, quando se calcula a transformada de Fourier, este pico secundário dá origem a esta estrutura (*chanelling spectra*). Este problema pode ser contornado inclinando-se a pastilha em relação à direção normal de incidência do feixe da radiação infravermelha. Observar as diferentes relações de intensidades das bandas em ca  $3100$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$ , como consequência de se ter utilizado como referência para o espectro (b) o próprio fundo instrumental, em vez de uma pastilha de KCl de massa idêntica.

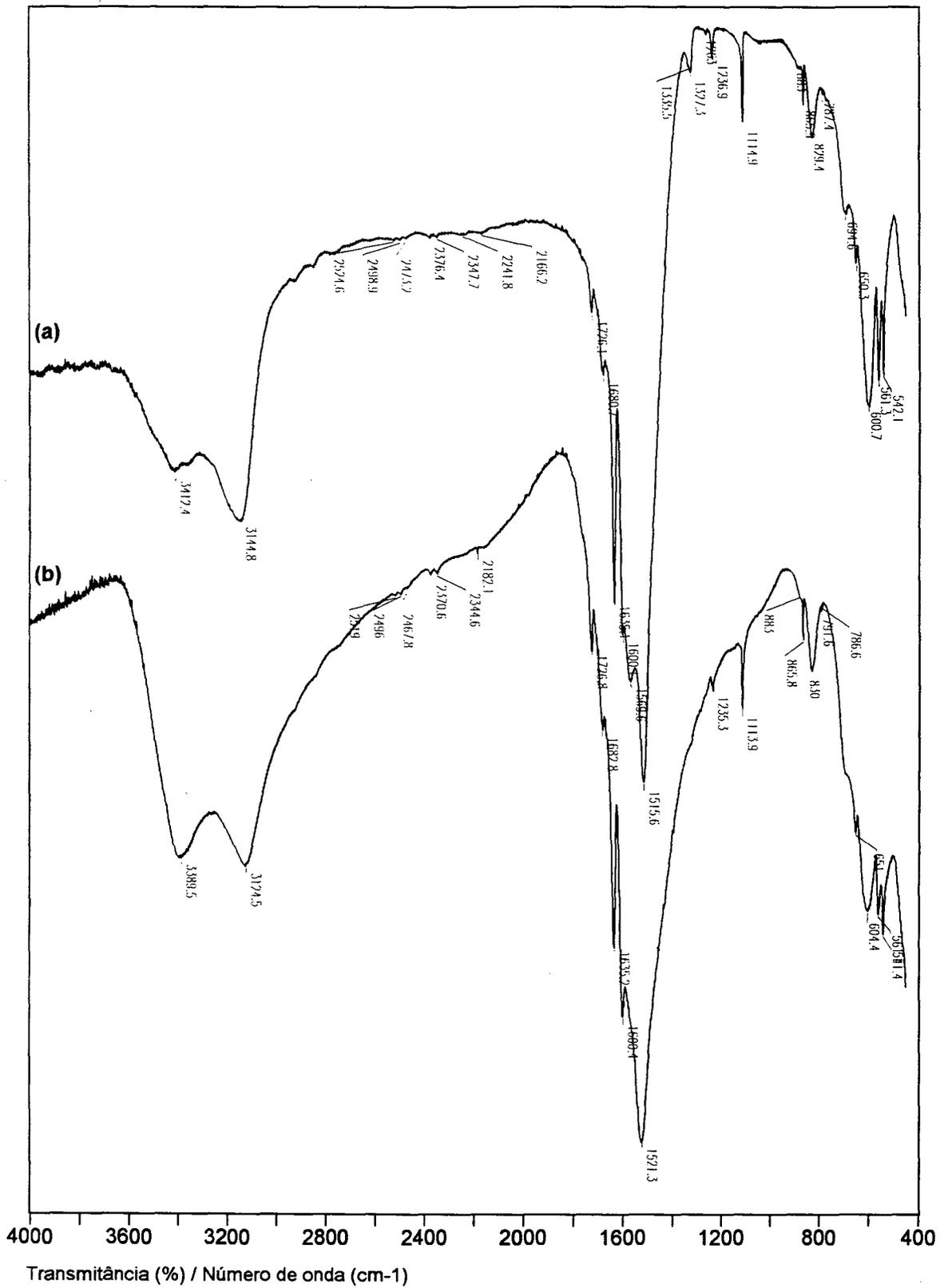


Figura IV.03. Espectros de absorção no infravermelho do sal L6H2:  
 (a) solução sólida em TlBr (ref.: vácuo);  
 (b) solução sólida em KCl (ref.: vácuo).

Na tabela IV.03 temos os valores dos números de onda vibracionais medidos nestes espectros.

Tabela IV.03. Frequências vibracionais do sal L6H2.

p.KCl	p.TIBr	atribuição provisória
541	542	$\nu_8 - A_u/B_u$
561	561	$\nu_{11} A_u/B_u$
604	601	$R'_{H_2O}$
651	650	$\nu_2 - A_u$
---	695	$R'_{H_2O}$
787	787	$\nu_{13} - A_u/B_u$
792	---	idem
830	829	$R'_{H_2O}$
866	866	$\nu_3 - B_u$
885	885	comb. (267+604)
1114	1115	$\nu_6 - A_u/B_u$
1235	1237	$\nu_{10} - A_u/B_u$
---	1263	idem
---	1327	$\nu_8 + \nu_{13}$ , (=1330, $E'_1 + E'_2$ , R/IV) ou $\nu_{11} + \nu_{13}$ , (=1360, $A''_1 + A''_2 + E''_2$ , IV)
---	1336	idem
1521	1516	$\nu_5 - A_u/B_u$
---	1570	idem
1600	1600	$\nu_9 - A_u/B_u$
1635	1635	idem
1683	1681	$\nu_6 + \nu_{11}$ , (=1675, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
1727	1726	$\nu_1 - A_u$
---	2166	$\nu_5 + \nu_2$ (=2150, $E'_1$ , IV)
2180	---	$\beta H_2O + R'_{\rho (H_2O)}$
2345	2348	$\nu_6 + \nu_{10}$ (=2340, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
2371	2376	idem
2468	2473	$2\nu_{10}$ (=2480, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)
2496	2499	idem
2519	2525	idem
3125	3145	$\nu_{OH}$ sim. $A_u/B_u$
3390	3412	$\nu_{OH}$ assim. $A_u/B_u$

#### IV.A.4) L7D2

Os espectros do sal L7D2 estão representados na figura IV.04. Embora todas as precauções mencionadas na parte experimental tivessem sido tomadas, ainda assim não foi possível evitar que traços de H<sub>2</sub>O contaminassem as amostras, conforme pode ser visto pelas bandas de estiramento OH, presentes com intensidades variáveis. Ainda aparecem franjas nas regiões de números de onda maiores, as quais não desapareceram mesmo inclinando-se as pastilhas em relação à direção de incidência do feixe de radiação infravermelha proveniente do instrumento.

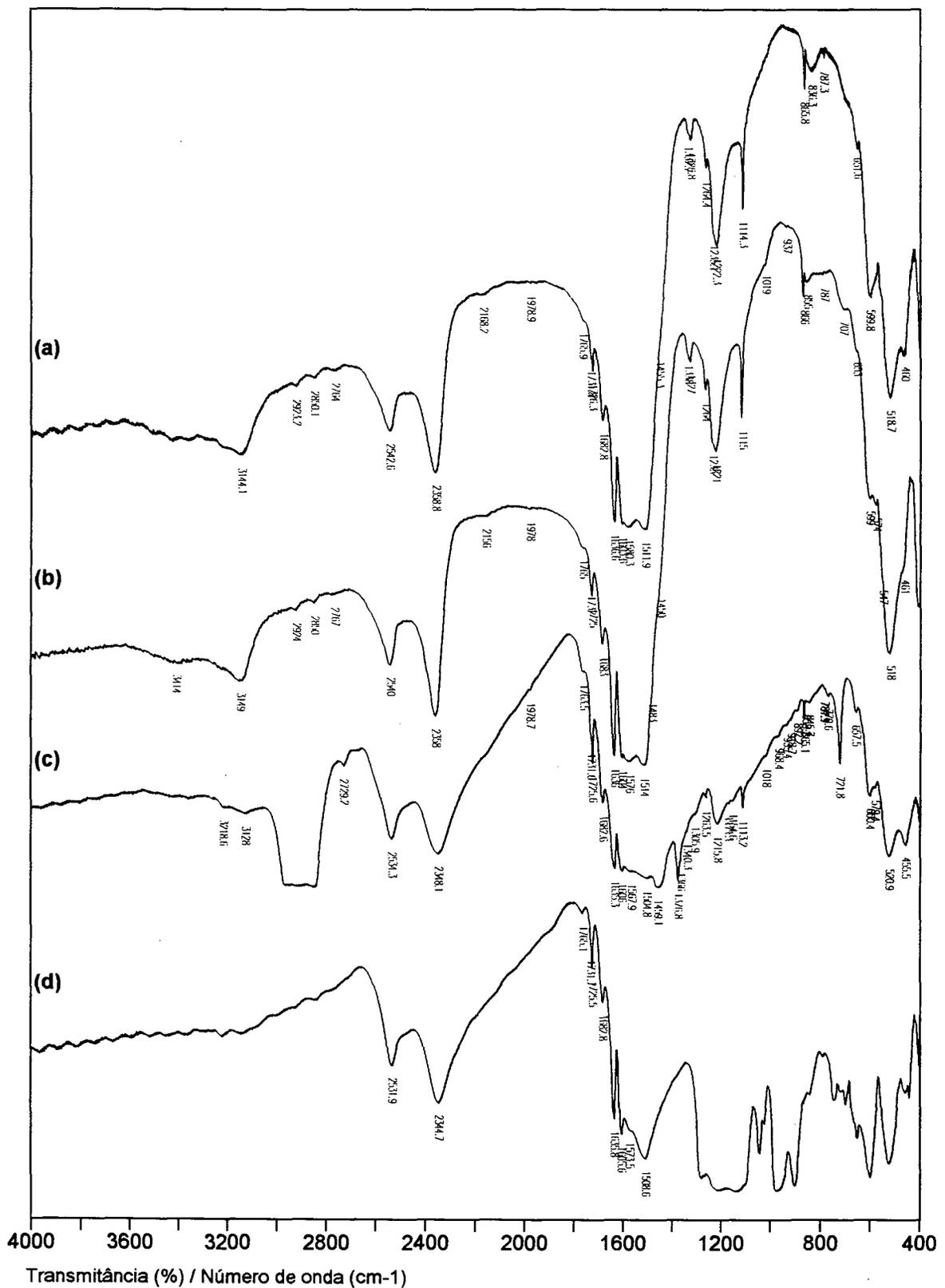


Figura IV.04. Espectros de absorção no infravermelho do sal L7D2:

- (a) solução sólida em TlBr (ref.: vácuo);
- (b) solução sólida em TlBr, amostra de outra síntese (ref.: vácuo);
- (c) suspensão em nujol entre KRS-5 (ref.: vácuo);
- (d) suspensão em fluorolube entre KRS-5 (ref.: vácuo).

Na Tabela IV.04 estão representados os valores de frequência do sal L7D2, para os vários tipos de amostragem.

Tabela IV.04. Frequências vibracionais do sal L7D2.

p.de TlBr	p.de TlBr	s.fluorol.	susp.nujol	atribuição provisória
460	461(o)	---	456	$T'_{Li^+}$
519	518	---	521	$R'_{D2O} + T'_{Li^+}$
547	547	---	---	$\nu_8 - Au/Bu$
---	574	---	579	$\nu_{11} - Au/Bu$
600	599	---	600	$R'_{D2O}$
652	653	---	658	$\nu_2 - A_u$
---	707	---	---	$R'_{D2O}$
---	---	---	722	nuj.
---	---	---	771	nuj.
---	---	---	785	$\nu_{13} - A_u/B_u$
787	787	---	787	idem
836	---	---	846	$R'_{H2O(resid)} +$ comb.(473+373)
---	855	---	858	$R'_{D2O}$
866	866	---	865	$\nu_3 - B_u$
---	---	---	892	nuj.
---	---	---	919	nuj.
---	---	---	935	nuj.
---	937	---	---	comb.(320+600)
---	---	---	968	nuj.
---	1019	---	1018	?
1114	1115	---	1113	$\nu_6 - A_u/B_u$
---	---	---	1155	nuj.
---	---	---	1171	nuj.
1222	1221	---	1216	$\beta D_2O$
1235(o)	1235(o)	---	---	idem + $\nu_{10}$
1264	1264	---	1264	$\nu_{10} - A_u/B_u$
---	---	---	1306	nuj.
1327	1327	---	---	$\nu_8 + \nu_{13}$ , (=1330, $E'_1 +$ $E'_2$ , R/IV) ou $\nu_{11} + \nu_{13}$ , (=1360, $A''_1 + A''_2 + E''_2$ , IV)
1338	1338	---	1340	idem
---	---	---	1366	nuj.
---	---	---	1377	nuj.
1455(o)	1450(o)	---	---	?
---	---	---	1459	nuj.
---	1483	---	---	?
1512	1514	1508	1505	$\nu_5 - A_u/B_u$
1580	1576	1574	1568	idem

p.de TlBr	p.de TlBr	s.fluorol.	susp.nujol	atribuição provisória
1604	1604	1606	1606	$\nu_9 - A_u/B_u$
1637	1636	1636	1635	idem
1683	1683	1683	1683	$\nu_6 + \nu_{11}$ , (=1675, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
1726	1726	1726	1726	$\nu_1 - A_u$
1732	1732(o)	1732	1732	?
1766	1765	1765	1764	$\nu_2 + \nu_6$ , (=1765, $E'_1$ , IV)
1979	1978	---	1979	$\nu_1 + \nu_4$ (=1970, $A''_2$ , IV) ou $\nu_7 + \nu_9$ (=1960, $E'_1 + E'_2$ , R/IV) ou $\nu_6 + \nu_3$ (=2000, $E'_1$ , IV).
2168	2156	---	---	$\nu_5 + \nu_2$ (=2150, $E'_1$ , IV)
2359	2358	2345	2348	$\nu_{OD}$ sim. $A_u/B_u$
2543	2540	2532	2534	$\nu_{OD}$ assim. $A_u/B_u$
---	---	---	2729	nuj.
2764	2767	---	---	$\nu_5 + \nu_{10}$ (=2750, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
2850	2850	---	---	fundo/ $\nu_1 + \nu_6$ (=2820, $E'_1$ , IV) ou $\nu_{10} + \nu_9$ (=2830, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)
2923	2924	---	---	fundo
---	---	---	3128	resid. $\nu_{OH}$ sim. $A_u/B_u$
---	---	---	3184	nujol
---	---	---	3219	$\nu_5 + \nu_1$ (~3230, IV)

o = ombro.

#### IV.A.5) L6D2

Os espectros do sal L6D2 estão representados na figura IV.05. As bandas de estiramento OH evidenciam que traços de H<sub>2</sub>O contaminaram a amostra.

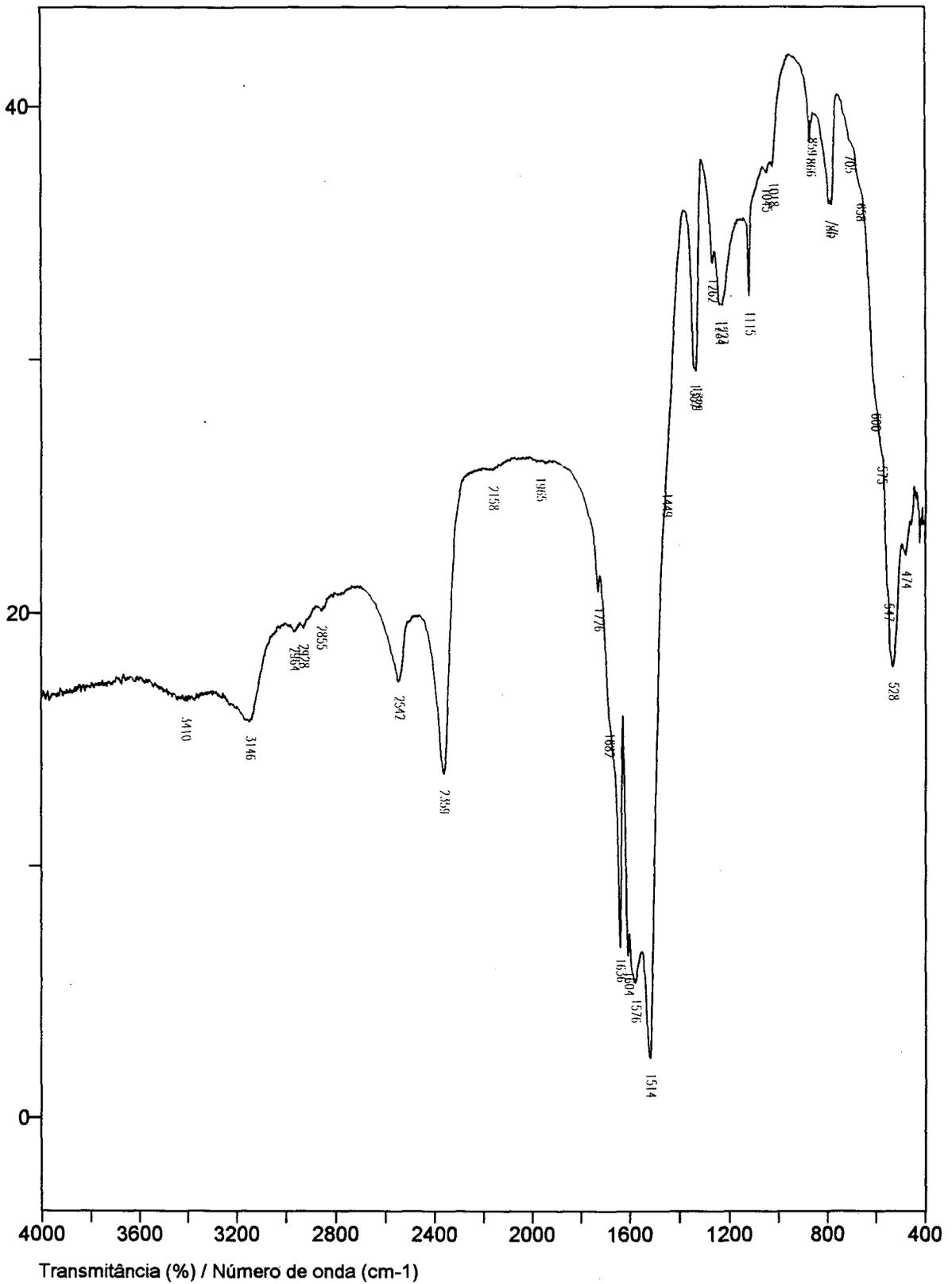


Figura IV.05. Espectro de absorção no infravermelho do sal L6D2 em solução sólida de TlBr (ref.: vácuo).

Na Tabela IV.05 estão representados os valores de frequência do sal L6D2.

Tabela IV.05. Frequências vibracionais do sal L6D2.

p. TlBr	atribuição provisória
474(o)	$T'_{Li^-}$
528	$R'_{D2O}$
547	$\nu_8 - A_u/B_u$
575(o)	$\nu_{11} A_u/B_u$
600(o)	$R'_{D2O}$
658(o)	$\nu_2 - A_u$
705(o)	$R'_{D2O}$
775	$\nu_{13} - A_u/B_u$
785	idem
859(o)	$R'_{D2O}$
866	$\nu_3 - B_u$
1018	?
1045	?
1115	$\nu_6 - A_u/B_u$
1223	$\beta D_2O$
1234	$\beta D_2O + \nu_{10}$
1262	$\nu_{10} - A_u/B_u$
1329	$\nu_8 + \nu_{13}$ , (=1330, $E'_1 + E'_2$ , R/IV) ou $\nu_{11} + \nu_{13}$ , (=1360, $A''_1 + A''_2 + E''_2$ , IV)
1337	idem
1450(o)	?
1514	$\nu_5 - A_u/B_u$
1576	idem
1604	$\nu_9 - A_u/B_u$
1636	idem
1682(o)	$\nu_6 + \nu_{11}$ , (=1675, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
1726	$\nu_1 - A_u$
1965	$\nu_1 + \nu_4$ (=1970, $A''_2$ , IV) ou $\nu_7 + \nu_9$ (=1960, $E'_1 + E'_2$ , R/IV) ou $\nu_6 + \nu_3$ (=2000, $E'_1$ , IV).
2158	$\nu_5 + \nu_2$ (=2150, $E'_1$ , IV)
2359	$\nu OD$ sim. $A_u/B_u$
2542	$\nu OD$ assim. $A_u/B_u$
2855	fundo/ $\nu_1 + \nu_6$ (=2820, $E'_1$ , IV) ou $\nu_{10} + \nu_9$ (=2830, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)
2928	fundo
2964	fundo
3146	resid. $\nu OH$ sim. $A_u/B_u$
3418	resid. $\nu OH$ assim. $A_u/B_u$

#### IV.A.6) L7

Também obtivemos os espectros do sal anidro, bem como monitoramos qualitativamente sua hidratação. Na figura IV.06a temos a evolução da hidratação do sal L7, suspenso em nujol e na figura IV.06b, temos a região de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  mostrada em detalhe. Observar o aparecimento de novas bandas e a mudança de outras. Esse processo de hidratação foi realizado do seguinte modo. Após a obtenção do espectro da amostra recém-preparada, esta foi retirada do vácuo na câmara de amostras do Bomem DA3.16, deixada ao ambiente pelo tempo indicado e redistribuída sobre a janela. Após esse procedimento, seu espectro era obtido.

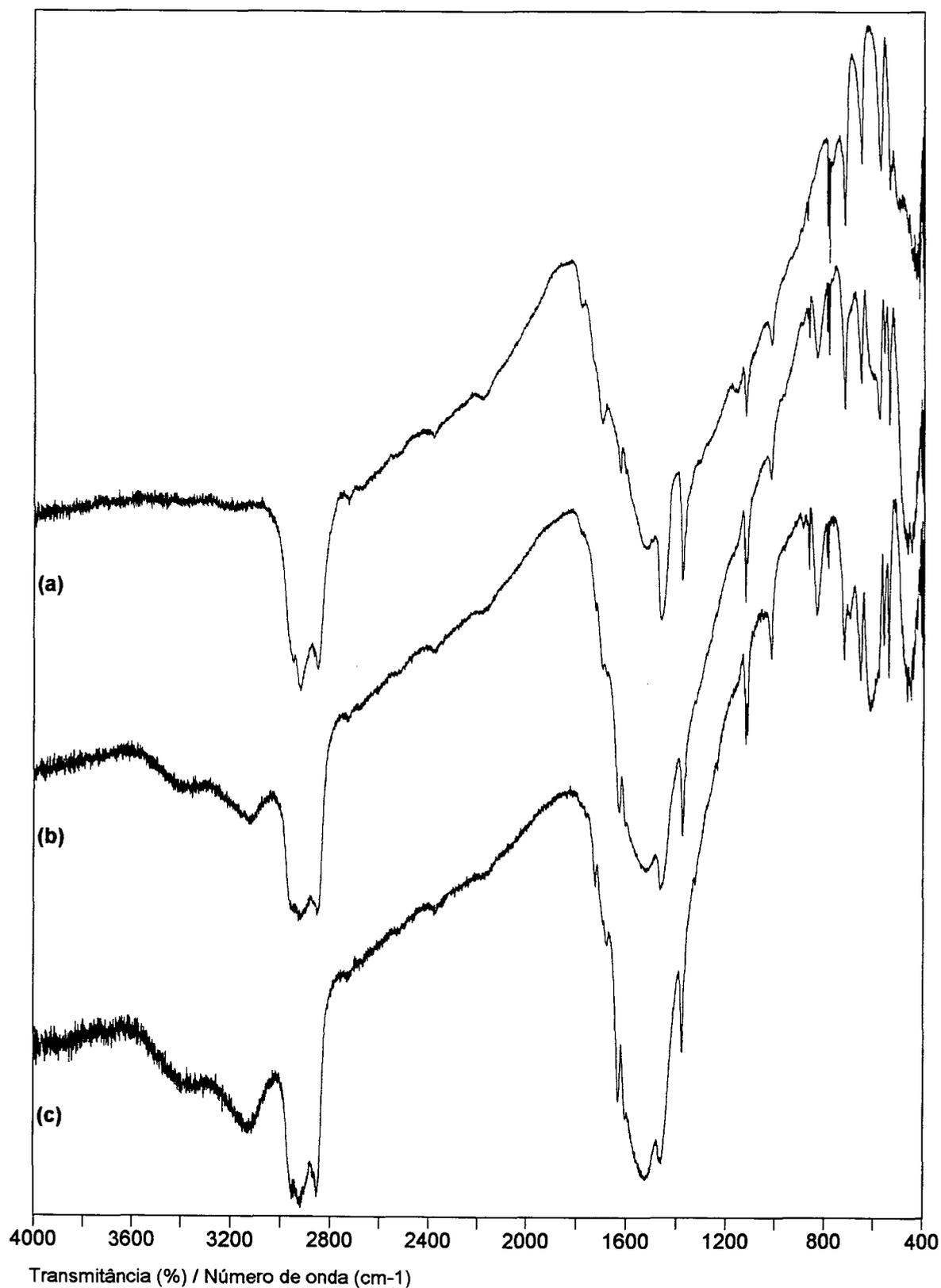


Figura IV.06a. Espectros de absorção no infravermelho do sal L7, suspenso em nujol, entre KRS-5 mostrando a evolução de sua hidratação (ref.: vácuo):

- (a) amostra recém-preparada;
- (b) após uma hora;
- (c) após 24 horas;

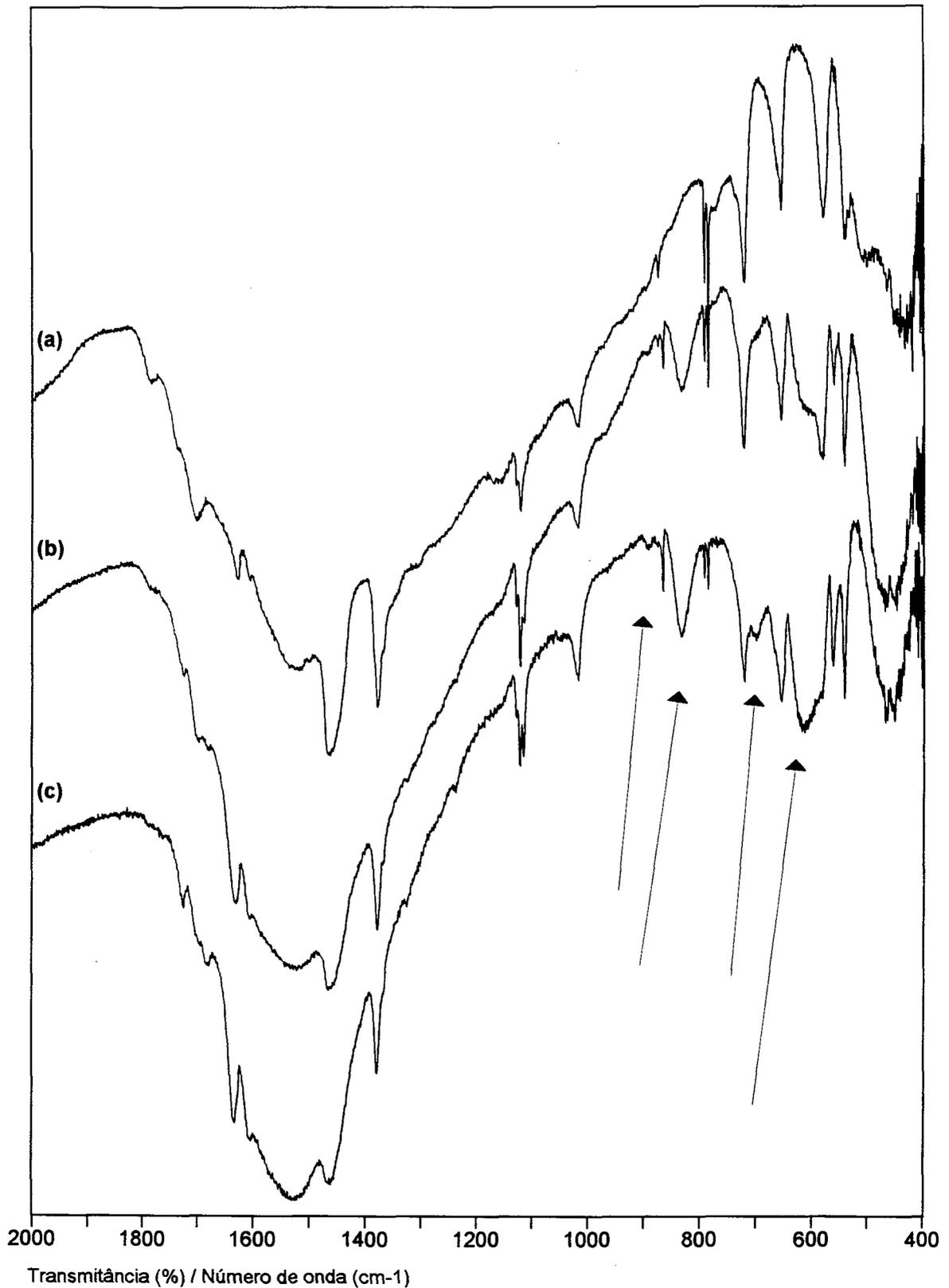


Figura IV.06b. Detalhe da Figura IV.06a, enfatizando a região de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As setas indicam as bandas atribuídas à água de cristalização.

- (a) amostra recém-preparada;
- (b) após uma hora;
- (c) após 24 horas.

As frequências vibracionais do sal L7 estão mostradas na tabela IV.06. As bandas do nujol encontram-se listadas para comparação.

Tabela IV.06. Frequências vibracionais do sal L7.

susp.nuj.	nujol	atribuição provisória
533	---	$\nu_8$
539	---	idem
542	---	$\nu_{11}$
580	---	idem
656	---	$\nu_2$
663	---	idem
722	720	nujol
786	---	$\nu_{13}$
793	---	idem
875	---	$\nu_3$
1121	---	$\nu_6$
1128	---	idem
1367	1366	nujol
1377	1377	nujol
1461	1460	nujol
~1530		$\nu_5$
1606	---	$\nu_9$
1629	---	idem
1699	---	$\nu_1$
1735	---	idem
1784	---	$\nu_2 + \nu_6$ , (~1775, $E'_1$ , IV)
2172	---	$\nu_5 + \nu_2$ (=2150, $E'_1$ , IV)
2380	---	$\nu_6 + \nu_{10}$ (=2340, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
2401	---	idem
2529	---	? $2\nu_{10}$ (=2480, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)
2728	2726	nujol
2855	2855	nujol
2923	2928	nujol
3221	---	$\nu_5 + \nu_1$ (=3230, $E'_1$ , IV)

#### IV.B) Espectros no infravermelho afastado

Os espectros obtidos nesta região, devido à necessidade de se trocar o divisor de feixe e a fonte para melhorar a relação sinal/ruído, foram agrupados em três regiões distintas:

	região F1	região F2	região F3
divisor de feixe	mylar 3 $\mu\text{m}$	mylar 12 $\mu\text{m}$	mylar 25 $\mu\text{m}$
fonte	globalar	globalar/Hg-Xe	Hg-Xe
detector	DTGS/POLI	DTGS/POLI	DTGS/POLI
região espectral	700-130 $\text{cm}^{-1}$	250-50 $\text{cm}^{-1}$	130-30 $\text{cm}^{-1}$

##### IV.B.1) L7H2

Os espectros do sal L7H2, obtidos nas várias formas de amostragem para as regiões F1, F2 e F3, estão representados respectivamente nas figuras IV.07a a IV.07c. No espectro (b) da figura IV.07b, as franjas não foram incluídas como picos na Tabela IV.07. Nesta região, não utilizamos a reflectância difusa pois não foram obtidos espectros com relação sinal/ruído favorável. Os espectros obtidos em s.s. de polietileno tiveram como referência um disco de polietileno de massa idêntica, devido ao fato de este material apresentar algumas bandas fracas na região entre 700 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , bem como uma banda fraca em ca. 70  $\text{cm}^{-1}$ .

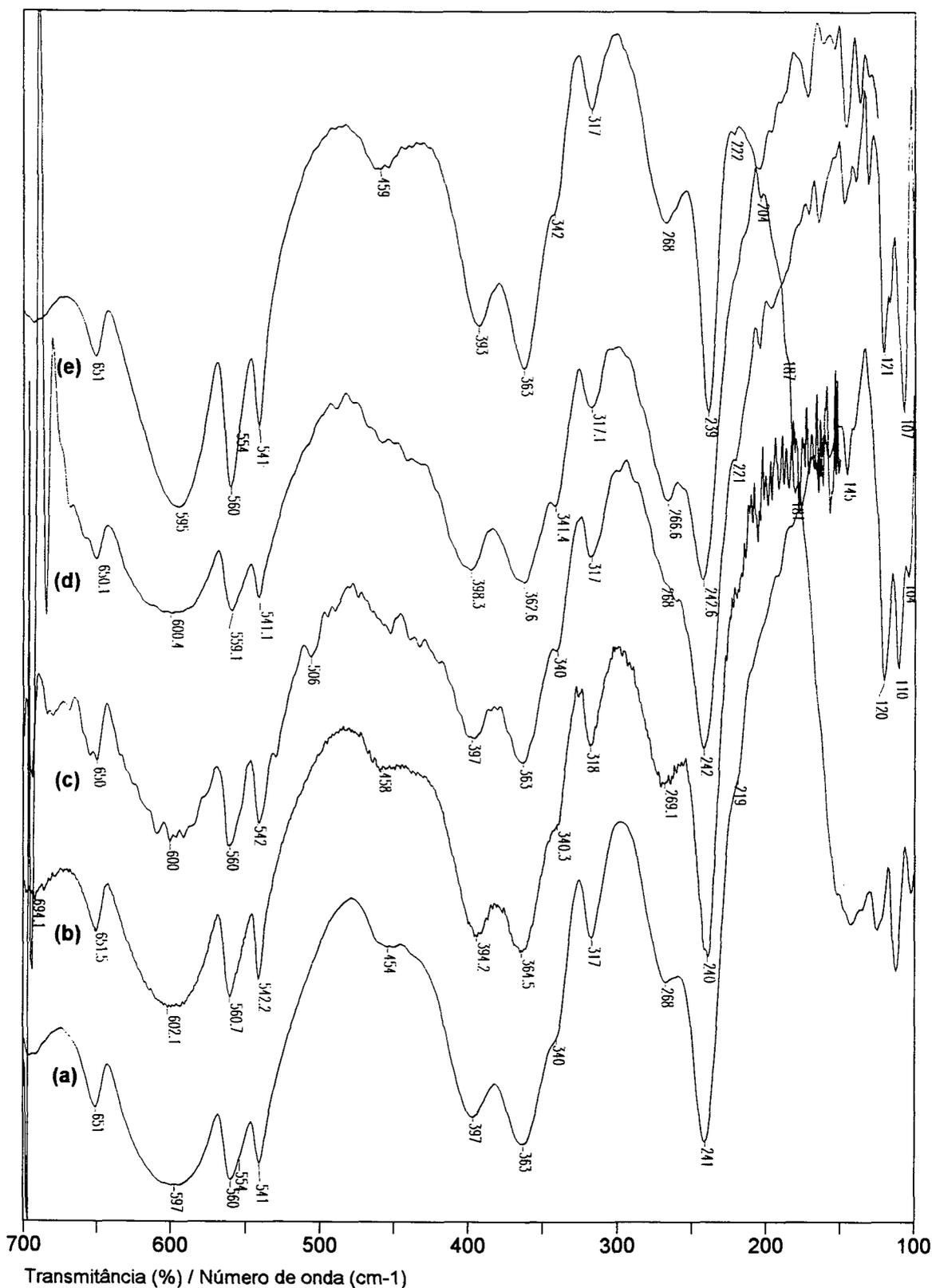


Figura IV.07a. Espectros de absorção do sal L7H2 na região F1 do IV afastado:  
 (a) solução sólida em PE (ref.: disco de PE);  
 (b) solução sólida em CsI (ref.: disco de CsI);  
 (c) amostra aplicada em PE (ref.: PE);  
 (d) suspensão em nujol entre PE (ref.: nujol entre PE);  
 (e) solução sólida em TlBr (ref.: vácuo).

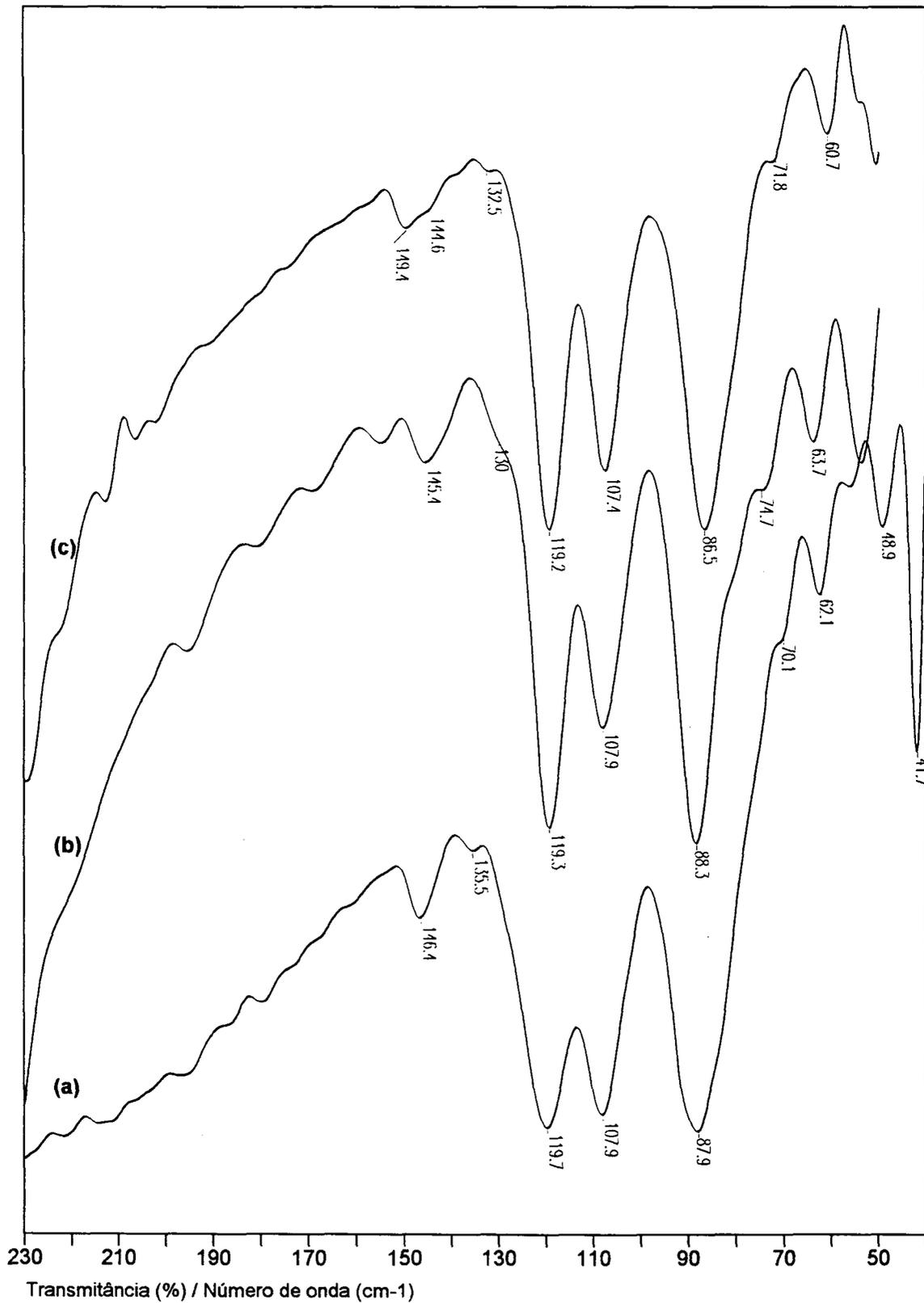


Figura IV.07b. Espectros de absorção do sal L7H2 na região F2 do infravermelho afastado:

- (a) suspensão em nujol entre PE (ref.: nujol entre PE);
- (b) solução sólida em PE (ref.: disco de PE);
- (c) amostra aplicada em PE (ref.: PE).

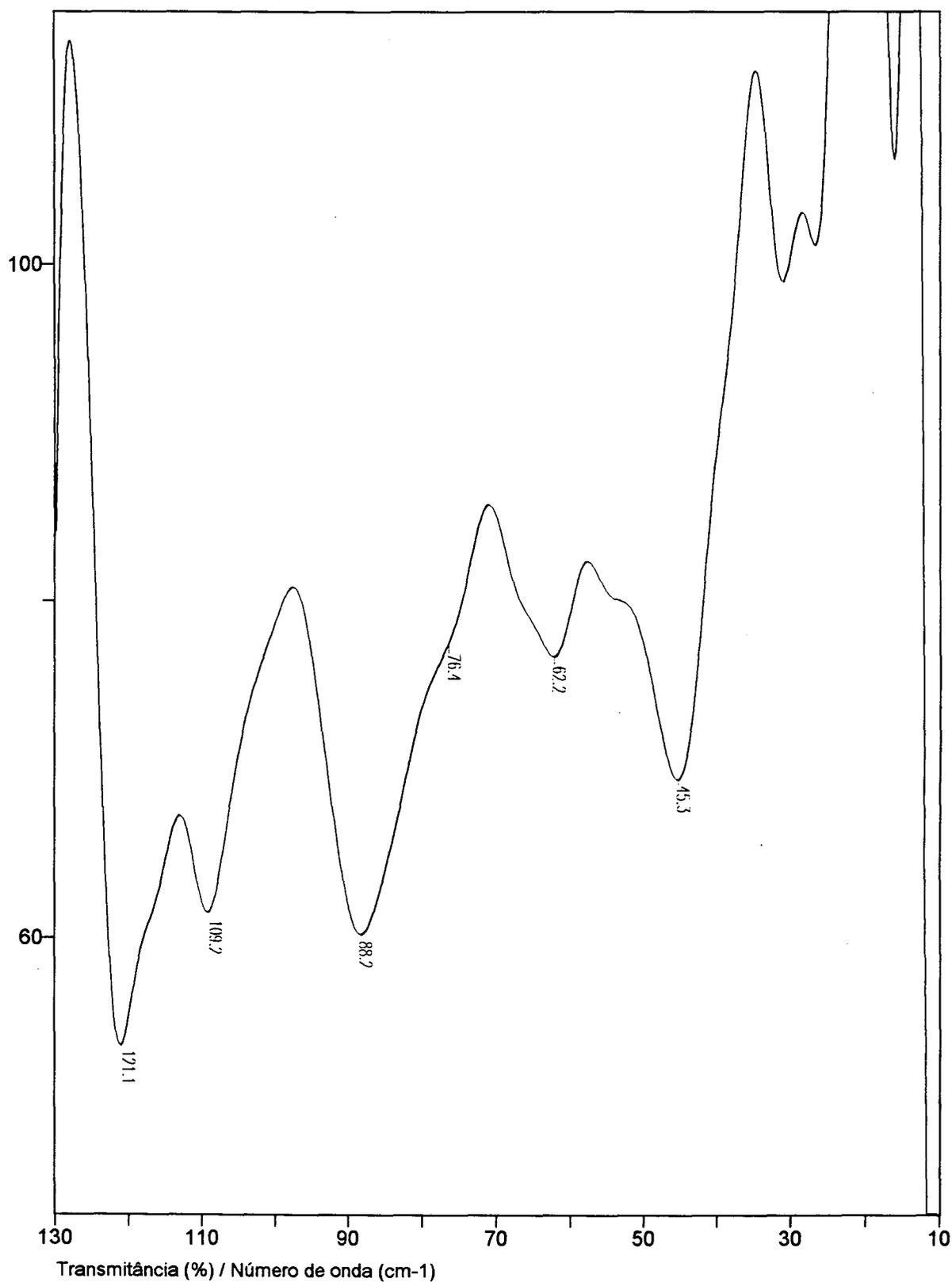


Figura IV.07c. Espectro de absorção do sal L7H2 na região F3 do infravermelho afastado, solução sólida em PE (ref.: disco de PE).

Na tabela IV.07 estão representadas as frequências vibracionais do sal L7H2, para estas regiões espectrais. Os dados da região F2 correspondem ao espectro (a) da fig. IV.07b e foram escolhidos de acordo com a reprodutibilidade obtida nesta região, bastante afetada pela baixa relação sinal/ruído e franjas de interferência (vide o espectro (b) da fig.IV.07b). Também por isso não consideramos como bandas alguns ombros observados na fig. IV.07c. Mesmo em vácuo, aparecem algumas bandas do espectro rotacional do vapor de água, que não foram perfeitamente compensadas, por serem muito intensas.

Tabela IV.07. Frequências vibracionais do sal L7H2 na região do infravermelho afastado.

F1 - PE	F1-TlBr	F2 (nuj.)	F3	atribuição provisória
---	---	49	45	R'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Au
---	---	62	62	?
---	---	70	76(o)	T'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Au
89	---	88	88	R'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bu
110	---	108	109	R'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bu
120	---	120	121	T'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bu
---	---	136	---	?
145	---	146	---	T'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bu
---	181	---	---	?
---	187	---	---	rot.H <sub>2</sub> O(g)
---	204	---	---	rot.H <sub>2</sub> O(g)
219(o)	222	---	---	rot.H <sub>2</sub> O(g)
241	239	---	---	v <sub>4</sub> - Bu
268	268	---	---	T' <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (Au/Bu)
317	317	---	---	v <sub>12</sub> - Au/Bu
340(o)	342(o)	---	---	v <sub>7</sub> - Au/Bu - T' <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (Au/Bu) / T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
363	363	---	---	T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
397	393	---	---	T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
454	459	---	---	T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
541	541	---	---	v <sub>8</sub> - A <sub>u</sub> /B <sub>u</sub>
554(o)	554(o)	---	---	v <sub>11</sub> - A <sub>u</sub> /B <sub>u</sub>
560	560	---	---	v <sub>11</sub> - A <sub>u</sub> /B <sub>u</sub>
597	595	---	---	R' <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
651	651	---	---	v <sub>2</sub> - A <sub>u</sub>

#### IV.B.2) L6H2

Os espectros obtidos para o sal L6H2, nas regiões F1 e F2, estão representados nas figuras IV.08a e IV.08b

As frequências vibracionais encontram-se na tabela IV.08.

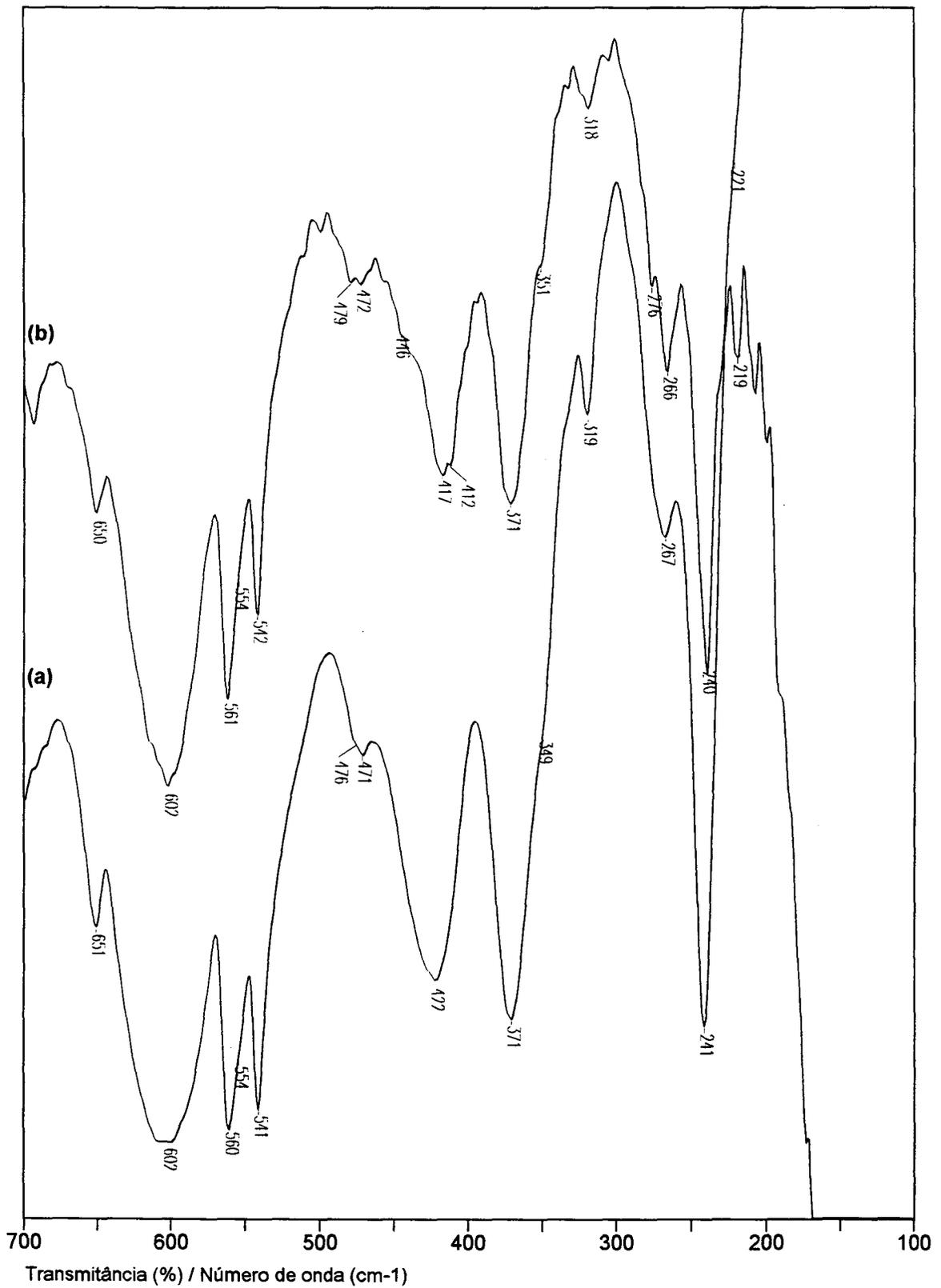


Figura IV.08a. Espectros de absorção do sal L6H2 na região F1 do infravermelho afastado:

- a) solução sólida em PE (ref.: disco de PE);
- b) solução sólida em TlBr (ref.: vácuo).

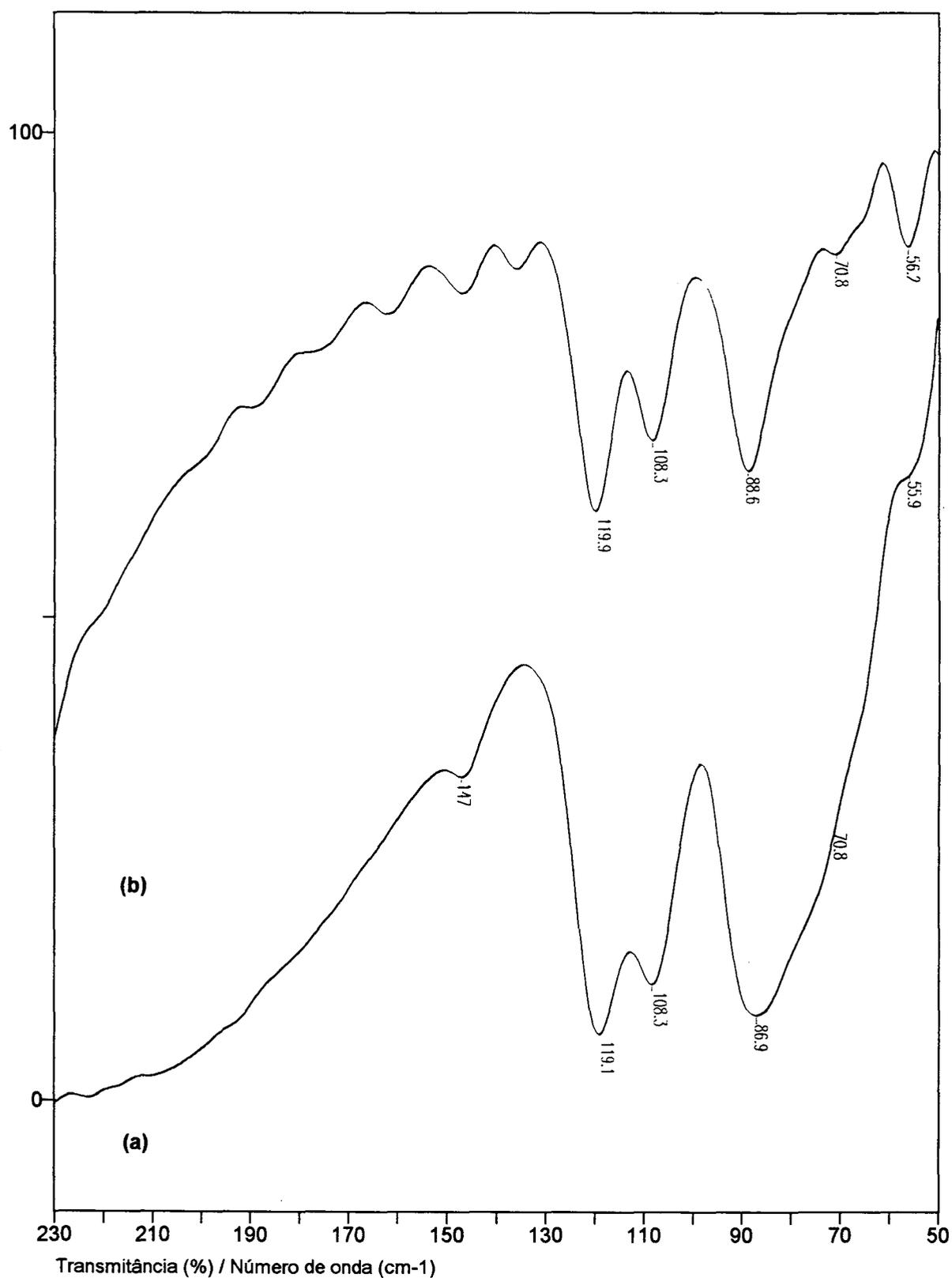


Figura IV.08b. Espectro de absorção do sal L6H2 na região F2 do infravermelho afastado, solução sólida em PE, em duas concentrações (ref.: disco de PE):

- a) mais concentrado;
- b) mais diluído.

Tabela IV.08. Freqüências vibracionais do sal L6H2 na região do infravermelho afastado.

F1-TlBr	F1-PE	F2-PE, conc.	atribuição provisória
---	---	45	$R'(C_5O_5^{2-})$ Au
---	---	56	?
---	---	71	$T'(C_5O_5^{2-})$ Au
---	---	87	$R'(C_5O_5^{2-})$ Bu
---	109	108	$R'(C_5O_5^{2-})$ Bu
---	119	119	$T'(C_5O_5^{2-})$ Bu
---	147	147	$T'(C_5O_5^{2-})$ Bu
219	221(o)	---	rot.H <sub>2</sub> O(g)
240	241	---	$\nu_4$ - Bu
266	267	---	$T'_{H_2O}$ (Au/Bu)
276	---	---	idem
318	319	---	$\nu_{12}$ - Au/Bu
351	349	---	$\nu_7$ - Au/Bu - $T'_{H_2O}$ (Au/Bu) - $T'_{Li^+}$ (Au/Bu)
371	371	---	$T'_{Li^-}$ (Au/Bu)
412	---	---	$T'_{Li^+}$ (Au/Bu)
417	422	---	idem
446	---	---	idem
472	471	---	$T'_{Li^+}$ (Au/Bu)
479	476	---	idem
542	541	---	$\nu_8$ - A <sub>u</sub> /B <sub>u</sub>
554(o)	554(o)	---	$\nu_{11}$ - A <sub>u</sub> /B <sub>u</sub>
561	560	---	$\nu_{11}$ A <sub>u</sub> /B <sub>u</sub>
602	602	---	$R'_{H_2O}$
650	651	---	$\nu_2$ - A <sub>u</sub>

### IV.B.3) L7D2

Os espectros obtidos para o sal L7D2, nas regiões F1, F2 e F3 estão representados nas figuras IV.09a, IV.09b e IV.09c.

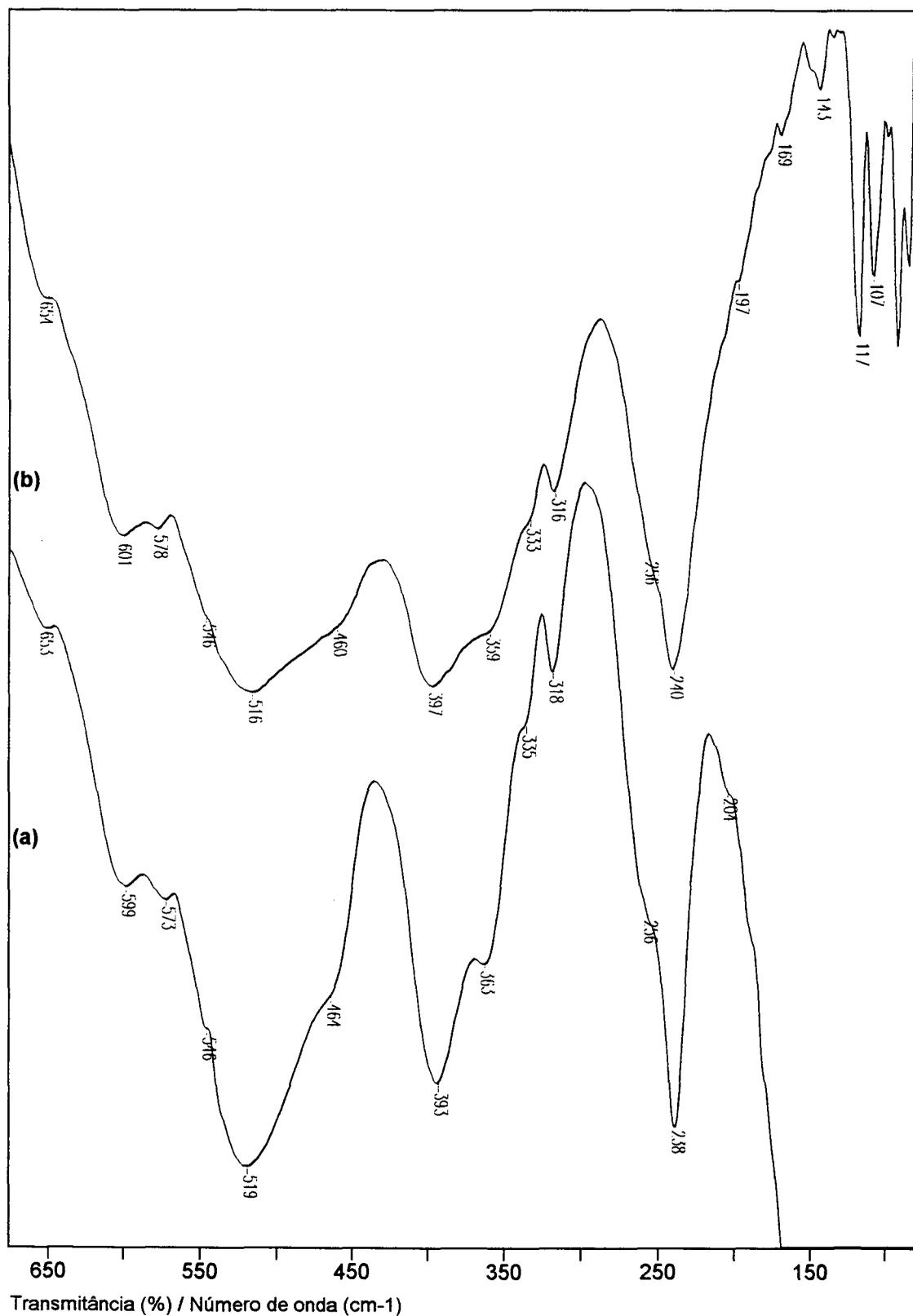


Figura IV.09a. Espectros de absorção do sal L7D2 na região F1 do infravermelho afastado:

- a) solução sólida em PE (ref.: disco de PE);
- b) solução sólida em TlBr (ref.: vácuo).

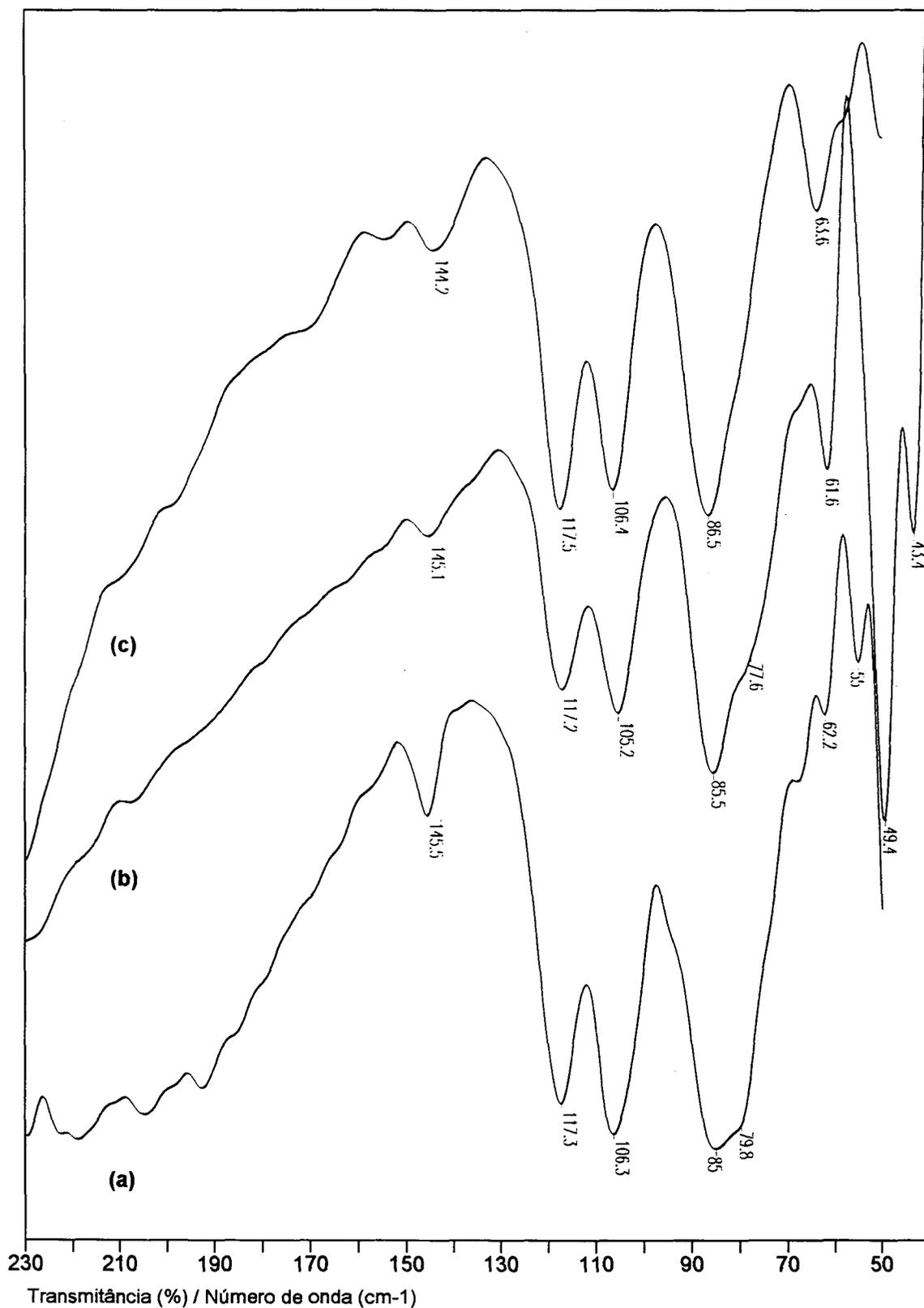


Figura IV.09b. Espectros de absorção do sal L7D2 na região F2 do IV afastado:  
(a) suspensão em nujol entre PE (ref.: nujol entre PE);  
(b) solução sólida em PE (ref.: disco de PE);  
(c) solução sólida em PE, amostra de outra síntese (ref.: disco de PE).

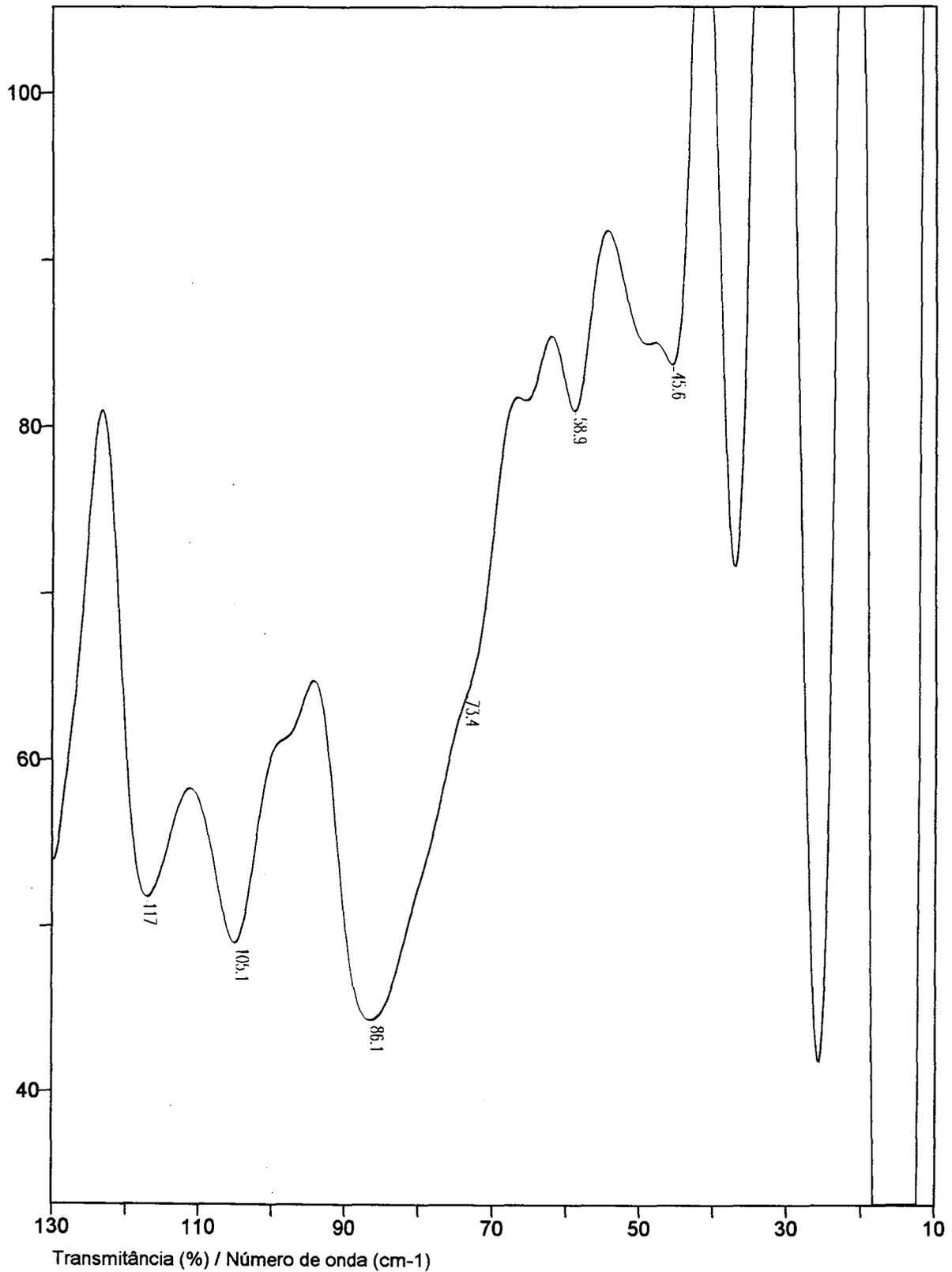


Figura IV.09c. Espectro de absorção do sal L7D2 na região F3 do infravermelho afastado, solução sólida em PE (ref.: disco de PE).

As frequências vibracionais encontram-se na tabela IV.09. Os dados referentes à região F2 foram obtidos do espectro (b) da fig. IV.09b.

Tabela IV.09. Frequências vibracionais do sal L7D2 na região do infravermelho afastado.

F1 - PE	F1- TIBr	F2 (b)	F3	atribuição provisória
---	---	49	46	R'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Au
---	---	62	59	?
---	---	78(o)	73(o)	T'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Au
---	---	86	86	R'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bu
107	---	105	105	R'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bu
117	---	117	117	T'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bu
143	---	145	---	T'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bu
169	---	---	---	rot.H <sub>2</sub> O(g)?
197(o)	---	---	---	?
---	204(o)	---	---	rot.H <sub>2</sub> O(g)?
240	238	---	---	v <sub>4</sub> - Bu
256(o)	256(o)	---	---	T' <sub>D20</sub> (Au/Bu)
316	318	---	---	v <sub>12</sub> - Au/Bu
333(o)	335(o)	---	---	v <sub>7</sub> - Au/Bu - T' <sub>D20</sub> (Au/Bu) / T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
359(o)	363	---	---	T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
397	393	---	---	T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
460(o)	464(o)	---	---	T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
516	519	---	---	R' <sub>D20</sub>
546(o)	546(o)	---	---	v <sub>8</sub> - Au/Bu
578	573	---	---	v <sub>11</sub> - Au/Bu
601	599	---	---	R' <sub>D20</sub> + R' <sub>H2O</sub> (resid.)
654	653	---	---	v <sub>2</sub> - A <sub>u</sub>

#### IV.B.4) L6D2

O espectro obtido para o sal L6D2 na região F1 está representado na figura IV.10.

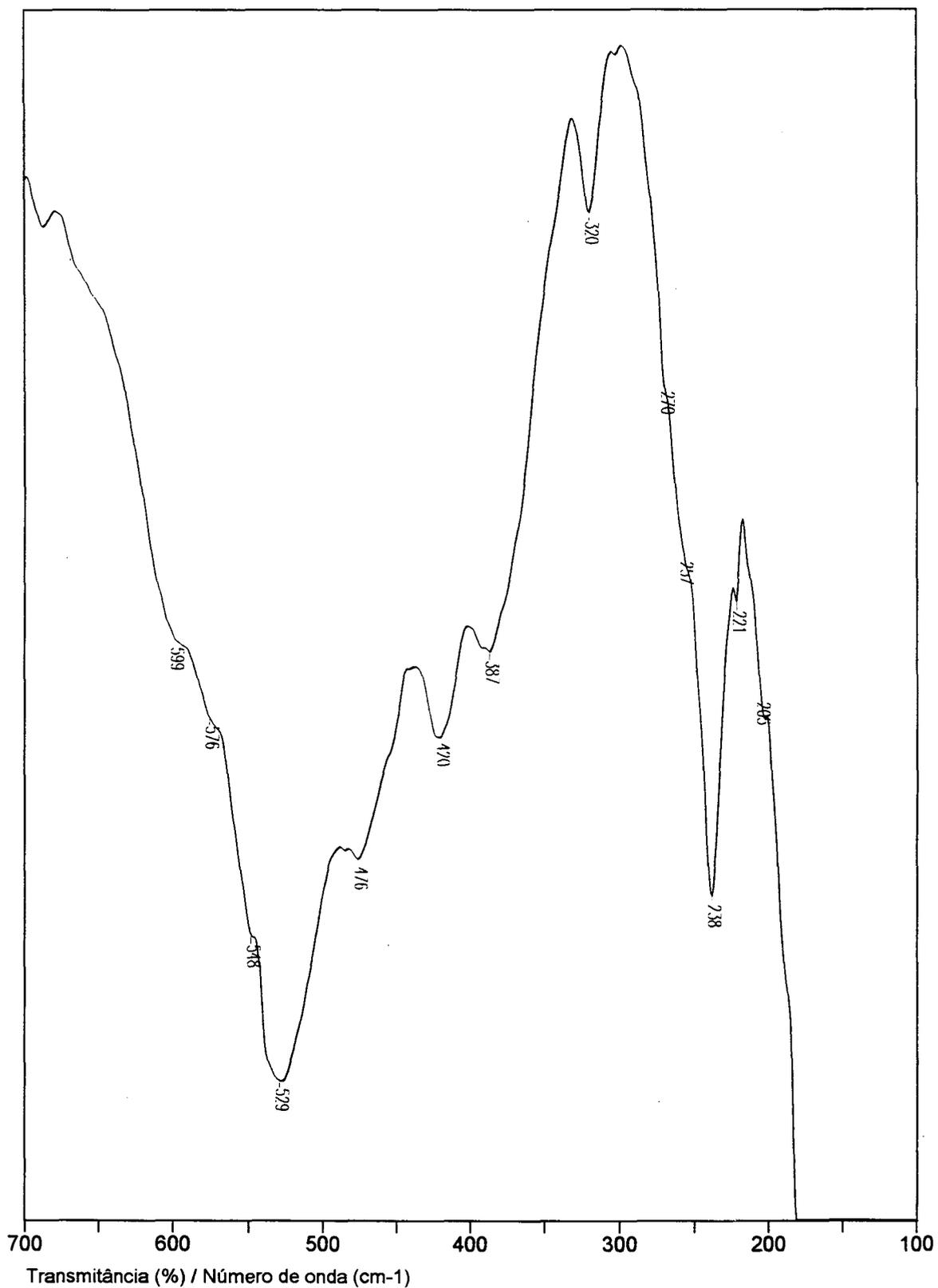


Figura IV.10. Espectro de absorção do sal L6D2 na região F1 do infravermelho afastado, solução sólida em TlBr (ref.: vácuo).

As frequências vibracionais encontram-se na tabela IV.10.

Tabela IV.10. Frequências vibracionais do sal L6D2 na região do infravermelho afastado.

p. TIBr	atribuição provisória
205(o)	rot.H <sub>2</sub> O(g)
221	rot.H <sub>2</sub> O(g)
238	$\nu_4$ - Bu
257(o)	T' <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (Au/Bu)
270(o)	idem
320	$\nu_{12}$ - Au/Bu
387	T' <sub>Li<sup>+</sup></sub> (Au/Bu)
420	T' <sub>Li<sup>+</sup></sub> (Au/Bu)
476	T' <sub>Li<sup>+</sup></sub> (Au/Bu)
529	R' <sub>D<sub>2</sub>O</sub>
548	$\nu_8$ - A <sub>u</sub> /B <sub>u</sub>
576	$\nu_{11}$ - A <sub>u</sub> /B <sub>u</sub>
599	R' <sub>D<sub>2</sub>O</sub> + R' <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (resid.)

#### IV.B.5) L7

Os espectros do sal anidro L7 para a região F1 estão representados na figura IV.11a. A figura IV.11b mostra os espectros correspondentes para a região F2. É possível perceber que os espectros (a) e (b) foram contaminados por diferentes quantidades de água, conforme mostra a banda em 561, característica do sal hidratado.

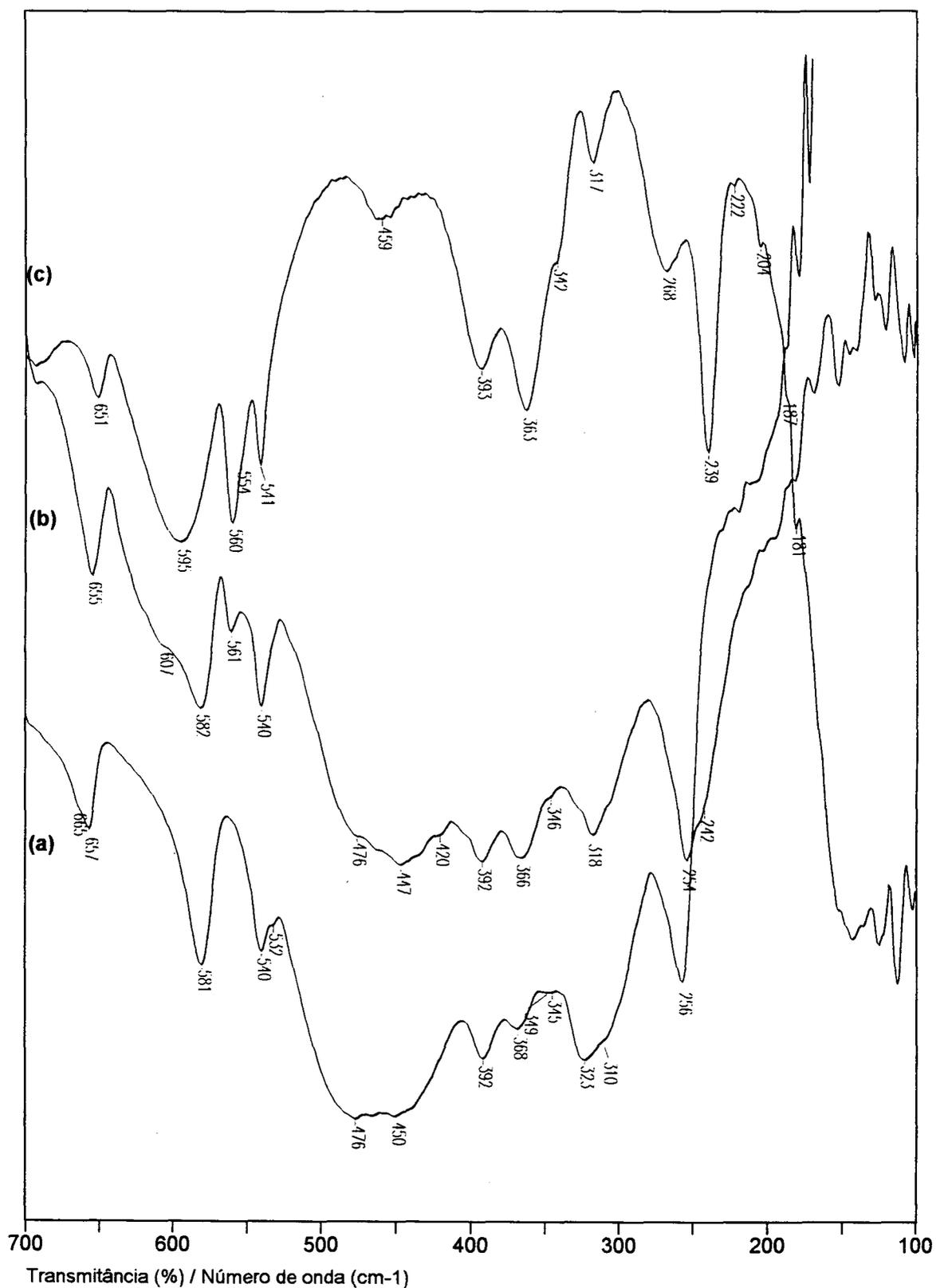


Figura IV.11a. Espectros de absorção do sal anidro L7 na região F1 do IV afastado:

- (a) solução sólida em TlBr (ref.: disco de TlBr);
- (b) solução sólida em PE (ref.: disco de PE);
- (c) L7H2, solução sólida em TlBr (ref.: vácuo).

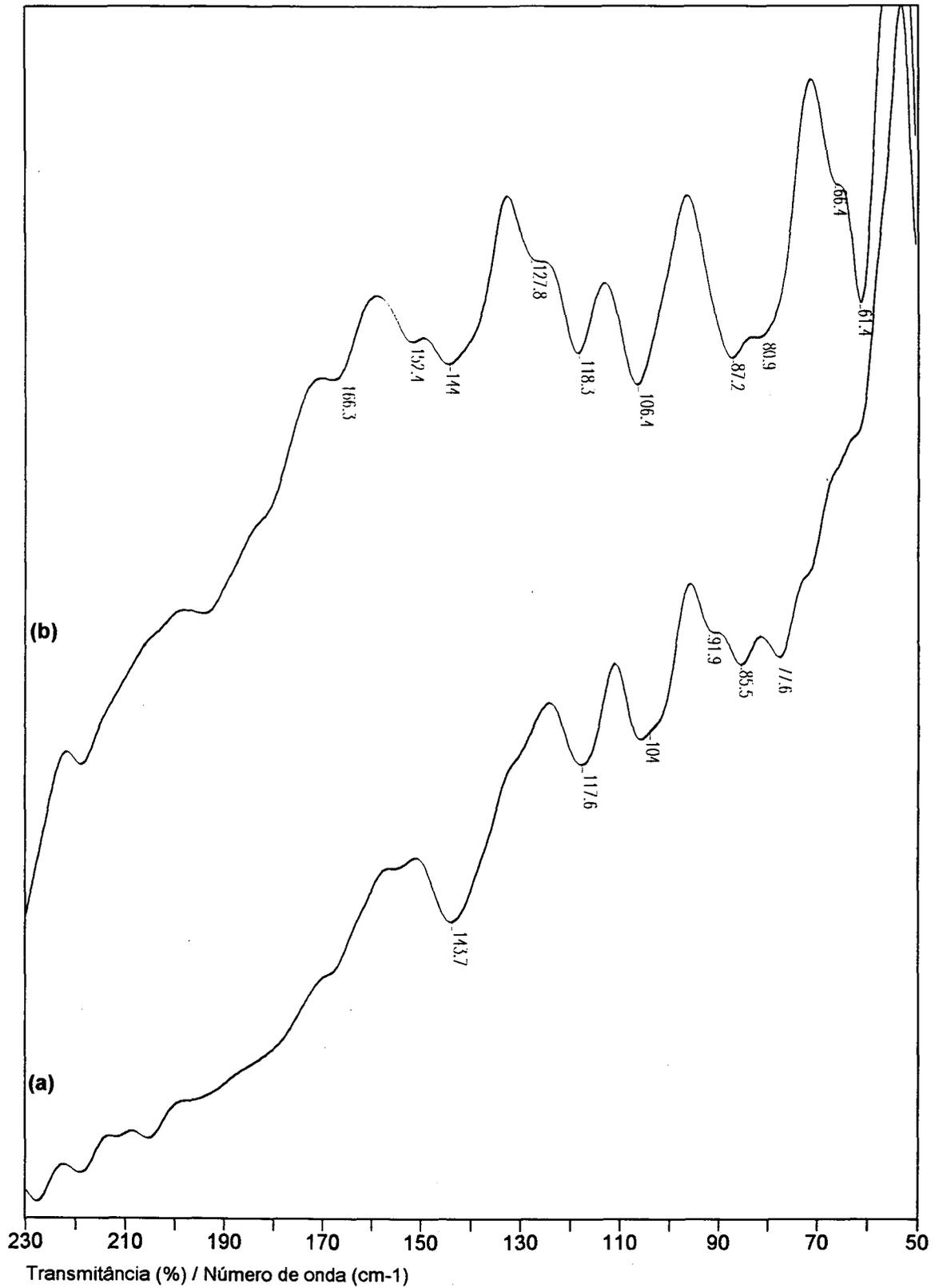


Figura IV.11b. Espectros de absorção do sal anidro L7 na região F2 do infravermelho afastado:

(a) solução sólida em PE (ref.: disco de PE);

(b) idem, outra pastilha.

A tabela IV.11 mostra as frequências vibracionais correspondentes.

Tabela IV.11. Frequências vibracionais do sal L7 na região do infravermelho afastado.

p.TlBr	p.PE	atribuição provisória
---	104	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
---	117	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
---	144	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
---	242(o)	v <sub>4</sub> (res.hidr.)
256	254	v <sub>4</sub>
310	318	v <sub>12</sub>
323	---	idem
345	346(o)	v <sub>7</sub>
349	---	idem
368	366	T <sup>'</sup> <sub>Li+</sub>
392	392	T <sup>'</sup> <sub>Li+</sub>
---	420	idem
450	447	T <sup>'</sup> <sub>Li+</sub>
476	476	idem
532(o)	---	v <sub>8</sub>
540	540	idem
---	561	R <sup>'</sup> <sub>H2O</sub> - res.
581	582	v <sub>11</sub>
---	607	R <sup>'</sup> <sub>H2O</sub> - res.
657	655	v <sub>2</sub>
665(o)	---	idem

#### IV.C) Espectros em baixa temperatura

Foram obtidos os espectros em baixa temperatura das pastilhas de TIBr e polietileno dos sais L7H2, L7D2, L6H2 e L6D2. Utilizou-se nitrogênio líquido para abaixar a temperatura. Seu ponto de ebulição é  $\sim 77$  K. Admitindo-se que a troca de calor não é completa e que a carga térmica sobre a amostra oriunda do feixe de radiação infravermelha não seja desprezível, estimamos que a temperatura de equilíbrio esteja entre 90 a 100 K, na amostra. Devido ao grande tamanho da cela utilizada, não foi possível colocá-la totalmente dentro do compartimento de amostras do Bomem DA3.16. Mesmo que isso fosse possível, não seria possível fazer vácuo no instrumento com o nitrogênio líquido exposto. Deste modo, construímos uma tampa especial que permitiu a instalação da cela no compartimento de amostras com purga simultânea. Esta era feita com nitrogênio (White-Martins ou Oxigênio do Brasil) proveniente de um cilindro, sendo a vazão regulada por um fluxômetro e o gás passava por uma torre com sílica-gel, provida de filtros de vidro sinterizado, para que a poeira não invadisse o interior do instrumento. Para remover a umidade residual do interior do instrumento mais rapidamente, antes de começar o experimento evacuava-se todo o instrumento até a pressão baixar para  $\sim 1$  Torr, para então quebrar o vácuo deixando entrar nitrogênio seco. O espectro de referência era obtido com a cela vazia e evacuada colocada no compartimento de amostras purgado. Os espectros das amostras eram obtidos com a cela provida do disco da solução sólida, fazendo-se vácuo novamente. Após a colocação da cela no compartimento, aguardava-se um tempo antes de proceder à obtenção dos espectros a fim de que a atmosfera no interior da câmara de amostras recuperasse seu condicionamento. Os espectros em baixa temperatura só eram obtidos após a pressão na linha de vácuo atingir a marca de 10 a 20 mTorr, tal sendo feito para que o isolamento térmico resultasse mais eficiente. O resfriamento foi feito de maneira gradual, despejando-se o nitrogênio líquido vagarosamente. O efeito do abaixamento da temperatura era acompanhado por

intermédio de seqüências curtas de espectros, até não se observar mais mudança, processo que levava cerca de dez a quinze minutos. Devido ao fato de as linhas do espectro rotacional da água serem muito intensas e o caminho óptico do instrumento ser muito extenso, a compensação dessas bandas não foi perfeita, sendo a região mais prejudicada aquela abaixo de  $300\text{ cm}^{-1}$ . A consequência foi o aparecimento de diversos artefatos nesta região, os quais foram identificados e assinalados nas tabelas correspondentes.

Para a região do infravermelho afastado, utilizamos tanto soluções sólidas de PE como de TlBr, sendo mostrados os conjuntos de espectros melhores. Devido às condições desfavoráveis na região do infravermelho afastado (baixa quantidade de luz que atinge o detector, detector menos sensível, menor eficiência do divisor de feixe, etc...) empregamos média de 4 espectros para a referência e média de 8 espectros para a cela com amostra. Cada espectro consistia de 512 aquisições. No infravermelho médio, foi possível utilizar um número menor de aquisições,  $2 \times 128$  para a referência e  $2 \times 256$  para a amostra.

#### IV.C.1) Região do infravermelho médio

##### IV.C.1.a) L7H2

Na figura IV.12, temos os espectros do sal L7H2, em pastilha de TlBr, às temperaturas ambiente e baixa.

Na tabela IV.12, temos os valores correspondentes de frequência vibracional.

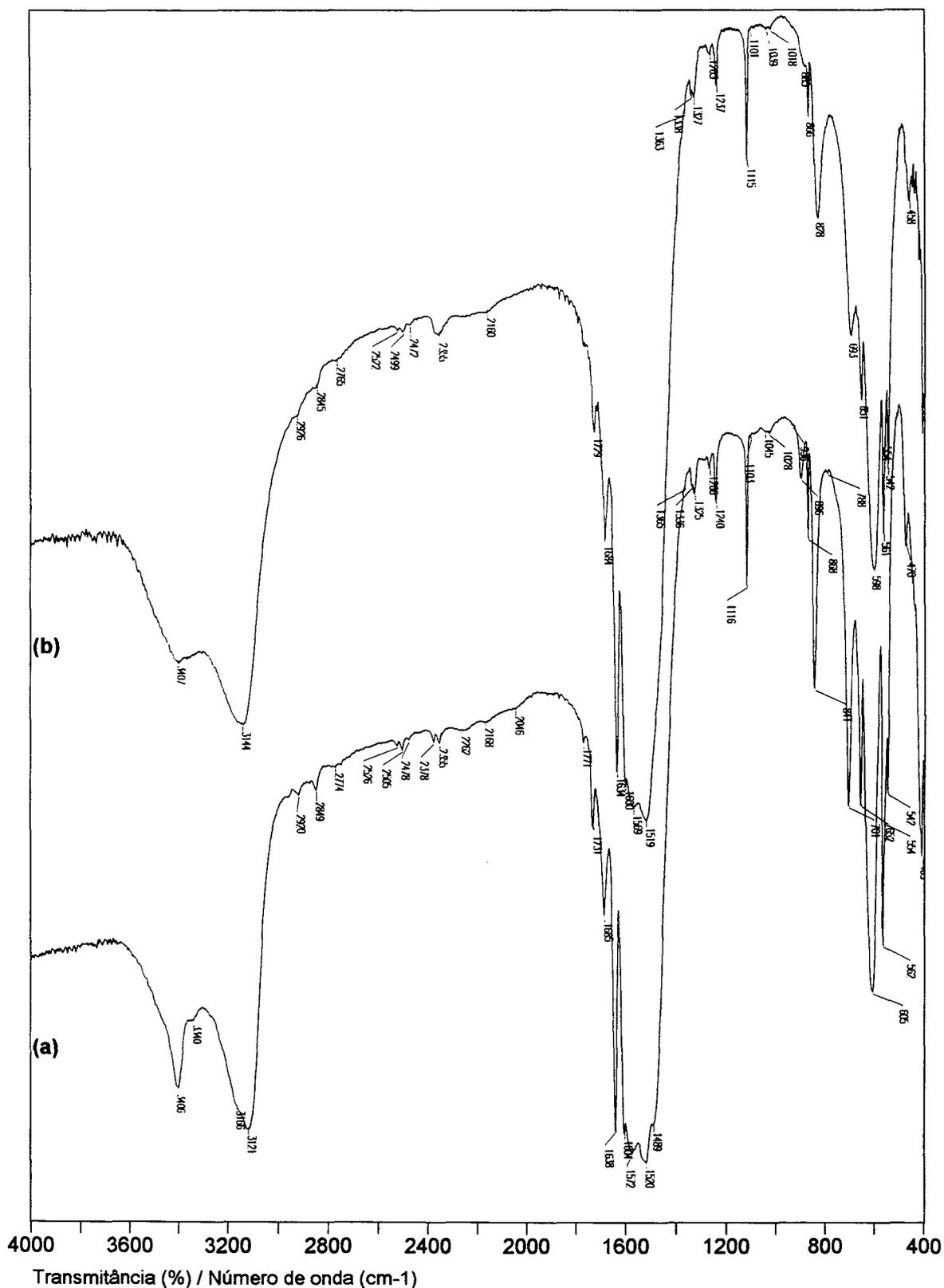


Figura IV.12. Espectros de absorção do sal L7H2 na região do infravermelho médio, com variação de temperatura (ref.: cela vazia):  
 (a) solução sólida em TlBr, baixa temperatura;  
 (b) idem, temperatura ambiente.

Tabela IV.12. Freqüências vibracionais do sal L7H2 na região do infravermelho médio, às temperaturas baixa e ambiente.

t.amb.	t.baixa	atribuição provisória
---	405	artefato
458	470	$T'_{Li^+}$
542	542	$\nu_8$ - Au/Bu
554(o)	554(o)	idem
561	562	$\nu_{11}$ - Au/Bu
598	605	$R'_{H_2O}$
651	652	$\nu_2$ - Au
693	701	$R'_{H_2O}$
---	788	$\nu_{13}$ - Au/Bu
828	841	$R'_{H_2O}$
866	868	$\nu_3$ - Bu
885	896	comb.(279+598)
1018,1049	1028,1045	comb.(320+693)
1101	1103	$\nu_6$ - Au/Bu ou $2\nu_{11}$
1115	1116	$\nu_6$ - Au/Bu
1237	1240	$\nu_{10}$ - Au/Bu
1263	1266	idem
1327	1325	$\nu_8 + \nu_{13}$ , (=1330, $E'_1 + E'_2$ , R/IV) ou $\nu_{11} + \nu_{13}$ , (=1360, $A''_1 + A''_2 + E''_2$ , IV)
1338	1336	idem
1363	1365	$H_2O(v)$ ?
---	1489	?
1519	1520	$\nu_5$ - Au/Bu
1569	1572	idem
1600	1604	$\nu_9$ - $A_u/B_u$
1634	1638	idem
1684	1685	$\nu_6 + \nu_{11}$ , (=1675, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
1729	1731	$\nu_1$ - $A_u$
---	1771	$\nu_2 + \nu_6$ , (=1765, $E'_1$ , IV)
---	2046	$\nu_5 + \nu_8$ (=2060, $A''_1 + A''_2 + E''_2$ , IV)
2160	2168	$\nu_5 + \nu_2$ (=2150, $E'_1$ , IV)
---	2262	? $\beta H_2O$ + bandas de $R'_{H_2O}$
2355	2355	$\nu_6 + \nu_{10}$ (=2340, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
---	2378	idem
2472	2478	$2\nu_{10}$ (=2480, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)
2499	2505	idem
2522	2526	idem
2765	2774	$\nu_5 + \nu_{10}$ (=2750, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
2845	2848	$f/\nu_1 + \nu_6$ (=2820, $E'_1$ , IV) ou $\nu_{10} + \nu_9$ (=2830, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)
2926	2920	$2\beta H_2O$ /fundo
3144	3121	$\nu OH$ sim. $A_u/B_u$
---	3166	idem
---	3340	$\nu OH$ assim. $A_u/B_u$

---

3407	3406	idem
------	------	------

#### IV.C.1.b) L7D2

Na figura IV.13, estão representados os espectros do sal L7D2, em pastilha de TlBr, obtidos nas temperaturas ambiente e baixa.

Na Tabela IV.13, temos as frequências vibracionais destes espectros.

---

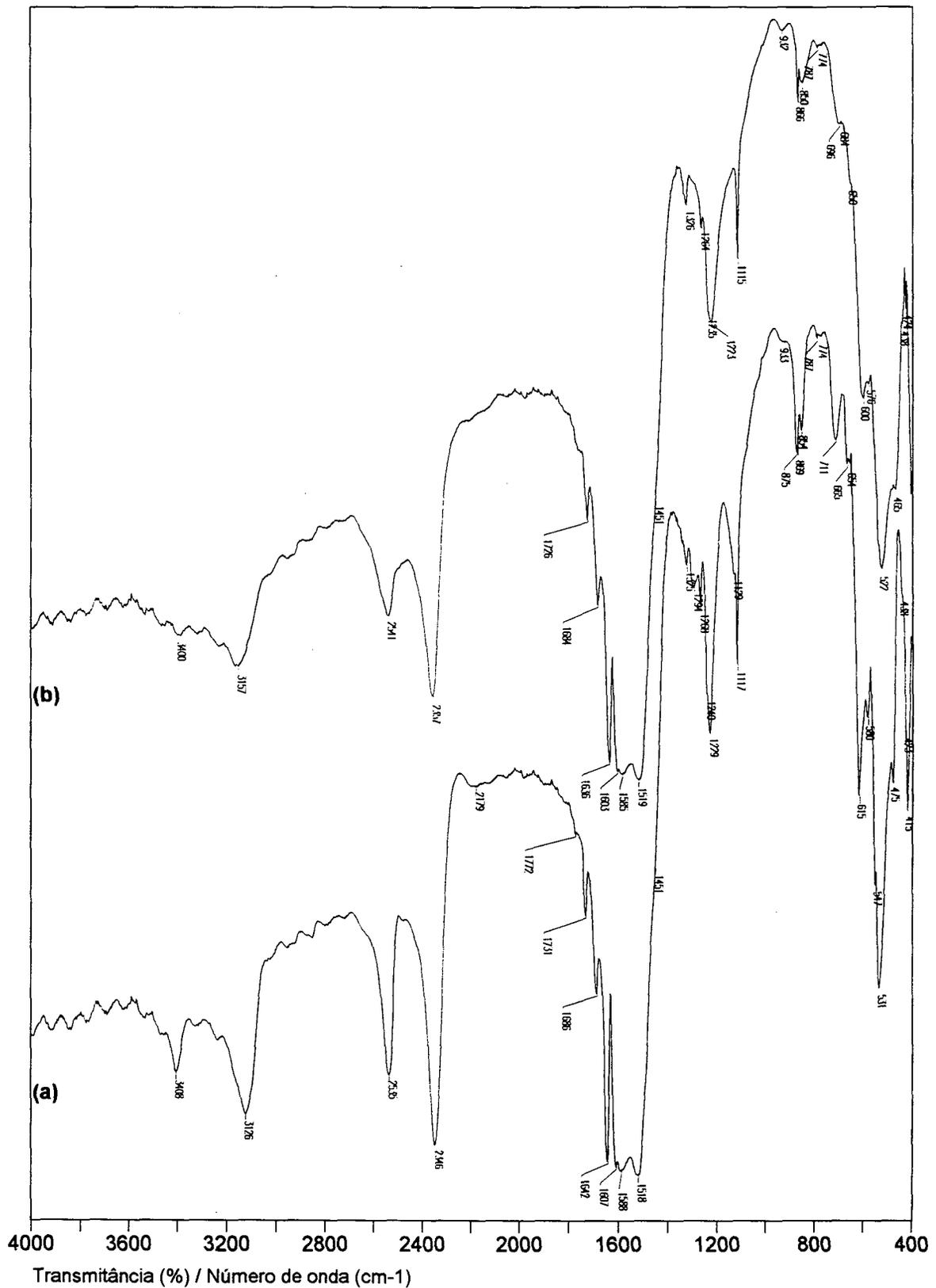


Figura IV.13. Espectros de absorção do sal L7D2 na região do infravermelho médio, com variação de temperatura (ref.: cela vazia):

(a) solução sólida em TlBr, baixa temperatura;

(b) idem, temperatura ambiente.

Tabela IV.13. Frequências vibracionais do sal L7D2 na região do infravermelho médio, às temperaturas baixa e ambiente.

t.amb.	t.baixa	atribuição provisória
---	415	$T'_{Li^+}$ (Au/Bu)
424(o)	424(o)	idem
438(o)	438(o)	$T'_{Li^+}$ (Au/Bu)
465	475	$T'_{Li^+}$ (Au/Bu)
522	531	$R'_{D2O}$
---	547	$\nu_8 - A_u/B_u$
576	580	$\nu_{11} - A_u/B_u$
600	615	$R'_{D2O}$
650	654	$\nu_2 - A_u$
---	665	?
696	711	$R'_{D2O}$
774	774	?
787	787	$\nu_{13} - A_u/B_u$
850	854	$R'_{H2O}$
866	869	$\nu_3 - B_u$
---	875	?
932	933	comb.(320+615)
1115	1117	$\nu_6 - A_u/B_u$
---	1129	comb.
1223	1229	$\beta D_2O$
1235(o)	1240(o)	$\nu_{10} - A_u/B_u$
1264	1268	idem
---	1294	?
1326	1325	$\nu_8 + \nu_{13}$ , (=1330, $E'_1 + E'_2$ , R/IV) ou $\nu_{11} + \nu_{13}$ , (=1360, $A''_1 + A''_2 + E''_2$ , IV)
1451(o)	1451(o)	?
1519	1518	$\nu_5 - A_u/B_u$
1585	1588	idem
1603	1607	$\nu_9 - A_u/B_u$
1636	1642	idem
1684	1686	$\nu_6 + \nu_{11}$ , (=1675, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
1726	1731	$\nu_1 - A_u$
---	1772	$\nu_2 + \nu_6$ , (=1765, $E'_1$ , IV)
---	2046	$\nu_5 + \nu_8$ (=2060, $A''_1 + A''_2 + E''_2$ , IV)
---	2179	$\nu_5 + \nu_2$ (=2150, $E'_1$ , IV)
2357	2346	$\nu OD$ sim. $A_u/B_u$
2541	2535	$\nu OD$ assim. $A_u/B_u$
3157	3126	$\nu OH$ sim. $A_u/B_u$
3400	3408	$\nu OH$ assim. $A_u/B_u$

o = ombro

#### IV.C.2) Região do infravermelho afastado

##### IV.C.2.a) L7H2

Os espectros do sal L7H2 em pastilha de TlBr, obtidos nas temperaturas baixa e ambiente, encontram-se na figura IV.14. A região abaixo de  $300\text{ cm}^{-1}$  ficou um pouco prejudicada no espectro obtido à temperatura ambiente, por isso os dados relativos às bandas em  $241$  e  $268\text{ cm}^{-1}$  que aparecem na tabela correspondem a outro espectro (dados da tabela IV.07).

A tabela IV.14 contém os valores de frequência vibracional correspondentes.

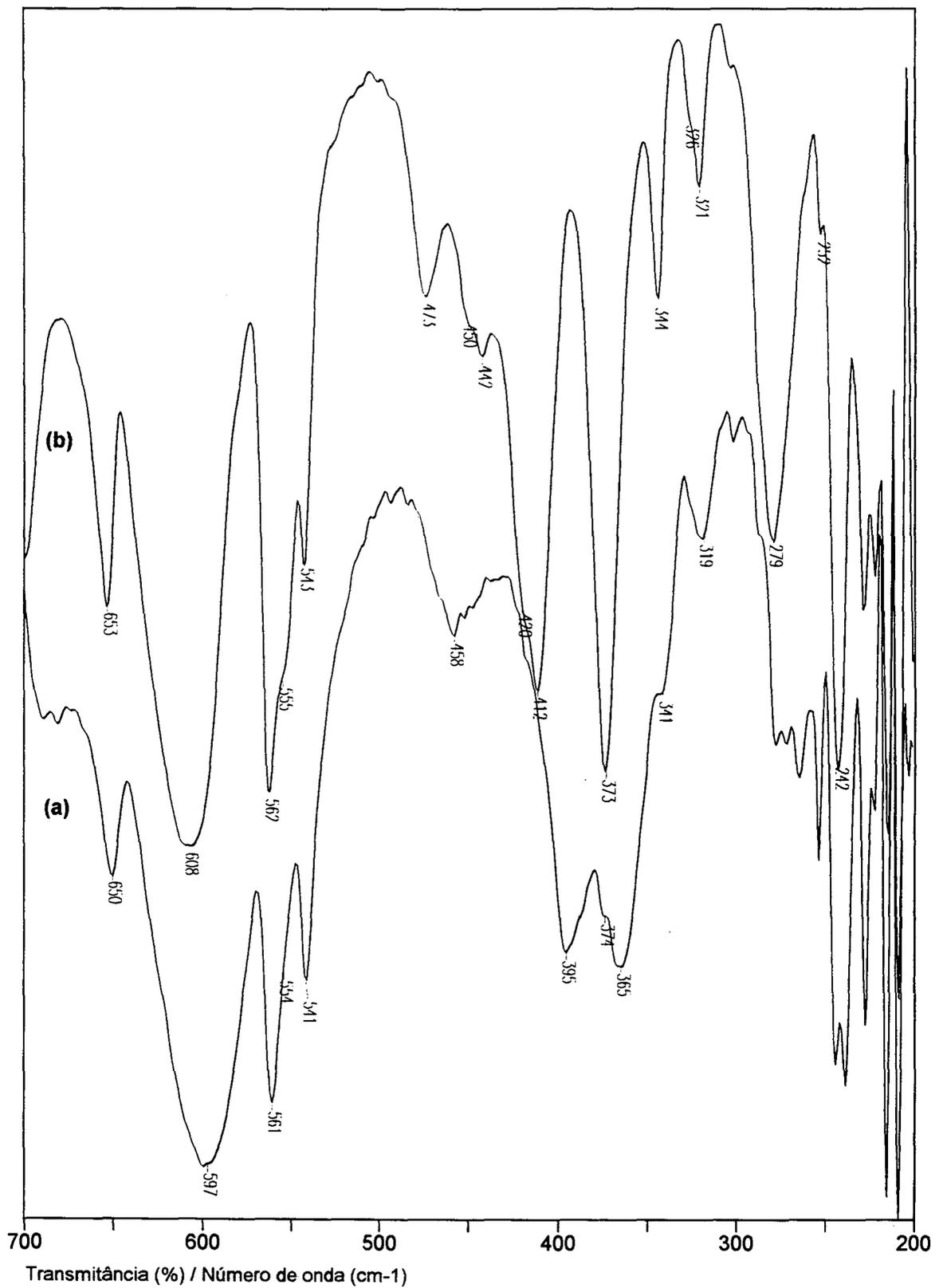


Figura IV.14. Espectros de absorção do sal L7H2 na região F1 do infravermelho afastado, com variação de temperatura(ref.: cela vazia evacuada):  
 (a) solução sólida em TlBr, temperatura ambiente;  
 (b) idem, baixa temperatura.

Tabela IV.14. Freqüências vibracionais do sal L7H2 na região do infravermelho afastado, às temperaturas baixa e ambiente.

t.amb.	t.baixa	atribuição provisória
239	242	$\nu_4 - B_u$
268	279	$T'_{H_2O} (A_u/B_u)$
319	321	$\nu_{12} - A_u/B_u$
---	326	idem
341	344	$\nu_7 - A_u/B_u - T'_{H_2O} (A_u/B_u) - T'_{Li^+} (A_u/B_u)$
365	373	$T'_{Li^+} (A_u/B_u)$
374	---	idem
395	412	$T'_{Li^+} (A_u/B_u)$
---	420	idem
---	442	$T'_{Li^+} (A_u/B_u)$
---	450(o)	idem
458	473	$T'_{Li^+} (A_u/B_u)$
541	543	$\nu_8 - A_u/B_u$
554(o)	555(o)	$\nu_{11} A_u/B_u$
561	562	idem
597	608	$R'_{H_2O}$
650	653	$\nu_2 - A_u$

#### IV.C.2.b) L6H2

Os espectros do sal L6H2 em s.s. de PE, obtidos nas temperaturas baixa e ambiente, encontram-se na figura IV.15. A região abaixo de  $300 \text{ cm}^{-1}$  ficou um pouco prejudicada no espectro obtido à temperatura ambiente, por isso os dados que aparecem na tabela correspondem ao espectro (a) da figura IV.08a. Também assinalamos alguns artefatos de subtração que aparecem como bandas falsas no espectros às temperaturas ambiente e baixa. O espectro obtido em TlBr não ficou de boa qualidade, razão pela qual mostramos o obtido em polietileno. Tentativas de subtração ponderada do fundo (espectro da cela vazia no compartimento purgado/espectro do compartimento em vácuo) também não resultaram satisfatórias, apenas indicando as tendências observadas. A tabela IV.15 contém os valores de freqüência vibracional correspondentes.

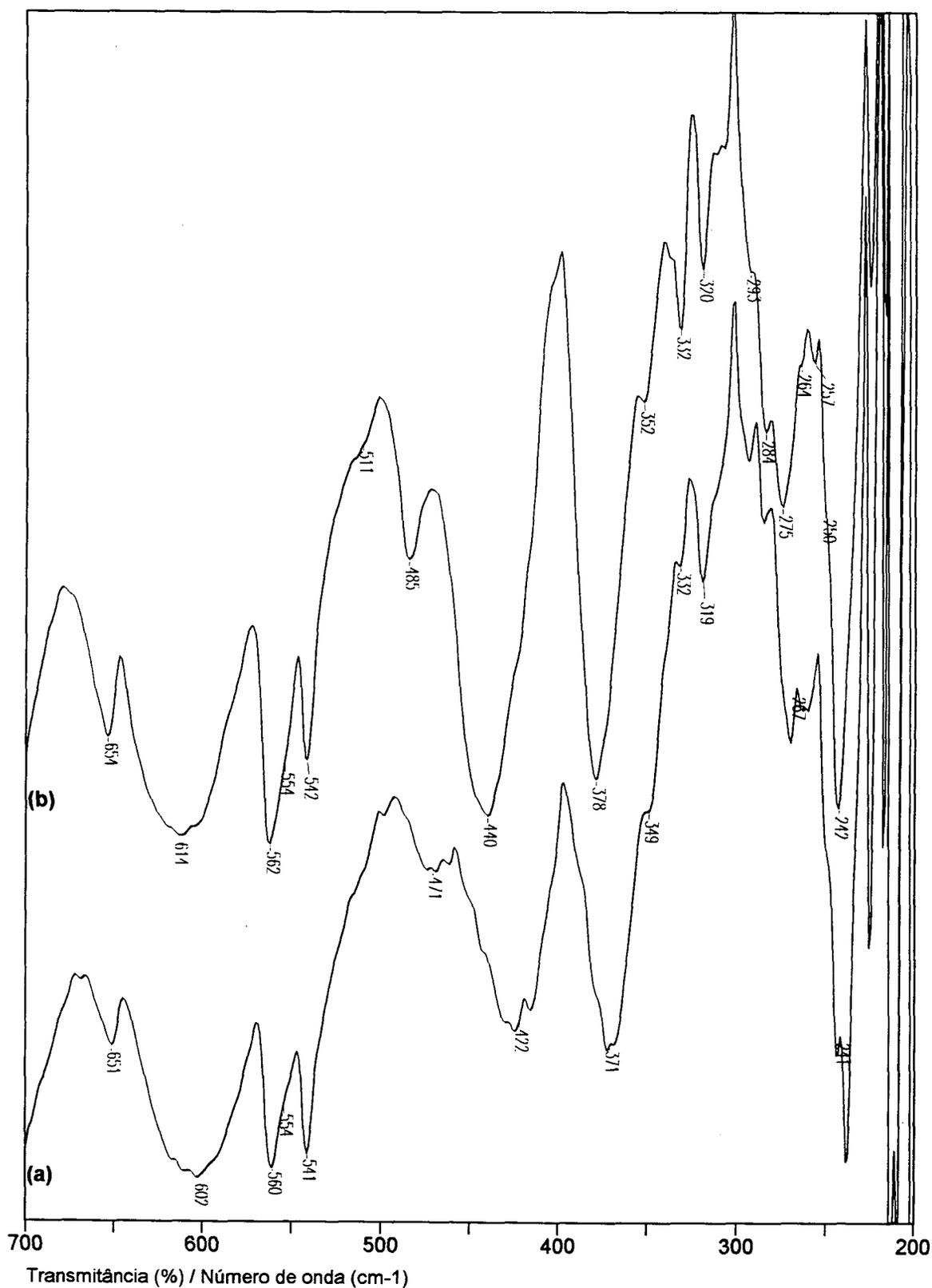


Figura IV.15. Espectros de absorção do sal L6H2 na região F1 do infravermelho afastado, com variação de temperatura (ref.: cela vazia evacuada):

- (a) solução sólida em PE, temperatura ambiente;
- (b) idem, baixa temperatura.

Tabela IV.15. Frequências vibracionais do sal L6H2 na região do infravermelho afastado, às temperaturas baixa e ambiente.

t.amb.	t.baixa	atribuição provisória
241	242	$\nu_4$ - Bu
---	250	art.subtr.
---	257	art.subtr.
---	264	art.subtr.
267	275	$T'_{H_2O}$ (Au/Bu)
---	284	art.subtr.
---	293	art.subtr.
319	320	$\nu_{12}$ - Au/Bu
---	332	idem
349	352	$\nu_7$ - Au/Bu - $T'_{H_2O}$ (Au/Bu) - $T'_{Li^+}$ (Au/Bu)
371	378	$T'_{Li^+}$ (Au/Bu)
422	440	$T'_{Li^+}$ (Au/Bu)
471	485	$T'_{Li^+}$ (Au/Bu)
---	511	?
541	542	$\nu_8$ - $A_u/B_u$
554(o)	554(o)	$\nu_{11}$ $A_u/B_u$
560	562	idem
602	614	$R'_{H_2O}$
651	654	$\nu_2$ - $A_u$

#### IV.C.2.c) L7D2

Os espectros do sal L7D2 em pastilha de TIBr, obtidos nas temperaturas baixa e ambiente, encontram-se na figura IV.16. A região abaixo de  $300\text{ cm}^{-1}$  ficou um pouco prejudicada no espectro obtido à temperatura ambiente, por isso os dados que aparecem na tabela correspondem a outro espectro. Também assinalamos alguns artefatos de subtração que aparecem como bandas no espectro à baixa temperatura.

A tabela IV.16 contém os valores de frequência vibracional correspondentes.

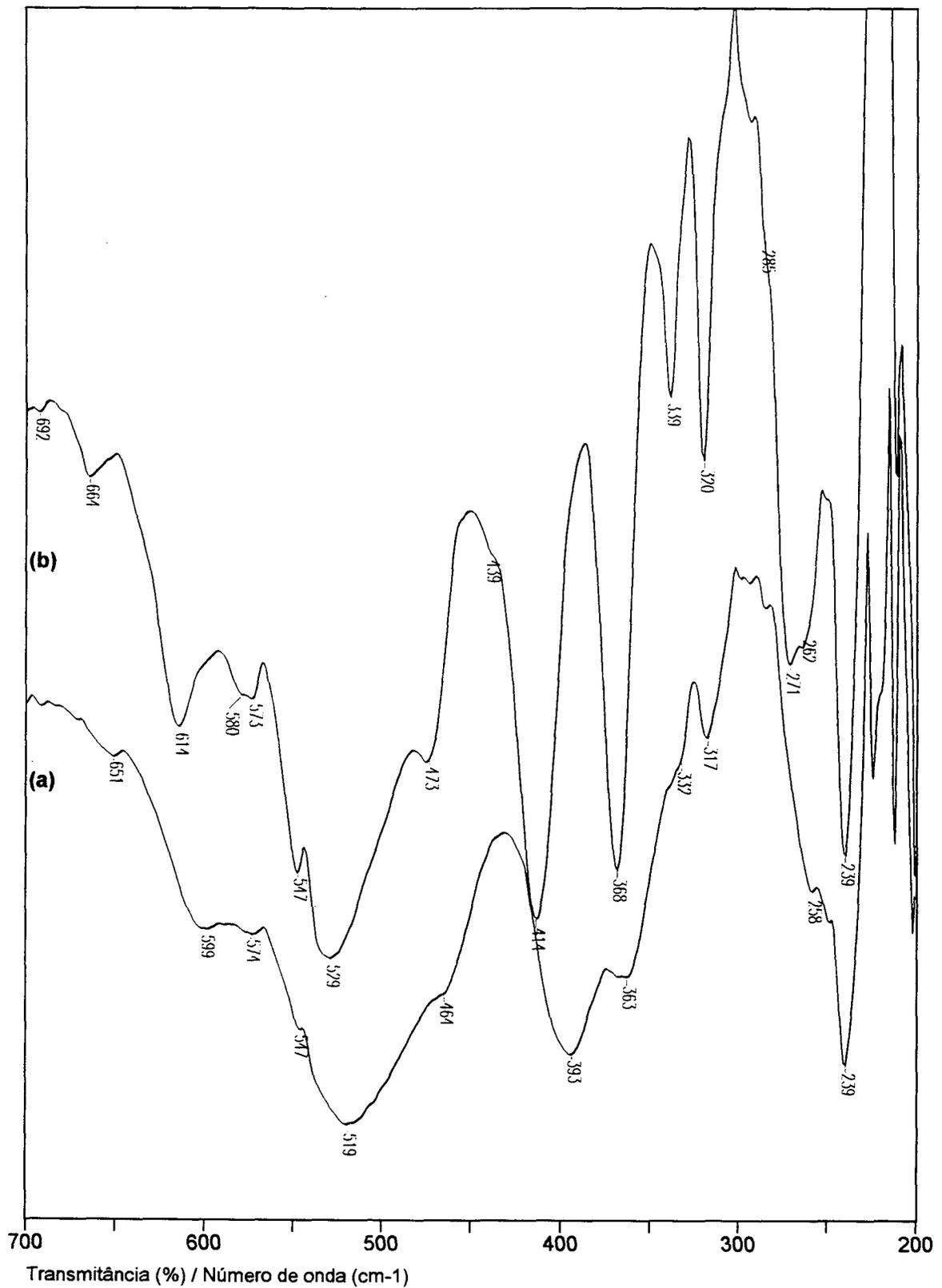


Figura IV.16. Espectros de absorção do sal L7D2 na região F1 do infravermelho afastado, com variação de temperatura (ref.: cela vazia evacuada):

- (a) solução sólida em TlBr, temperatura ambiente;
- (b) idem, baixa temperatura.

Tabela IV.16. Freqüências vibracionais do sal L7D2 na região do infravermelho afastado, às temperaturas baixa e ambiente.

t.amb.	t.baixa	atribuição provisória
239	239	$\nu_4$ - Bu
258	271	$T'_{D2O}$ (Au/Bu)
317	320	$\nu_{12}$ - Au/Bu
332	339	$\nu_7$ - Au/Bu $T'_{D2O}$ (Au/Bu) / $T'_{Li+}$ (Au/Bu)
363	368	$T'_{Li+}$ (Au/Bu)
393	414	$T'_{Li+}$ (Au/Bu)
---	439	idem
464	473	$T'_{Li+}$ (Au/Bu)
519	529	$R'_{D2O}$
547	547	$\nu_8$ - Au/Bu
574	573	$\nu_{11}$ - Au/Bu
---	580	idem
599	614	$R'_{D2O} + R'_{H2O}$ (resid.)
651	664	$\nu_2$ - Au / $R'_{D2O}$

#### IV.C.2.d) L6D2

Os espectros do sal L6D2 em pastilha de TIBr, obtidos nas temperaturas baixa e ambiente, encontram-se na figura IV.16a. A região abaixo de  $300\text{ cm}^{-1}$  ficou um pouco prejudicada no espectro obtido à temperatura ambiente, por isso os dados que aparecem na tabela correspondem a outro espectro. Também assinalamos alguns artefatos de subtração que aparecem como bandas no espectro à baixa temperatura.

A tabela IV.16a contém os valores de freqüência vibracional correspondentes.

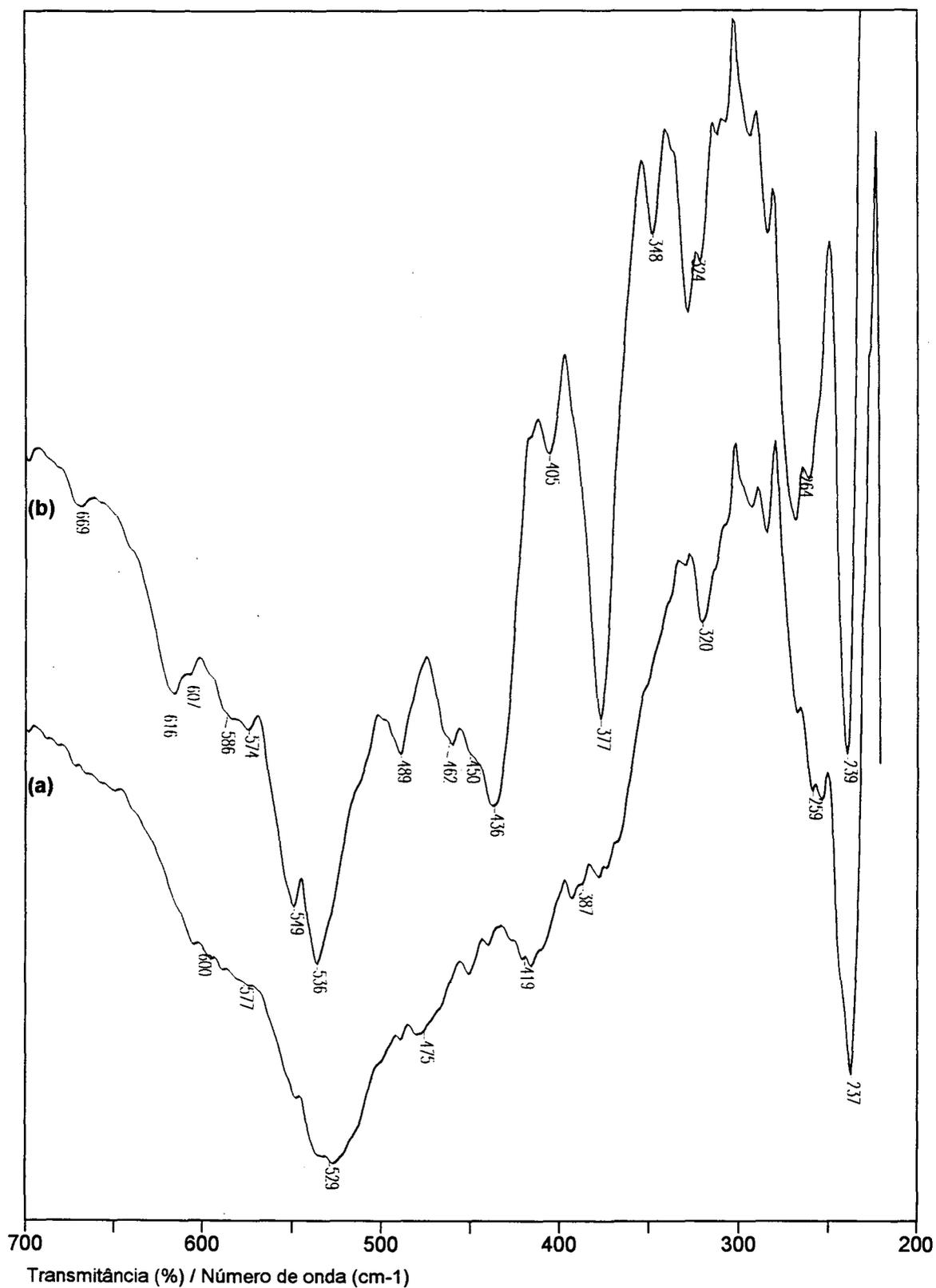


Figura IV.16a. Espectros de absorção do sal L6D2 na região F1 do infravermelho afastado, com variação de temperatura (ref.: cela vazia evacuada):

- (a) solução sólida em TIBr, temperatura ambiente;
- (b) idem, baixa temperatura.

Tabela IV.16a. Frequências vibracionais do sal L6D2 na região do infravermelho afastado, às temperaturas baixa e ambiente.

t.amb.	t.baixa	atribuição provisória
237	239	$\nu_4 - B_u$
259	264	$T'_{H_2O} (A_u/B_u)$
320	324	$\nu_{12} - A_u/B_u$
---	348	(art.)
387	377	$T'_{Li^+} (A_u/B_u)$
---	405	idem (?)
419	436	$T'_{Li^+} (A_u/B_u)$
---	450(o)	idem
---	462	$T'_{Li^+} (A_u/B_u)$
475	489	$T'_{Li^+} (A_u/B_u)$
529	536	$R'_{D_2O}$
548	549	$\nu_8 - A_u/B_u$
577(o)	574	$\nu_{11} - A_u/B_u$
---	586	idem
600	607	$R'_{H_2O} - res.$
---	616	$R'_{D_2O}$
---	669	$\nu_2 - A_u$

o = ombro

IV.D) Espectros RamanIV.D.1) Solução

Os espectros Raman do croconato em solução aquosa, excitados pela linha 514,5 nm do laser de Ar<sup>+</sup>, nas polarizações paralela e perpendicular à direção de observação, encontram-se na figura IV.15. Também se encontra o espectro Raman da solução de croconato de lítio anidro em D<sub>2</sub>O.

Na tabela IV.17, temos os valores das frequências vibracionais. Os valores obtidos por espectroscopia Raman interferométrica encontram-se representados para permitir a comparação entre a solução em H<sub>2</sub>O e D<sub>2</sub>O.

Tabela IV.17. Frequências vibracionais Raman do ânion croconato em solução aquosa.

U-1000 (H <sub>2</sub> O)	FT-Raman (H <sub>2</sub> O)	U-1000 (D <sub>2</sub> O)	FT-Raman (D <sub>2</sub> O)	atribuição provisória
327	---	327	---	$\nu_{12} - E'_2$ (R,dp)
541(o)	541(o)	541(o)	541(o)	$\nu_8 - E''_1$ (R,dp)
560	557	560	559	$\nu_{11} - E'_2$ (R,dp)
639	637	641	640	$\nu_2 - A'_1$ (R,p)
798	---	797	---	$\nu_{13} - E''_2$ (in.)
896	---	896	---	$\nu_3 - A'_2$ (in.) ou $\nu_{12} + \nu_{11}$ (~ 887, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV) ou $\nu_7 + \nu_{11}$ (~900, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
1077	---	1083	---	$2\nu_8$ (~1060, $A'_1 + A'_2 + E'_2$ , R) ou $\nu_8 + \nu_{11}$ (~1090, $E''_1 + E''_2$ , R)
1110	---	1108	---	$2\nu_{11}$ (~1120, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)
1197	---	1202	---	$\nu_{11} + \nu_2$ (~1200, $E'_2$ , R)
1249	1246	1247	1248	$\nu_{10} - E'_2$ (R,dp)
1524(o)	---	1522	---	$\nu_{12} + \nu_{10}$ (~1570, $A'_1 + A'_2 + E'_2$ , R) ou $\nu_5$
1591	1591	1594	1591	$\nu_9 - E'_2$ (R,dp)
1608(o)	1608(o)	1613(o)	1608	idem
1723	1720	1722	1721	$\nu_1 - A'_1$ (R,p)
1813	---	1812	---	$\nu_{11} + \nu_{10}$ (=1809, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)

o = ombro

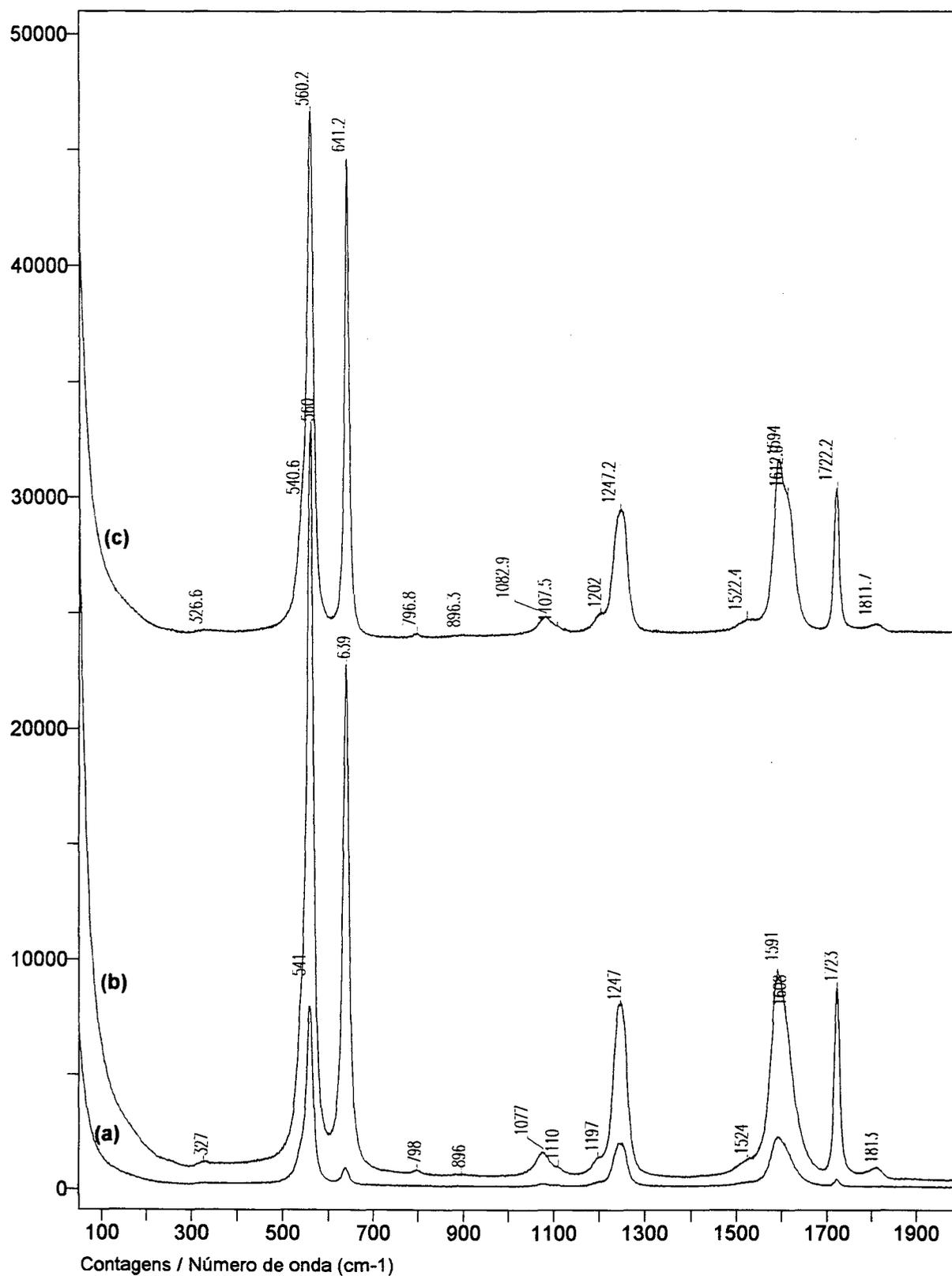


Figura IV.17. Espectros Raman do ânion croconato em solução aquosa, excitados pela linha 514, 5 nm:

- (a) polarização paralela à direção de observação;
- (b) polarização perpendicular à direção de observação;
- (c) croconato de lítio anidro, sol. saturada em D<sub>2</sub>O, polar. perpendicular.

## IV.D.2) Sólidos policristalinos

### IV.D.2.a) L7H2, t.amb. e baixa

Na figura IV.18a temos o espectro Raman do sal L7H2 e na figura IV.18b temos os espectros Raman obtidos às temperaturas normal e ambiente.

Na tabela IV.18 temos os valores de frequência vibracional, obtidos por meio de espectroscopia Raman dispersiva ( $\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$ ) e interferométrica ( $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ). Os valores correspondentes à esta técnica não estão completos pois com excitação na região do infravermelho próximo algumas bandas diminuem significativamente de intensidade devido ao efeito Raman pré-ressonante, dificultando sua correta localização. Também deve ser mencionado que a óptica do instrumento Renishaw apresenta um *throughput* óptico maior, seu detector multicanal é mais sensível do que o detector InGaAs do Bomem DA3.16 e opera com radiação excitante de menor comprimento de onda (implicando num valor maior do fator  $\nu^4$ ). Estes motivos tornam o instrumento Renishaw mais qualificado para detectar bandas de pequena intensidade.

Os espectros FT-Raman da região de baixa frequência foram obtidos com resolução espectral de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , com o propósito específico de analisar o efeito da substituição isotópica nos modos externos do anel.

Tabela IV.18. Frequências vibracionais Raman do sal L7H2.

Renishaw	Bomem	atribuição provisória
49	48,3	R'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Ag
70	69,5	T'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Ag
85	84,4	R'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bg
106	105,4*	R'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bg
111(o)	110,4(o)*	?
126	126,7*	T'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bg
133(o)	133,2*(o)	T'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bg
143(o)	142,6*(o)	T' <sub>H2O</sub> - Ag
177	177	T' <sub>H2O</sub> - Ag
190	---	T' <sub>H2O</sub> - Ag
212	---	T' <sub>H2O</sub> - Bg
232	232	T' <sub>H2O</sub> - Bg

Renishaw	Bomem	atribuição provisória
277	277	$\nu_4 - Bg$
320	---	$\nu_{12} - Ag$
329	325	$\nu_{12} - Bg / T'_{Li^+} (Ag/Bg) / T'_{H_2O} - (Ag/Bg)$
368	368	$T'_{Li^+} (Bg) / T'_{H_2O} (Bg)$
434	433	$T'_{Li^+} (Bg) / T'_{H_2O} (Ag/Bg)$
532	534	$\nu_8 - (Ag/Bg)$
564	565	$\nu_{11} - Ag$
578(o)	575(o)	$\nu_{11} - Bg$
651	652	$\nu_2 - Ag$
786	---	$\nu_{13} - Bg$
796	798	$\nu_{13} - Ag$
828	---	plasma He-Ne
901	---	$\nu_3 - Bg$
1067	---	$2\nu_8 (=1060, A'_1+A'_2+E'_2, R)$
1077	1072	$\nu_8 + \nu_{11} (=1099, E''_1 + E''_2, R)$
1113	1114	$2\nu_{11} (=1120, A'_1+A'_2+E'_1, R/IV)$ ou $\nu_6 (Ag/Bg)$
1221(o)	---	$\nu_{11} + \nu_2 (=1217, E'_2, R)$
1238	1238	$\nu_{10} - Ag$
1262	1263	$\nu_{10} - Bg$
1321	---	$\nu_8 + \nu_{13} (=1330, E'_1 + E'_2, R/IV)$
1331	---	idem
1371	---	plasma He-Ne
1484	---	$\nu_5 - (Ag/Bg)$ ou $\nu_{11} + \nu_3 (= 1466, E'_2, R)$
1493	1494	idem
1574	---	$\nu_{12} + \nu_{10} (\sim 1570, A'_1+A'_2+E'_1, R/IV)$
1600	1600	$\nu_9 - Ag$
1638	1639	$\nu_9 - Bg$
1679	---	$\nu_6 + \nu_{11} (=1675, E'_1 + E'_2, R/IV)$
1729	1729(o)	?
1740	1734	$\nu_1 - Ag$
1806	1807	$\nu_{11} + \nu_{10} (Ag/Bg)$
1833	1832	idem
2227	---	$\nu_9 + \nu_2 (\sim 2250, E'_2, R)$
2272	---	idem
2293	---	$\nu_{11} + \nu_1 (\sim 2295, E'_2, R)$
2349	---	$\nu_6 + \nu_{10} (\sim 2350, E'_1 + E'_2, R/IV)$
2377	---	$\nu_1 + \nu_2 (\sim 2360, A'_1, R)$
2472	---	$2\nu_{10} (\sim 2480, A'_1+A'_2+E'_1, R/IV)$
2523	---	idem
2964	---	$\nu_{10} + \nu_1 (\sim 2970, E'_2, R)$
3117	3135	$\nu_{OH}$ sim. (Ag/Bg)
3336	---	$\nu_9 + \nu_1 (\sim 3330, E'_2, R)$
3404	3359	$\nu_{OH}$ assim. (Ag/Bg)
3458	---	$2\nu_1 (\sim 3460)$

(\* ) = valor obtido por deconvolução; o = ombro.



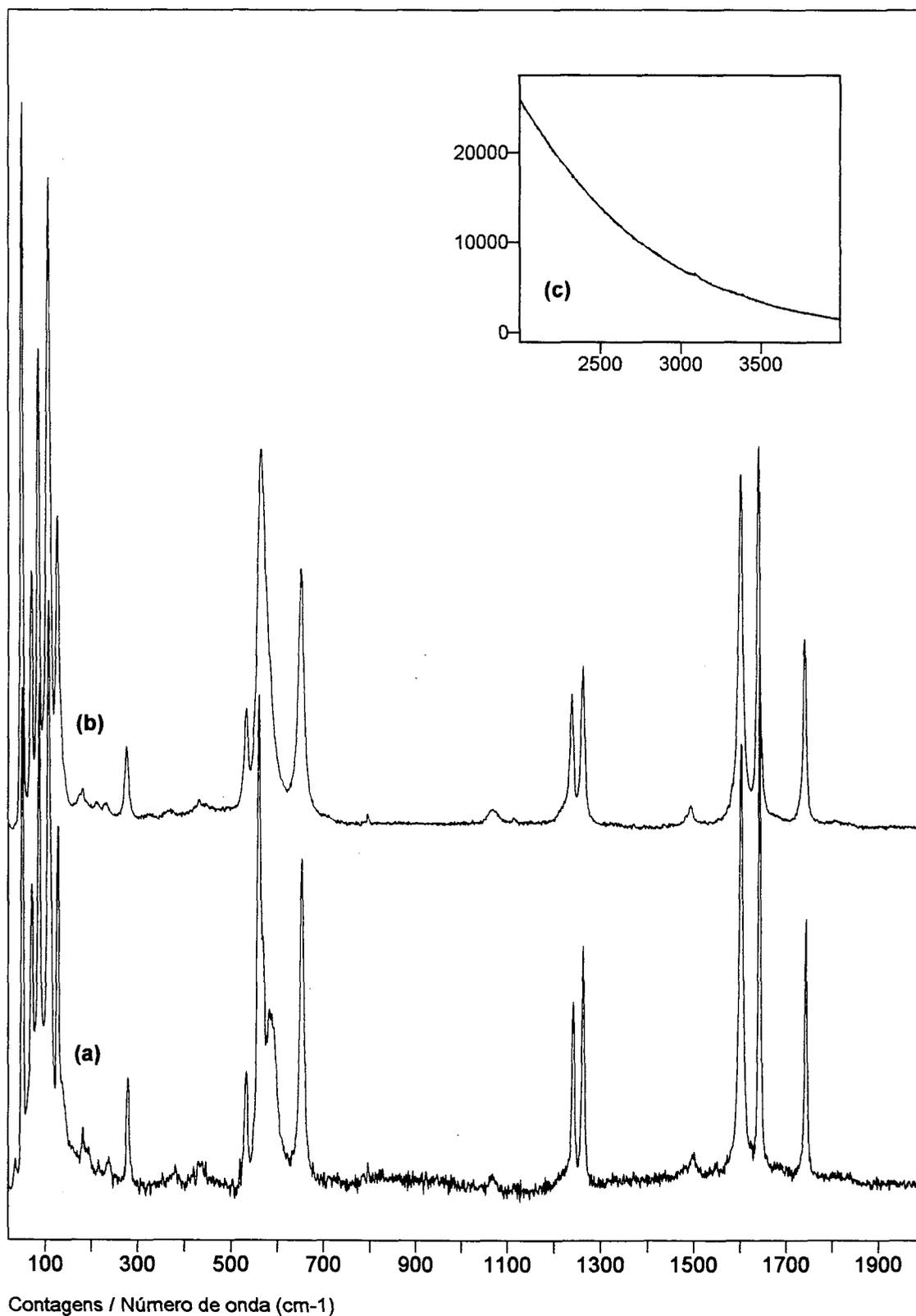


Figura IV.18b. Espectro Raman do sal L7H2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm, com variação de temperatura:

- (a) baixa temperatura;
- (b) temperatura ambiente;
- (c) região de  $\nu\text{OH}$ , baixa temperatura.

IV.D.2.b) L6H2, t.amb. e baixa

Na figura IV.19a temos o espectro Raman do sal L6H2 e na figura IV.19b temos os espectros Raman obtidos às temperaturas ambiente e baixa.

Na tabela IV.19 temos os valores de frequência vibracional.

Tabela IV.19. Frequências vibracionais Raman do sal L6H2.

Renishaw	Bomem	atribuição provisória
49	48,6	$R'(C_5O_5^{2-}) Ag$
71	70,2	$T'(C_5O_5^{2-}) Ag$
85	84,7	$R'(C_5O_5^{2-}) Bg$
106	105,2*	$R'(C_5O_5^{2-}) Bg$
112(o)	111,3*(o)	?
127	126,8*	$T'(C_5O_5^{2-}) Bg$
134(o)	134,1*(o)	$T'(C_5O_5^{2-}) Bg$
142(o)	142,4*	$T'_{H_2O} - Ag$
180	178	$T'_{H_2O} - Ag$
192	191	$T'_{H_2O} - Ag$
213	213	$T'_{H_2O} - Bg$
233	233	$T'_{H_2O} - Bg$
278	277	$\nu_4 - Bg$
323	---	$\nu_{12} - Ag$
341	342	$T'_{Li^+} (Ag/Bg)$
378	380	$T'_{H_2O} (Bg) / T'_{Li^+} (Ag/Bg)$
444	---	$T'_{H_2O} (Ag/Bg) / T'_{Li^+} (Ag/Bg)$
471	467	$T'_{Li^+} (Ag/Bg)$
533	534	$\nu_8 - (Ag/Bg)$
564	564(o)	$\nu_{11} - Ag$
580(o)	580(o)	$\nu_{11} - Bg$
652	653	$\nu_2 - Ag$
786	---	$\nu_{13} - Bg$
796	797	$\nu_{13} - Ag$
828	---	plasma He-Ne
902	---	$\nu_3 - Bg$
1068	1071	$2\nu_8 (=1060, A'_1 + A'_2 + E'_2, R)$
1078	---	$\nu_8 + \nu_{11} (=1099, E''_1 + E''_2, R)$
1113	1114	$2\nu_{11} (=1120, A'_1 + A'_2 + E'_1, R/IV)$ ou $\nu_6 (Ag/Bg)$
1219(o)	---	$\nu_{11} + \nu_2 (=1217, E'_2, R)$
1238	1238	$\nu_{10} - Ag$
1262	1263	$\nu_{10} - Bg$
1321	---	$\nu_8 + \nu_{13}, (=1330, E'_1 + E'_2, R/IV)$
1331	---	idem
1371	---	plasma He-Ne

Renishaw	Bomem	atribuição provisória
1482	---	$\nu_5 - (Ag/Bg)$ ou $\nu_{11} + \nu_3 (= 1466, E'_2, R)$
1492	1494	idem
1574	---	$\nu_{12} + \nu_{10} (\sim 1570, A'_1 + A'_2 + E'_1, R/IV)$
1600	1600	$\nu_9 - Ag$
1639	1639	$\nu_9 - Bg$
1680(o)	---	$\nu_6 + \nu_{11} (= 1675, E'_1 + E'_2, R/IV)$
1731(o)	1731(o)	?
1740	1740	$\nu_1 - Ag$
1806	---	$\nu_{11} + \nu_{10} (Ag/Bg)$
1835	---	idem
2228	---	$\nu_9 + \nu_2 (\sim 2250, E'_2, R)$
2268	---	idem
2378	---	$\nu_6 + \nu_{10} (\sim 2350, E'_1 + E'_2, R/IV)$
2472	---	$2\nu_{10} (\sim 2480, A'_1 + A'_2 + E'_1, R/IV)$
2523	---	idem
3120	3122	$\nu_{OH}$ sim. (Ag/Bg)
3329	3344	$\nu_9 + \nu_1 (\sim 3330)$
3402	---	$\nu_{OH}$ assim. (Ag/Bg)
3460	---	$2\nu_1 (\sim 3460)$

(\*) = valor obtido por deconvolução; o = ombro.

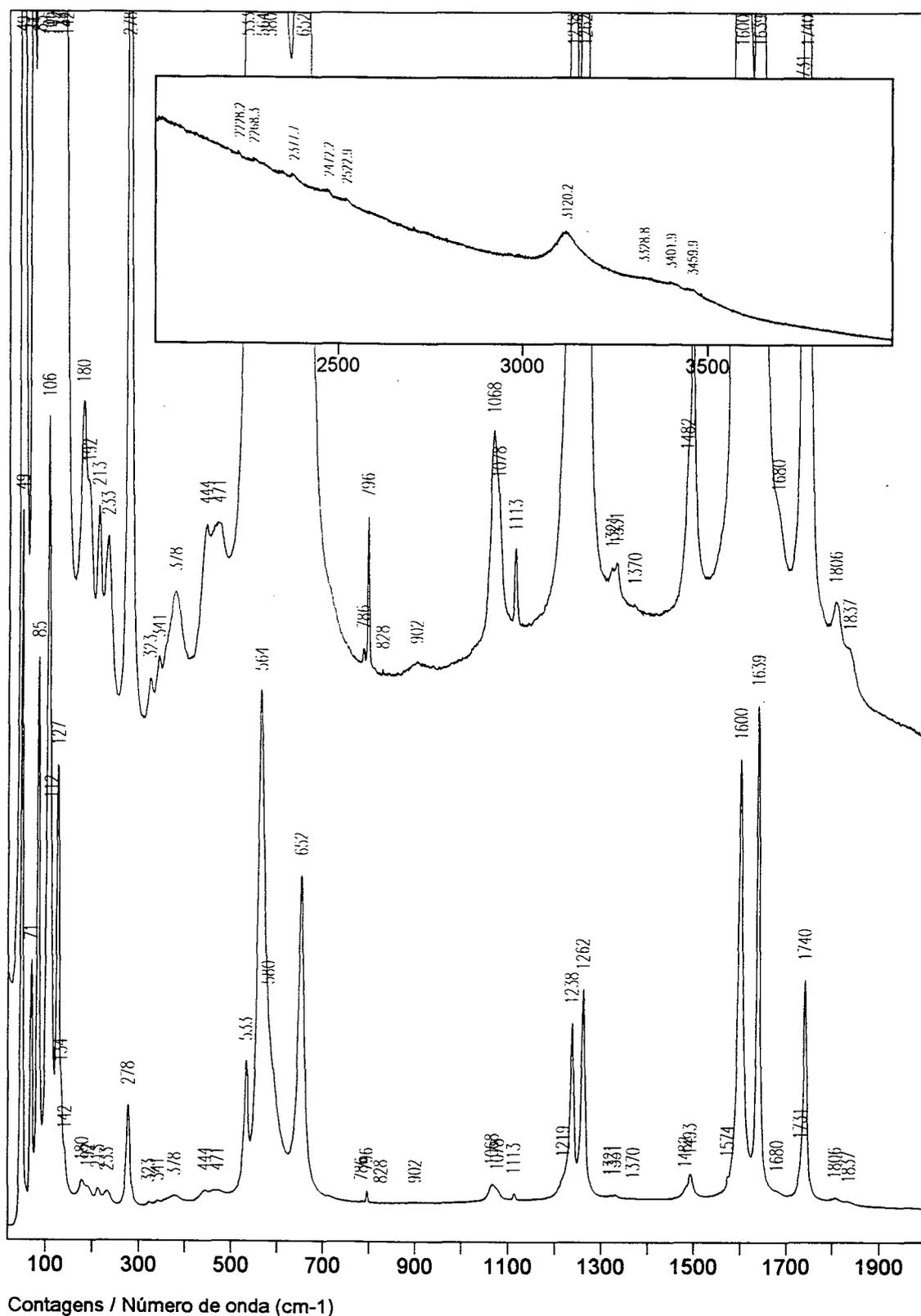


Figura IV.19a. Espectro Raman do sal L6H2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm.

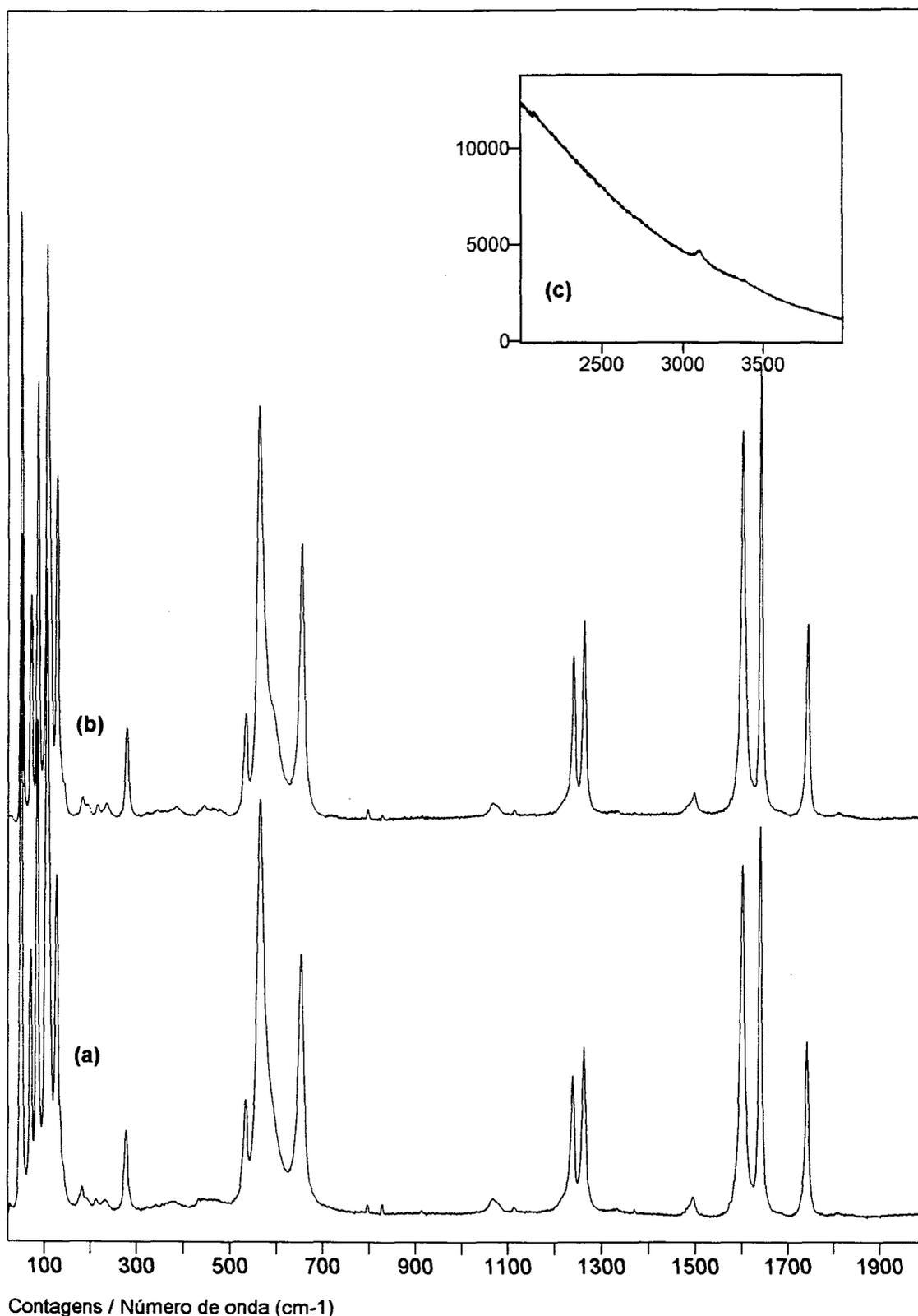


Figura IV.19b. Espectro Raman do sal L6H2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm, com variação de temperatura:

- (a) baixa temperatura;
- (b) temperatura ambiente
- (c) região de  $\nu\text{OH}$ , baixa temperatura.

## IV.D.2.c) L7D2, t.amb. e baixa

Na figura IV.20a temos o espectro Raman do sal L7D2 e na figura IV.20b temos os espectros Raman obtidos às temperaturas normal e ambiente.

Na tabela IV.20 temos os valores de frequência vibracional.

Tabela IV.20. Frequências vibracionais Raman do sal L7D2.

Renishaw	Bomem	atribuição provisória
48	48,4	$R'(C_5O_5^{2-}) Ag$
69	69,3	$T'(C_5O_5^{2-}) Ag$
83	83,6	$R'(C_5O_5^{2-}) Bg$
105	104,3*	$R'(C_5O_5^{2-}) Bg$
109(o)	108,3*(o)	?
124	124,1*	$T'(C_5O_5^{2-}) Bg$
132	132,6*	$T'(C_5O_5^{2-}) Bg$
139	140,1*	$T'_{D2O} - Ag$
171	172	$T'_{D2O} - Ag$
180	---	$T'_{D2O} - Ag$
206	205	$T'_{D2O} - Bg$
217	---	$T'_{D2O} - Bg$
274	274	$\nu_4 - Bg$
322	322	$\nu_{12} - (Ag/Bg) - T'_{D2O} (Bg)$
353	353	$T'_{D2O} (Bg) / T'_{Li^+} (Ag/Bg)$
423	415	$T'_{Li^+} (Ag/Bg) / T'_{D2O} (Ag/Bg)$
468	470	$T'_{Li^+} (Ag/Bg)$
532	534	$\nu_8 - Ag/Bg$
565	566	$\nu_{11} - Ag$
575(o)	578(o)	$\nu_{11} - Bg$
650	653	$\nu_2 - Ag$
786	---	$\nu_{13} - Bg$
796	797	$\nu_{13} - Ag$
828	---	plasma He-Ne
915(mf)	---	plasma He-Ne
1067	---	$2\nu_8 (=1060, A'_1 + A'_2 + E'_2, R)$
1079	1075	$\nu_8 + \nu_{11} (=1099, E''_1 + E''_2, R)$
1113	1115	$2\nu_{11} (=1120, A'_1 + A'_2 + E'_1, R/IV)$ ou $\nu_6 (Ag/Bg)$
1215(o)	---	$\nu_{11} + \nu_2 (=1217, E'_2, R)$
1238	1240	$\nu_{10} - Ag$
1262	1264	$\nu_{10} - Bg$
1322	---	$\nu_8 + \nu_{13}, (=1330, E'_1 + E'_2, R/IV)$
1332	---	idem
1485	---	$\nu_5 - (Ag/Bg)$
1492	1492	idem

Renishaw	Bomem	atribuição provisória
1574	---	$\nu_{12} + \nu_{10}$ (~1570, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)
1601	1602	$\nu_9 - Ag$
1639	1640	$\nu_9 - Bg$
1678	---	$\nu_6 + \nu_{11}$ (=1675, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
1729(o)	1729	?
1740	1740	$\nu_1 - Ag$
1806	---	$\nu_{11} + \nu_{10}$ (Ag/Bg)
1836	---	idem
2341	2341	$\nu_{OH}$ sim. (Ag/Bg)
2532	2531	$\nu_{OH}$ assim. (Ag/Bg)

(\*) = valor obtido por deconvolução; o = ombro.

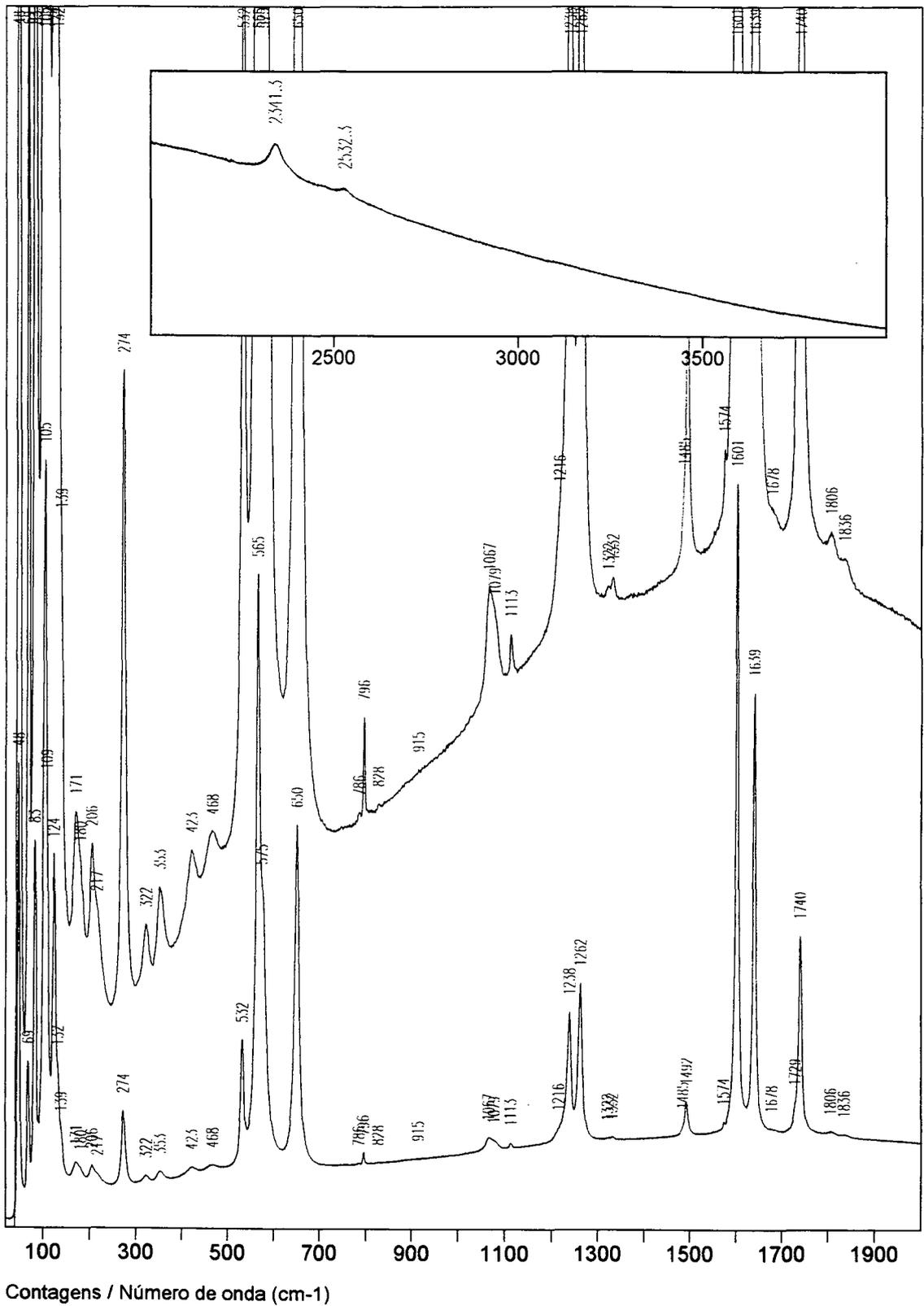


Figura IV.20a. Espectro Raman do sal L7D2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm.

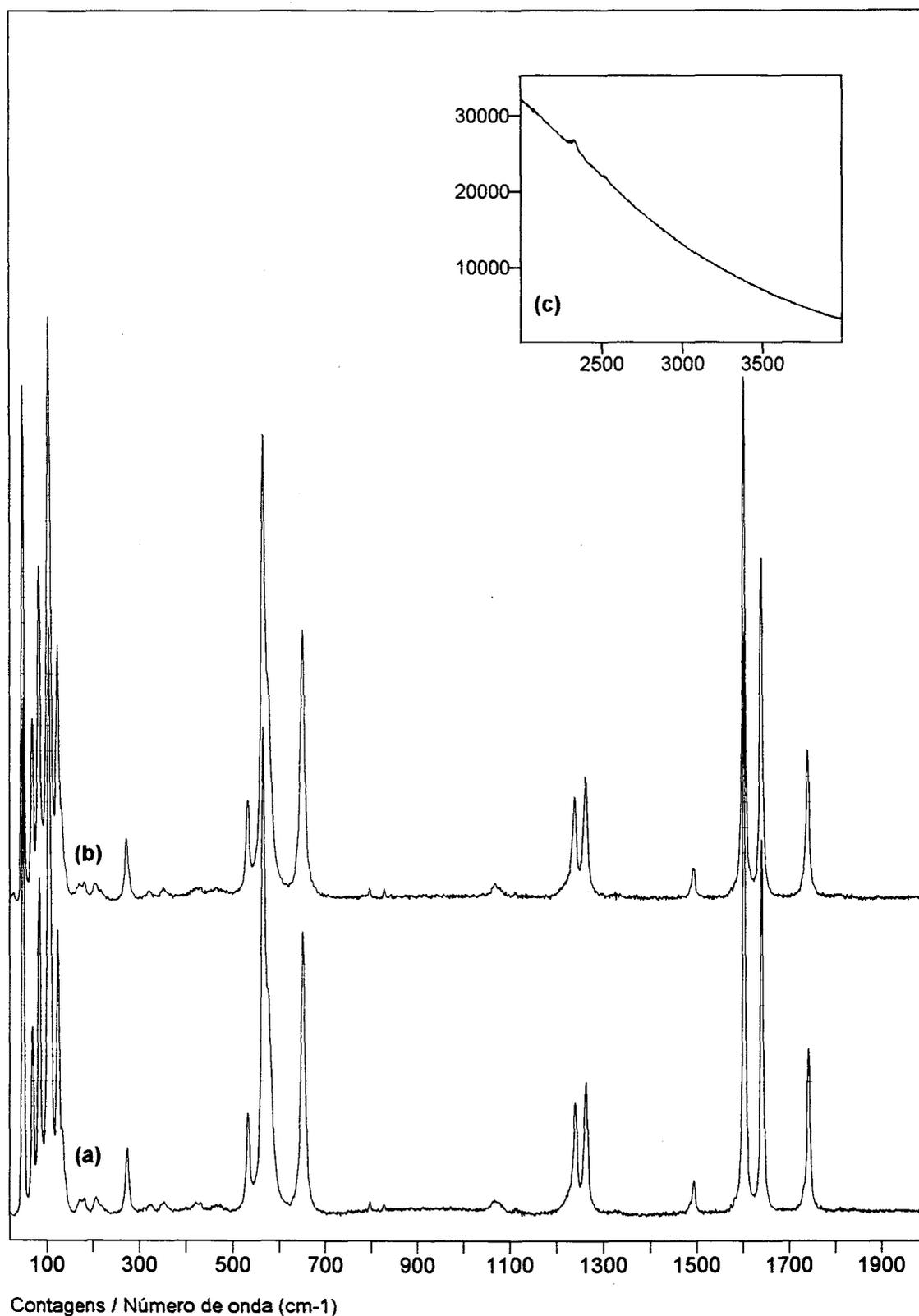


Figura IV.20b. Espectro Raman do sal L7D2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm, com variação de temperatura:

- (a) baixa temperatura;
- (b) temperatura ambiente;
- (c) região de  $\nu\text{OH}$ , baixa temperatura.

## IV.D.2.d) L6D2, t.ambiente

Na figura IV.21 temos o espectro Raman do sal L6D2 à temperatura ambiente e na tabela IV.21 temos os valores de frequência vibracional.

Tabela IV.21. Frequências vibracionais Raman do sal L6D2.

Renishaw	Bomem	atribuição provisória
49	48,7	$R'(C_5O_5^{2-}) Ag$
70	69,6	$T'(C_5O_5^{2-}) Ag$
84	84,1	$R'(C_5O_5^{2-}) Bg$
105	104,8*	$R'(C_5O_5^{2-}) Bg$
110(o)	108,7*(o)	?
125	125,6*	$T'(C_5O_5^{2-}) Bg$
132(o)	129,6*(o)	$T'(C_5O_5^{2-}) Bg$
140(o)	---	$T'_{D2O} - Ag$
174	---	$T'_{D2O} - Ag$
180	---	$T'_{D2O} - Ag$
208	---	$T'_{D2O} - Bg$
218	---	$T'_{D2O} - Bg$
275	275	$\nu_4 - Bg$
329(o)	---	$\nu_{12} - (Ag/Bg) / T'_{D2O} (Bg) / T'_{Li^+} (Ag/Bg)$
356	356	$T'_{D2O} (Bg) / T'_{Li^+} (Ag/Bg)$
432	419	$T'_{Li^+} (Ag/Bg) / T'_{D2O} (Ag/Bg)$
483	---	$T'_{Li^+} (Ag/Bg)$
533	533	$\nu_8 - (Ag/Bg)$
566	566	$\nu_{11} - Ag$
578(o)	579(o)	$\nu_{11} - Bg$
651	653	$\nu_2 - Ag$
796	797	$\nu_{13} - (Ag/Bg)$
827	---	plasma He-Ne
872	---	?
907	---	$\nu_3 - Bg$
1069	1072	$2\nu_8 (=1060, A'_1+A'_2+E'_2, R)$
1084(o)	---	$\nu_8 + \nu_{11} (=1099, E''_1 + E''_2, R)$
1112	---	$2\nu_{11} (=1120, A'_1+A'_2+E'_1, R/IV)$ ou $\nu_6 (Ag/Bg)$
1219(o)	---	$\nu_{11} + \nu_2 (=1217, E'_2, R)$
1238	1239	$\nu_{10} - Ag$
1262	1263	$\nu_{10} - Bg$
1330	---	$\nu_8 + \nu_{13}, (=1330, E'_1 + E'_2, R/IV)$
1486	---	$\nu_5 - (Ag/Bg)$ ou $\nu_{11} + \nu_3 (= 1466, E'_2, R)$
1492	1493	idem
1574	---	$\nu_{12} + \nu_{10} (\sim 1570, A'_1+A'_2+E'_1, R/IV)$

Renishaw	Bomem	atribuição provisória
1601	1602	$\nu_9$ - Ag
1639	1640	$\nu_9$ - Bg
1729(o)	1730(o)	?
1740	1740	$\nu_1$ - Ag
1808	---	$\nu_{11} + \nu_{10}$ (Ag/Bg)
2341	2345	$\nu_{OH}$ sim. (Ag/Bg)
2533	2536	$\nu_{OH}$ assim. (Ag/Bg)

(\*) = valor obtido por deconvolução; o = ombro.

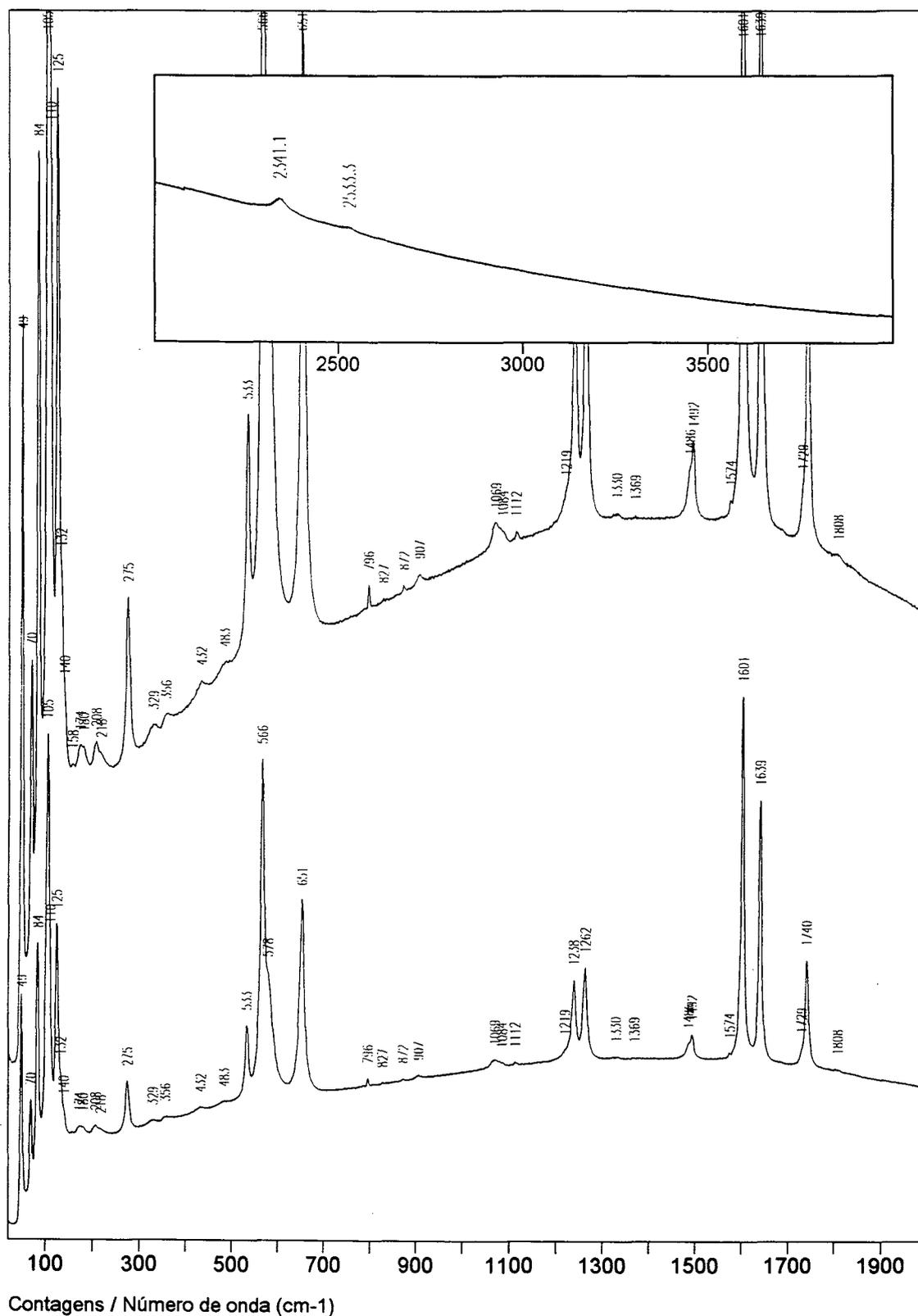


Figura IV.21. Espectro Raman do sal L6D2 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm.

## IV.D.2.e) L7, t.amb. e baixa

Na figura IV.22a temos o espectro Raman do sal L7 e na figura IV.22b temos os espectros Raman obtidos às temperaturas normal e ambiente.

Na tabela IV.22 temos os valores de frequência vibracional.

Tabela IV.22. Frequências vibracionais Raman do sal L7.

Renishaw	Bomem	atribuição provisória
67	---	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
92	---	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
103	---	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
119	---	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
143	---	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
181	---	T' <sub>Li+</sub>
191	---	T' <sub>Li+</sub>
241	---	T' <sub>Li+</sub>
311	---	v <sub>12</sub> + T' <sub>Li+</sub>
357	---	T' <sub>Li+</sub>
531	533	v <sub>8</sub>
571	571	v <sub>11</sub>
581(o)	581(o)	idem
651	652	v <sub>2</sub>
783	785	v <sub>13</sub>
789	790	idem
1069	1069	2v <sub>8</sub>
1119	---	2v <sub>11</sub> ou v <sub>6</sub>
1126	---	idem
1234(o)	---	v <sub>11</sub> + v <sub>2</sub> (=1217, E' <sub>2</sub> , R)
1257	1257	v <sub>10</sub>
1274	1274	idem
1329	---	v <sub>8</sub> +v <sub>13</sub> , (=1330, E' <sub>1</sub> +E' <sub>2</sub> , R/IV)
1500	1500	v <sub>5</sub>
1526	1526	idem
1571	---	v <sub>12</sub> + v <sub>10</sub> (~1570, A' <sub>1</sub> +A' <sub>2</sub> +E' <sub>1</sub> , R/IV)
1602	1602	v <sub>9</sub>
1619	1618	idem
1642	1642	idem
1739	1739	v <sub>1</sub>
1747(o)	1747(o)	?
1847	---	v <sub>11</sub> + v <sub>10</sub>

o = ombro

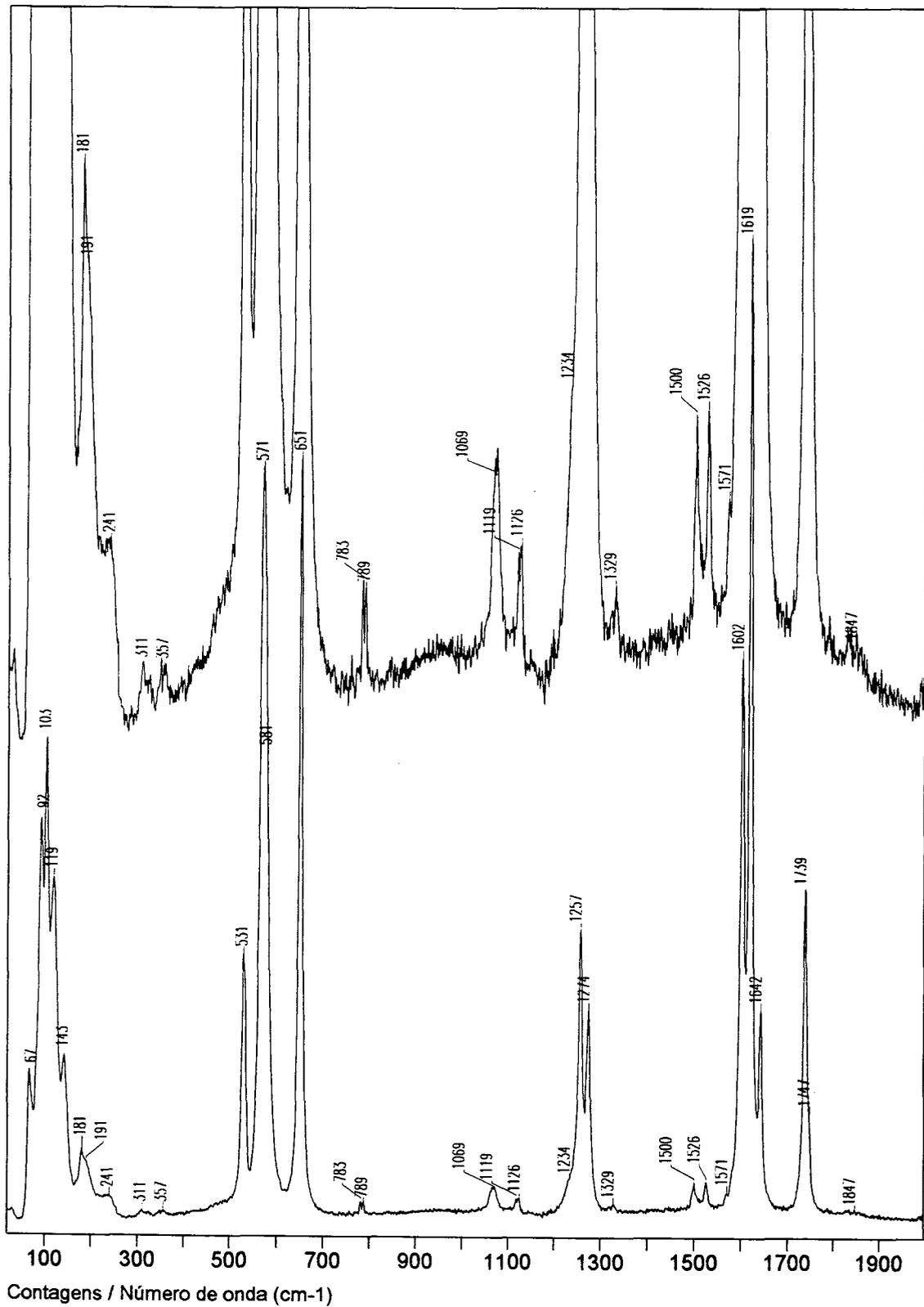


Figura IV.22a. Espectro Raman do sal anidro L7 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm.

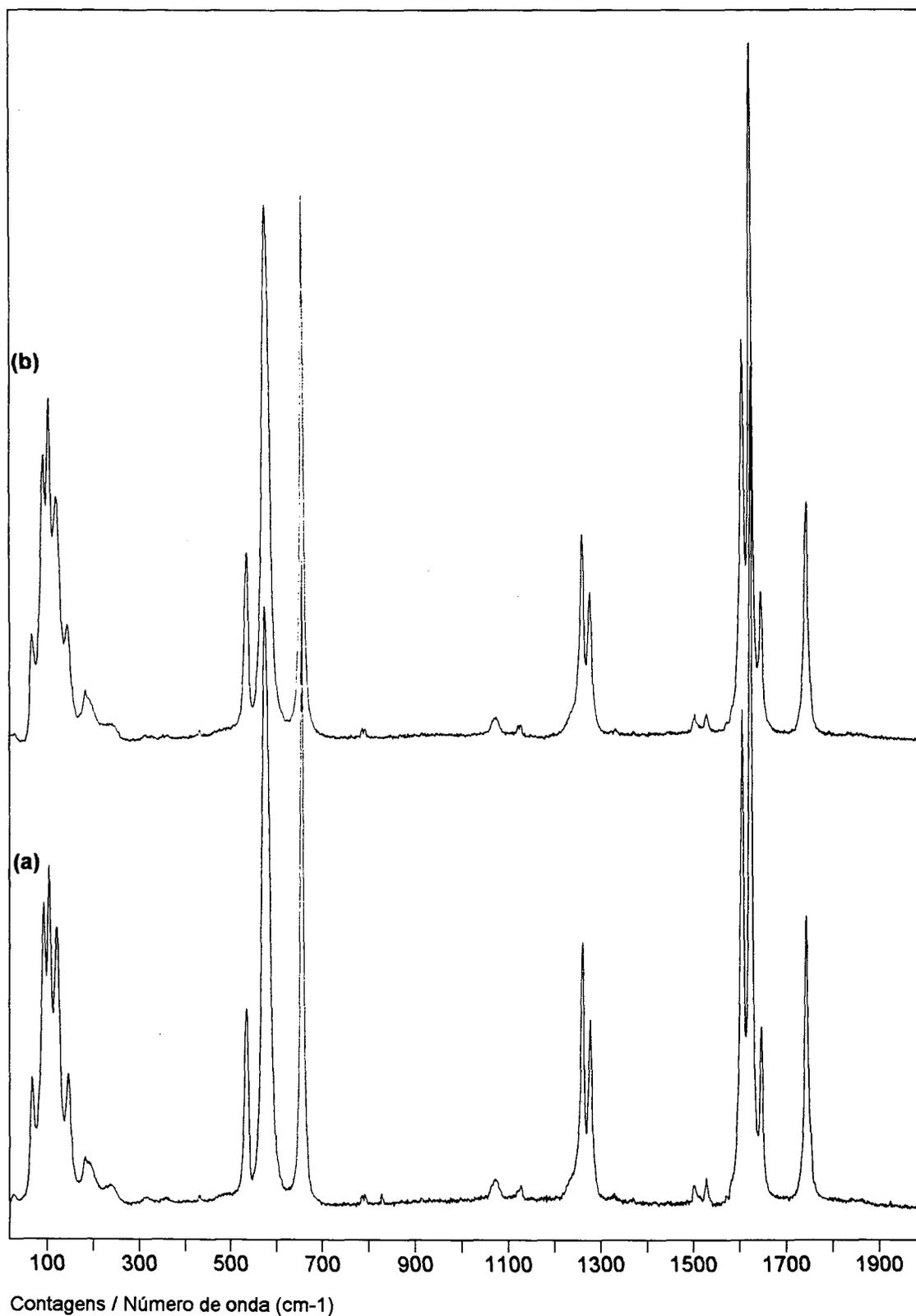


Figura IV.22b. Espectro Raman do sal anidro L7 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm, com variação de temperatura:

- (a) baixa temperatura;
- (b) temperatura ambiente.

IV.D.2.f) L6, t.amb. e baixa

Na figura IV.23a temos o espectro Raman do sal L6 e na figura IV.23b temos os espectros Raman obtidos às temperaturas normal e ambiente.

Na tabela IV.23 temos os valores de frequência vibracional.

Tabela IV.23. Frequências vibracionais Raman do sal L6.

Renishaw	Bomem	atribuição
68	67	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
93	95	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
105	105	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
122	122	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
145	146	m.e.(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )
186	---	T' <sub>Li+</sub>
198	---	T' <sub>Li+</sub>
246	---	T' <sub>Li+</sub>
327	---	$\nu_{12} + T'_{Li+}$
366	---	T' <sub>Li+</sub>
408	---	T' <sub>Li+</sub>
535	536	$\nu_8$
576	576	$\nu_{11}$
585(o)	585(o)	idem
655	655	$\nu_2$
785	785	$\nu_{13}$
793	---	idem
1074	1075	$2\nu_8$
1120	---	$2\nu_{11}$ ou $\nu_6$
1127	---	idem
1231(o)	---	$\nu_{11} + \nu_2$ (=1217, E' <sub>2</sub> , R)
1259	1259	$\nu_{10}$
1276	1277	idem
1330	---	$\nu_8 + \nu_{13}$ , (=1330, E' <sub>1</sub> + E' <sub>2</sub> , R/IV)
1502	1503	$\nu_5$ ou $\nu_{11} + \nu_3$ (= 1466, E' <sub>2</sub> , R)
1528	1528	idem
1573(o)	---	$\nu_{12} + \nu_{10}$ (~1570, A' <sub>1</sub> + A' <sub>2</sub> + E' <sub>1</sub> , R/IV)
1604	1604	$\nu_9$
1620	1621	idem
1645	1644	idem
1741	1741	$\nu_1$
1749(o)	1750(o)	?
1838	---	$\nu_{11} + \nu_{10}$

o = ombro

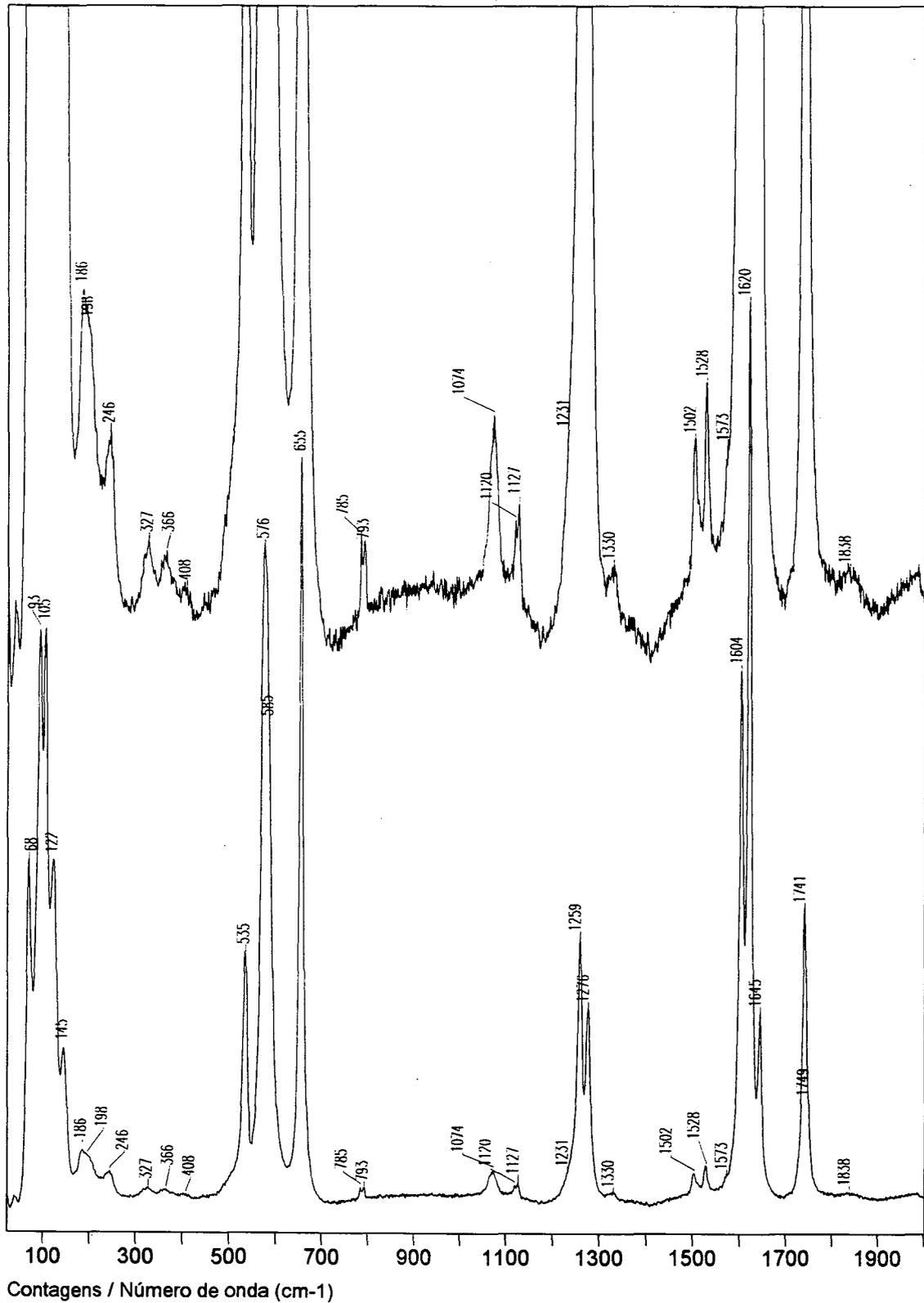


Figura IV.23a. Espectro Raman do sal anidro L6 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm.

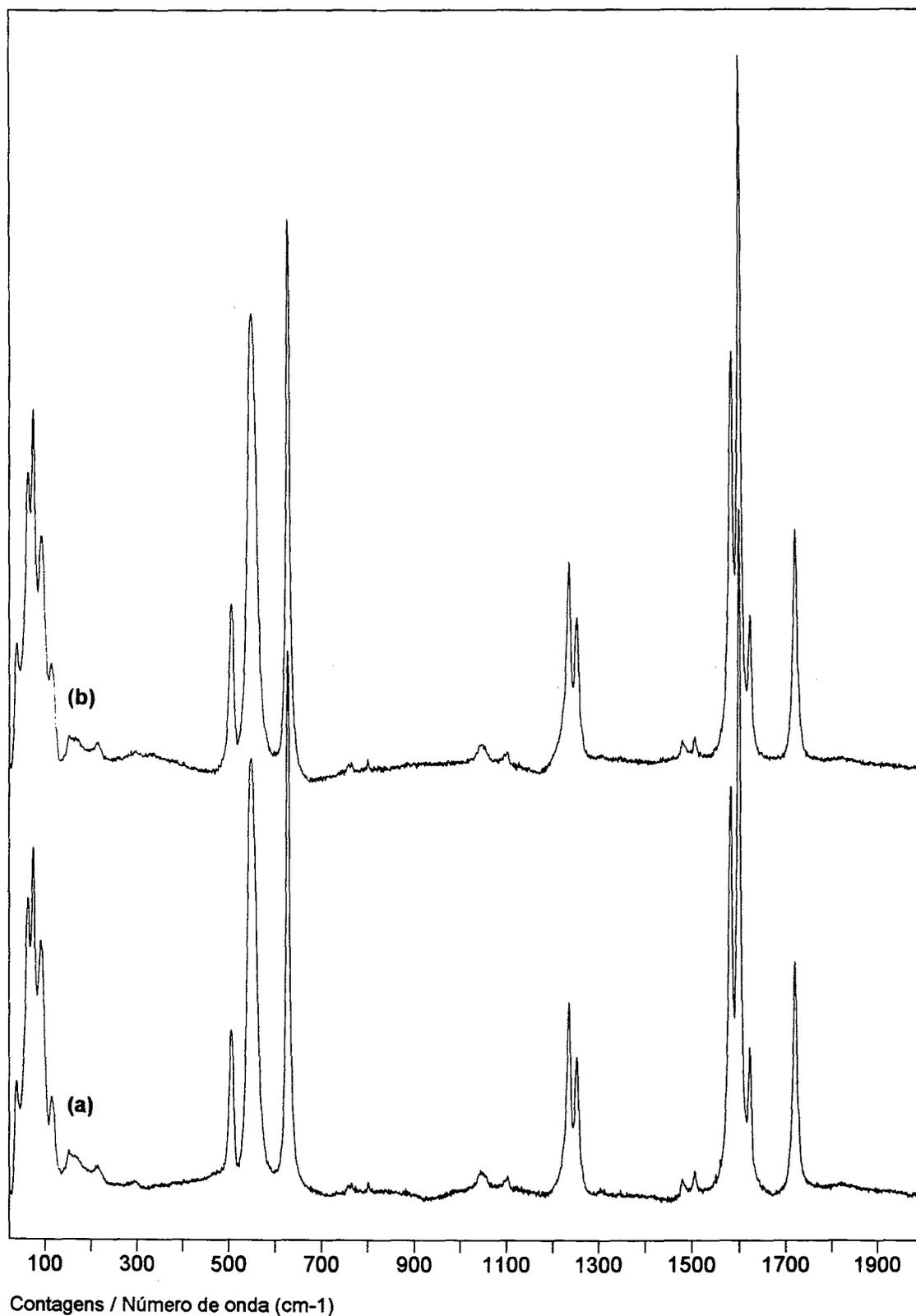


Figura IV.23b. Espectro Raman do sal anidro L6 (sólido policristalino) excitado pela linha 632,8 nm, com variação de temperatura:

(a) baixa temperatura;

(b) temperatura ambiente.

### IV.D.3) Espectros Raman polarizados de L7H2 monocristalino

Na figura IV.24, temos os espectros Raman polarizados do monocristal orientado de L7H2, obtido com a radiação excitante 514,5 nm e nas figuras IV.25a a IV.25f, cada um dos espectros está mostrado em detalhe.

Na tabela IV.24, temos os valores de frequência vibracional. Os valores em negrito correspondem às bandas consideradas legítimas, e as outras são aquelas que “vazaram”. Nestes espectros, devido à curva de absorção do *notch-filter* do instrumento Renishaw, as bandas na região abaixo de  $70\text{ cm}^{-1}$  apresenta intensidades significativamente menores do que as que estão mostradas nos espectros, notadamente a banda em ca.  $49\text{ cm}^{-1}$ . Este problema foi contornado ao se repetir estes espectros no instrumento Jobin-Yvon, o qual devido à sua óptica não apresenta este tipo de problema.

Tabela IV.24. Frequências vibracionais Raman do monocristal orientado do sal L7H2.

y(xx)y	z(xy)z	y(xz)y	x(yz)x	x(yy)x	x(zz)x	atribuição
<b>Ag</b>	<b>Ag</b>	<b>Bg</b>	<b>Bg</b>	<b>Ag</b>	<b>Ag</b>	
<b>49</b>	<b>48</b>	<b>49</b>	<b>49</b>	<b>49</b>	<b>49</b>	R'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Ag
---	<b>68</b>	---	70	---	<b>70</b>	T'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Ag
---	84	<b>84</b>	<b>85</b>	85	85	R'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bg
108	---	<b>105</b>	<b>106</b>	---	107	R'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bg
---	110	---	---	111	---	?
127	---	<b>126</b>	<b>127</b>	---	128	T'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bg
---	---	<b>133(o)</b>	---	---	---	T'(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ) Bg
---	<b>142</b>	---	140(o)	<b>140</b>	<b>140(o)</b>	T' <sub>H2O</sub> - Ag
---	<b>179</b>	---	---	<b>179</b>	<b>180</b>	T' <sub>H2O</sub> - Ag
---	<b>193</b>	---	---	<b>194</b>	<b>193</b>	T' <sub>H2O</sub> - Ag
---	---	<b>213</b>	<b>214</b>	---	---	T' <sub>H2O</sub> - Bg
<b>222</b>	---	---	---	---	---	T' <sub>H2O</sub> - Ag
---	---	---	<b>234</b>	235	---	T' <sub>H2O</sub> - Bg
---	279	<b>277</b>	<b>277</b>	---	278	v <sub>4</sub> - Bg
<b>322</b>	<b>322</b>	---	321	<b>322</b>	<b>321</b>	v <sub>12</sub> - Ag
---	---	<b>330</b>	---	---	---	v <sub>12</sub> - Bg / T' <sub>H2O</sub> (Ag/Bg) - T' <sub>Li+</sub> (Ag/Bg)
---	---	---	<b>371</b>	---	---	T' <sub>Li+</sub> - Bg / T' <sub>H2O</sub> - Bg
---	---	---	---	---	<b>385</b>	T' <sub>Li+</sub> - Ag
<b>399</b>	---	---	---	---	---	?
434	---	---	<b>434</b>	---	432	T' <sub>Li+</sub> - Bg / T' <sub>H2O</sub> - Bg

y(xx)y	z(xy)z	y(xz)y	x(yz)x	x(yy)x	x(zz)x	atribuição
---	438	---	---	437	---	$T'_{Li^+} - Ag / T'_{H_2O} - Ag$
---	---	455	---	---	---	$T'_{Li^+} - Bg$
530	529	---	---	---	---	$v_8 - Ag$
---	---	533	---	---	---	$v_8 - Bg$
562	563	---	---	563	565	$v_{11} - Ag$
---	---	577	574	---	---	$v_{11} - Bg$
652	652	653	651	652	652	$v_2 - Ag$
---	---	---	---	---	715	$R't_{H_2O}$
---	---	757	---	---	---	?
---	---	786	---	---	---	$v_{13} - Bg$
797	797	---	---	---	799	$v_{13} - Ag$
---	---	---	901	---	905	$v_3 - Bg$
---	---	---	---	936	---	$v_{12} + v_2$ (~970, R)
---	---	---	---	1065	1068	$2v_8$ (Ag)
---	---	---	1066	---	---	$2v_8$ (Bg)
1075	1072	---	---	1076 o	---	$2v_8$ (Ag) ou $v_8 + v_{11}$ (=1099, $E''_1 + E''_2$ , R)
---	---	---	1114	---	1115	$v_6$ (Ag/Bg)
---	---	---	---	1133	1135	$2v_{11}$ (=1120, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)
---	1217 o	---	1215 o	1216 o	1215 o	$v_{11} + v_2$ (~1217, $E'_2$ , R)
1239	1238	1239	1239	1238	1238	$v_{10} - Ag$
---	1262	1262	1262	1262	1262	$v_{10} - Bg$
---	---	---	---	---	1308	$v_8 + v_{13}$ , (=1330, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
---	---	---	1321	---	---	idem
---	---	---	1332	1330	---	idem
---	---	1348	---	---	---	$v_4 + v_6$ (~1380, $E''_1$ , R)
---	---	1366	---	---	---	idem
---	---	---	---	1434	---	$v_{12} + v_6$ ( $E'_1 + E'_2$ , R) ou $v_8 + v_3$ ( $E''_1$ , R) ou $v_{11} + v_3$ ( $E'_2$ , R)
---	---	1489	1486	1488	---	$v_5 - Bg$
1494	---	---	---	---	1494	$v_5 - Ag$
1573	---	---	---	---	1575	$v_{12} + v_{10}$ (~1570, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)
1597	1600	1599	1600	1600	1600	$v_9 - Ag$
---	1638	1638	1638	1638	1639	$v_9 - Bg$
---	---	---	1680	---	---	$v_{11} + v_6$ (=1675, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
---	---	---	---	1681	1682	idem
1729	1739	---	1739	1739	1739	$v_1 - Ag$
---	---	---	1806	---	---	$v_{11} + v_{10}$
---	---	---	---	1806	1807	idem
---	---	---	1838	---	---	idem
---	---	---	---	1834	1835	idem
---	2113	---	2102	---	---	$v_8 + v_9$ (~2140, $E''_1 + E''_2$ , R)
---	---	---	---	2161	---	$v_{11} + v_9$ (~2150, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R, IV)
---	---	---	---	---	2206	$v_9 + v_2$ (~2250, $E'_2$ , R)
---	---	---	---	2227	---	idem

y(xx)y	z(xy)z	y(xz)y	x(yz)x	x(yy)x	x(zz)x	atribuição
2264	---	---	---	---	---	$\nu_8 + \nu_1$ (~2260, $E'_{1, R}$ )
---	---	---	2297	2293	2291	$\nu_{11} + \nu_1$ (~2295, $E'_{2, R}$ )
---	---	---	---	2348	---	$\nu_6 + \nu_{10}$ (~2350, $E'_{1+E'_{2, R/IV}}$ )
---	---	---	2373	2373	2372	$\nu_1 + \nu_2$ (~2360, $A'_{1, R}$ )
---	---	2391	---	---	---	?
---	---	---	2466	2467	2467	$2 \nu_{10}$ (~2480, $A'_{1+A'_{2+E'_{1, R/IV}}$ )
---	---	---	2523	2519	2519	idem
2735	---	---	---	---	2744	$\nu_5 + \nu_{10}$ (~2750, $E'_{1+E'_{2, R/IV}}$ )
---	---	---	---	---	2773	idem
---	---	---	---	---	2813	$\nu_{10} + \nu_9$ (~2830, $A'_{1+A'_{2+E'_{1, R/IV}}$ )
---	---	---	---	2828	2836	idem
---	---	---	---	2892	2893	idem
2945	---	---	---	---	---	$\nu_{10} + \nu_1$ (~2970, $E'_{2, R}$ )
---	---	---	---	2966	2960	idem
---	---	---	2991	---	---	?
3072	---	---	---	---	---	$\nu_9 + \nu_5$ (~3100, $E'_{1+E'_{2, R/IV}}$ )
---	---	---	3120	---	---	$\nu_{OH}$ sim.(Bg)
---	3123	---	---	3116	---	$\nu_{OH}$ sim.(Ag)
---	---	---	---	---	3220	?
---	---	---	---	3324	---	$\nu_9 + \nu_1$ (~3310, $E'_{2, R}$ )
---	---	---	---	---	3390	?
---	---	---	3408	---	---	$\nu_{OH}$ as.(Bg)
---	---	---	---	---	3413(l)	$\nu_{OH}$ as.(Ag)
3453	3453	3460	---	---	3456	$2 \nu_1$ (~3460, $A'_{1, R}$ )

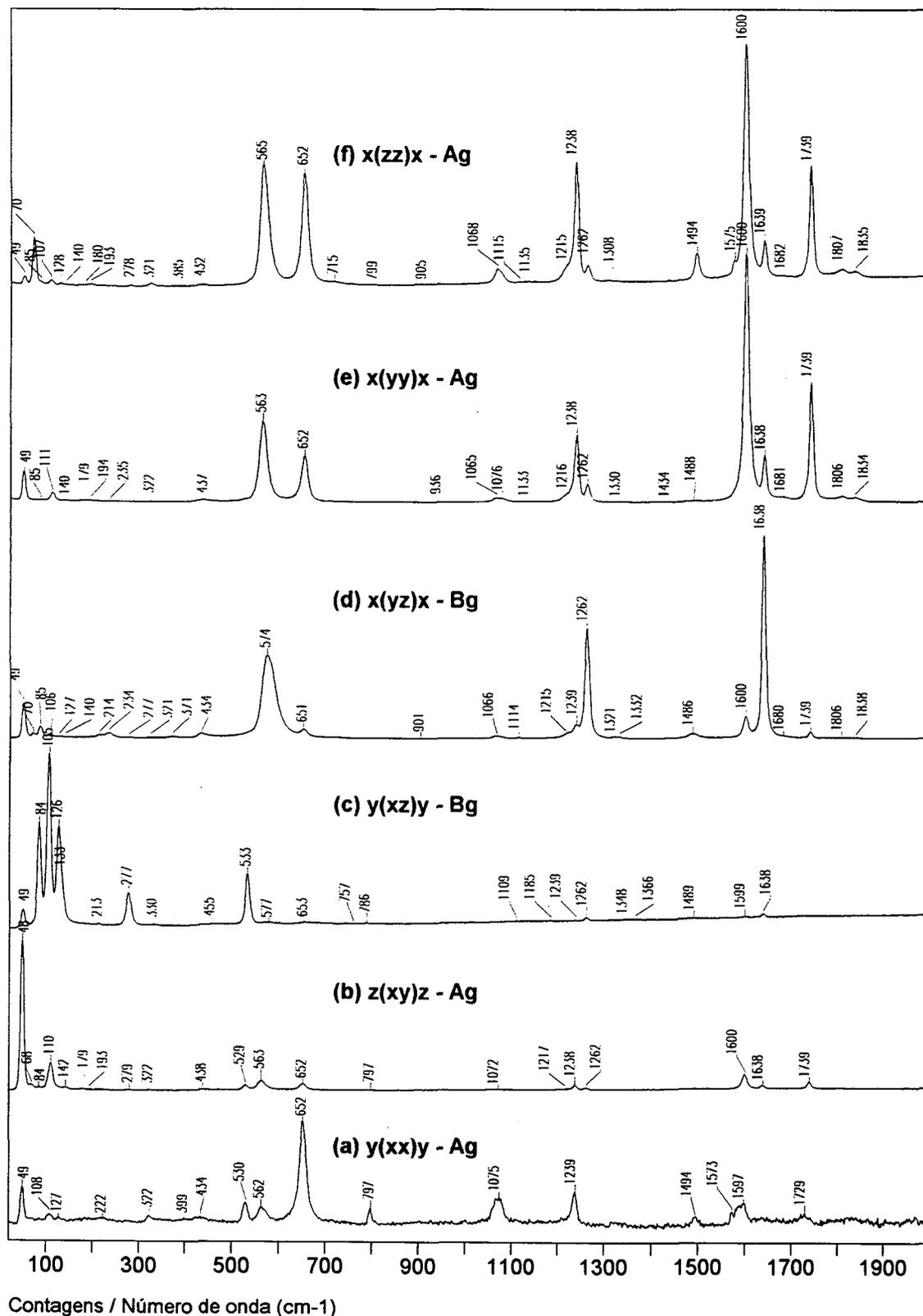


Figura IV.24. Espectros Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para seis geometrias de espalhamento.

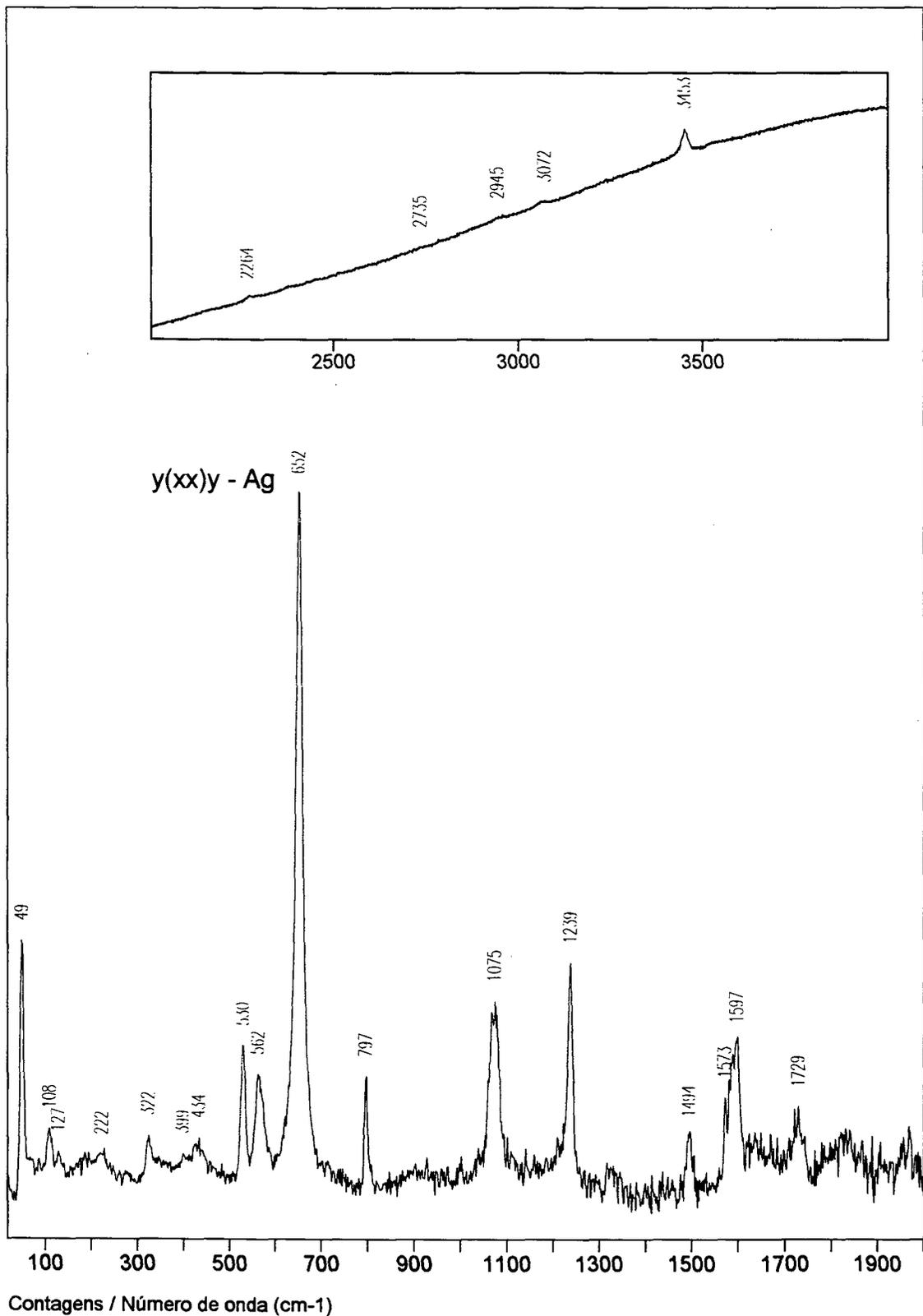


Figura IV.25a. Espectro Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para a geometria de espalhamento  $y(xx)y$ .

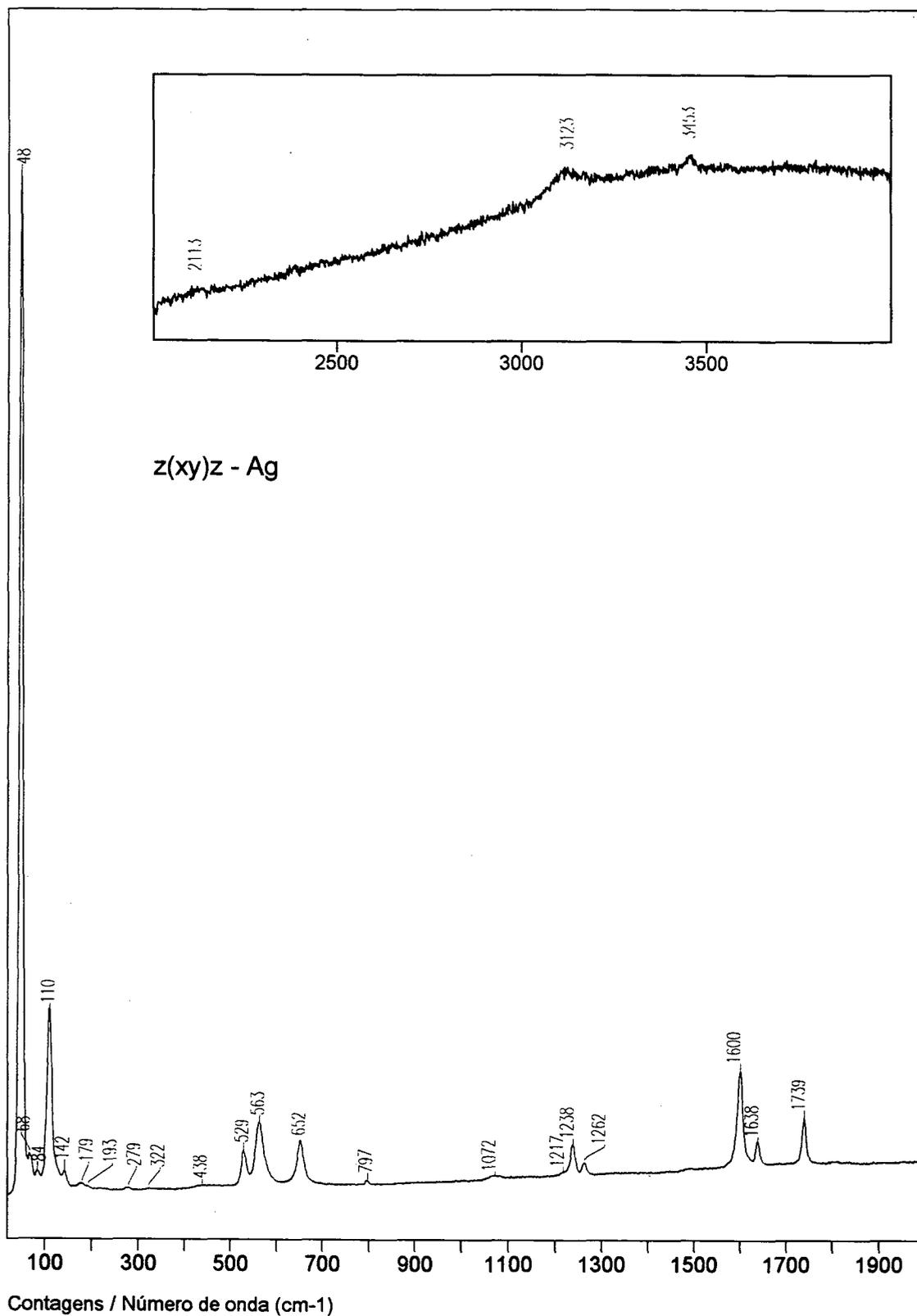


Figura IV.25b. Espectro Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para a geometria de espalhamento z(xy)z.

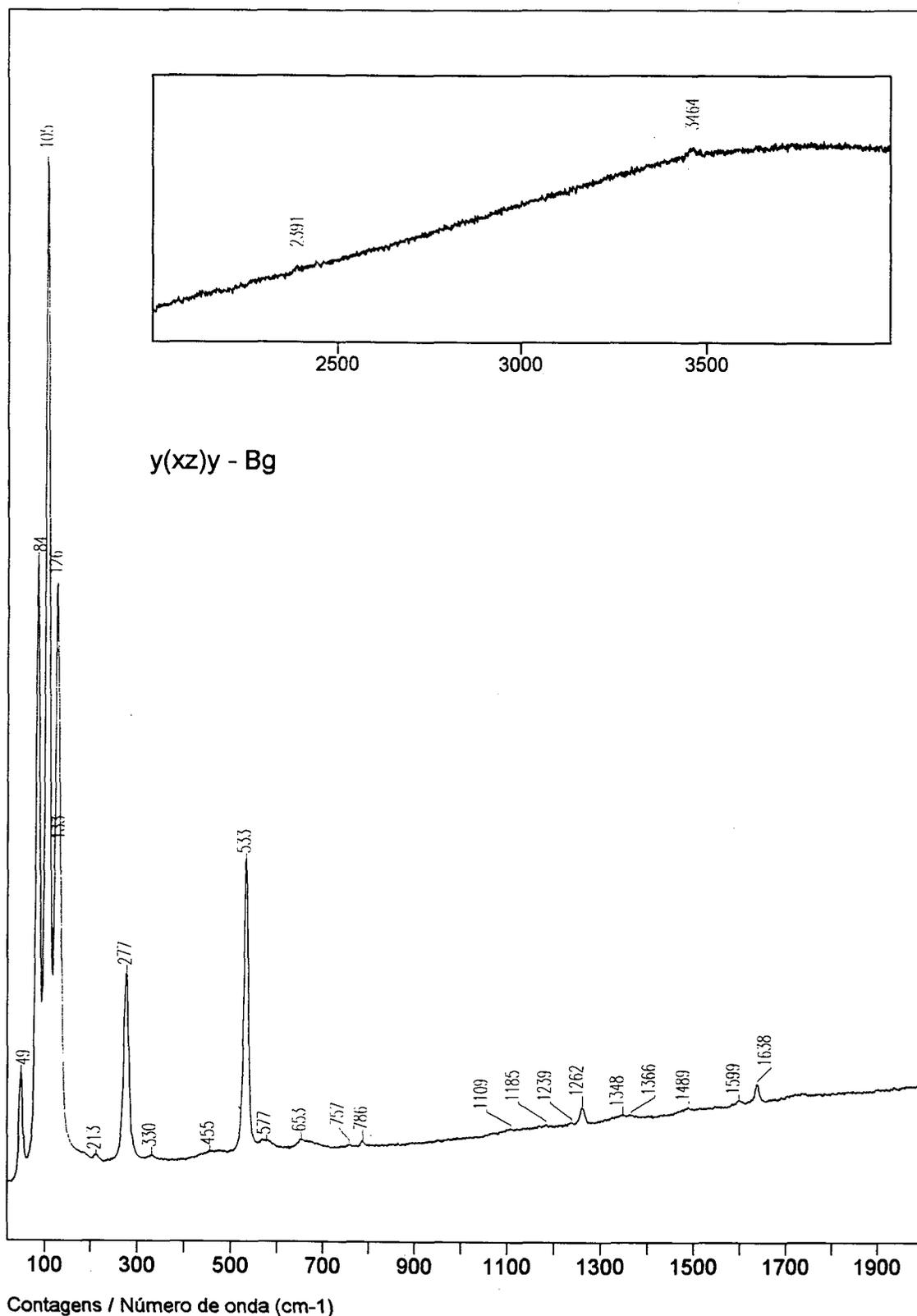


Figura IV.25c. Espectro Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para a geometria de espalhamento y(xz)y.

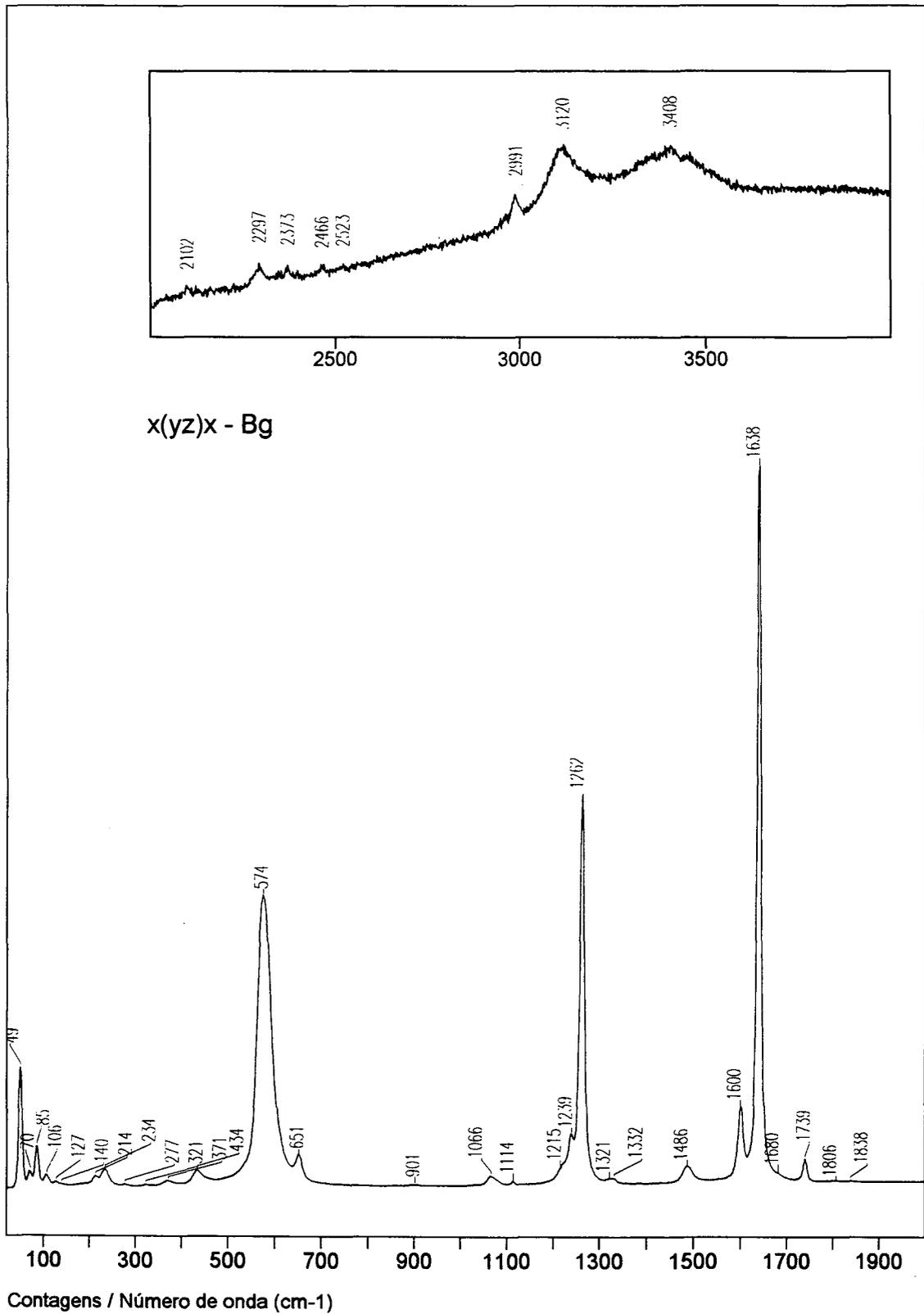


Figura IV.25d. Espectro Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para a geometria de espalhamento  $x(yz)x$ .

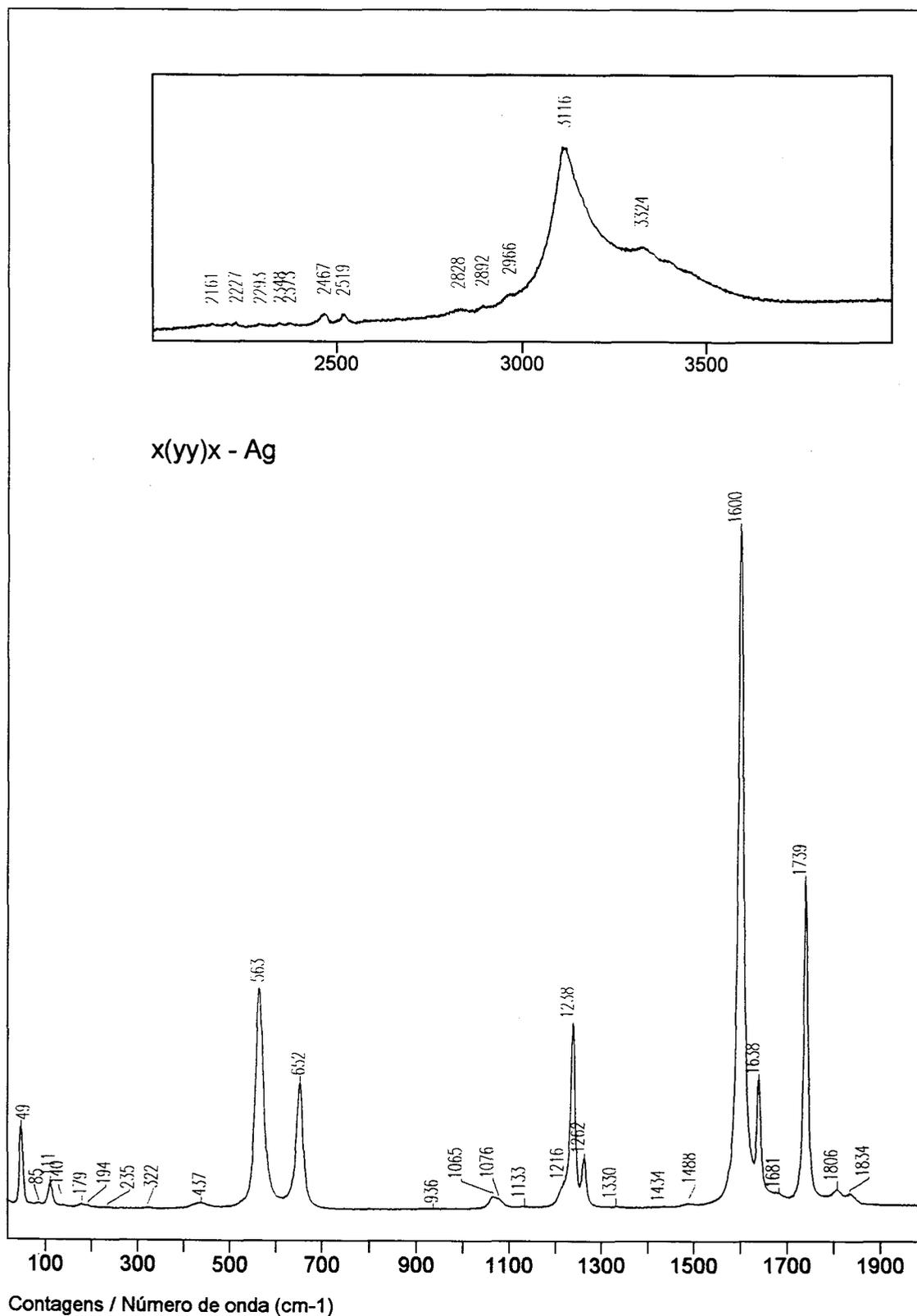


Figura IV.25e. Espectro Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para a geometria de espalhamento  $x(yy)x$ .

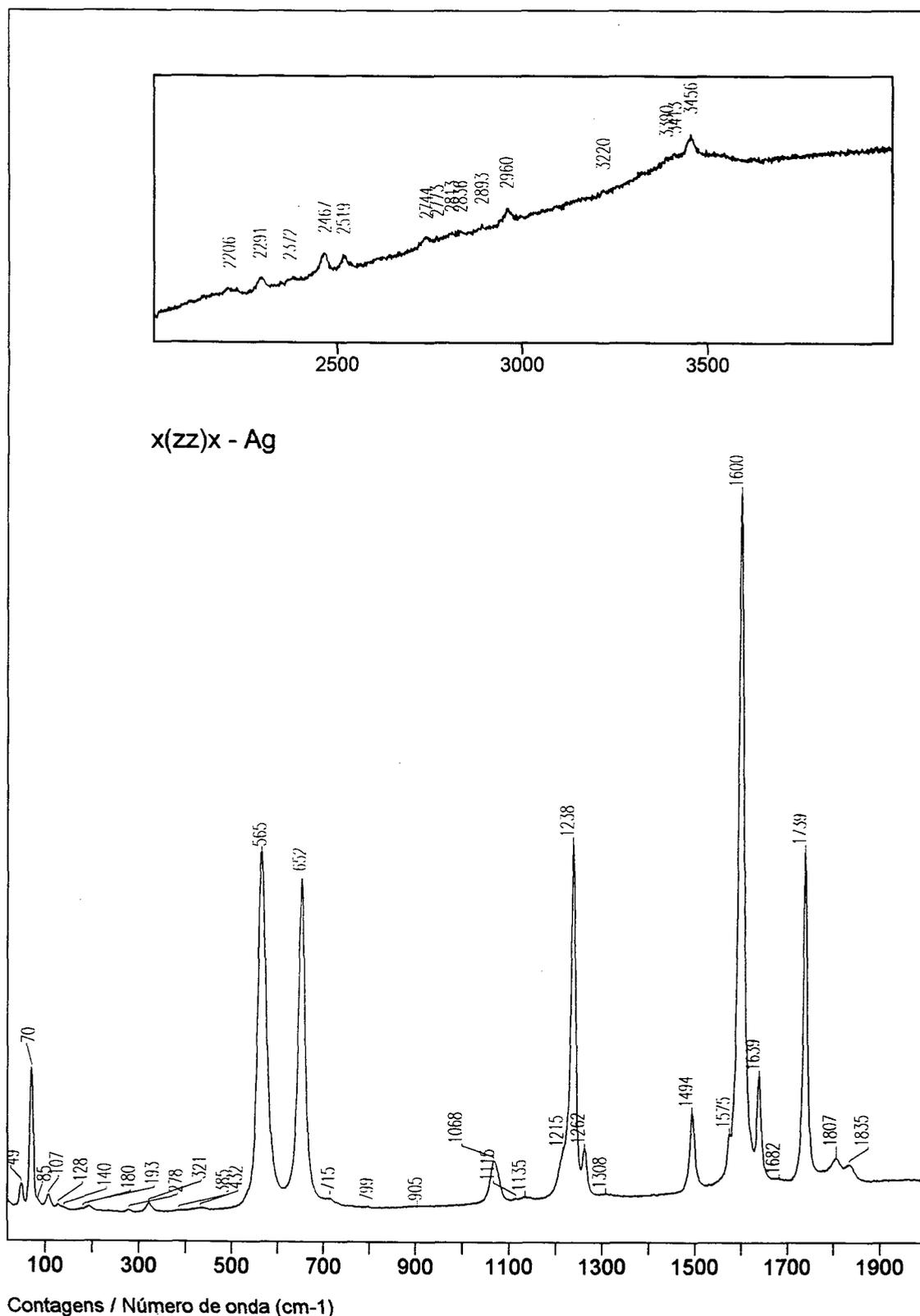


Figura IV.25f. Espectro Raman do monocristal orientado do sal L7H2, para a geometria de espalhamento  $x(zz)x$ .

## Capítulo V - Discussão e Conclusões

Neste capítulo, faremos agora uma discussão integrada sobre as atribuições já expostas. Uma vez que no nosso caso particular a presença de centro de simetria no cristal leva à regra de mútua exclusão, seria possível então tratar os espectros Raman e infravermelho de maneira praticamente independente, porém iremos comparar os espectros Raman e infravermelho. Os modos associados aos cátion lítio e à água serão atribuídos com base no efeito isotópico, ao passo que os modos associados ao anel oxocarbônico serão atribuídos também utilizando-se resultados prévios da literatura, cálculos ab-initio e espectros Raman do monocristal.

### V.A) Vibrações da água de cristalização

#### V.A.1) Externas

Os modos externos apresentados pela água de cristalização podem ser divididos em modos translacionais e modos libracionais.

##### V.A.1.a) Translacionais

Nos modos translacionais, ocorre o deslocamento da molécula de água como um todo, em torno de sua posição de equilíbrio no retículo cristalino. Geralmente encontram-se acoplados com os modos translacionais e libracionais de outras espécies presentes no retículo cristalino. Tais modos usualmente podem ser encontrados na faixa de 100 a 350  $\text{cm}^{-1}$ . No caso de modos  $T'_{\text{H}_2\text{O}}$  puros, a razão isotópica  $\omega_{\text{H}_2\text{O}}/\omega_{\text{D}_2\text{O}}$  será dada por  $(20/18)^{1/2} = 1,054$  [84].

Esta faixa poderá ser alterada se houver interações metal-oxigênio fortes, como ocorre quando tivermos cátions altamente carregados ( $\text{Al}^{3+}$ , p.e.), ou algum caráter covalente na ligação M-Ow. Assim, os modos  $T'_{\text{H}_2\text{O}}$  podem

ser encontrados em  $536$  e  $485\text{ cm}^{-1}$  nos compostos  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Nestes casos, estes modos são chamados de estiramento metal-oxigênio [84].

No nosso caso, a atribuição foi feita procurando nos espectros dos sais L7H2 e L7D2 os modos que apresentassem razão isotópica próxima do valor descrito acima, (1,054), tomando-se as devidas precauções para não confundir com modos devidos a outras espécies. De acordo com a previsão da análise de grupo de fator, devemos ter:  $\Gamma_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{T}} = 3\text{Ag} + 3\text{Bg} + 3\text{Au} + 3\text{Bu}$ . Conforme valores extraídos das tabelas IV.07, IV.14 e IV.18 (L7H2), IV.09, IV.16 e IV.20 (L7D2) temos:

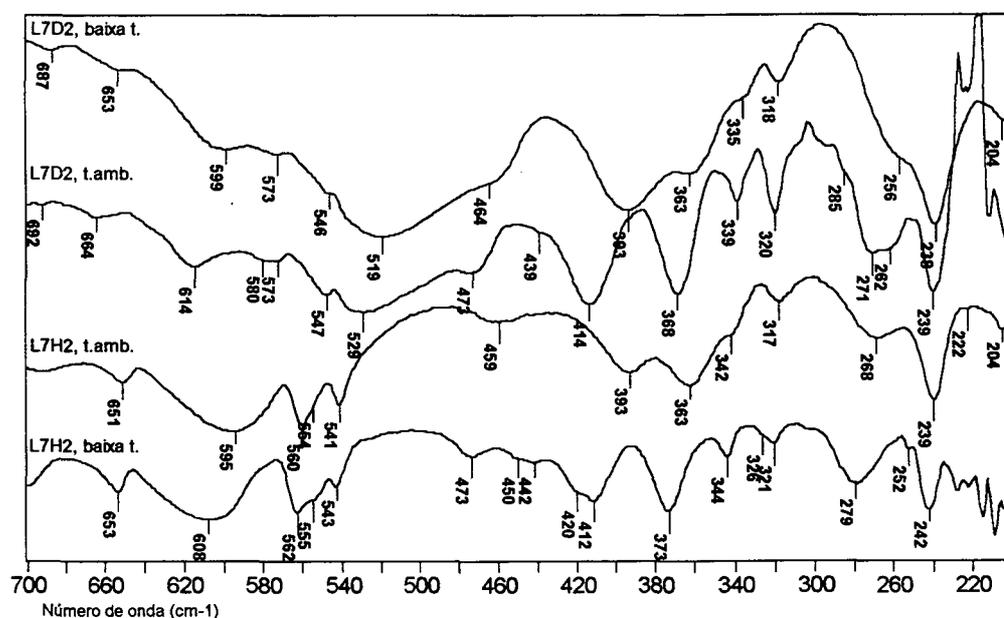


Figura V.01. Comparação entre os espectros no infravermelho afastado para os sais L7H2 e L7D2, com variação de temperatura.

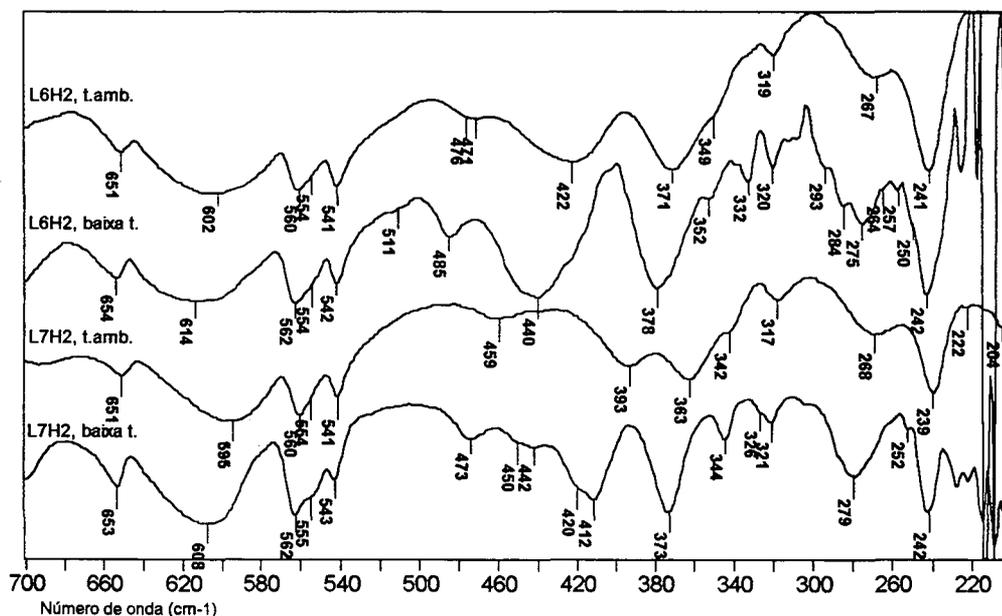


Figura V.02. Comparação entre os espectros no infravermelho afastado para os sais L7H2 e L6H2, com variação de temperatura.

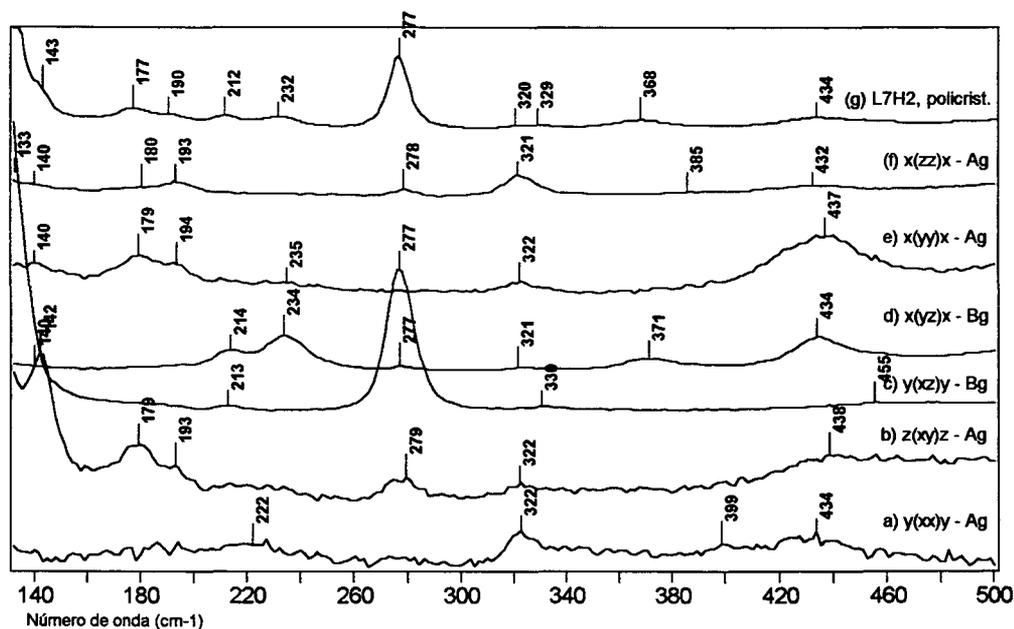


Figura V.03. Espectros Raman polarizados do monocristal de L7H2, na região dos modos translacionais da água.



IV (TlBr)		Raman (FT)		IV(TlBr)		Raman (FT)			
t.a.	t.b.	t.a.	t.b.*	t.a.	t.b.	t.a.	t.b.*	r.isot t.a.	atribuição tentativa
268	279	---	---	256(o)	262, 271	---	---	<b>1,047</b>	$T'_{x20}$ (Au/Bu) + $T'_{Li+}$ (Au/Bu)
---	---	277	280	---	---	274	275	1,010	$\nu_4$ - Bg
---	---	---	---	285(o)	---	---	---	---	art.subtr.
317	321, 326	---	---	318	320	---	---	0,997	$\nu_{12}$ - Au/Bu
---	---	320(o)	---	---	---	322	325	0,993	$\nu_{12}$ - Ag
---	---	329(o)	---	---	---	322 (o)	---	<b>1,022</b>	$\nu_{12}$ - Bg $T'_{x20}$ (Ag/Bg) $T'_{Li+}$ (Ag/Bg)
342 (o)	344	---	---	335(o)	339	---	---	<b>1,021</b>	$\nu_7$ Au/Bu $T'_{x20}$ (Au/Bu) $T'_{Li+}$ (Au/Bu)
363	373	---	---	363	368	---	---	1,000	$T'_{Li+}$ (Au/Bu)
---	---	368	376	---	---	353	353	<b>1,042</b>	$T'_{x20}$ (Bg) $T'_{Li+}$ (Ag/Bg)
393	412, 420	---	---	393	414	---	---	1,000	$T'_{Li+}$ (Au/Bu)
---	---	433	---	---	---	423	426	<b>1,024</b>	$T'_{Li+}$ (Ag/Bg) $T'_{x20}$ (Ag/Bg)
---	---	---	---	424†	424† (o)	---	---	---	comp. 414 ?
---	442, 450	---	---	438† (o)	438† (o)	---	---	1,014	$T'_{x20}$ (Au/Bu) $T'_{Li+}$ (Au/Bu)
459	473	---	---	465†	475†	---	---	0,989	$T'_{Li+}$ (Au/Bu)?
---	---	(433)	---	---	---	470	---	<b>1,085</b>	$T'_{Li+}$ (Ag/Bg)

obs.: os valores em *itálico* foram obtidos no Renishaw; (o): ombro.

(\*) estimado pela diferença entre os valores obtidos no Renishaw.

(†) obtido em suspensão ou s.s. em PE; (‡) obtido na região do I.V. médio.

Os espectros obtidos em temperatura baixa foram úteis no sentido de simplificar o espectro, pois as bandas associadas aos modos externos da água e do cátion lítio são mais afetadas do que os modos internos pois sofrem estreitamento maior e também são deslocadas para números de onda maiores devido ao encurtamento das distâncias de ligação no retículo, o que aumenta as constantes de força associadas a estes modos [94]. Nos espectros Raman, o deslocamento pelo efeito da temperatura parece ser menos pronunciado do que no infravermelho, o que pode indicar que a cela utilizada não é tão eficiente quanto a empregada para o infravermelho, ou também devido a problemas de aquecimento local pelo feixe de laser. Os espectros Raman e infravermelho dos compostos anidros também foram de valia, como primeira indicação das

posições de bandas devidas à água, embora seja possível perceber uma mudança de fase (principalmente no caso dos espectros Raman), exigindo atenção na comparação dos espectros. Por exemplo, a banda em  $277\text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman do sal L7H2 poderia ser atribuída a um modo relacionado à água numa primeira observação, pois ela está ausente nos espectros Raman dos compostos anidros (compare figuras IV.18 e IV.22a), porém, sua polarização Bg e sua intensidade a correlaciona diretamente com o modo  $\nu_4$ .

Nota-se que vários valores de razão isotópica divergem do valor esperado para  $(\omega_{\text{H}_2\text{O}}/\omega_{\text{D}_2\text{O}}) = 1,054$ , o que indica que estes modos estão acoplados. Isto será confirmado adiante, pois várias bandas mostraram dupla dependência isotópica. Em alguns casos, pode ser que esta divergência seja devida à incerteza na posição correta da banda. Mesmo assim, calculando-se as razões isotópicas com os valores obtidos em temperatura baixa, não foram observados desvios significativos.

Porém, uma possibilidade ainda existe de os sistemas investigados conterem HDO, o qual apresentaria a razão isotópica  $\sqrt{(17/16)} = 1,031$ . De fato, é sintomático constatar que o efeito isotópico parece ser mais acentuado nos espectros Raman, cujas amostras estão mais protegidas e não foram expostas ao ambiente. Lembrar que os espectros no infravermelho são mais sensíveis ao desdobramento LO/TO, além disso, os inúmeros espectros obtidos no infravermelho parecem indicar que o espectro real dos compostos deuterados seria bastante próximo daqueles mostrados aqui.

Também é possível perceber que alguns modos internos ( $\nu_4$  e  $\nu_{12}$ ) encontram-se acoplados com os modos translacionais da água, como indicam as razões isotópicas diferentes da unidade.

A banda em 322 no sal L7H2 foi atribuída ao modo  $\nu_{12}$ , uma vez que espectros Raman obtidos em diferentes radiações de excitação (632,8 e 514,5 nm) mostram sua intensificação na direção da transição eletrônica do croconato. Este modo é Jahn-Teller ativo e deve portanto sofrer intensificação.

---

Entretanto, coincidente com ele estão outros modos externos, conforme a comparação entre os espectros revela.

A banda atribuída ao modo  $\nu_7$  no infravermelho em  $\sim 342 \text{ cm}^{-1}$  para o sal L7H2 parece ter intensidade muito fraca no Raman, pois aquilo que seria sua correspondente nos espectros Raman ( $\sim 368 \text{ cm}^{-1}$  p/ L7H2), apresenta significativa razão isotópica. Provavelmente pode estar encoberta pelos modos externos da água e do cátion lítio.

A banda em  $473 \text{ cm}^{-1}$  no espectro IV (b.t.) do sal L7D2, poderia ser eventualmente atribuída a  $2\nu_4$ , porém esta combinação só seria ativa no Raman, para o íon livre, e mesmo considerando a possibilidade de ocorrer combinação entre os componentes do campo de correlação, acreditamos que a sua intensidade seria muito fraca no infravermelho, lembrando o efeito de “memória”.

A banda em  $434 \text{ cm}^{-1}$  no sal L7H2 também apresenta intensificação ressonante e embora não possa ser atribuída diretamente a um modo interno do anel, é possível que, dada a sua proximidade com os modos  $\nu_8$  e  $\nu_{11}$  do anel (os quais apresentam intenso efeito Raman ressonante), o acoplamento acabe por conferir determinado caráter destas vibrações, ocorrendo então a intensificação.

A banda em  $468 \text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman do sal L7D2 pode ser devida a algum modo envolvendo  $\text{H}_2\text{O}$  que sofreu acentuado decréscimo de frequência, pois não é possível correlacioná-la com as bandas abaixo de  $500 \text{ cm}^{-1}$  no sal L7H2.

Supondo que não tenha havido transições de fase, é possível perceber o desdobramento Au/Bu para algumas bandas nos espectros no infravermelho obtidos em baixa temperatura.

De modo geral, a previsão inicial de 6 bandas ativas no Raman e seis bandas no infravermelho está razoavelmente confirmada, embora o extensivo acoplamento dificulte a análise no sentido de atribuir a composição preponderante dos modos normais do cristal, bem como as coincidências acidentais. No infravermelho estariam faltando pelo menos duas bandas, que podem ou ter intensidade muito fraca ou estar encobertas.

### V.A.1.b) Libracionais

Nos modos libracionais, a molécula efetua movimentos de rotação incompleta ( $R'$ ), em torno de um dos três eixos principais do momento de inércia. No caso da molécula de água, temos três tipos de librações:

- “rocking”( $R'_\rho$ ): a oscilação se dá no eixo perpendicular ao plano que contém a molécula;
- “twisting”( $R'_t$ ): a oscilação ocorre em torno do eixo  $C_2$  da molécula;
- “wagging”( $R'_\gamma$ ): a oscilação ocorre em torno do eixo contido no plano molecular, perpendicular ao eixo  $C_2$ ;

Estes modos são usualmente observados na região de 350 a 900  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com a previsão feita pela análise de grupo de fator, esperamos seis bandas Raman e seis no infravermelho:  $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}-R'} = 3\text{Ag}+3\text{Bg}+3\text{Au}+3\text{Bu}$ . Os rótulos  $R'_x$ ,  $R'_y$  e  $R'_z$  dependem da escolha que se faz do eixo principal do cristal e das relações entre este eixo e o eixo molecular da água. Por exemplo, se tivermos um cristal onde o eixo principal é o z, e uma molécula de água está num sítio, de maneira que seu eixo  $C_2$  está paralelo ao eixo z do cristal, então  $R'_z$  corresponderia ao “twisting”. Se estivesse perpendicular, com o plano molecular também perpendicular, nesse caso  $R'_z$  seria o “rocking” e com o plano molecular paralelo seria o “wagging”.

Cálculos efetuados por Eriksson e Lindgren [90-91], indicaram que para água coordenada tetraedricamente (como é o presente caso), a ordem relativa entre as frequências dos três movimentos seria :  $\omega_\gamma > \omega_t > \omega_r$ .

Tabela V.02. Razões isotópicas para modos libracionais da água [84].

tipo/raz.isot.	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}/\omega_{\text{D}_2\text{O}}$	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}/\omega_{\text{HDO}}$	$\omega_{\text{HDO}}/\omega_{\text{D}_2\text{O}}$	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}/\omega_{\text{Hfp}}$	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}/\omega_{\text{Dfp}}$
$R_\gamma(\text{wagging})$	1,339	1,089	1,230	0,90-1,05	1,25-1,45
$R_t(\text{twisting})$	1,415	1,263	1,120	---	---
$R_r(\text{rocking})$	1,389	1,205	1,153	---	---

Obs.:  $\omega_{\text{Hfp}}$  e  $\omega_{\text{Dfp}}$  são os modos H/D fora do plano, válidos para HDO.

A partir dos espectros no infravermelho do sal anidro L7 (figura IV.06b e IV.11a), e dos espectros em baixa temperatura dos sais L7H2 e L7D2, identificamos as bandas que seriam devidas aos modos libracionais da água, usando como primeiro critério as bandas ausentes e as que sofrem maior deslocamento com o abaixamento da temperatura. Estamos cientes de que tal tipo de comparação deve ser efetuada com cautela, porém, a literatura reporta estudos envolvendo comparações entre um sal hidratado e sua forma anidra (gipsita e anidrita,  $\text{CaSO}_4$  [95]). A presença de vários modos internos do croconato nesta região e de coincidências entre modos H2, HD e D2 contribui para dificultar a análise, bem como os acoplamentos que podem modificar as intensidades relativas destas bandas.

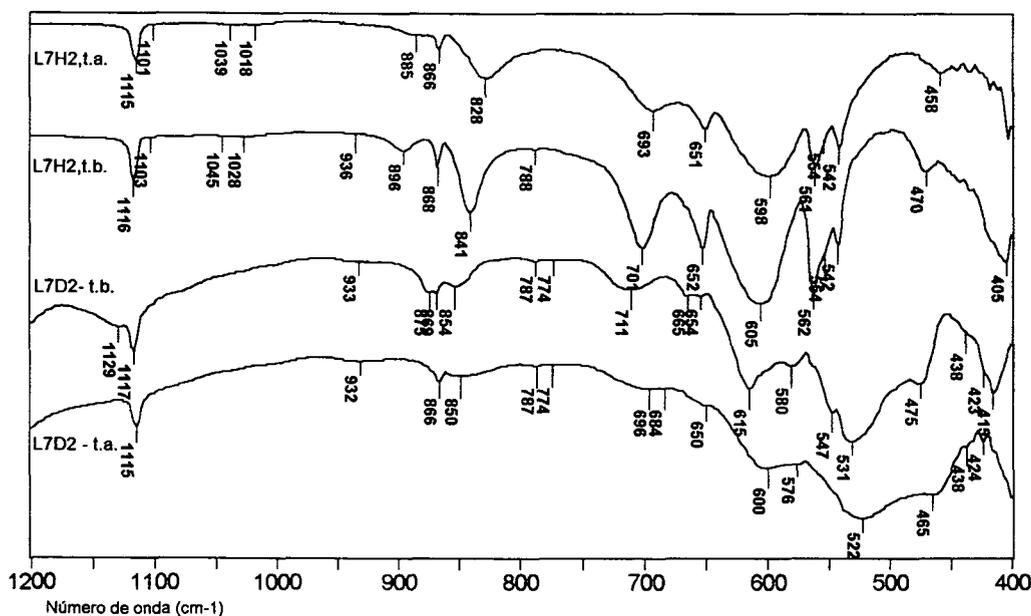


Figura V.05. Espectros no infravermelho dos sais L7H2 e L7D2, com variação de temperatura, na região dos modos libracionais da molécula de água.

Deste modo, assumindo a ordem acima citada para os valores das freqüências destes modos libracionais e a partir das freqüências extraídas das tabelas IV.02, IV.07, IV.12, IV.14 e IV.18 p/ L7H2 e IV.04, IV.09, IV.13, IV.16 e IV.20 p/ L7D2, podemos fazer uma primeira atribuição tentativa destes

modos e tentar correlacionar com as correspondentes bandas observadas no espectro do sal deuterado L7D2:

Esquema (1). Valores prováveis para os modos libracionais de HDO e D<sub>2</sub>O.

val.experim.		razões isotópicas / valores esperados					
L7H2 (TlBr), t.baixa	L7D2 (TlBr), t.baixa	R'wag. H2/HD	R'wag. H2/D2	R'twist H2/HD	R'twist H2/D2	R'rock. H2/HD	R'rock. H2/D2
		1,089	1,339	1,263	1,415	1,205	1,389
896	711	823	669	709	633	744	645
841	665	772	628	666	594	698	605
701	615	644	523	555	495	582	505
605	531	556	452	479	428	502	436

Utilizando os dados dos espectros em baixa temperatura (pois as bandas estão melhor definidas) e considerando uma tolerância de 30 cm<sup>-1</sup>, poderíamos ter as possíveis correlações, estando em negrito as mais prováveis:

Esquema (2)

L7H2 (TlBr), t.baixa	L7D2 (TlBr), t.baixa	possibilidades
896	711	R'twist HDO (709) / R'rock. HDO (744) / <b>R'rock. H<sub>2</sub>O (701)</b>
---	665	<b>R'wag. D<sub>2</sub>O (669)</b> / R'rock. D <sub>2</sub> O (645)
---	615	R'twist D <sub>2</sub> O (633)
841	665	<b>R'twist HDO (666)</b> / R'rock. HDO (698)
---	615	<b>R'twist D<sub>2</sub>O (594)</b> / R'rock. D <sub>2</sub> O (605)
701	615	R'wag. HDO (644)
---	531	<b>R'rock. D<sub>2</sub>O (505)</b> / R'wag. D <sub>2</sub> O (523) / R'twist. HDO (555)
---	475	R'rock. D <sub>2</sub> O (505) / R'twist. D <sub>2</sub> O (495)
605	531	R'wag. HDO (556) / R'rock. HDO (502)
---	475	R'wag. D <sub>2</sub> O (452) / R'twist. HDO (479)

Pressupondo a ordem  $\omega_\gamma > \omega_t > \omega_r$ , então teríamos:

Esquema (3)

L7H2 (TlBr), t.baixa	L7D2 (TlBr), t.baixa	atribuição tentativa
---	933	?
896	875	R'wag. H <sub>2</sub> O
841	854	R'twist. H <sub>2</sub> O
701	711	R'rock. H <sub>2</sub> O
---	665	R'wag. D <sub>2</sub> O (669) + R'twist. HDO (666)

L7H2 (TlBr), t.baixa	L7D2 (TlBr), t.baixa	atribuição tentativa
---	615	R'twist. D <sub>2</sub> O (594) + 605(L7H2)
605	---	?
---	531	R'rock. D <sub>2</sub> O (505)
---	475	T'Li <sup>+</sup> (desloca c/ <sup>6</sup> Li)

Entretanto, temos alguns problemas nessa primeira tentativa de atribuição:

- não temos nenhuma banda em  $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ , que pudesse ser atribuída ao R' $\gamma$ (HDO);
- a banda em  $711 \text{ cm}^{-1}$  no espectro do sal L7D2 em b.t. possui valor cerca de  $10 \text{ cm}^{-1}$  mais alto do que o atribuído para o rock no sal L7H2, e está mais larga. Isso pode significar que temos ali uma banda devida a algum modo envolvendo HDO ou D<sub>2</sub>O;
- as intensas banda em  $605 \text{ cm}^{-1}$  no sal L7H2 e em  $531 \text{ cm}^{-1}$  para L7D2, ficaram sem uma origem clara. Em que pese o elevado potencial iônico do cátion lítio, que contribuiria para um aumento do caráter covalente das ligações metal-oxigênio, e portanto da frequência de modos translacionais, acreditamos que seu valor é muito alto para ser um modo translacional puro da água, bem como sua intensidade. Aplicando-se os fatores de deslocamento isotópico, iremos encontrar valores próximos de bandas que já estão atribuídas a modos translacionais do cátion lítio ( $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ ).
- temos quatro bandas, uma a mais do que o esperado, admitindo-se que os desdobramentos Au/Bu sejam pequenos. Uma possibilidade seria atribuir a banda em  $896 \text{ cm}^{-1}$  a uma combinação entre as duas intensas bandas  $279$  e  $605 \text{ cm}^{-1}$  (no sal L7D2, a correspondente seria a fraca banda em  $774 \text{ cm}^{-1}$ ). Isso permitiria correlacionar a banda em  $841$  (L7H2) com a  $711 \text{ cm}^{-1}$  no sal L7D2, uma vez que possuem formas parecidas.

Tendo em vista esses fatos, devemos lembrar que a molécula de água encontra-se em um sítio cristalográfico de simetria C<sub>1</sub>. De acordo com Eriksson e Lindgren [90], nessa situação os três modos libracionais irão sofrer forte mistura, o que poderia mudar as razões isotópicas, também contribuindo o

acoplamento com modos translacionais e internos, além de modificar as intensidades relativas entre eles, com o modo R't adquirindo intensidade, sendo normalmente observado com uma banda fraca (pois a rotação em torno do eixo  $C_2$  não causaria grande variação do momento dipolar). Esta hipótese também é proposta por Lutz e Christian [96] no trabalho sobre modos libracionais da água em haletos de bário e estrôncio monohidratados, onde a baixa razão isotópica observada para o rock é atribuída à mistura deste movimento com os modos translacionais.

Também atribuímos algumas bandas de combinação, tentando encontrar um critério coerente, isto é, para uma dada combinação no espectro do sal L7H2, deve haver uma correspondente no espectro do sal L7D2. Isto exclui a possibilidade de a banda em  $1129\text{ cm}^{-1}$  no sal L7D2 ser devida à combinação  $531+615=1146$ , pois no sal L7H2 não haveria a contrapartida  $605+701=1306$  com intensidade similar. Com isto nossa atribuição tentativa final seria:

#### Esquema (4)

L7H2 (TlBr), t.baixa	L7D2 (TlBr), t.baixa	atribuição tentativa
---	1129	?
1028, 1045	---	combinação (iii-h): $321+701=1022$
---	933	combinação (iii-d): $320+615=935$
896	---	combinação (i-h) $605+279=884$
---	875	?
---	854	comb. (ii-d) ( $473+368=841$ ) + R'wag. $H_2O$ (resid)
841	711	R'wag. $X_2O$ (r.i.=1,18) + comb.(ii-h) ( $473+373=846$ )
	774	combinação (i-d) $531+ 262= 793$
701	615	R'twist. $X_2O$ (r.i.=1,14)
---	665	?
605	531	R'rock. $X_2O$ (r.i.=1,14)

Obs.: as combinações estão identificadas por algarismos romanos minúsculos precedidos de (h) para L7H2 e (d) para L7D2.

Reunindo estes valores com aqueles devidos aos modos internos, os quais exibem pequeno efeito isotópico e dependência com a temperatura, propomos a atribuição para esta região, de caráter tentativo para os modos libracionais:

Tabela V.03. Atribuição tentativa dos modos libracionais da água nos sais L7H2 e L7D2.

L7H2				L7D2				r. isot. - t.a./t.b.	atribuição tentativa
IV (TlBr)		Raman (FT)		IV (TlBr)		Raman (FT)			
t.a.	t.b.	t.a.	t.b.*	t.a.	t.b.	t.a.	t.b.*		
---	---	534	533	---	---	534	534	1,000/0,998	$\nu_8$ - Ag/Bg
542	542	---	---	---	547	---	---	---/ 0,991	$\nu_8$ - Au/Bu
554 (o)	554(o)	---	---	---	---	---	---	---	$\nu_{11}$ - Au/Bu
561	562	---	---	---	---	---	---	---	idem
---	---	565	561	---	---	566	566	0,998/0,991	$\nu_{11}$ - Ag
---	---	575 (o)	566, 584	---	---	578 (o)	579 (o)	0,995/---	$\nu_{11}$ - Bg
---	---	---	---	576	580	---	---	---	$\nu_{11}$ - Au/Bu
598	605	---	---	522	531	---	---	<b>1,146/1,140</b>	$R^{\gamma}_{X20}$ - Au/Bu + $T^{\gamma}_{Li^+}$ (Au/Bu)
651	652	---	---	650	654	---	---	1,002/0,997	$\nu_2$ - Au
---	---	652	654	---	---	653	653	0,998/1,002	$\nu_2$ - Ag
---	---	---	---	---	665	---	---	---	?
693	701	---	---	600	615	---	---	<b>1,155/1,140</b>	$R^{\gamma}_{X20}$ - Au/Bu
---	---	715†	---	---	---	---	---	---	$R^{\gamma}_{X20}$ - Ag
---	---	---	---	---	774	---	---	---	comb.(i-d)
---	---	786	---	---	---	786	---	---	$\nu_{13}$ - Bg
---	788	---	---	787	787	---	---	---/1,001	$\nu_{13}$ - Bu
---	---	798	798	---	---	796	797	1,003/1,001	$\nu_{13}$ - Ag
828	841	---	---	696	711	---	---	<b>1,190/1,183</b>	$R^{\gamma}_{X20}$ - Au/Bu
866	868	---	---	868	869	---	---	0,998/0,999	$\nu_3$ - Bu
---	---	---	---	---	875	---	---	---	?
885	896	---	---	---	---	---	---	---	comb.(i-h)
---	---	901	---	---	---	---	---	---	$\nu_3$ - Bg
---	---	---	---	932	933	---	---	---	comb.(iii-d)
1018	1028	---	---	---	---	---	---	---	comb. (iii-h)
1039	1045	---	---	---	---	---	---	---	idem
---	---	1067	1066	---	---	1067	1066	1,000/1,000	$2\nu_8$
---	---	1072	---	---	---	1075	---	---/0,997	idem

obs.: os valores em itálico foram obtidos no Renishaw;

(\*) estimado pela diferença entre os valores obtidos no Renishaw.

(†) obtido em suspensão ou s.s. em PE; (‡) espectro Raman do monocristal.

Com relação aos espectros Raman, devido às coincidências acidentais com modos do anel observadas na região de  $500-650\text{ cm}^{-1}$  não foi possível encontrar bandas que pudessem ser diretamente relacionadas às librações. Segundo Miyazawa [97], de um modo geral a intensidade dos modos libracionais no espectro Raman seguiria a ordem:  $I_{(R)}\omega_t > I_{(R)}\omega_r > I_{(R)}\omega_\gamma$ . Nos

espectros Raman dos sais L7H2, L7D2, L6H2 e L6D2, observa-se que a intensa banda em  $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$  tem seu contorno alterado com a substituição isotópica tanto no hidrogênio como no lítio, o que pode indicar que o R'p estaria ali escondido, este ponto será discutido mais adiante, na parte de vibrações internas do croconato. Evidência adicional deste fenômeno pode ser claramente observada no espectro Raman [x(yz)x - Bg] do monocristal (fig. IV.25d), onde se percebe claramente que a banda em  $574 \text{ cm}^{-1}$  possui um contorno assimétrico, indicando a presença de mais de uma banda além da componente Bg de  $\nu_{11}$ . Sua dependência isotópica com o lítio (vide tabelas V.06 e V.07) indica o acoplamento deste modo às translações do cátion lítio.

Talvez a única evidência que indique uma libração nos espectros Raman possa ser dada pela banda fraca em  $715 \text{ cm}^{-1}$ , presente no espectro Raman [x(zz)x-Ag] do monocristal (fig. IV.25f), que será atribuída tentativamente ao R't, por comparação com o valor atribuído no infravermelho ( $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ ). Quanto ao R'γ, nada pudemos encontrar que pudesse ser relacionado. A banda fraca que aparece em  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros Raman, atribuída ao modo  $\nu_3$ , não apresenta efeito isotópico, o que exclui sua conexão com as librações, bem como o pequeno dublete em  $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao modo  $\nu_{13}$ .

Também não utilizamos o critério de intensidade de Miyazawa ( $I_{\omega_\gamma} > I_{\omega_r} > I_{\omega_t}$ ) devido ao fato de as freqüentes coincidências acidentais observadas dificultarem uma avaliação mais quantitativa, além de os acoplamentos poderem mudar as intensidades relativas entre esses modos.

Uma outra hipótese para explicar o desvio das razões isotópicas seria a mudança da força das ligações de hidrogênio quando se efetua a substituição de H por D, pois as constantes de força associadas a estes movimentos mudaria. A freqüência de um modo libracional é dada por:

$$\nu_i = (1/2\pi c) (k_i/I_i)^{1/2}$$

sendo  $\nu_i$  a freqüência vibracional do modo,  $c$  a velocidade da luz,  $k_i$  a constante de força e  $I_i$  o momento de inércia em torno do eixo considerado, a relação

entre as frequências  $\nu_i'$  e  $\nu_i''$  de um dado modo libracional de um composto e seu isotopômero seria :

$$\nu_i' / \nu_i'' = (k_i' \cdot I_i'' / k_i'' \cdot I_i')^{1/2}.$$

Com isto, teríamos de admitir um aumento nas constantes de força associadas aos modos libracionais (implicando em ligações de hidrogênio mais fortes) quando se efetua a substituição isotópica, isto é,  $k_i' < k_i''$ , para compensar a diminuição do número de onda acarretada pelo aumento do momento de inércia, causando a diminuição das razões isotópicas em relação ao valor esperado.

#### V.A.2) Internas

A molécula de água livre apresenta três modos vibracionais, descritos na tabela V.04:

Tabela V.04. Modos vibracionais da molécula de água livre, simetria e atividade, com valores para HDO e D<sub>2</sub>O [84].

modo	simetria (C <sub>2v</sub> )	atividade	freq.vibr.(cm <sup>-1</sup> )
estir.OH assim.( $\nu_3$ )	b <sub>2</sub>	R, IV	3756 (3707, 2788)
estir.OH sim. ( $\nu_1$ )	a <sub>1</sub>	R, IV	3657 (2707, 2671)
deform. angular $\delta$ ( $\nu_2$ )	a <sub>1</sub>	R, IV	1595 (1403, 1178)

No nosso caso, de acordo com a previsão da análise de grupo de fator, os estiramentos OH e a deformação angular das moléculas de água de cristalização deveriam originar seis bandas no infravermelho e seis bandas no Raman:

modo	Raman	IV
estir.OH assim.( $\nu_3$ )	Ag+Bg	Au+Bu
estir.OH sim. ( $\nu_1$ )	Ag+Bg	Au+Bu
deform. angular $\delta$ ( $\nu_2$ )	Ag+Bg	Au+Bu

Em hidratos sólidos, o modo de deformação angular ocorre na faixa de 1590 a 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Sua presença confere o caráter de hidrato verdadeiro, podendo ser assim classificados os clatratos de gases nobres, hidratos de compostos orgânicos e hidratos de sais inorgânicos, isto é, todos os compostos onde existem moléculas de água como unidades discretas [84]. Neste caso dos sais hidratados, a água de cristalização pode estar coordenada a íons metálicos, ou a ânions e outros grupos receptores de prótons (por meio de ligações de hidrogênio) ou ainda estar participando de solvatos fracamente presos ao retículo (“água reticular”).

No nosso caso, a presença das intensas bandas do modo  $\nu_5$  no infravermelho e  $\nu_9$  no Raman dificultam a observação do modo de deformação angular da água. Sua observação só foi possível no espectro dos sais L6D2 e L7D2, na região de 1130 e 1220  $\text{cm}^{-1}$ . Na figura V.06, mostramos os espectros apenas dos sais L7H2 e L7D2, pois o espectro do sal L6D2 é essencialmente parecido, na região de 1000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

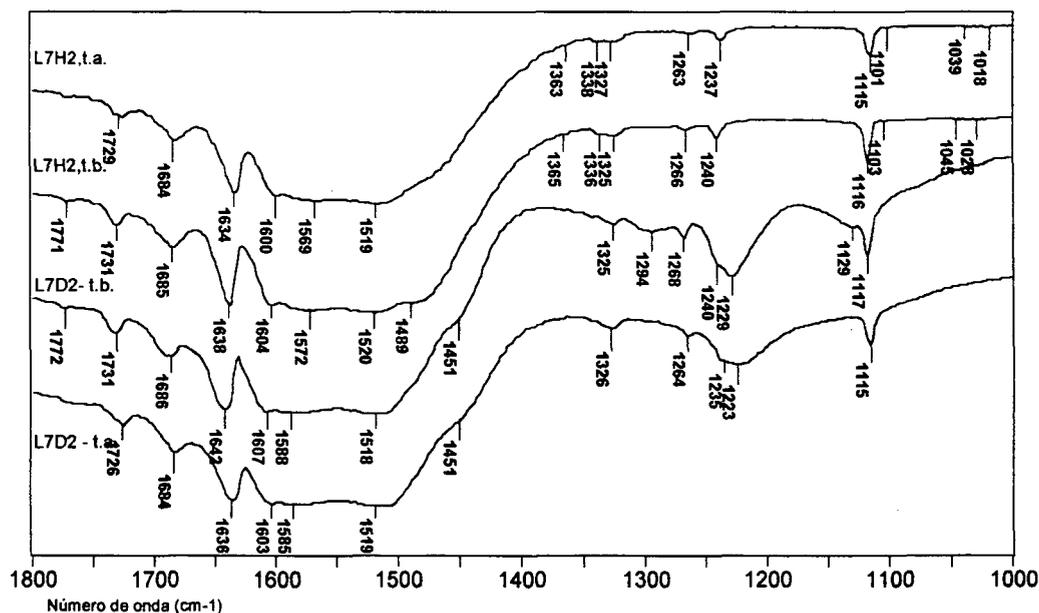


Figura V.06. Espectros no infravermelho dos sais L7H2 e L7D2, com variação de temperatura, na região de 1800 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Em virtude da formação de ligação de hidrogênio, a redistribuição de carga promove o enfraquecimento das ligações O-H, o que leva a uma diminuição nas frequências vibracionais dos estiramentos e um aumento na frequência do modo de deformação angular [84]. Por outro lado, a interação da molécula de água com cátions metálicos teria o efeito inverso, com relação à deformação angular [98]. Isto pode ser entendido como os diferentes efeitos sobre as constantes de força de estiramento ( $F_r$ ) e de deformação ( $F_\alpha$ ) que estas interações causariam. Este fenômeno foi investigado de maneira sistemática por Falk e col. através de cálculos *ab-initio* [99].

A frequência vibracional do modo de deformação angular ocorre numa faixa relativamente estreita, de  $\sim 1590$  a  $\sim 1660$   $\text{cm}^{-1}$  [84]. A comparação entre os espectros dos sais L7H2 e L7D2, com ênfase na região de  $1400$  a  $1700$   $\text{cm}^{-1}$  não mostra de modo evidente nenhuma banda que possa ser atribuída diretamente ao *bending* da água, o que nos obriga a estimar sua posição. Apenas as bandas em  $\sim 1580$ ,  $\sim 1600$  e  $\sim 1640$   $\text{cm}^{-1}$  parecem ter suas posições ligeiramente afetadas pela deuteração e pela variação de temperatura (vide a tabela abaixo), entretanto, preferimos atribuí-las aos modos do anel, sendo os efeitos acima mencionados decorrentes de acoplamento com o *bending* da água. Há uma outra banda que aparece nos espectros IV dos compostos deuterados em  $\sim 1450$   $\text{cm}^{-1}$ , local onde o *bending* HDO costuma aparecer. Porém, outros espectros (além dos mostrados na figura) dos compostos não deuterados também mostram um ombro nessa região, tornando sua atribuição dúbia. O *bending* D<sub>2</sub>O será atribuído à banda em  $\sim 1230$   $\text{cm}^{-1}$  (comparar com  $1178$   $\text{cm}^{-1}$  na molécula livre), por comparação com os dados compilados por Lutz [84]. As pequenas bandas que aparecem no espectro IV em baixa temperatura do sal L7D2 em  $1294$   $\text{cm}^{-1}$  e  $1129$   $\text{cm}^{-1}$  serão tentativamente atribuídas a combinações, embora suas correspondentes no espectro do sal L7H2 não tenham aparecido. Existiria a possibilidade de se atribuir uma destas duas bandas ao *bending* D<sub>2</sub>O da molécula isolada, porém sem experimentos de diluição isotópica isso seria altamente especulativo, além de implicar num grau

de acoplamento muito grande (causando grande desvio) e o valor demasiadamente baixo da banda em  $1129\text{ cm}^{-1}$ .

É interessante observar que o abaixamento da temperatura aumenta ligeiramente o valor da frequência do bending, ocorrendo o inverso com os estiramentos. Isto pode indicar maior sensibilidade daquela vibração com a parte repulsiva do potencial cristalino [84].

Nos espectros do sal anidro, (figs IV.06a e IV.06b) mudam as posições das bandas e as intensidades relativas, mas parece haver uma correspondência entre estas e aquelas presentes no sal hidratado, o que reforça nossa hipótese de que a banda devida ao  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  esteja mesmo encoberta pelas outras bandas intensas desta região. Tentamos deconvolução espectral nesta região, mas as linhas de base impediram resultados satisfatórios.

Nos espectros Raman também não encontramos nada que pudesse ser relacionado à esta banda, devido à elevada intensidade dos modos do anel que caem naquela região bem como à baixa intensidade deste modo.

Na tabela V.05 temos os dados espectrais Raman e IV para os sais L7H2 e L7D2, na região de  $1000\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$ .

Tabela V.05. Valores de frequências vibracionais para os sais L7H2 e L7D2, na região de  $1000\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$ .

L7H2				L7D2				r. isot. t.a./t.b.	atribuição tentativa
IV (TlBr)		Raman (FT)		IV(TlBr)		Raman (FT)			
t.a.	t.b.	t.a.	t.b.*	t.a.	t.b.	t.a.	t.b.*		
1101	1103	---	---	---	---	---	---	---	$\nu_6$ - Au/Bu
---	---	1114	---	---	---	1115	---	1,00/---	$\nu_6$ - Ag/Bg ou $2\nu_{11}$
1115	1116	---	---	1115	1117	---	---	1,00/1,00	$\nu_6$ - Au/Bu
---	---	---	---	---	1129	---	---	---	comb.531+615
---	---	1221 (o)	---	---	---	1215 (o)	---	---	$\nu_{11} + \nu_2$ (~1210, $E'_2, R$ )
---	---	---	---	1223	1229	---	---	---	$\delta \text{D}_2\text{O}$
1237	1240	---	---	1235 (o)	1240 (o)	---	---	1,00/1,00	$\nu_{10}$ - Au
---	---	1238	1241	---	---	1240	1241	0,99/1,00	$\nu_{10}$ - Ag
---	---	1263	1264	---	---	1264	1264	1,00/1,00	$\nu_{10}$ - Bg
1263	1266	---	---	1264	1268	---	---	1,00/1,00	$\nu_{10}$ - Bu
---	---	---	---	---	1294	---	---	---	comb.615+711

IV (TlBr) L7H2		Raman (FT) L7H2		IV(TlBr) L7D2		Raman (FT) L7D2		r. isot. - t.a./t.b.	atribuição tentativa
---	---	<i>1321</i>	---	---	---	<i>1322</i>	---	---	$\nu_8 + \nu_{13}$ (~1330, $E'_1 + E'_2$ , R/IV) ou $\nu_{11} + \nu_{13}$ (~1360, $A''_1 +$ $A''_2 + E''_2$ , IV)
1327	1325	---	---	1326	1325	---	---	---	idem
---	---	<i>1331</i>	---	---	---	<i>1332</i>	---	---	idem.
1338	1336	---	---	---	---	---	---	---	idem
1363	1365	---	---	---	---	---	---	---	H <sub>2</sub> O(v) ?
---	---	---	---	1451 (o)	1451 (o)	---	---	---	$\delta$ HDO ?
---	1489	---	---	---	---	---	---	---	?
---	---	<i>1484</i> (o)	---	---	---	<i>1485</i>	---	1,00/---	$\nu_5 - (Ag/Bg)$ ou $\nu_{11} + \nu_3$ (=1466, $E'_2$ , R)
---	---	<i>1494</i>	---	---	---	<i>1492</i>	<i>1493</i>	---	idem
1519	1520	---	---	1518	1519	---	---	1,00/1,00	$\nu_5 - A_u/B_u$
---	---	<i>1574</i>	---	---	---	<i>1574</i>	---	---	$\nu_{12} + \nu_{10}$ (~1570, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)
1569	1572	---	---	1585	1588	---	---	0,99/0,99	$\nu_5 - A_u/B_u$
1600	1604	---	---	1603	1607	---	---	1,00/1,00	$\nu_9 - A_u/B_u$
---	---	1600	1602	---	---	1602	1602	1,00/1,00	$\nu_9 - Ag$
1634	1638	---	---	1636	1642	---	---	1,00/1,00	$\nu_9 - A_u/B_u$
---	---	1639	1642	---	---	1640	1641	1,00/1,00	$\nu_9 - Bg$
---	---	<i>1679</i> (o)	---	---	---	<i>1678</i> (o)	---	---	$\nu_6 + \nu_{11}$ (=1675, $E'_1 +$ $E'_2$ , R/IV)
1684	1685	---	---	1684	1686	---	---	---	$\nu_6 + \nu_{11}$ , (=1675, $E'_1 +$ $E'_2$ , R/IV)
1729	1731	---	---	1726	1731	---	---	1,00/1,00	$\nu_1 - A_u$
---	---	<i>1729</i> (o)	---	---	---	1729	1731	---	?
---	---	<i>1740</i>	1743	---	---	1740	1741	1,00/1,00	$\nu_1 - Ag$
---	1771	---	---	---	1772	---	---	---	$\nu_2 + \nu_6$ , (=1765, $E'_1$ , IV)
---	---	<i>1806</i>	---	---	---	<i>1806</i>	---	---	$\nu_{11} + \nu_{10}$ (Ag/Bg)
---	---	<i>1833</i>	---	---	---	<i>1836</i>	---	---	idem
2150 (l)	---	---	---	---	---	---	---	---	comb. $\delta$ H <sub>2</sub> O + R' <sub>H2O</sub>

obs.: os valores em itálico foram obtidos no Renishaw; o = ombro; l = larga;  
(\* ) estimado pela diferença entre os valores obtidos no Renishaw.

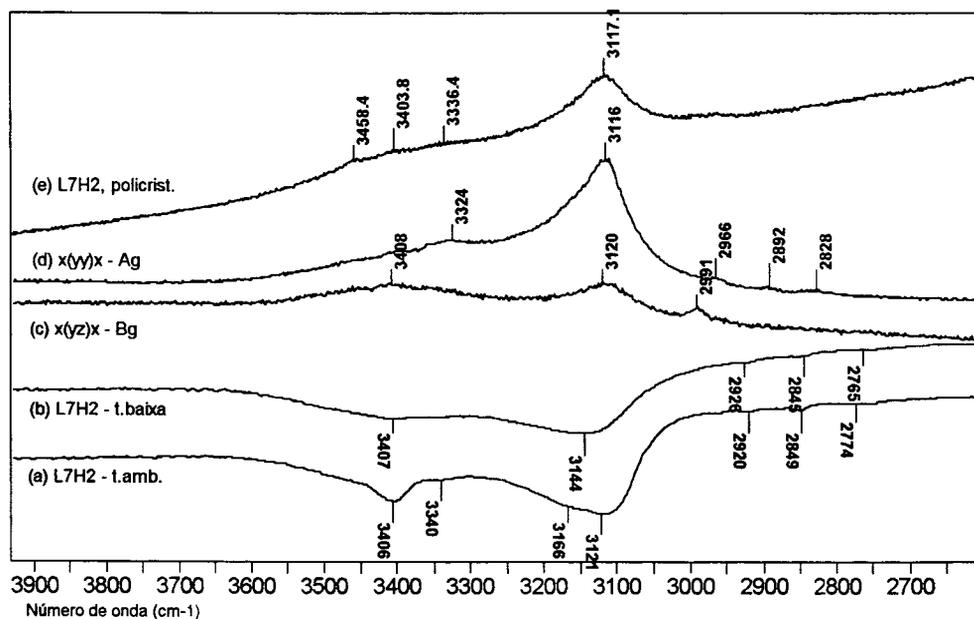


Figura V.07. Espectros Raman e IV do sal L7H2 na região de estiramento OH.

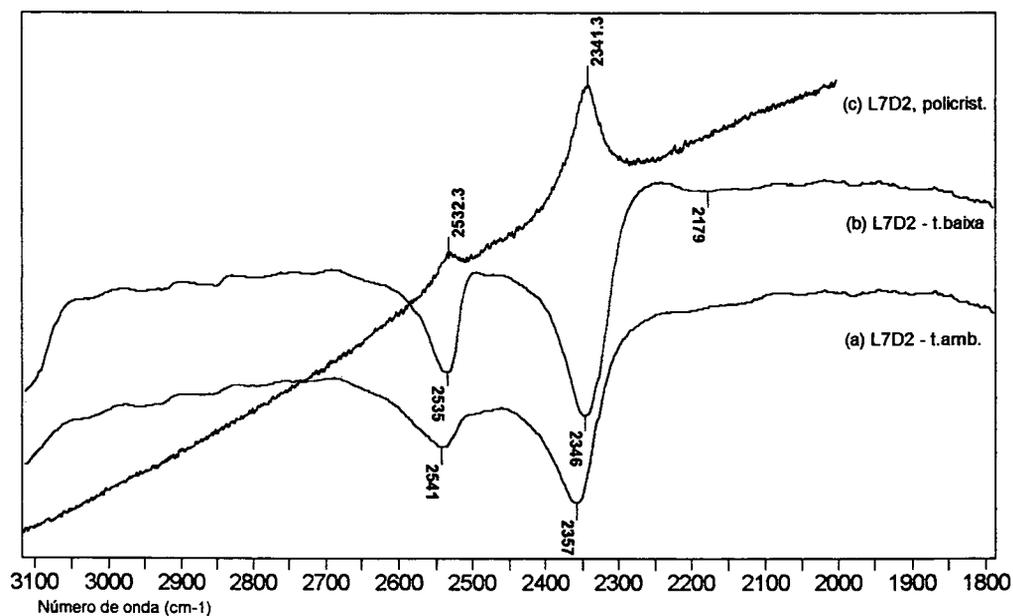


Figura V.08. Espectros Raman e infravermelho na região de estiramento OD.

Normalmente o estiramento assimétrico ( $\nu_{as}OH$ ) ocorre em frequências maiores do que a do estiramento simétrico ( $\nu_sOH$ ), e é esta ordem que iremos

assumir, sendo uma justificativa a intensidade Raman da banda em  $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ , embora haja casos reportados de inversão destes valores, na presença de ligações de hidrogênio fortes [84].

A observação dos estiramentos OH é um pouco prejudicada pelo fato de suas bandas serem largas e se sobreporem parcialmente. Tentamos a resolução dos componentes através de deconvolução numérica (através de rotinas próprias existentes no software GRAMS<sup>TM</sup>), porém as linhas de base inclinadas (fig.IV.02b) impediram a obtenção de bons ajustes, mesmo utilizando alguns artificios como linhas de base inclinadas, bandas falsas, etc... . O espectro obtido por reflectância difusa mostrou-se mais favorável, porém a solução obtida era indeterminada, pois conseguia-se ajuste razoável utilizando-se duas, três ou quatro bandas. Resultados mais satisfatórios foram obtidos nos espectros com variação de temperatura. Observando-se a fig. IV.12, é possível perceber pelo contorno que a banda em  $\sim 3140 \text{ cm}^{-1}$  no espectro em baixa temperatura apresentaria pelo menos dois componentes, ao passo que a banda em  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  experimenta nítido estreitamento e um pico novo aparece em  $\sim 3345 \text{ cm}^{-1}$ . Há que se tomar algum cuidado com algumas combinações que podem cair nessa região. Resultados prévios com espectros de reflectância difusa do sal L7 (gerado *in situ* com o auxílio de uma microcela catalítica evacuável com aquecimento, adaptável no acessório de reflectância difusa) indicam a presença de pelo menos duas bandas de combinação nesta região:  $\sim 3115 (\nu_5 + \nu_9, E'_1 + E'_2, R/IV)$  e  $\sim 3230 \text{ cm}^{-1} (\nu_5 + \nu_1, E'_1, IV)$ . estas bandas também aparecem nos espectros de reflectância difusa de sais anidros como o croconato de potássio,  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ .

Atribuímos de maneira tentativa as combinações e harmônicas observadas na região do infravermelho próximo. Estimativa dos valores de anarmonicidade (lembrando que  $\omega_e x_e = (\nu_i^{02} - 2\nu_i^{01})/2$ , sendo  $\omega_e x_e$  a anarmonicidade,  $\nu_i^{02}$  a frequência da banda harmônica e  $\nu_i^{01}$  a da fundamental), teremos para  $\nu\text{OHs}$  o valor de 272 e para  $\nu\text{OHAs}$  o valor de  $109 \text{ cm}^{-1}$ , confirmando o aumento de

anarmonicidade pela formação da ligação de hidrogênio (comparar com  $\sim 88$  e  $\sim 94$   $\text{cm}^{-1}$  para a molécula livre [84]).

Tabela V.06. Valores de frequências vibracionais do estiramento O-X, para os sais L7H2 e L7D2.

L7H2				L7D2				r. isot. - t.a./t.b.	atribuição tentativa
IV (TlBr)		Raman (Renishaw)		IV (TlBr)		Raman (Renishaw)			
t.a. †	t.b. †	mono	poli ‡	t.a.	t.b.	mono	poli		
---	---	3116	3117 (-10)	---	---	---	2341	1,33 /---	vOX sim.Ag
---	---	3120	---	---	---	---	---	---	vOX sim.Bg
3144 (3157)	3121 (3126)	---	---	2357	2346	---	---	1,334 /1,330	vOX sim. Au ?
---	3166	---	---	---	---	---	---	---	vOX sim. Bu ?
---	---	3324	3336	---	---	---	---	---	$\nu_9 + \nu_1$ ( $\sim 3330$ , $E'_2, R$ )
---	3340	---	---	---	---	---	---	---	vOX as. Au/Bu
3407	3406 (3408)	---	---	2541	2535	---	---	1,341 /1,344	vOX as. Au/Bu
---	---	---	3404	---	---	---	---	---	vOX as. Ag/Bg
---	---	3408	---	---	---	---	2532	1,346 /---	vOX as.Bg
---	---	3413 (l)	---	---	---	---	---	---	vOX as.Ag
---	---	---	3458	---	---	---	---	---	$2\nu_1$ ( $\sim 3460$ , $A'_1$ , $R$ )
4019	---	---	---	---	---	---	---	---	$R'\rho + \nu OHas$ (600+3400) ou $R'\gamma + \nu OHas$ (840+3150)
4154	---	---	---	---	---	---	---	---	$R't + \nu OHas$ (700+3400)
4337 (o)	---	---	---	---	---	---	---	---	$2R'\rho + \nu OHas$ (1200+ 3150)
4616	---	---	---	---	---	---	---	---	?
4879	---	---	---	---	---	---	---	---	$\beta H_2O + \nu OHas$ (1650+ 3150)
5111	---	---	---	---	---	---	---	---	$\beta H_2O + \nu OHas$ (1650+ 3400)
5736	---	---	---	---	---	---	---	---	$2\nu OHas$
6581	---	---	---	---	---	---	---	---	$2\nu OHas$
6859	---	---	---	---	---	---	---	---	?
7247	---	---	---	---	---	---	---	---	?

(‡) os valores entre parenteses são referentes ao espectro Raman em baixa temperatura, estimados pela diferença entre os valores obtidos no Renishaw.

(†) os valores entre parenteses foram observados no espectro do sal L7D2.

(‡) os valores entre parenteses são referentes ao espectro Raman em baixa temperatura, estimados pela diferença entre os valores obtidos no Renishaw.

(†) os valores entre parenteses foram observados no espectro do sal L7D2.

O deslocamento para números de onda menores é um reflexo da interação da molécula de água com a sua vizinhança, no caso, os íons lítio e os oxigênios do croconato, os quais participam de ligações de hidrogênio que acabam por enfraquecer a ligação O-H [84]. No nosso caso, há grande diferença entre as freqüências vibracionais da água livre e coordenada:

	$\nu\text{OH}$	$\nu\text{OD}$
assim.	$\sim 350$	$\sim 250$
sim.	$\sim 250$	$\sim 300$

Isto significa que a perturbação causada pela ponte de hidrogênio é grande, confirmando os resultados cristalográficos discutidos no capítulo III. É provável que também haja contribuição do efeito sinérgico exercido pelos dois cátions lítio, os quais ao se coordenarem à molécula de água, drenam carga tornando os hidrogênios mais ácidos [84].

A diferença entre os estiramentos simétrico e assimétrico é bastante significativa ( $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  para OH e  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$  para OD), indicando uma molécula de água bastante distorcida. Esta distorção também se reflete na intensidade do modo  $\nu_{\text{as}}\text{OH}$ , que normalmente é muito fraco no espectro Raman, para moléculas pouco distorcidas [100]. Outros reflexos da formação da ligação de hidrogênio são o alargamento e o aumento de intensidade destes modos no espectro infravermelho, devido ao aumento da anarmonicidade, e também a diminuição da intensidade dos modos da água no espectro Raman.

Devido à distância relativamente grande ( $\sim 2,7 \text{ \AA}$ ) entre as moléculas de água no retículo, o desdobramento causado pelo campo de correlação é pequeno. Exemplo deste fato é a coincidência acidental entre as componentes Ag e Bg nos espectros Raman polarizados, devido ao pequeno acoplamento intermolecular [101]

fortalecer as ligações de hidrogênio, com conseqüente diminuição daquelas freqüências. De acordo com Falk e col. [102], isto seria válido para ligações de hidrogênio lineares, que se aplicam ao nosso caso. Para ligações angulares altamente dobradas ou bifurcadas, o comportamento é revertido, pois estas ligações seriam fortalecidas pelo aumento da amplitude do movimento vibracional.

O acoplamento intramolecular entre os modos de estiramento OH simétrico e assimétrico deverá ser bastante diminuído, devido à grande separação entre suas freqüências vibracionais. Uma possível evidência deste fato poderia estar nas bandas de estiramento OH da água residual nos espectros do sal L7D2, a qual não muda significativamente de posição, comparado com o sal L7H2, se assumirmos que aquela freqüência corresponda ao estiramento dos osciladores OH isolados.

Este fato permitiria o uso das curvas de Mikenda [103], o qual compilou dados estruturais e espectroscópicos envolvendo ligações de hidrogênio em sistemas isotopicamente diluídos, para obter uma série de relações empíricas. Numa delas pode-se relacionar a freqüência de estiramento com a distância da ligação de hidrogênio.

i)  $\nu_{OD} = f(\nu_{OH}) \text{ (cm}^{-1}\text{)} : \nu_{(OD)} = 1650 + 60,7 \exp(0,0007681 \nu_{OH})$ ,  
desvio=5cm<sup>-1</sup>

	calculado	observado
$\nu_{OD} \text{ s}$	2364	2357
$\nu_{OD} \text{ as}$	2519	2541

ii)  $\nu_{OH}/\nu_{OD} : \nu_{OH}/\nu_{OD} = 1,360 - 4,674 \times 10^4 \times \exp(-0,004618 \nu_{OH})$ ,  
desvio=0,002

	calculado	observado
$(\nu_{OH}/\nu_{OD}) \text{ s}$	1,338	1,334
$(\nu_{OH}/\nu_{OD}) \text{ as}$	1,353	1,341

iii)  $\nu_{OD}(\text{cm}^{-1}) = f(r_{O\dots Y})(\text{\AA})$ , O = oxigênio da água, Y = oxigênio do receptor da lig. de hidrogênio.

$$\nu(\text{OD}) = 2727 - 2,11 \times 10^6 \times \exp(-3,23 r_{OY}), \text{ desvio} = 40 \text{ cm}^{-1}$$

r OY (Å)	calculado (cm <sup>-1</sup> )	observado (cm <sup>-1</sup> )
Ow-O2 <sub>ii</sub> = 2,69	2371	2346, 2535
Ow-O2 = 2,75	2434	2346, 2535

iv)  $\nu_{OD}(\text{cm}^{-1}) = f(r_{H\dots Y})(\text{\AA})$ , H = hidrogênio da água, Y = oxigênio do receptor da lig. de hidrogênio.

$$\nu(\text{OD}) = 2727 - 7,13 \times 10^4 \times \exp(-3,06 r_{HY}), \text{ desvio} = 33 \text{ cm}^{-1}$$

r HY (Å)	calculado (cm <sup>-1</sup> )	observado (cm <sup>-1</sup> )
H2-O2 <sub>ii</sub> = 1,95	2544	2346, 2535
H1-O2 = 1,81	2446	2346, 2535

Estes resultados podem eventualmente indicar que os dados estruturais envolvendo a ligação de hidrogênio necessitariam de um refinamento adicional, devido ao valor relativamente alto encontrado para  $\nu_{OD}(\text{cm}^{-1}) = f(r_{H\dots Y})$ .

### V.B) Vibrações do cátion lítio na rede

De acordo com Hase [72], para lítio coordenado tetraedricamente, a substituição isotópica irá provocar mudanças significativas na região de 300 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . Isto significa que estes modos podem ser diretamente atribuídos às translações do cátion lítio. Alguns modos que não experimentam o deslocamento esperado podem estar acoplados com modos internos ou externos dos sítios vizinhos. O efeito isotópico esperado para modos com caráter translacional puro de  $T'_{\text{Li}^+}$  é de  $(7/6)^{1/2} = 1,080$ .

De acordo com a análise de grupo de fator, esperamos seis bandas Raman e seis no infravermelho, devidas a esses modos:  $\Gamma_{\text{Li}^+} = 3 \text{ Ag} + 3\text{Au} + 3\text{Bg} + 3\text{Bu}$ . Embora apareçam nos espectros IV com razoável intensidade, elas são bastante fracas no espectro Raman, exigindo otimização das condições experimentais para sua melhor localização. Encontramos três grupos principais de bandas, a considerar pelos efeitos isotópicos mais expressivos, por isso acreditamos que a separação Ag/Bg e Au/Bu seja pequena. Observa-se também o acoplamento com vários modos translacionais da água, como indicam pequenos efeitos isotópicos  ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$  observados para estes modos. Também comparamos os sais L7D2 e L6D2. Neste sal, observa-se uma grande complicação da região de 300 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , pois ocorre maior sobreposição de bandas, dificultando a análise dos dados, tendo contribuído também a má qualidade do espectro obtido em baixa temperatura (figura IV.16a). Mesmo assim, foi possível em alguns casos distinguir os modos externos dos internos do anel, pois estes apresentaram efeitos isotópicos muito menores. Não atribuímos os modos  $T'_{\text{Li}^+}$  às componentes x, y e z devido à falta do suporte teórico que seria propiciado por um cálculo de coordenadas normais para o cristal.

Os valores das tabelas IV.07, IV.14 e IV.18 (L7H2), IV.08, IV.15 e IV.19 (L6H2), IV.09, IV.16 e IV.20 (L7D2) e IV.10, IV.16a e IV.21 (L6D2) estão reescritos e atribuídos nas tabelas V.07 e V.08.

Tabela V.07. Frequências vibracionais dos modos translacionais do cátion lítio, com razões isotópicas observadas, para os sais L7H2 e L6H2.

L7H2				L6H2				r. isot. - t.a.	atribuição tentativa
IV (TlBr)		Raman (FT)		IV (PE)		Raman (FT)			
t.a.	t.b.	t.a.	t.b.*	t.a.	t.b.	t.a.	t.b.*		
---	---	142,6	145	---	---	142,4	---	0,998	T' <sub>x20</sub> Ag T'(anel) (Ag/Bg)
146†	---	---	---	147	---	---	---	1,007	T'(anel)-Bu / T' <sub>x20</sub> (Au/Bu) / T' <sub>Li+</sub> (Bu)
---	---	177	---	---	---	178	---	1,006	T' <sub>x20</sub> - Ag
181	---	---	---	---	---	---	---	---	?
187	---	---	---	---	---	---	---	---	rot. H <sub>2</sub> O (g) ?
---	---	190	195	---	---	191	192	1,005	T' <sub>x20</sub> - Ag
204	---	---	---	---	---	---	---	---	rot. H <sub>2</sub> O (g)
---	---	212	216	---	---	213	216	1,005	T' <sub>x20</sub> - Bg
222	---	---	---	221 (o)	---	---	---	---	rot. H <sub>2</sub> O (g) ?
---	---	232	239	---	---	233	235	1,004	T' <sub>x20</sub> - Bg
239	242	---	---	241	242	---	---	1,008	v <sub>4</sub> - Bu
---	252	---	---	---	---	---	---	---	art.subtr.
268	279	---	---	267	262, 271	---	---	0,996	T' <sub>x20</sub> (Au/Bu) T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
---	---	277	280	---	---	278	279	1,004	v <sub>4</sub> - Bg
---	---	---	---	276‡	---	---	---	---	rot. H <sub>2</sub> O (g) ?
317	321, 326	---	---	319	320, 332?	---	---	1,006	v <sub>12</sub> - Au/Bu
---	---	320 (o)	---	---	---	323	323	1,009	v <sub>12</sub> - Ag
---	---	329 (o)	---	---	---	342	345	<b>1,040</b>	v <sub>12</sub> - Bg T' <sub>x20</sub> (Ag/Bg) T' <sub>Li+</sub> (Ag/Bg)
342 (o)	344	---	---	349 (o)	352	---	---	<b>1,029</b>	v <sub>7</sub> (Au/Bu) T' <sub>x20</sub> (Au/Bu) T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
363	373	---	---	371	378	---	---	<b>1,041</b>	T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
---	---	368	376	---	---	380	385	<b>1,033</b>	T' <sub>x20</sub> (Bg) T' <sub>Li+</sub> (Ag/Bg)
393	412, 420	---	---	422	440	---	---	<b>1,074</b>	T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
---	---	433	---	---	---	444	444	<b>1,025</b>	T' <sub>Li+</sub> (Ag/Bg) T' <sub>x20</sub> (Ag/Bg)
---	442, 450	---	---	---	---	---	---	---	T' <sub>x20</sub> (Au/Bu) T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
459	473	---	---	471, 476	485	---	---	<b>1,026</b>	T' <sub>Li+</sub> (Au/Bu)
---	---	(433)	---	---	---	467	461, 473	<b>1,078</b>	T' <sub>Li+</sub> (Ag/Bg)

---	---	---	---	---	511 (o)	---	---	---	?
---	---	534	533	---	---	534	534	1,000	$\nu_8$ - Ag/Bg
541	543	---	---	541	542	---	---	1,000	$\nu_8$ - Au/Bu
554 (o)	555(o)	---	---	554 (o)	554 (o)	---	---	0,996	$\nu_{11}$ - Au/Bu
562	562	---	---	560	562	---	---	0,996	idem
---	---	565	561	---	---	564	562	1,002	$\nu_{11}$ - Ag
---	---	575 (o)	566, 584	---	---	580 (o)	577 (o), 586	---	$\nu_{11}$ - Bg
595	608	---	---	602	614	---	---	<b>1,012</b>	$R'_{x_{20}}$ (Au/Bu) + $T'_{Li^+}$ (Au/Bu)
651	653	---	---	651	654	---	---	1,000	$\nu_2$ - Au
---	---	652	654	---	---	653	654	1,002	$\nu_2$ - Ag

obs.: os valores em itálico foram obtidos no Renishaw; (\*) estimado por diferença entre os valores obtidos no Renishaw; (†)PE; (‡) TlBr; o= ombro.

Tabela V.08. Freqüências vibracionais dos modos translacionais do cátion lítio, com razões isotópicas observadas, para os sais L6D2 e L7D2.

L6D2				L7D2				r. isot. - t.a.	atribuição tentativa
IV (TlBr)		Raman (FT)		IV (TlBr)		Raman (FT)			
t.a.	t.b.	t.a.	t.b.	t.a.	t.b.	t.a.	t.b.*		
---	---	140 (o)	---	---	---	140,1	---	1,000	$T'_{x_{20}}$ Ag $T'$ (anel) (Ag/Bg)
---	---	---	---	145†	---	---	---	---	$T'$ (anel)-Bu $T'_{x_{20}}$ (Au/Bu) $T'_{Li^+}$ (Bu)
---	---	---	---	169	---	---	---	---	rot. H <sub>2</sub> O (g) ?
---	---	174	---	---	---	172	175	1,012	$T'_{x_{20}}$ - Ag
---	---	180	---	---	---	180 (o)	181	1,000	$T'_{x_{20}}$ - Ag
205 (o)	---	---	---	204	---	---	---	---	rot. H <sub>2</sub> O (g)
---	---	208	---	---	---	205	207	1,015	$T'_{x_{20}}$ - Bg
221	---	---	---	---	---	---	---	---	rot. H <sub>2</sub> O (g) ?
---	---	218 (o)	---	---	---	217 (o)	---	1,005	$T'_{x_{20}}$ - Bg
238	239	---	---	238	---	---	---	1,004	$\nu_4$ - Bu
257 (o)	---	---	---	---	---	---	---	---	comp. 270 ?
270 (o)	264?	---	---	256 (o)	262, 271	---	---	<b>1,055</b>	$T'_{x_{20}}$ (Au/Bu) $T'_{Li^+}$ (Au/Bu)
---	---	275	---	---	---	274	275	1,004	$\nu_4$ - Bg
---	---	---	---	285 (o)	---	---	---	---	comp.256 ?

IV (TlBr)		Raman (FT)		IV(TlBr)		Raman (FT)		r. isot. - t.a.	atribuição tentativa
320	324	---	---	318	320	---	---	1,006	$\nu_{12}$ - Au/Bu
---	---	329 (o)	---	---	---	322	325	<b>1,022</b>	$\nu_{12}$ - Ag $T'_{X20}$ (Bg) $T'_{Li+}$ (Ag/Bg)
---	---	---	---	---	---	322 (o)	---	---	$\nu_{12}$ - Bg $T'_{X20}$ (Ag/Bg)
---	348	---	---	335 (o)	339	---	---	<b>1,039</b>	$\nu_7$ (Au/Bu) $T'_{X20}$ (Au/Bu) $T'_{Li+}$ (Au/Bu)
387	377	---	---	363	368	---	---	<b>1,066</b>	$T'_{Li+}$ (Au/Bu)
---	---	356	---	---	---	353	353	1,008	$T'_{X20}$ (Bg) $T'_{Li+}$ (Ag/Bg)
---	405	---	---	---	---	---	---	---	comp. 377 ?
420	436	---	---	393	414	---	---	<b>1,069</b>	$T'_{Li+}$ (Au/Bu)
---	---	433	---	---	---	423	426	<b>1,024</b>	$T'_{Li+}$ (Ag/Bg) $T'_{X20}$ (Ag/Bg)
---	450, 462	---	---	---	439 (o)	---	---	<b>1,038</b>	$T'_{X20}$ (Au/Bu) $T'_{Li+}$ (Au/Bu)
476	489	---	---	464 (o)	473	---	---	<b>1,026</b>	$T'_{Li+}$ (Au/Bu)
---	---	483	---	---	---	470	---	<b>1,027</b>	$T'_{Li+}$ (Ag/Bg)
529	536	---	---	519	529	---	---	<b>1,019</b>	$R'_{\rho X20}$ (Au/Bu) + $T'_{Li+}$ (Au/Bu)
---	---	533	---	---	---	534	534	0,998	$\nu_8$ - Ag/Bg
548	549	---	---	546	547	---	---	1,004	$\nu_8$ - Au/Bu
---	---	566	---	---	---	566	566	1,000	$\nu_{11}$ - Ag
576	574, 586	---	---	573	573, 580	---	---	1,005	$\nu_{11}$ - Au/Bu
---	---	579 (o)	---	---	---	578 (o)	579 (o)	---	$\nu_{11}$ - Bg
599	607(o) 616	---	---	599	614	---	---	1,000	$R'_{tX20}$ - Au/Bu
---	---	---	---	650†	654†	---	---	---	$\nu_2$ - Au
---	669	---	---	---	665†	---	---	1,006	?

obs.: os valores em *itálico* foram obtidos no Renishaw;

(\*) estimado pela diferença entre os valores obtidos no Renishaw.

(†)PE - (‡) valores do espectro no IV médio.

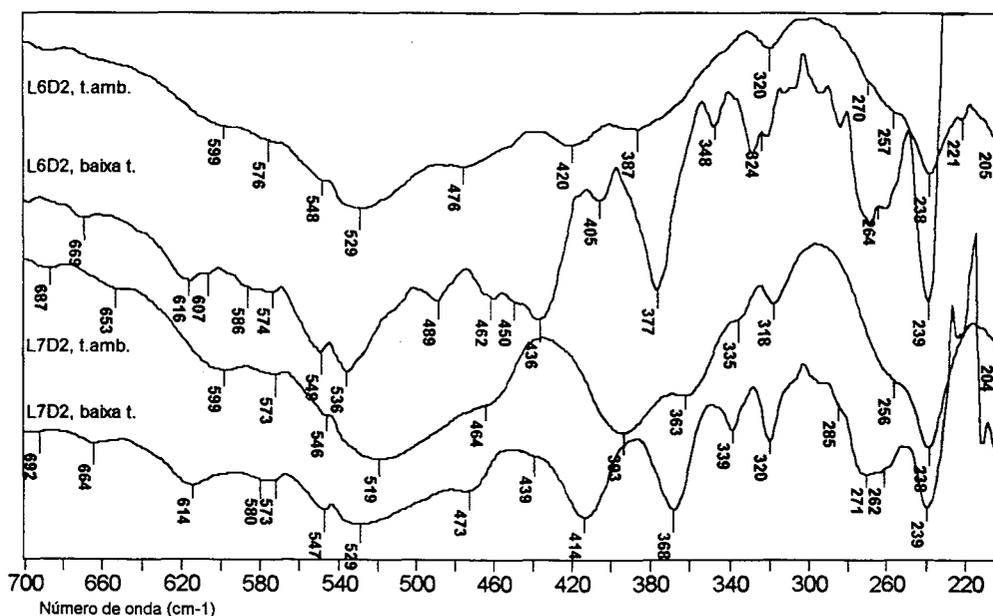


Figura V.09. Comparação entre os espectros no infravermelho afastado para os sais L6D2 e L7D2, com variação de temperatura.

### V.C) Vibrações do ânion croconato

#### V.C.1) Externas

Os modos externos do ânion croconato são esperados na região abaixo de  $150\text{ cm}^{-1}$ , devido à sua massa elevada quando comparado com os outros sítios presentes no retículo cristalino.

De fato, examinando-se os espectros Raman dos sais L7H2, L6H2, L7D2 e L6D2, há um conjunto de seis bandas extremamente intensas, as quais atribuímos a tais modos. No infravermelho afastado, provavelmente devido ao fato de o ânion croconato possuir cargas deslocalizadas, seu momento dipolar resultante seria muito pequeno, o que acarretaria baixas intensidades em seus modos externos observados nessa região. Na figura abaixo, reunimos os espectros Raman e infravermelho para possibilitar a comparação. Na tabela subsequente [composta a partir das frequências das tabelas IV-07 a IV-09



(o)										+ $T'_{x20}$
---	146	---	147	<i>1.007</i>	---	145	<i>1.007</i>	---	-	$T'_{\perp}(C_5O_5^{2-})$ Bu+ $T'_{x20}$ + $T'_{Li+}$

obs.: valores de feito isotópico em *itálico* são incertos; (†) valor obtido no Renishaw; o = ombro.

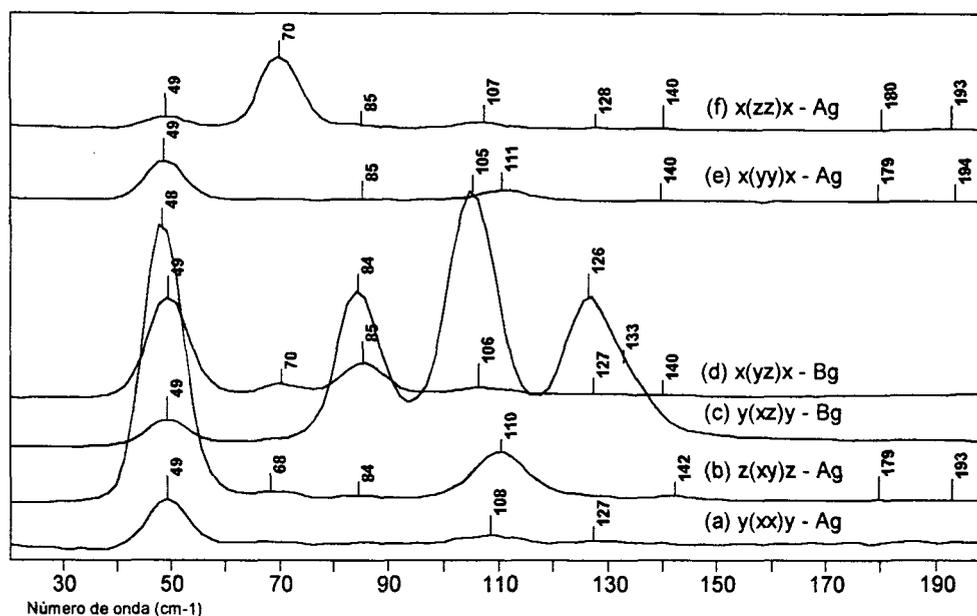


Figura V.11. Espectros Raman polarizados do monocristal de L7H2, na região dos modos externos do anel. As intensidades relativas estão preservadas.

Consultando a tabela de análise de grupo de fator, esperamos para as librações três modos no infravermelho e três no Raman, o mesmo valendo para as translações:  $\Gamma_{R'anel} = Ag + 2Bg + Au + 2Bu$  e  $\Gamma_{T'anel} = Ag + 2Bg + Au + 2Bu$ . No caso do espectro Raman, apenas um de cada tipo pertence à espécie de simetria Ag. A presença de vazamentos de polarização (p.e., banda em  $49\text{ cm}^{-1}$  nos espectros (c) e (d) e em  $70\text{ cm}^{-1}$  no espectro (d) aliada ao fato de que as bandas podem ter diferentes intensidades relativas conforme o tensor de polarizabilidade que está sendo examinado em particular, tornam complexa a tarefa de atribuir as espécies de simetria sem que sejam feitas algumas suposições. O espectro (d)  $[x(yz)x - Bg]$  deixa evidente que as bandas Raman

em 84, 105, 126 e  $\sim 133$   $\text{cm}^{-1}$  (esta última pode ser melhor observada em outros espectros) pertencem à espécie de simetria Bg, porém as bandas em 49 e 70  $\text{cm}^{-1}$  requerem atenção especial. Espectros polarizados do monocristal feitos no Jobin-Yvon mostram que as intensidades relativas mostradas na figura acima são aproximadamente reais, com exceção da banda em 49  $\text{cm}^{-1}$  que é muito mais intensa do que está representado. Ela é a banda mais intensa de todo o espectro. Esta banda aparece em todos os espectros, com maior ou menor intensidade, assim atribuiremos à  $R'//(C_5O_5^{2-})$  Ag. Este modo  $R'//(C_5O_5^{2-})$  pode ser descrito aproximadamente como a rotação em fase dos anéis em torno do eixo  $C_2$  do sítio, que é paralelo ao eixo principal  $C_2$  do cristal. Dado o fato de que os anéis neste modo  $R'//(C_5O_5^{2-})$  se movimentam com manutenção da estrutura laminar, não devemos esperar efeito isotópico na substituição de hidrogênio por deutério.

A outra banda de espécie de simetria Ag, atribuível a  $T'//(C_5O_5^{2-})$ , poderia ser a 70 ou a 110  $\text{cm}^{-1}$  e de maneira análoga, o modo  $T'//(C_5O_5^{2-})$  seria descrito como o deslocamento em fase dos anéis na direção paralela ao eixo  $C_2$  do sítio. Parece-nos mais razoável atribuir este modo à banda em 70  $\text{cm}^{-1}$ , uma vez que ela aparece como a banda mais forte do espectro (a). Se tivéssemos escolhido a 110  $\text{cm}^{-1}$ , então esta banda em 70  $\text{cm}^{-1}$  neste espectro seria muito forte para ser devida a um vazamento de polarização. Contudo, assumindo que esta banda em 110  $\text{cm}^{-1}$  seja Bg, é difícil explicar sua elevada intensidade no espectro (b) e sua provável ausência nos espectros (d) e (c), a menos que esteja escondida sob a intensa banda em 105  $\text{cm}^{-1}$  neste espectro.

Algumas razões isotópicas observadas para as bandas no infravermelho afastado apresentam valor invertido (isto é a razão calculada é menor do que um), o que indica que estes dados em particular podem estar afetados por erros, fato que não seria improvável dada a dificuldade em se obter um conjunto consistente de medidas nesta região, principalmente abaixo de 80  $\text{cm}^{-1}$ . Ainda assim, algumas bandas mostraram efeitos isotópicos significativos na substituição H por D, os quais poderiam ser interpretados em termos do

acoplamento de modos translacionais da água, ou mesmo na mudança da força da ligação de hidrogênio. Com relação ao efeito isotópico do cátion lítio, parece-nos que dentro do erro experimental ( $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ) não ocorre grande influência.

Para os correspondentes modos “u”, basta pensar na antissimetria em relação ao centro de inversão. Iremos supor que o efeito do campo de correlação, responsável pela separação entre “g” e “u” é pequeno para este tipo de modos, o que nos permite atribuir tentativamente os modos no infravermelho, porém uma vez que as distâncias entre os ânions dentro de retículo é relativamente pequena ( $\sim 3,5 \text{ \AA}$ ), pode ser que esta hipótese não seja válida. Além disso, os números de onda medidos no infravermelho afastado até  $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$  parecem consistentes; abaixo deste limiar não temos no momento plena certeza da posição e autenticidade destas bandas.

Nos espectros IV obtidos para o sal anidro L7, persistem as bandas em  $\sim 144$ ,  $\sim 118$ ,  $\sim 104$  e  $\sim 104 \text{ cm}^{-1}$  (vide figura IV.11b), embora aparentemente com menor intensidade relativa. Os respectivos espectros Raman (figuras IV.22a e IV.23a) também mostram um conjunto de bandas com características similares (intensidade e largura) às das bandas nos compostos hidratados.

As bandas de baixa frequência dos espectros Raman em baixa temperatura não mostraram deslocamentos muito significativos, da ordem de 2 a  $3 \text{ cm}^{-1}$  para mais.

De modo geral, acreditamos que dados mais esclarecedores seriam obtidos se um cálculo de coordenadas normais para o cristal fosse feito, pois nesse caso seria possível estimar as ordens relativas de energia para os vários modos translacionais e rotacionais.

## V.C.2) Internas

### V.C.2.a) Ânion livre

Os modos internos do croconato foram atribuídos com base no trabalho de West [24] e em cálculos *ab-initio*. Apesar de existir um certo número de trabalhos sobre os sistemas oxocarbônicos, poucos se detiveram no cálculo *ab-initio* das frequências vibracionais com métodos mais rigorosos, com exceção de Tasumi e Torii [57,58]. Porém, estes autores só fizeram cálculos para o esquarato e o tetratioesquarato. O croconato teve seu primeiro cálculo vibracional *ab-initio* efetuado por Puebla e Ha [21]. Estes autores utilizaram o método SCF (Self Consistent Field) com a base 4-31G, e compararam seus resultados com os obtidos pelo método semi-empírico MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap). O ordenamento geral das frequências é razoavelmente reproduzido, entretanto algumas delas ficaram sem atribuição.

Resultados substancialmente mais consistentes foram obtidos pelo Prof. Yoshiyuki Hase (Instituto de Química - UNICAMP) [92], através do emprego de uma base mais estendida com funções de polarização, no caso a 6-31G\*, utilizando para tratar a correlação eletrônica o método MP-2 (teoria da perturbação de 2ª ordem de Moller-Plesset), no programa Gaussian 94. Hase também escreveu as coordenadas de simetria para todas as espécies de simetria, incluindo os modos fora do plano (vide Apêndice), ampliando significativamente o trabalho de West [24], o que auxiliou grandemente a atribuição.

Para facilitar a atribuição das bandas harmônicas e de combinação, efetuamos todos os produtos diretos entre as espécies de simetria dos modos vibracionais do ânion croconato, considerando o grupo de ponto  $D_{5h}$  e depois de efetuada a redução de caracteres, contruímos a tabela V.10, mostrada abaixo, que relaciona atividade e frequência destas bandas.

Tabela V.10. Atividade Raman/IV para harmônicas e combinações binárias.

	$\nu_4 - a''_2 - 250$	$\nu_{12} - e'_2 - 330$	$\nu_7 - e'_1 - 370$	$\nu_8 - e''_1 - 530$	$\nu_{11} - e'_2 - 560$	$\nu_2 - a'_1 - 640$	$\nu_{13} - e''_2 - 800$	$\nu_3 - a'_2 - 900$	$\nu_6 - e'_1 - 1100$	$\nu_{10} - e'_2 - 1240$	$\nu_5 - e'_1 - 1510$	$\nu_9 - e'_2 - 1590$	$\nu_1 - a'_1 - 1720$
$\nu_4 - a''_2 - 250$	500	580	620	780	810	890	1050	1150	1350	1490	1760	1840	1970
$\nu_{12} - e'_2 - 330$		660	700	860	890	970	1130	1230	1430	1570	1840	1920	2050
$\nu_7 - e'_1 - 370$			740	900	930	1010	1170	1270	1470	1610	1880	1960	2090
$\nu_8 - e''_1 - 530$				1060	1090	1170	1330	1430	1630	1770	2040	2120	2250
$\nu_{11} - e'_2 - 560$					1120	1200	1360	1460	1660	1800	2070	2150	2280
$\nu_2 - a'_1 - 640$						1280	1440	1540	1740	1880	2150	2230	2360
$\nu_{13} - e''_2 - 800$							1600	1700	1900	2040	2310	2390	2520
$\nu_3 - a'_2 - 900$								1800	2000	2140	2410	2490	2620
$\nu_6 - e'_1 - 1100$									2200	2340	2610	2690	2820
$\nu_{10} - e'_2 - 1240$										2480	2750	2830	2960
$\nu_5 - e'_1 - 1510$											3020	3100	3230
$\nu_9 - e'_2 - 1590$												3180	3310
$\nu_1 - a'_1 - 1720$													3440

Obs.: os valores estão aproximados; azul= Raman, vermelho=IV, preto=R/IV, verde=inativo.

Analisando o espectro de absorção no infravermelho do ânion livre, podemos observar as duas bandas ativas no IV,  $\nu_6$  e  $\nu_5$ , e duas outras atribuídas a combinações. A banda em  $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$  é que permanece dúbia, pois estaria envolvendo a combinação com um modo inativo, e portanto sua atribuição será tentativa.

Do mesmo modo, o espectro Raman do ânion livre, em solução aquosa, mostra, além das bandas esperadas, algumas bandas devidas a modos inativos e combinações. Comparando-se os valores obtidos com aqueles calculados por método *ab-initio*, conseguimos atribuir os modos inativos. Além disso, verificamos que estes modos inativos no ânion livre apresentaram baixas intensidades.

Tabela V.11. Frequências Raman e infravermelho experimentais para o ânion croconato em solução aquosa, e obtidas pelo cálculo ab-initio.

Raman	IV	calc.	$v_{\text{exp}}/v_{\text{calc}}$	atribuição
---	---	19	---	$v_{14} - E''_2$ (in.)
---	241†	301	0,80	$v_4 - A''_2$ (IV)
327	---	346	0,95	$v_{12} - E'_2$ (R,dp)
---	342†	388	0,88	$v_7 - E'_1$ (IV)
530(o)	---	575	0,92	$v_8 - E''_1$ (R,dp)
560	---	583	0,96	$v_{11} - E'_2$ (R,dp)
639	---	672	0,95	$v_2 - A'_1$ (R,p)
798	---	667	1,20	$v_{13} - E''_2$ (in.)
896	---	936	0,95	$v_3 - A'_2$ (in.) ou $v_{12} + v_{11}$ (= 887, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV) ou $v_7 + v_{11}$ (= 930, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
1077	---	---	---	$2v_8$ (=1060, $A'_1 + A'_2 + E'_2$ , R)
---	1107	1192	0,93	$v_6 - E'_1$ (IV)
1110	---	---	---	$2v_{11}$ (=1120, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)
1197	---	---	---	$v_{11} + v_2$ (=1199, $E'_2$ , R)
1249	---	1401	0,89	$v_{10} - E'_2$ (R,dp)
1327, 1338†	1336	---	---	(‡) $v_8 + v_{13}$ , (=1330, $E'_1 + E'_2$ , R/IV) ou $v_{11} + v_{13}$ , (=1360, $A''_1 + A''_2 + E''_2$ , IV)
1524(o)	1506	1677	0,90	$v_5 - E'_1$ (IV)
---	1580(o)	---	---	desdobr. de $v_5 / v_9$
1591	---	1830	0,87	$v_9 - e'_2$ (R,dp)
---	1664	---	---	$v_8 + v_6$ (=1630, $A''_1 + A''_2 + E''_2$ , IV,) ou $v_{11} + v_6$ (=1660, $E'_1 + E'_2$ , R/IV)
1723	---	1966	0,88	$v_1 - A'_1$ (R,p)
1813	---	---	---	$v_{11} + v_{10}$ (=1809, $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV)

(†) observado no sal L7H2; (‡) atribuição tentativa.

Esta atribuição acrescenta bastante aos trabalhos prévios [24,47,51] no sentido em que agora existe embasamento para atribuir os modos  $v_{12}$ ,  $v_8$ ,  $v_3$  e  $v_{13}$  (e  $v_{14}$ ) os quais ou não estavam atribuídos, ou a atribuição existente era tentativa. Os dados do sólido, discutidos no item seguinte, confirmarão as atribuições propostas.

É interessante notar que, mesmo em solução, aparentemente ocorre violação das regras de seleção, conforme atesta a presença dos modos inativos  $v_{13}$  e  $v_3$ , ainda que exibam diminutas intensidades quando comparados com os outros, e do “vazamento” de outros modos, por exemplo, a banda em  $1524 \text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman da solução, atribuída ao modo  $v_5$  ( $E'_1$ , IV). Da mesma

maneira, as assimetrias observadas na banda em  $1591\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_9$ ) no espectro Raman e na banda em  $1506\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_5$ ) no espectro infravermelho da solução, podem estar sendo causadas por um rompimento de degenerescência (no caso desta, poderia ser também o aparecimento do modo  $\nu_9$  ( $e'_2, R$ ) no infravermelho).

Isso pode indicar que o ânion croconato em solução já não se porta como uma entidade livre, sendo melhor definido como uma espécie solvatada cuja simetria efetiva é menor. Dois experimentos prévios parecem confirmar estes fenômenos:

- espectros de absorção no infravermelho do *melting* do sal croconato de terc-butilamônio (ao ser fundido demora para solidificar novamente), mostraram um nítido desdobramento do ombro em  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ .

- espectros Raman de soluções de croconato de lítio anidro em água deuterada continuam a mostrar um perfil assimétrico para a banda em  $1591\text{ cm}^{-1}$ , o que descarta a possibilidade de ser a assimetria devida ao modo de deformação angular da água. Também fizemos subtração interativa do espectro Raman da água obtido em condições idênticas, obtendo o mesmo resultado.

Observamos também que algumas frequências vibracionais Raman do croconato em solução aquosa são mais baixas do que na solução de água deuterada. Ainda que esta observação se encontre no limite da resolução instrumental utilizada ( $1\text{ cm}^{-1}$ ), talvez isto reflita a substancial interação do croconato com o meio aquoso, fato que será investigado com mais detalhes oportunamente. Outra evidência deste fato é o acentuado decréscimo que algumas frequências mostram no espectro em solução aquosa, em relação ao sólido L7H2.

Também é fato conhecido da literatura que ânions em solução podem ter seu espectro vibracional modificado pela presença de cátions de elevado potencial iônico, como é o caso do lítio(I) [104]. Experimentos adicionais estão sendo feitos no sentido de se entender melhor estes fenômenos [105].

Uma outra questão que ainda estava obscura diz respeito à atribuição dos modos  $\nu_8$  e  $\nu_{12}$ . Dada a proximidade com o modo  $\nu_{11}$ , o modo que aparece como um ombro no espectro Raman da solução deveria ser de espécie de simetria diferente (pois se fossem de mesma simetria, provavelmente haveria repulsão entre eles [92]). Santos e de Oliveira [51] já haviam proposto esta atribuição, embora de maneira tentativa.

Assumindo que a banda em  $327 \text{ cm}^{-1}$  seja de fato atribuída ao modo  $\nu_{12}$ , é estranho que tenha pequena intensidade, uma vez que, por ser de espécie de simetria  $e'_2$ , é um modo Jahn-Teller ativo e deveria portanto exibir intensidade apreciável. Porém, de acordo com os cálculos feitos por Ito e col. [30], a constante de acoplamento Jahn-Teller ( $k_{JT}$ ) para este modo é a menor dentre todos os modos Jahn-Teller ativos. Esta constante reflete a capacidade de um dado modo vibracional distorcer a molécula de maneira que sua geometria se assemelhe à do estado excitado, que é a forma pela qual os modos Jahn-Teller ativos ganham intensidade. Quanto maior for esta constante, maior será a intensificação Raman ressonante. Nossos estudos anteriores sobre o efeito Raman ressonante do íon croconato no estado sólido [47] e em solução [61] mostraram que esta banda experimenta uma intensificação muito menor que os demais modos Jahn-Teller ativos, o que confirma nossa hipótese.

#### V.C.2.b) Ânion no estado sólido

No estado sólido, devido ao efeito do campo de correlação e de acordo com o resultado da análise de grupo de fator, devemos esperar, para os modos do anel, 24 modos ativos no Raman e 24 ativos no infravermelho:  $\Gamma v(\text{anel}) = 12 A_g + 12 A_u + 12 B_g + 12 B_u$ . Além do número maior de bandas devido aos desdobramentos de modos degenerados, deveríamos ter também uma mudança das regras de seleção. Nesta nova situação, a atividade Raman/infravermelho seria regida pelas regras de seleção operantes no grupo de espaço ao qual o cristal pertence.

---

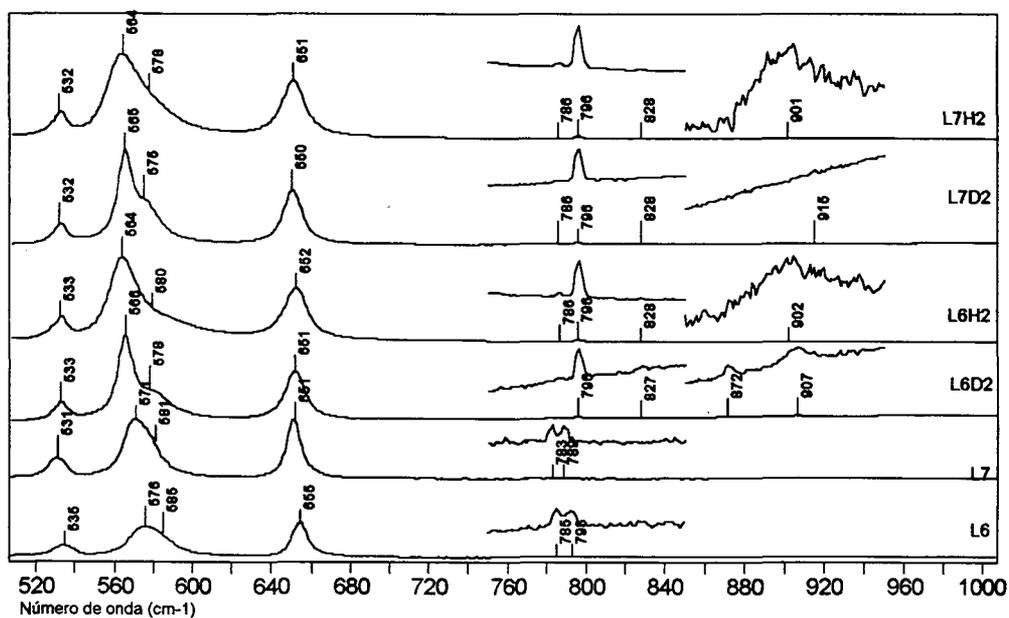


Figura V.12. Espectros Raman dos sais L7H2, L6H2, L7D2, L6D2, L7 e L6 na região de 500 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , com detalhes das bandas fracas ( $\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$ ).

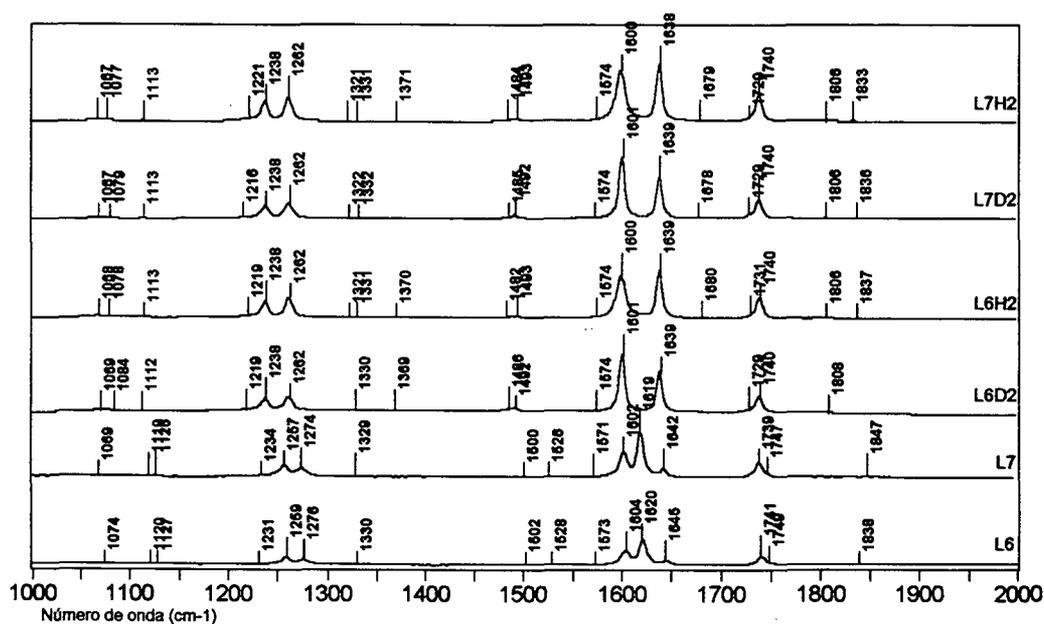


Figura V.13. Espectros Raman dos sais L7H2, L6H2, L7D2, L6D2, L7 e L6 na região de 1000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$ ).

Os modos degenerados dão origem a quatro bandas e os não degenerados a apenas duas. A atribuição geral dos modos internos já foi praticamente toda apresentada nas tabelas anteriores ao se discutir os outros modos, e agora vamos comentar algumas observações que julgamos relevantes.

De modo geral, verificamos que a separação entre as componentes “u” e “g” é pequena, ao passo que o efeito do campo estático do sítio (“A” e “B”) é variável, podendo ir de  $1 \text{ cm}^{-1}$  (confira com a tabela IV.24, o modo  $\nu_6$  em  $\sim 1115 \text{ cm}^{-1}$ ) até dezenas de  $\text{cm}^{-1}$  (caso dos modos  $\nu_9$  em  $\sim 1240$  e  $\nu_{10}$  em  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ )

A atribuição dos modos totalmente simétricos  $\nu_1$  e  $\nu_2$  é claramente confirmada pelo seu comportamento nos espectros Raman do monocristal.

O modo inativo  $\nu_3$ , que aparecia no espectro da solução como uma diminuta banda em  $\sim 896 \text{ cm}^{-1}$  aparece no monocristal como uma banda em  $\sim 901 \text{ cm}^{-1}$  no espectro  $x(yz)x$  (Bg), o que confirma sua atribuição pois na correlação de  $D_{5h}$  para  $C_{2h}$ , os modos de simetria  $A'_2$  passam a ser Bg. Existiria a possibilidade de esta banda fraca ser devida às combinações  $\nu_{12} + \nu_{11}$  ( $\sim 890$ ,  $A'_1 + A'_2 + E'_1$ , R/IV) ou a  $\nu_7 + \nu_{11}$  ( $\sim 930$ ,  $E'_1 + E'_2$ , R/IV), porém a primeira deveria ter polarização Ag no Raman e a segunda deve ser muito fraca. Na figura IV.11 pode-se ver com mais detalhes. O único problema é sua ausência do espectro do sal L7D2.

Idêntico argumento se aplica ao modo  $\nu_4$  ( $A''_2$ ) confirmando sua atribuição pois ele se correlaciona com Bg, e nos espectros polarizados do monocristal onde os modos com simetria Bg aparecem, há uma banda média em  $274 \text{ cm}^{-1}$  devida a este modo. Nos espectros IV há uma banda média em  $\sim 248 \text{ cm}^{-1}$ , que praticamente desaparece dos espectros do sal anidro, porém sua relativa invariância com a substituição isotópica e sua intensidade indicam sua atribuição ao componente Bu.

O modo  $\nu_5$  foi atribuído no espectro Raman com base na observação de uma banda Ag e outra Bg. Haveria a possibilidade de ter as combinações

$\nu_{11}+\nu_3$  ( $\sim 1460$ ,  $E'_2$ , R) ou  $\nu_7 + \nu_6$  ( $A'_1+A'_2+E'_2$ , R), mas estas devem ter intensidade muito baixa. No infravermelho sua atribuição já era conhecida, não originando maiores problemas. O mesmo se pode dizer do modo  $\nu_6$ , embora este apareça fracamente no Raman, talvez ganhando alguma intensidade pela proximidade com as harmônicas e combinações envolvendo  $\nu_8$  e  $\nu_{11}$ . Curiosamente, é a sua componente Bg a mais intensa. O modo  $\nu_7$  foi atribuído no infravermelho com dificuldade devido à sobreposição com os modos externos do lítio e da água, não tendo sido possível atribuí-lo no espectro Raman. Neste caso, o valor calculado foi de grande valia, pois não sabíamos se sua frequência era maior ou menor do que a de  $\nu_{12}$ .

O modo  $\nu_8$  só tem suas componentes resolvidas nos espectros Raman do monocristal, dando a impressão de haver apenas uma banda no espectro do sólido policristalino, devido à pequena separação entre suas componentes.

Os modos  $\nu_9$  e  $\nu_{10}$  são tão intensos que suas componentes “vazam” facilmente nos espectros Raman do monocristal. Sua atribuição também já era conhecida. Haveria a possibilidade de o modo  $\nu_9$  ter alguma de suas componentes no infravermelho confundida com o *bending* da água, mas os espectros dos sais deuterados e do anidro descartaram esta hipótese.

Comparando-se os espectros Raman dos sólidos policristalinos dos sais L7H2, L6H2, L7D2 e L6D2, percebemos que a banda atribuída ao modo  $\nu_{11}$  sofre alterações com a substituição isotópica, dado que no sal L7H2 ela se apresenta significativamente alargada em relação às correspondentes bandas nos outros três sais. Conforme os espectros Raman do monocristal mostram (fig.IV.25d), este alargamento é devido à presença de um componente extra na banda em  $574\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a  $\nu_{11}$  (Bg) (vide tabela IV.24). Porém, analisando esta banda nos sais L6H2, L7D2 e L6D2, aparentemente ocorre uma diminuição de sua largura. Isto pode indicar que algum tipo de interação entre este modo e os modos libracionais da água e translacionais do cátion lítio pode estar ocorrendo, sendo que tal comportamento já foi reportado por Jungermann para

o  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , tendo proposto o acoplamento entre os modos translacionais do cátion lítio e a deformação angular do ânion sulfato [93], bem como as librações da água e as deformações angulares de ânions  $(\text{XO}_3)^{-1}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [106]. Fizemos algumas deconvoluções espectrais destas bandas usando o programa GRAMS<sup>TM</sup>, as quais estão mostradas no Apêndice.

O modo  $\nu_{12}$  também aparece como uma banda fraca no espectro Raman, encoberta pelos modos externos da água e do lítio. Nos espectros infravermelhos aparece melhor definido, principalmente em baixa temperatura.

O modo  $\nu_{13}$  também mostra suas componentes Ag e Bg nos espectros Raman e no infravermelho só aparece uma única banda fraca em  $\sim 787\text{cm}^{-1}$ . Nos espectros do sal anidro (figs. IV.22a e IV.23a), suas componentes mudam de intensidade relativa e no infravermelho (fig. IV.06b) aparecem duas bandas. O modo  $\nu_9$  também aparece desdobrado em três componentes no espectro Raman do sal anidro. Estes fatos sugerem claramente que o sal anidro pertence a uma fase cristalina diferente daquela dos sais hidratados.

No caso do modo  $\nu_{14}$ , que é esperado ocorrer abaixo de  $50\text{cm}^{-1}$ , a presença dos intensos modos externos associados ao ânion croconato impediu sua inequívoca localização, nos espectros do sal sólido.

Um ponto que merece comentário diz respeito à orientação adotada na obtenção dos espectros dos monocristais.

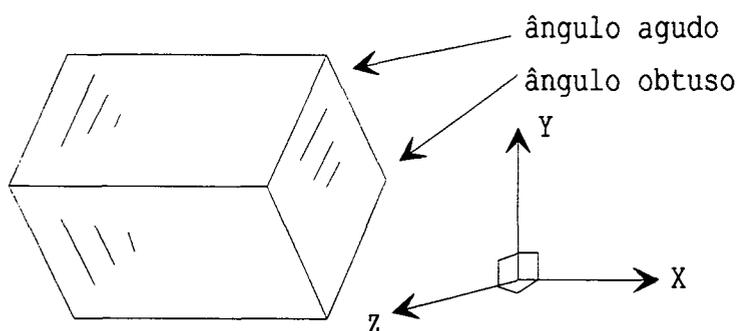


Figura V.14. Orientação adotada para os espectros Raman polarizados.

No começo de nossos estudos com os monocristais, ainda não tínhamos total certeza da convenção de eixos a ser adotada. Mesmo assim, obtivemos os espectros Raman para todas as orientações e depois analisamos todas as seis possibilidades obtidas pela permuta das coordenadas  $x, y$  e  $z$ . De posse das seguintes informações:

- nos espectros  $A_g$  (componentes  $xx, yy, zz$  e  $xy$  do tensor de polarizabilidade) deveriam aparecer os modos totalmente simétricos  $\nu_1$  e  $\nu_2$ , duas bandas intensas na região de baixa frequência (correspondentes aos modos externos  $A_g$  do anel);
- nos espectros  $B_g$  (componentes  $yz$  e  $xz$ ), deveriam aparecer na região de baixa frequência 4 bandas (correspondentes às quatro bandas  $B_g$  dos modos externos do anel), os modos correlacionados apenas com  $B_g$  ( $\nu_3, A'_2$  e  $\nu_4, A''_2$ ) e ausência dos totalmente simétricos;

Nos espectros obtidos apareceram vários “vazamentos” de polarização (os quais foram identificados durante a obtenção dos espectros, pois sua intensidade muda substancialmente com pequenas variações do alinhamento [80]), como consequência do alinhamento defeituoso e da elevada intensidade dos modos do anel. Em que pese este fato ter complicado a análise, foi possível chegar a duas possibilidades, a mostrada acima na fig. V.13 e outra obtida permutando-se  $z$  e  $y$ , uma vez que ambas levavam aos mesmos grupos de espectros  $A_g$  e  $B_g$ . Nossa escolha final foi amparada pela observação do padrão de clivagem/desgaste das secções do cristal, conforme discutido no capítulo II.

Outro ponto a ser salientado é que, mesmo que a relação entre a orientação óptica e a cristalográfica não esteja completamente estabelecida, isto não mudaria as conclusões obtidas a partir dos espectros Raman polarizados. No caso de sistemas monoclinicos, uma rotação do sistema de eixos não produz mudança do formato geral dos tensores da derivada da polarizabilidade para

este sistema. Para o grupo  $C_{2h}$  estes tensores, segundo Loudon [107], são dados por:

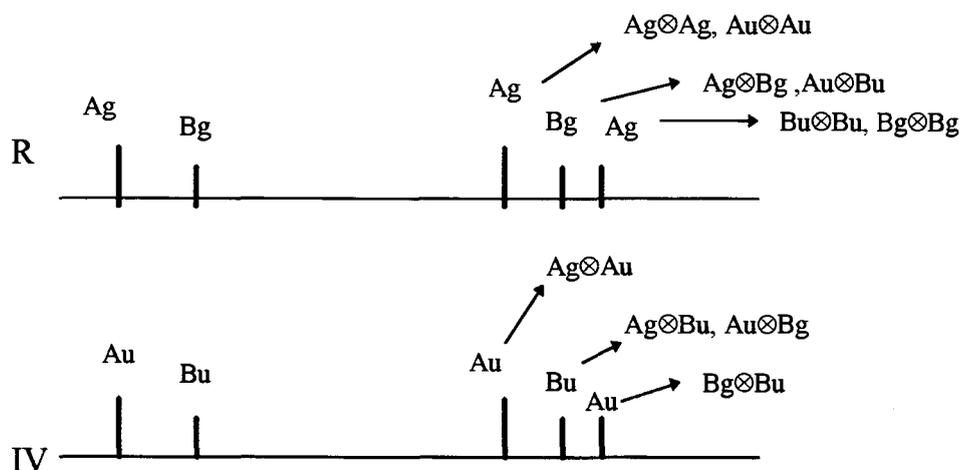
$$Ag \equiv \begin{bmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad Bg \equiv \begin{bmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}$$

Isto foi abordado por Wilkinson e colaboradores, em seu estudo sobre o espectro Raman polarizado do cristal monoclinico de  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  [108]. Estes autores mostraram que uma transformação de similaridade (do tipo  $Ag^* = T Ag T^{-1}$  e  $Bg^* = T Bg T^{-1}$ , sendo  $T$  um operador conveniente) mudando o sistema de coordenadas do tensor de polarizabilidade baseado nos eixos cristalográficos para um baseado nas indicatrizes ópticas não afeta o formato geral do tensor. Em outras palavras, desde que se obtenha os espectros Raman polarizados com os devidos cuidados para evitar a birrefringência, as mudanças nos espectros Raman serão apenas de intensidades relativas entre as bandas.

Com relação às bandas harmônicas e de combinação observadas, para saber se uma dada banda harmônica ou de combinação vai ser ativa ou não, em princípio devemos efetuar os produtos diretos não mais entre as espécies de simetria do ânion livre, e sim com as espécies de simetria do grupo de fator. Isto deveria representar um relaxamento das regras de seleção antes operantes para o grupo de ponto  $D_{5h}$ . Para o grupo  $C_{2h}$ , temos quatro espécies de simetria, Ag, Au, Bg e Bu. Os modos “g” são ativos no Raman e os modos “u” são ativos no IV. Para saber se uma dada banda harmônica ou de combinação será ativa no Raman ou no IV, construímos a tabela de multiplicação abaixo:

	<b>Ag</b>	<b>Bg</b>	<b>Au</b>	<b>Bu</b>
<b>Ag</b>	Ag	Bg	Au	Bu
<b>Bg</b>	Bg	Ag	Bu	Au
<b>Au</b>	Au	Bu	Ag	Bg
<b>Bu</b>	Bu	Au	Bg	Ag

Se considerarmos um exemplo esquemático onde temos dois modos, Ag e Bg no espectro Raman e dois modos, Au e Bu, no espectro IV, e admitindo que  $\nu(\text{Ag}) = \nu(\text{Au})$ ,  $\nu(\text{Bg}) = \nu(\text{Bu})$ ,  $\nu(\text{Bg}) > \nu(\text{Ag})$  e  $\nu(\text{Bu}) > \nu(\text{Au})$ , então podemos ter o seguinte padrão de harmônicas e combinações no sólido:



De acordo com este modelo, dever-se-ia esperar que cada modo vibracional degenerado desse origem a três bandas Raman e três no IV. No entanto, normalmente só temos observado duas, o que nos leva a crer que as combinações envolvendo modos de simetria B sejam de intensidade muito baixa para serem medidas.

Também observamos que o sólido exibe um efeito de memória com relação ao ânion livre, pois o padrão geral de harmônicas e combinações que aparecem nos espectros da solução aparecem também no sólido, onde poderíamos esperar o relaxamento das regras de seleção devido à correlação, levando ao aparecimento de um número maior deste tipo de bandas. Em outras palavras, aparecem menos bandas no sólido do que o esperado pela aplicação pura e simples da teoria de grupo. O mecanismo dominante ainda parece ser o efeito Raman pré-ressonante (o qual opera na solução [28-30]), pois a maior parte das combinações observadas envolve os modos Jahn-Teller ativos ( $A'_1 + E'_2$ ). Isto significa que a perturbação experimentada pela molécula no estado sólido é grande o bastante para romper as degenerescências dos modos do anel,

mas não intensa o bastante para perturbar a estrutura eletrônica. Ainda assim, um estudo completo através do efeito Raman ressonante seria necessário para se ter um quadro mais completo.

#### V.D) Conclusões gerais

Este trabalho permitiu que chegássemos às seguintes conclusões finais:

- o método de substituição isotópica pode ser aplicado com razoável sucesso na distinção entre os modos internos do ânion croconato e os modos externos de outras espécies presentes no retículo cristalino, embora estes modos estivessem bastante acoplados causando desvio das razões isotópicas observadas;

- o método de correlações e de análise de grupo de fator pode ser empregado com sucesso na previsão do número e tipo de bandas presentes nos espectros Raman e infravermelho;

- o efeito de abaixamento de simetria local causado pelo estado sólido permitiu a observação de modos inativos, os quais tiveram seus valores de frequência confirmados por cálculos *ab-initio* ;

- os espectros Raman do monocristal orientado permitiram confirmar a atribuição dos modos vibracionais do anel oxocarbônico de maneira consistente;

- a molécula de água participa de uma ligação de hidrogênio relativamente forte e assimétrica, conforme indicam os resultados cristalográficos e espectroscópicos.

#### V.E) Perspectivas para trabalhos futuros

Atualmente estamos trabalhando na determinação estrutural por cristalografia de raio-X dos sais de sódio, potássio, rubídio e cézio, para

---

aplicação dos métodos de correlação e grupo de fator para previsão do número e tipo de modos vibracionais. Nosso intento é detalhar a sistemática da interação de metais alcalinos com o ânion croconato. Outra derivação interessante seria conseguida estudando-se o ânion esquarato, uma vez que seus sais tem sido utilizados em Química Orgânica, além dos estudos já existentes em Química e Física do Estado Sólido.

Com a experiência adquirida em orientação e preparo de amostras monocristalinas, pretendemos também investigar o espectro eletrônico no estado sólido, e verificar em que direção cristalográfica ocorre o alargamento do espectro eletrônico, comparando estes resultados com o Raman ressonante do monocristal orientado. Outras possibilidades interessantes seriam:

- cálculo de coordenadas normais para refinamento do campo de força;
  - estudos espectroscópicos infravermelho e Raman com diluição isotópica de deutério poderiam dar mais informações sobre a assimetria e propriedades direcionais da ligação de hidrogênio;
  - aplicação da regra isotópica do produto estendida aos sistemas cristalinos para entender melhor os acoplamentos observados;
  - cálculo de coordenadas normais para o cristal, a fim de se obter a atribuição e o ordenamento de frequências dos modos externos;
  - espectroscopia Raman com aplicação de pressão hidrostática, para estudar o comportamento dos modos externos e transições de fase;
  - reflectância especular no infravermelho para se obter a diferenciação entre os modos de simetria Au e Bu.
  - estudo do efeito hiper-Raman para visualizar no espectro Raman os modos inativos e ativos no infravermelho.
-

## Capítulo VI - Bibliografia

### VI.A) Referências citadas nesta tese

- [1] C.Brunner, Schweigger's J., 38, 517 (1823).
- [2] L.Gmelin, Ann.Physik.Chem., 4, 31 (1825).
- [3] J.F.Heller, Ann., 24, 1 (1837).
- [4] S.G.Cohen e J.D.Park, J.Am.Chem.Soc., 81, 348 (1959).
- [5] D.Eggerding e R.West, J.Am.Chem.Soc., 98,, 3641 (1976).
- [6] A.F.Fatiadi ,H.S.Isbell e W.F.Sanger, J.Res. Natl. Bur. Stand., sect.A, 67, 153 (1963).
- [7] R.West, H.S.Niu e M.Ito, J.Am.Chem.Soc., 85, 2584 (1963).
- [8] N.C.Baezinger e J.J.Hegenbarth, J.Am.Chem.Soc., 86, 3250 (1964).
- [9] W.M.McIntyre e M.S.Werkema, J.Chem.Phys., 42, 3653, (1964).
- [10] N.C.Baezinger e D.G.Williams, J.Am.Chem.Soc., 88, 689 (1966).
- [11] M.A.Newman, Dissertation Abstr., 26, 6394 (1966).
- [12] D.Semmingsen e P.Groth, J.Am.Chem.Soc., 109, 7238 (1987).
- [13] R.West e D.L.Powell, J.Am.Chem.Soc., 85, 2577 (1963).
- [14] K.Sakamoto e Y.J.I'Haia, Theor.Chim.Acta, 13, 220 (1969).
- [15] K.Sakamoto e Y.J.I'Haia, J.Am.Chem.Soc., 92, 2636 (1970).
- [16] K.Sakamoto e Y.J.I'Haia, Bull.Chem.Soc.Japan, 44, 1201 (1971).
- [17] Jun-ichi Aihara, J.Am.Chem.Soc., 103, 1633 (1981).
- [18] L.Farnell, L.Radom e M.A.Vincent, J.Mol.Struct., 76, 1 (1981).
- [19] A.Moyano e F.Serratos, J.Mol.Struct.,(Theochem), 90, 131 (1982).
- [20] W.C.Herndon, J.Mol.Struct.,(Theochem), 103, 219 (1983).
- [21] Tae-Kiu Ha e C.Puebla, J.Mol.Struct.,(Theochem), 137, 171 (1986).
- [22] Tae-Kiu Ha e C.Puebla, J.Mol.Struct.,(Theochem), 137, 183 (1986).
- [23] Jun-ichi Aihara, Bull.Chem.Soc.Japan, 60, 2268 (1987).
- [24] M.Ito e R.West, J.Am.Chem.Soc., 85, 2580 (1963).
- [25] R.T.Bailey, J.Chem.Soc.(B), 627 (1971).
- [26] R.West e col., J.Am.Chem.Soc., 101, 1710 (1979).
- [27] B.Lunelli, M.G.Giorgini, F.Negri e G.Orlandi, J.Mol.Struct., 268, 23 (1992).
- [28] M.Ito e col., Chem.Phys., 9, 229 (1975).
- [29] K.Kaya e col., Chem.Phys.Lett., 50, 284 (1977).
- [30] M.Ito e col., Chem.Phys., 35, 293 (1978).
- [31] P.S.Santos, J.Mol.Struct., 268, 1(1990).
- [32] S.R.Mutarelli e P.S.Santos, J.Mol.Struct., 268, 347 (1990).
- [33] R.West e H.Y.Niu,J.Am.Chem.Soc., 85, 2586 (1963).
- [34] R.West e H.Y.Niu,J.Am.Chem.Soc., 85, 2589 (1963).
- [35] L.F.Dahl e col., Inorg.Chem., 3, 1712 (1964).
- [36] L.F.Dahl e col., Inorg.Chem., 5, 289 (1966).
- [37] M.Verdaguer e col., Inorg.Chem., 29, 775 (1990).
- [38] P.Castan e col., Inorg.Chem., 29, 3031 (1990).

- [39] M.Julve, *Inorg.Chem.*, 31, 1889 (1992).
- [40] J.C. Trombe e col., *Inorg.Chim.Acta*, 191, 227 (1992)
- [41] J.C. Trombe e col., *Inorg.Chim.Acta*, 191, 241 (1992)
- [42] C.A.Tsipis e col., *Inorg.Chem.*, 32, 3743 (1993).
- [43] J.Zubieta e col., *Inorg.Chem.*, 33, 6340 (1994).
- [44] "Estudo espectrocópico de compostos policarbonílicos e de suas espécies de coordenação", Luiz Fernando Cappa de Oliveira, Tese de Doutorado orientada por Paulo Sergio Santos, IQ-USP, São Paulo, 1992.
- [45] "Alguns aspectos da química de tioderivados de oxocarbonos e de suas espécies de coordenação com Ni(II) e Co(II)", Sandra Regina Mutarelli, Tese de Doutorado orientada por Paulo Sergio Santos, IQ-USP, São Paulo, 1995.
- [46] "Espectroscopia Raman ressonante de íons oxocarbônicos no estado sólido", Norberto Sanches Gonçalves, Dissertação de Mestrado orientada por Paulo Sergio Santos, IQ-USP, São Paulo, 1991.
- [47] N.S.Gonçalves, J.Shamir e P.S.Santos, *J.Raman Spectrosc.*, 25, 781 (1994).
- [48] N.S.Gonçalves e P.S.Santos, *J.Raman Spectrosc.*, 26, 363 (1995).
- [49] Jun-ichi Aihara, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 47, 2899 (1974).
- [50] P.S.Santos, *J.Mol.Struct.*, 220, 137 (1990).
- [51] P.S.Santos, J.H.do Amaral e L.F.C.de Oliveira, *J.Mol.Struct.*, 243, 223 (1991).
- [52] L.F.C.de Oliveira e P.S.Santos, *J.Mol.Struct.*, 245, 215 (1991).
- [53] L.F.C.de Oliveira e P.S.Santos, *J.Mol.Struct.*, 263, 59 (1991).
- [54] L.F.C.de Oliveira e P.S.Santos, *J.Mol.Struct.*, 269, 85 (1992).
- [55] N.S.Gonçalves, L.F.C.de Oliveira e P.S.Santos, *Spectrochim.Acta*, 50A, 263 (1994).
- [56] "Formas de linha em espectroscopia Raman de líquidos", Mauro Carlos Costa Ribeiro, Tese de Doutorado orientada por Paulo Sergio Santos, IQ-USP, São Paulo, 1995.
- [57] H.Torii e M.Tasumi, *J.Mol.Struct.(Theochem)*, 334, 15 (1995).
- [58] H.Torii, M.Tasumi, I.M.Bell e R.J.H.Clark, *Chem.Phys.*, 216, 67 (1997).
- [59] J.O.Morley e col., *J.Chem.Soc., Far.Trans.*, 90, 2319 (1994).
- [60] K.Betzler e D.Bauerle, *Phys.Lett.A*, 70, 153 (1976).
- [61] L.K.Noda, N.S.Gonçalves, P.S.Santos e O.Sala, *J.Braz.Chem.Soc.*, 7, 385 (1996).
- [62] L.C.de J. Almeida e P.S.Santos, resultados a serem publicados.
- [63] L.K.Noda, N.S.Gonçalves, P.S.Santos e O.Sala, "Estudo por Espectroscopia Raman Ressonante da Interação Entre Titânio(IV) e o Ânion Esquarato", comunicação apresentada na 21<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, 1998.
- [64] H.Betterman e col., *Spectrochim.Acta*, 53A, 233 (1997).
- [65] L.D.Travis e col., *Icarus*, 77, 382 (1989).
- [66] W.F.Wills, Jr, *Microscope*, 38, 169 (1990).
- [67] M.S.Kravchenko e M.Sh.Fumarova, *J.of Anal.Chem.(ed.em ingl.)*, 50(12), 1179 (1995).

- [68] R. West e J. Niu, "Nonbenzenoid Aromatics", vol. I, cap. VI, ed. por J. P. Snyder, Academic Press, New York, N. Y., 1969.
- [69] G. Seitz e P. Imming, *Chem. Rev.*, 92, 1227 (1992).
- [69a] G. Seitz, *Phosphorus, Sulfur and Silica*, 43(3-4), 311, (1989).
- [69b] H. Hopf and G. Maas, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31(8), 931 (1992).
- [70] C. Puebla et al, *Spectrosc. Letters*, 21(4), 303 (1988).
- [71] M. H. Whangbo e col., *Progr. Inorg. Chem.*, vol. 35, 51 (1987).
- [72] Yoshiyuki Hase, "Análise Vibracional de Alguns Sais de Lítio Monohidratados Utilizando-se Efeitos Isotópicos", Tese de Livre-Docência, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP, 1984.
- [73] E. B. Wilson, J. C. Decius e P. C. Cross, "Molecular Vibrations", Mc-Graw-Hill, New York, 1955.
- [74] B. C. Tofield e col., *J. Phys. C (Solid State Phys.)*, 13, 6441 ((1980).
- [75] D. Semingsen, *Acta Chem. Scand.*, 27, 3961 (1973).
- [76] C. Robl e W. F. Kuhs, *J. Sol. State Chem.*, 75, 15 (1988).
- [77] D. Semingsen, *Acta Chem. Scand.*, A29, 470 (1975).
- [78] Y. Tokura e col., *J. Chem. Phys.*, 95, 2244 (1991).
- [79] R. A. Laudise, "The Growth of Single Crystals", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1970.
- [80] "Espectros Raman de Monocristais de Berilo", Francisco Moral, Dissertação de Mestrado orientada por Oswaldo Sala, ITA, São José dos Campos, 1974.
- [81] N. S. Gonçalves, P. S. Santos e Ivo Vencato, *Acta Cryst.*, C52, 622 (1996).
- [82] D. Demingsen, *Acta Chem. Scand.*, A30, 808 (1976).
- [83] N. K. Dalley e col., *Chem. Rev.*, 91, 137 (1991).
- [84] H. D. Lutz, *Struct. and Bond.*, 69, 97 (1988).
- [85] D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 16, 1063 (1948).
- [86] W. G. Fateley e col., "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The correlation Method", 1<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1972.
- [87] N. F. M. Henry e K. Lonsdale, "International Tables for X-Ray Crystallography", 3<sup>a</sup> ed., The Kynoch Press, Birmingham, 1969.
- [88] B. A. de Angelis, R. E. Newnham e W. B. White, *Amer. Mineral.*, 57, 255 (1972).
- [89] S. Bhagavantham e T. Venkatarayudu, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 9A, 224 (1939).
- [90] A. Eriksson e J. Lindgren, *J. Mol. Struct.*, 48, 417 (1978).
- [91] A. Eriksson e J. Lindgren, *Acta Chem. Scand.*, A32, 737 (1978).
- [92] Yoshiyuki Hase, comunicação pessoal de resultados preliminares.
- [93] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, Great Britain, 1977.
- [94] P. M. A. Sherwood, "Vibrational Spectroscopy of Solids", Cambridge University Press, Great Britain, 1972.
- [95] G. Wilkinson e col., *Spectrochim. Acta*, 29A, 29 (1973).
- [96] H. D. Lutz e H. Christian, *J. Mol. Struct.*, 101, 199 (1983).
- [97] T. Miyazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 34, 202 (1961).
- [98] R. A. Fifer e J. Schiffer, *J. Chem. Phys.*, 54, 5097 (1971).

- [99] Michael Falk e col., *Spectrochim.Acta*, 42A(2/3), 175 (1986).
- [100] H.D.Lutz e H.Christian, *J.Mol.Struct.*, 96, 61 (1982).
- [101] A.Eriksson e O.F.Nielsen, *J.Mol.Struct.*, 48, 343 (1978).
- [102] M. Falk e col., *Can.J.Chem.*, 52, 2380 e 2928 (1974).
- [103] W.Mikenda, *J.Mol.Struct.*, 147, 1 (1986).
- [104] Georg Zundel e Johannes Fritsch, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, vol.38, "The Chemical Physics of Solvation", parte B, "Spectroscopy of Solvation", cap. 2, ed. por R.R.Dogonadze, E.Kálmán, A.A.Kornyshev e J.Ulstrup, Elsevier, 1986.
- [105] N.S.Gonçalves, L.F.C. de Oliveira, P.S.Santos e M.C.C. Ribeiro, resultados prévios.
- [106] W.Eckers e H.D.Lutz, *Spectrochim.Acta*, 41A, 1321 (1985).
- [107] R.Loudon, *Advan.Phys.*, 13, 423 (1964).
- [108] B.J.Berenblut, P.Dawson e G.R.Wilkinson, *Spectrochim.Acta*, 27A, 1849 (1971).
- [109] S.P.S.Porto, J.A.Giordmaine e T.C.Damen, *Phys.Rev.*, 147, 608 (1966).
- [110] T.C.Damen, S.P.S.Porto e J.B.Tell, *Phys.Rev.*, 142, 570 (1966).
- [111] Richard E. Stoiber e Stearns A. Morse, "Crystal Identification with the Polarizing Microscope", Chapman & Hall, USA, 1994.
- [112] Peter R. Griffiths e James A. de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectrometry", John Wiley & Sons, 1986.
- [113] R.Chidambaram e col., *J.Chem.Phys.*, 41, 3616 (1964).
- [114] (a) P.Schuster, G.Zundel, C.Sandorfy, "The Hydrogen Bond, Recent Developments and Experiments, part II: Structure and Spectroscopy", North-Holland Publishing Company, 1976.  
(b) Melvin D. Joesten, L.J.Schaad, "Hydrogen Bonding", Marcel Dekker Inc., New York, 1974.
- [115] A.Müller, "Isotopic Substitution", *Vibrational Spectroscopy - Modern Trends*, ed. por A.J.Barnes and W.J.Orville-Thomas, Elsevier, Holanda, 1977.
- [116] Inês Valéria P. Yoshida, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1980.
- [117] Gerald Burns e A.M.Glazer, "Space Groups for Solid State Scientists", Academic Press Inc., USA, 1990.
- [118] "Fundamentals of Crystallography", ed. por C.Giacovazzo, Oxford University Press, UK, 1992.
- [119] Oswaldo Sala, "Fundamentos e Aplicações da Espectroscopia Raman e no Infravermelho", Editora Unesp, São Paulo, 1995.

**VI.B) Levantamento bibliográfico sobre oxocarbonos**

Aqui encontram-se listados os trabalhos mais recentes da literatura, cobrindo o período 1993-97, de acordo com o banco de dados OVID. O formato geral é:

autores <último sobrenome> <iniciais dos primeiros nomes>  
título do trabalho  
título da revista

<1> Shi JM. Xu JQ. Yang GY. Wang TG. Huang QJ. Cheng P. Liao DZ. Liu YJ.  
HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND MAGNETISM OF A CHROMIUM(III) SQUARATE  
COMPLEX.  
Transition Metal Chemistry. 22(4):418-419, 1997.

<2> Hall LA. Williams DJ. Menzer S. White AJP.  
THE COMPLEXING PROPERTIES OF 1-AMINOSQUARATE DERIVATIVES WITH LEAD.  
Inorganic Chemistry. 36(14):3096-3101, 1997.

<3> Kolev T. Preut H. Bleckmann P. Radomirska V.  
GUANIDINIUM HYDROGEN SQUARATE.  
Acta Crystallographica Section C. 53(Part 6):805-807, 1997.

<4> Sturino CF. Doussot P. Paquette LA.  
ANTIMICROBIAL ALGAL METABOLITES OF UNUSUAL STRUCTURE - CONCISE  
SYNTHESIS OF THE HIGHLY OXYGENATED [4.4]SPIRONONENE DIMETHYL  
GLOIOSIPHONE A BY RING EXPANSION OF DIMETHYL SQUARATE.  
Tetrahedron. 53(26):8913-8926, 1997.

<5> Graf M. Stoeckli-evans H. Escuer A. Vicente R.  
SIGNIFICANT ANTIFERROMAGNETIC EXCHANGE IN COPPER(II) AND NICKEL(II)  
DINUCLEAR COMPLEXES OF THE SUBSTITUTED PYRAZINE LIGAND 2,3,5,6-TETRA(2-  
PYRIDYL)PYRAZINE (TPPZ) - MAGNETIC PROPERTIES, SYNTHESIS AND CRYSTAL  
STRUCTURE.  
Inorganica Chimica Acta. 257(1):89-97, 1997.

<6> Das D. Ghosh A. Chaudhuri NR.  
PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND SOLID STATE THERMAL STUDIES OF  
NICKEL(II) SQUARATE COMPLEXES OF 1,2-ETHANEDIAMINE AND ITS DERIVATIVES.  
Bulletin of the Chemical Society of Japan. 70(4):789-797, 1997.

<7> Liu H. Tomooka CS. Moore HW.  
AN EFFICIENT GENERAL SYNTHESIS OF SQUARATE ESTERS.  
Synthetic Communications. 27(12):2177-2180, 1997.

<8> Rodes A. Orts JM. Perez JM. Feliu JM. Aldaz A.  
ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SQUARIC ACID ON PT(HKL) ELECTRODES  
IN ACID SOLUTIONS - A VOLTAMMETRIC AND IN SITU FTIRS STUDY.  
Journal of Electroanalytical Chemistry. 421(1-2):195-204, 1997.

<9> Paquette LA. Tae JS.  
USE OF METALATED ENECARBAMATES IN THE SQUARATE CASCADE - DIRECT ACCESS  
TO HIGHLY FUNCTIONALIZED 2,4-CYCLOOCTADIENONES BY INTRAMOLECULAR  
INTERCEPTION OF THE MESOCYCLIC DIENOLATES.  
Tetrahedron Letters. 38(18):3151-3154, 1997.

- <10> Buseti V. Marcuzzi F.  
CRYSTAL STRUCTURE OF SODIUM SQUARATE TRIHYDRATE,  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .  
*Zeitschrift für Kristallographie*. 212(4):302-304, 1997.
- <11> Dhillon R. Elduque A. Oro LA. Pinillos MT.  
THE COORDINATION BEHAVIOUR OF THE SQUARATE ANION IN RHODIUM(I)  
CHEMISTRY.  
*Inorganica Chimica Acta*. 255(2):351-354, 1997.
- <12> Ribeiro MCC. Deoliveira LFC. Santos PS.  
RAMAN BANDSHAPE ANALYSIS OF OXOCARBON IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS.  
*Chemical Physics*. 217(1):71-81, 1997.
- <13> Paquette LA. Kuo LH. Doyon J.  
ENHANCED CHANNELING OF THE SQUARATE CASCADE THROUGH THE DIANIONIC  
OXY-COPE OPTION - OXY SUBSTITUTION MARKEDLY AUGMENTS SYN DELIVERY OF  
THE SECOND ALKENYLLITHIUM.  
*Journal of the American Chemical Society*. 119(13):3038-3047, 1997.
- <14> Bettermann H. Dasting I. Wolff U.  
KINETIC INVESTIGATIONS OF THE LASER-INDUCED PHOTOLYSIS OF SODIUM  
RHODIZONATE IN AQUEOUS SOLUTIONS.  
*Spectrochimica Acta Part A-Molecular Spectroscopy*. 53(2):233-245, 1997.
- <15> Paquette LA. Doyon J.  
REALIZATION OF COMPLETE REGIOCHEMICAL CONTROL DURING THE CONVERSION  
OF SQUARATE ESTERS INTO COMPLEX LINEAR AND ANGULAR POLYQUINANES - THE  
CONSEQUENCES OF INCORPORATING A LEAVING GROUP INTO ONE OF THE  
ALKENYLLITHIUM REACTANTS.  
*Journal of Organic Chemistry*. 62(6):1723-1729, 1997.
- <16> Paquette LA. Kuo LH. Hamme AT. Kreuzholz R. Doyon J.  
SENSITIVITY OF SUBSTITUTION TO THE EXTENT OF SELF-IMMOLATIVE CHIRALITY  
TRANSFER DURING REACTION CASCADES ORIGINATING FROM SQUARATE ESTERS.  
*Journal of Organic Chemistry*. 62(6):1730-1736, 1997.
- <17> Castro I. Calatayud ML. Sletten J. Lloret F. Julve M.  
SYNTHESES, CRYSTAL STRUCTURES AND MAGNETIC PROPERTIES OF  $[\text{Ni}-2(\text{C}_2\text{O}_4)-$   
 $(\text{TREN})_2][\text{ClO}_4]_2$  AND  $[\text{Ni}-2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{TREN})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2$  [TREN EQUALS TRIS(2-  
AMINO-ETHYL)AMINE].  
*Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*. (5):811-817, 1997.
- <18> Paquette LA. Morwick TM.  
THE SQUARATE ESTER-POLYQUINANE CONNECTION - AN ANALYSIS OF THE  
CAPACITY OF ACHIRAL DIVINYLL ADDUCTS TO REARRANGE SPONTANEOUSLY TO  
POLYCYCLIC NETWORKS HOUSING MULTIPLE STEREOGENIC CENTERS.  
*Journal of the American Chemical Society*. 119(6):1230-1241, 1997.
- <19> Paquette LA. Hamme AT. Kuo LH. Doyon J. Kreuzholz R.  
PROBE OF THE STEREOCHEMICALLY DETERMINING STEP IN SQUARATE ESTER  
CASCADES - PROOF THAT HELICAL EQUILIBRATION WITHIN THE OCTATETRAENE  
INTERMEDIATE IS RESPONSIBLE AND DEFINITION OF STERIC CONTROL ELEMENTS.  
*Journal of the American Chemical Society*. 119(6):1242-1253, 1997.

- <20> Morwick TM. Paquette LA.  
COMBINED ADDITION OF ALKENYL AND ALLENIC ANIONS TO SQUARATE ESTERS - DIRECT COMPETITION BETWEEN SIX-RING AND EIGHT-RING ELECTROCYCLIZATION OF 1,2,4,6,8-CUMULENIC PENTAENES.  
*Journal of Organic Chemistry*. 62(3):627-635, 1997 Feb 7.
- <21> Angelova O. Velikova V. Kolev T. Radomirska V.  
CRYSTALLINE COMPLEXES INVOLVING AMINO ACIDS .1. L-ARGININIUM HYDROGEN SQUARATE.  
*Acta Crystallographica Section C*. 52(Part 12):3252-3256, 1996.
- <22> Lee CR. Wang CC. Wang Y.  
STRUCTURAL RELATIONSHIP OF VARIOUS SQUARATES.  
*Acta Crystallographica Section B*. 52(Part 6):966-975, 1996.
- <23> Sletten J. Miguel J. Lloret F. Castro I. Seitz G. Mann K.  
SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE FIRST STRUCTURALLY CHARACTERIZED 1,2-DITHIOCARBONATE-CONTAINING CU(II) COMPLEX, ([CU(BPCA)(H<sub>2</sub>O)](2)[CU(1,2-DTCR)(2)]).2H(2)O.  
*Inorganica Chimica Acta*. 250(1-2):219-225, 1996.
- <24> Donega CD. Ribeiro SJL. Goncalves RR. Blasse G.  
LUMINESCENCE AND NON-RADIATIVE PROCESSES IN LANTHANIDE SQUARATE HYDRATES.  
*Journal of Physics & Chemistry of Solids*. 57(11):1727-1734, 1996.
- <25> Paquette LA. Sturino CF. Doussot P.  
FORMATION OF HIGHLY OXYGENATED [4.4]SPIRONONENES VIA LEWIS ACID-CATALYZED ISOMERIZATION OF ADDUCTS TO SQUARATE ESTERS - TOTAL SYNTHESIS OF DIMETHYL GLOIOSIPHONE A.  
*Journal of the American Chemical Society*. 118(39):9456-9457, 1996.
- <26> Angelova O. Petrova R. Radomirska V. Kolev T.  
CRYSTALLINE COMPLEXES INVOLVING AMINO ACIDS .2. (R)-(-)-1-PHENYLGLYCINIUM HYDROGEN SQUARATE MONOHYDRATE.  
*Acta Crystallographica Section C*. 52(Part 9):2218-2220, 1996.
- <27> Huskowska E. Legendziewicz J. Drozdowski P.  
OPTICAL PROPERTIES OF LANTHANIDE SQUARATES.  
*Acta Physica Polonica A*. 90(2):447-453, 1996.
- <28> Thedens H. Wabra N. Kretsch K. Unruh HG.  
BETAINE SQUARATE, A NEW FERROELASTIC BETAINE COMPOUND.  
*Solid State Communications*. 99(12):975-979, 1996.
- <29> Paquette LA. Doussot P.  
NEW TRANSFORMATIONS INVOLVING SQUARATE ESTERS - MULTI-CHANNEL REARRANGEMENT OPTIONS AVAILABLE TO 2-(DIMETHOXY-METHYL)-1-CYCLOALKEN-1-YL ADDUCTS.  
*Research on Chemical Intermediates*. 22(8):767-780, 1996.
- <30> Paquette LA. Kuo LH. Doyon J.  
REACTION CASCADES BASED ON SQUARATE ESTERS - 1,3-DIOXOLANE AS A CHAPERONE FUNCTIONAL GROUP FOR LITHIUM IONS.  
*Tetrahedron*. 52(35):11625-11636, 1996.
-

- <31> Karle IL. Ranganathan D. Haridas V.  
A PERSISTENT PREFERENCE FOR LAYER MOTIFS IN SELF-ASSEMBLIES OF SQUARATES AND HYDROGEN SQUARATES BY HYDROGEN BONDING [X-H...O, X=N, O, OR C] - A CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF FIVE ORGANIC SALTS.  
Journal of the American Chemical Society. 118(30):7128-7133, 1996.
- <32> Yamamoto Y. Ohno M. Eguchi S.  
NEW METHOD FOR DERIVATIZATION OF SQUARIC ACID TO HIGHLY SUBSTITUTED CYCLOBUTENONES - LEWIS ACID-CATALYZED REACTION OF CYCLOBUTENE-1,2-DIONE MONOACETAL AND ITS VINYLOG WITH UNSATURATED ORGANOSILANES, AND SUBSEQUENT RING TRANSFORMATION OF THE ADDUCTS.  
Bulletin of the Chemical Society of Japan. 69(5):1353-1362, 1996.
- <33> Cai JW. Bernal I. Fronczek F. Watkins SF.  
LIGAND DISPLACEMENT REACTIONS FROM THE COORDINATION SPHERE OF COBALT COMPLEXES .2. THE DISPLACEMENT OF LIGANDS OF [CIS-CO(EN)(2)CL-2]CL BY POTASSIUM SQUARATE - THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF A COMPOUND WITH IDEALIZED FORMULA OF [CIS-CO(EN)(2)(H2O)BR](2)[TRANS-(C2O4-(C2O4H-)-CO-TRANS-(H2O)(2)(OH)(2))BR-2(I)].  
Structural Chemistry. 7(3):233-240, 1996.
- <34> Calatayud ML. Castro I. Sletten J. Cano J. Lloret F. Faus J. Julve M. Seitz G. Mann K.  
COORDINATION MODES OF THE 1,3-DITHIOSQUARATE (1,3-DTSQ) LIGAND - SYNTHESSES. CRYSTAL STRUCTURES, AND MAGNETIC PROPERTIES OF [NI(TREN)(1,3-DTSQ)(H2O)] AND [NI-2(TREN)(2)(1,3-DTSQ)](CLO4)(2) [TREN EQUALS TRIS(2-AMINOETHYL)AMINE].  
Inorganic Chemistry. 35(10):2858-2865, 1996.
- <35> Paquette LA. Doyon J. Kuo LH.  
SEQUENCED REACTIONS INVOLVING SQUARATE ESTERS - THE FIRST SUGGESTION THAT HELICAL EQUILIBRATION WITHIN THE ADVANCED OCTATETRAENE INTERMEDIATE IS RESPONSIBLE FOR STEREOCHEMICAL CONTROL.  
Tetrahedron Letters. 37(19):3299-3302, 1996.
- <36> Kamath VP. Diedrich P. Hindsgaul O.  
USE OF DIETHYL SQUARATE FOR THE COUPLING OF OLIGOSACCHARIDE AMINES TO CARRIER PROTEINS AND CHARACTERIZATION OF THE RESULTING NEOGLYCOPROTEINS BY MALDI-TOF MASS SPECTROMETRY.  
Glycoconjugate Journal. 13(2):315-319, 1996.
- <37> Goncalves NS. Santos PS. Vencato I.  
LITHIUM CROCONATE DIHYDRATE.  
Acta Crystallographica Section C. 52(Part 3):622-624, 1996.
- <38> Paquette LA. Morwick TM. Negri JT. Rogers RD.  
ADDITION OF 2,3-DIHYDRO-5-FURANYLLITHIUM TO DIISOPROPYL SQUARATE AS A MEANS FOR THE RAPID GENERATION OF STRUCTURALLY COMPLEX OXYGEN-CONTAINING TETRAQUINANE NETWORKS.  
Tetrahedron. 52(9):3075-3094, 1996.
- <39> Hilbers M. Meiwald M. Mattes R.  
POLYNUCLEAR COMPLEXES OF OXO-VANADIUM AND OXO-MOLYBDENUM WITH THE DIANION OF SQUARIC ACID AS BRIDGING LIGAND - CRYSTAL STRUCTURES OF [C(NH2)(3)](4)[V2O2F4(C4O4)(2)].4H(2)O, [(N)BU(4)N](4)[V3O3F4(C4O4)(3)].2H(2)O, [ET(4)N](3)[MO3O8F(C4O4)(2)], [ET(4)N](4)[MO4O10F6(C4O4)] AND [ET(4)N](3)[MO2O3CL3(C4O4)(2)].  
Zeitschrift fur Naturforschung Section B. 51(1):57-67, 1996.

- <40> Shi JM. Liao DZ. Cheng P. Yan SP. Jiang ZH. Wang GL.  
SYNTHESES AND MAGNETISM OF SQUARATE COMPLEXES.  
Synthesis & Reactivity in Inorganic & Metal-Organic Chemistry. 26(1):105-114, 1996.
- <41> Morwick TM. Paquette LA.  
MAPPING THE CHEMICAL REACTIVITY OF POLYQUINANES PRODUCED BY 2-FOLD  
ADDITION OF VINYL ANIONS TO SQUARATE ESTERS - A BICYCLIC CASE STUDY.  
Journal of Organic Chemistry. 61(1):146-152, 1996.
- <42> Chan PCM. Roon RJ. Koerner JF. Taylor NJ. Honek JF.  
A 3-AMINO-4-HYDROXY-3-CYCLOBUTENE-1,2-DIONE-CONTAINING GLUTAMATE  
ANALOGUE EXHIBITING HIGH AFFINITY TO EXCITATORY AMINO ACID RECEPTORS.  
Journal of Medicinal Chemistry. 38(22):4433-4438, 1995.
- <43> Castro I. Sletten J. Glaerum LK. Cano J. Lloret F. Faus J. Julve M.  
SYNTHESES, CRYSTAL STRUCTURES AND ELECTRONIC PROPERTIES OF  
[CU(BIPYM)(C4O4)(H2O)(3)].2H2O AND [CU-2(BIPYM)(C4O4)(2)-(H2O)(6)] (BIPYM=2,2'-  
BIPYRIMIDINE).  
Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions. (19):3207-3213, 1995.
- <44> Yamamoto Y. Ohno M. Eguchi S.  
RADICAL-MEDIATED RING ENLARGEMENT OF CYCLOBUTENONES - NEW SYNTHETIC  
POTENTIAL OF SQUARIC ACID.  
Journal of the American Chemical Society. 117(38):9653-9661, 1995.
- <45> Castro I. Sletten J. Calatayud ML. Julve M. Cano J. Lloret F. Caneschi A.  
SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF A TETRANUCLEAR COPPER(II) COMPLEX  
WITH A MU-1,2,3,4-SQUARATO COORDINATION MODE - CRYSTAL STRUCTURE OF (MU-  
1,2,3,4-SQUARATO)TETRAKIS[(TRIS(2-AMINOETHYL)AMINE)COPPER(II)] PERCHLORATE.  
Inorganic Chemistry. 34(19):4903-4909, 1995.
- <46> Peschke W. Schmidtchen FP.  
INCREMENTAL RIGIDIFICATION OF A FOLDABLE ANION HOST - DOES IT HELP IN  
GUEST BINDING.  
Tetrahedron Letters. 36(29):5155-5158, 1995.
- <47> Yaghi OM. Li GM. Groy TL.  
PREPARATION OF SINGLE CRYSTALS OF COORDINATION SOLIDS IN SILICA GELS -  
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF CU-II(1,4-C4H4N2)(C4O4)(OH2)(4).  
Journal of Solid State Chemistry. 117(2):256-260, 1995.
- <48> Wilson PD. Friedrich D. Paquette LA.  
SUCCESSIVE ELECTROCYCLIC REARRANGEMENTS INITIATED BY THE ADDITION OF A  
LITHIATED GYCLOPROPENONE ACETAL TO A SQUARATE ESTER.  
Journal of the Chemical Society - Series Chemical Communications. (13):1351-1352, 1995.
- <49> Paquette LA. Doyon J.  
FULL CONTROL OF REGIOSELECTIVITY IN LINEAR AND ANGULAR POLYQUINANE  
CONSTRUCTION FROM SQUARATE ESTERS BY INCORPORATION OF A LEAVING GROUP  
INTO A SINGLE VINYL ANION REACTANT.  
Journal of the American Chemical Society. 117(25):6799-6800, 1995.
- <50> Torii H. Tasumi M.  
VIBRATIONAL ANALYSIS OF THE SQUARATE ION BASED ON AB INITIO MOLECULAR  
ORBITAL CALCULATIONS - A PRACTICAL METHOD TO CALCULATE VIBRATIONAL  
FORCE FIELDS OF NON-BOND-ALTERNATING CONJUGATED MOLECULES.  
Theochem-Journal of Molecular Structure. 334(1):15-27, 1995.
-

- <51> Morwick T. Doyon J. Paquette LA.  
ACETYLIDE ANIONS EXERT COMPLETE CONTROL OVER ALDOLIZATION DURING THE DIRECT CONVERSION OF SQUARATE ESTERS INTO POLYQUINANES.  
Tetrahedron Letters. 36(14):2369-2372, 1995.
- <52> Bouayad A. Trombe JC. Gleizes A.  
BARIUM COPPER(II) OXOCARBON COMPOUNDS - SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURES AND THERMAL BEHAVIOURS OF [BA(H<sub>2</sub>O)(5)][CU(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(2)(H<sub>2</sub>O)] AND [BA(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(0.5)(H<sub>2</sub>O)(2)](2)[CU(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(2)(H<sub>2</sub>O)(2)].  
Inorganica Chimica Acta. 230(1-2):1-7, 1995.
- <53> Yaghi OM. Li GM. Groy TL.  
CONVERSION OF HYDROGEN-BONDED MANGANESE(II) AND ZINC(II) SQUARATE (C<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) MOLECULES, CHAINS AND SHEETS TO THREE-DIMENSIONAL CAGE NETWORKS.  
Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions. (5):727-732, 1995.
- <54> Paquette LA. Morwick T.  
THE SQUARATE ESTER 1,3,5,7-OCTATETRAENE POLYQUINANE CASCADE - REACTION EFFICIENCY IS INTIMATELY LINKED TO THE LOCUS OF SUBSTITUTION WITHIN THE VINYL ANION.  
Journal of the American Chemical Society. 117(4):1451-1452, 1995.
- <55> Ribeiro SJL. Goncalves RR. Deoliveira LFC. Santos PS.  
SPECTROSCOPIC STUDY OF LANTHANIDE SQUARATE HYDRATES.  
Journal of Alloys & Compounds. 216(1):61-66, 1994.
- <56> Khan MI. Chang YD. Chen Q. Salta J. Lee YS. Oconnor CJ. Zubieta J.  
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BINUCLEAR OXO-VANADIUM COMPLEXES OF CARBON OXOANION LIGANDS - CRYSTAL STRUCTURES OF THE BINUCLEAR VANADIUM(IV) COMPLEX (NH<sub>4</sub>)[V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(2)(H<sub>2</sub>O)(3)].H<sub>2</sub>O, OF THE MIXED-VALENCE VANADIUM(V)/VANADIUM(IV)-SQUARATE SPECIES [(N-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(4)N][V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(2)(H<sub>2</sub>O)(3)].3H<sub>2</sub>O AND [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(4)N](4)[V<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(5)(H<sub>2</sub>O)(4)].6H<sub>2</sub>O, AND OF THE BINUCLEAR VANADIUM(IV)-OXALATE SPECIES [V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)(4)].2PH(4)CL.  
Inorganic Chemistry. 33(26):6340-6350, 1994.
- <57> Sayed SA. Kandil AT. Choppin GR.  
SQUARATE COMPLEXES OF URANYL IONS IN AQUEOUS SOLUTION.  
Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry-Letters. 188(5):377-390, 1994.
- <58> Lin KJ. Cheng MC. Wang Y.  
CHARGE DENSITY DISTRIBUTIONS, INTERACTION ENERGIES, AND ELECTROSTATIC POTENTIALS OF HYDROGEN BONDS.  
Journal of Physical Chemistry. 98(45):11685-11693, 1994.
- <59> Castro I. Sletten J. Glaerum LK. Lloret F. Faus J. Julve M.  
SYNTHESES, CRYSTAL STRUCTURES AND ELECTRONIC PROPERTIES OF [CU(BIPYM)(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O AND [CU<sub>2</sub>(BIPYM)(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O (BIPYM = 2,2'-BIPYRIMIDINE).  
Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions. (19):2777-2782, 1994.
- <60> Dory M. Andre JM. Delhalle J. Morley JO.  
THEORETICAL STUDIES OF THE ELECTRONIC STRUCTURE, CONFORMATIONS, SPECTRA AND HYPERPOLARISABILITIES OF SQUARATES AND RELATED MOLECULES.  
Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions. 90(16):2319-2324, 1994.

- <61> Terpetschnig E. Szmecinski H. Ozinskas A. Lakowicz JR.  
SYNTHESIS OF SQUARINE-N-HYDROXYSUCCINIMIDE ESTERS AND THEIR  
BIOLOGICAL APPLICATION AS LONG-WAVELENGTH FLUORESCENT LABELS.  
*Analytical Biochemistry*. 217(2):197-204, 1994.
- <62> Narinesingh D. Ramcharitar N. Hall LA. Williams DJ.  
SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A LEAD(II) AMINOSQUARATE.  
*Polyhedron*. 13(1):45-51, 1994.
- <63> Goncalves NS. Deoliveira LFC. Santos PS.  
RAMAN. RESONANCE RAMAN AND INFRARED SPECTRA OF POTASSIUM URANYL  
CROCONATE.  
*Spectrochimica Acta Part A-Molecular Spectroscopy*. 50(2):263-269, 1994.
- <64> Zhao B. Back MH.  
THE FLASH PHOTOLYSIS OF AQUEOUS SOLUTIONS OF RHODIZONIC AND CROCONIC  
ACIDS.  
*International Journal of Chemical Kinetics*. 26(1):25-36, 1994.
- <65> Negri JT. Morwick T. Doyon J. Wilson PD. Hickey ER. Paquette LA.  
DIRECT ELABORATION OF COMPLEX POLYQUINANES THROUGH 2-FOLD ADDITION OF  
VINYL ANIONS TO SQUARATE ESTERS.  
*Journal of the American Chemical Society*. 115(25):12189-12190, 1993.
- <66> Schottenberger H. Buchmeiser M. Polin J. Schwarzthans KE.  
FERROCENE DERIVATIVES OF SQUARIC ACID AND PROPIOLIC ACID - SYNTHESSES AND  
REACTIONS.  
*Zeitschrift für Naturforschung Section B*. 48(11):1524-1532, 1993.
- <67> Cornia A. Fabretti AC. Giusti A. Ferraro F. Gatteschi D.  
MOLECULAR STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF COPPER(II), MANGANESE(II)  
AND IRON(II) CROCONATE TRI-HYDRATE.  
*Inorganica Chimica Acta*. 212(1-2):87-94, 1993.
- <68> Ezcurra JE. Moore HW.  
SYNTHESIS OF O-QUINODIMETHANES AND BENZOCYCLOBUTENES FROM DIMETHYL  
SQUARATE.  
*Tetrahedron Letters*. 34(39):6177-6180, 1993.
- <69> Xanthopoulos CE. Sigalas MP. Katsoulos GA. Tsipis CA. Hadjikostas CC. Terzis A.  
Mentzafos M.  
SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF A BINUCLEAR COPPER(II) COMPLEX WITH  
A MU-1,2-SQUARATO COORDINATION MODE - CRYSTAL STRUCTURE OF (MU-1,2-  
SQUARATO)BIS[(N-(2-(DIETHYLAMINO)ETHYL)SALICYLIDENEAMINATO)  
AQUACOPPER(II)] HYDRATE.  
*Inorganic Chemistry*. 32(17):3743-3747, 1993.
- <70> Frauenhoff GR. Busch DH.  
BIS(DITHIOSQUARAMIDE) LIGANDS AND THEIR COMPLEXES WITH DIVALENT NICKEL -  
THERMOCHROMIC BEHAVIOUR AND UNANTICIPATED FORMATION OF 2/2 SPECIES.  
*Journal of Coordination Chemistry*. 29(1-2 Part A):175-185, 1993.
-

## Apêndice I

### Obtenção da representação vibracional para o ânion croconato

$D_{5h}$	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$\sigma_h$	$2S_5$	$2S_5^2$	$5\sigma_v$	h=20
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$A_2'$	1	1	1	-1	1	1	1	-1	<b>Rz</b>
$E_1'$	2	$2c'$	$2c''$	0	2	$2c'$	$2c''$	0	<b>(Tx, Ty)</b>
$E_2'$	2	$2c''$	$2c'$	0	2	$2c''$	$2c'$	0	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$
$A_1''$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	---
$A_2''$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	<b>Tz</b>
$E_1''$	2	$2c'$	$2c''$	0	-2	$-2c'$	$2c''$	0	$\alpha_{yz}, \alpha_{zx},$ <b>(Rx, Ry)</b>
$E_2''$	2	$2c''$	$2c'$	0	-2	$2c''$	$-2c'$	0	---
$\Gamma_v$	24	$-2(1+2c')$	$-2(1+2c'')$	0	-10	0	0	-2	

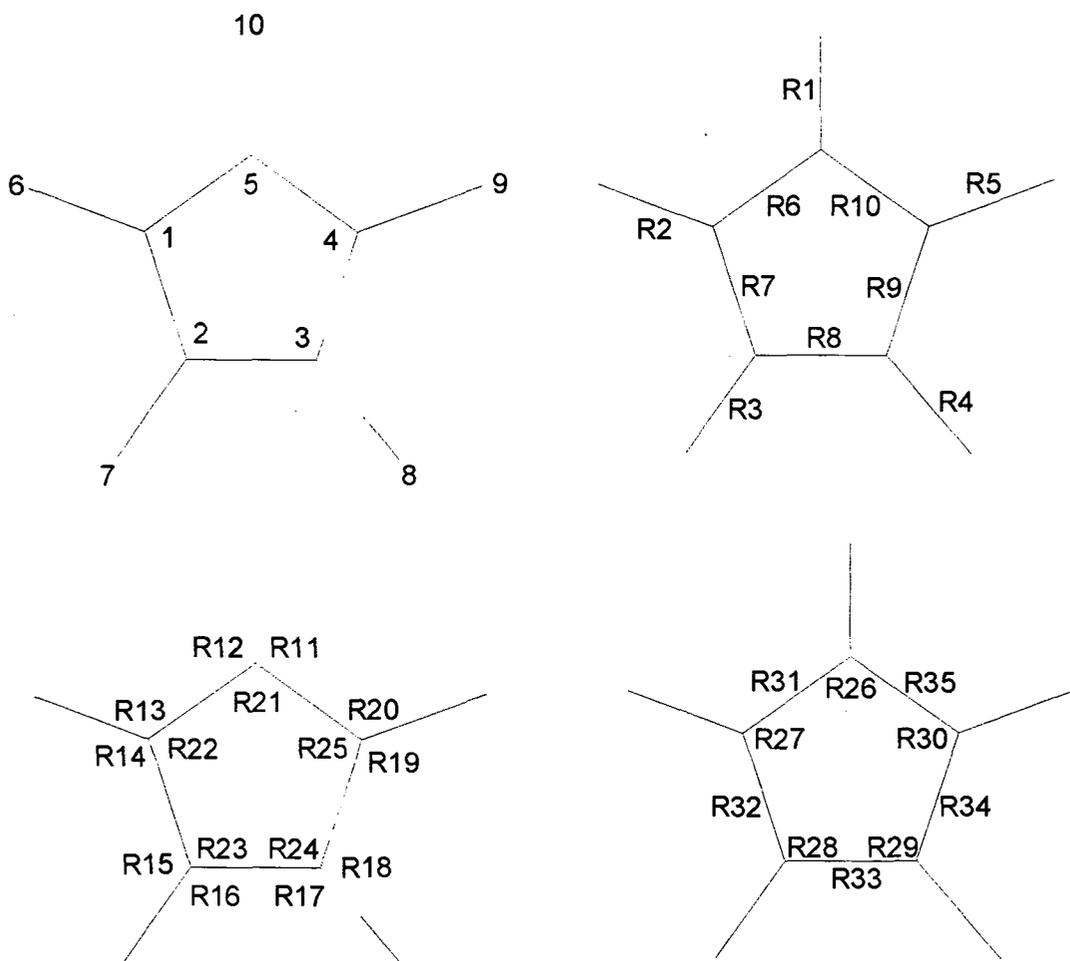
$$\Gamma_{vib} = 2 A_1'(R,p) + A_2'(in.) + A_2''(IV) + 3 E_1'(IV) + E_1''(R,dp) + 4E_2'(R,dp) + \dots$$

$$\dots + 2E_2''(in.)$$

## Apêndice II

### Coordenadas de simetria para o ânion croconato

#### A) Definição das coordenadas internas



R1 a R5:  $\Delta r(\text{CO})$  - estiramento CO;

R6 a R10:  $\Delta r(\text{CC})$  - estiramento CC;

R11 a R20:  $\Delta \beta(\text{CCO})$  - deformação angular no plano do ângulo CCO;

R21 a R25:  $\Delta \alpha(\text{CCC})$  - deformação angular no plano do ângulo CCC;

R26 a R30:  $\Delta \omega(\text{CO})$  - deformação angular da ligação CO fora do plano do anel;

R31 a R35:  $\Delta \tau(\text{CCCC})$  - deformação do ângulo diédrico CCCC.

B) Coordenadas de simetria do  $C_5O_5^{2-}$  expressas em função das coordenadas internas:

$$A_1': S_1 = (R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5)$$

$$S_2 = (R_6 + R_7 + R_8 + R_9 + R_{10})$$

$$A_2': S_3 = (R_{11} - R_{12}) + (R_{13} - R_{14}) + (R_{15} - R_{16}) + (R_{17} - R_{18}) + (R_{19} - R_{20})$$

$$A_2'': S_4 = (R_{26} + R_{27} + R_{28} + R_{29} + R_{30})$$

$$E_1': S_5 = (R_1 + c'R_2 + c''R_3 + c''R_4 + c'R_5)$$

$$S_6 = (c''R_6 + c'R_7 + R_8 + c'R_9 + c''R_{10}) + (\alpha/r_{CO}) [(2R_{21} - R_{11} - R_{12}) + c'(2R_{22} - R_{13} - R_{14}) + c''(2R_{23} - R_{15} - R_{16}) + c''(2R_{24} - R_{17} - R_{18}) + c'(2R_{25} - R_{19} - R_{20})]$$

$$S_7 = (c' - c'')(R_{13} - R_{14}) + (1 - c')(R_{15} - R_{16}) - (1 - c')(R_{17} - R_{18}) - (c' - c'')(R_{19} - R_{20})$$

$$X = (c''R_6 + c'R_7 + R_8 + c'R_9 + c''R_{10}) + (\beta \cdot r_{CO}) [(2R_{21} - R_{11} - R_{12}) + c'(2R_{22} - R_{13} - R_{14}) + c''(2R_{23} - R_{15} - R_{16}) + c''(2R_{24} - R_{17} - R_{18}) + c'(2R_{25} - R_{19} - R_{20})]$$

$$E_1'': S_8 = \gamma [(c' - c'')R_{27} + (1 - c')R_{28} - (1 - c')R_{29} - (c' - c'')R_{30}] + (c''R_{31} + c'R_{32} + R_{33} + c'R_{34} + c''R_{35})$$

$$X = \delta [(c' - c'')R_{27} + (1 - c')R_{28} - (1 - c')R_{29} - (c' - c'')R_{30}] + (c''R_{31} + c'R_{32} + R_{33} + c'R_{34} + c''R_{35})$$

$$E_2': S_9 = (R_1 + c''R_2 + c'R_3 + c'R_4 + c''R_5)$$

$$S_{10} = (c'R_6 + c''R_7 + R_8 + c''R_9 + c'R_{10})$$

$$S_{11} = (2R_{21} - R_{11} - R_{12}) + c''(2R_{22} - R_{13} - R_{14}) + c'(2R_{23} - R_{15} - R_{16}) + c'(2R_{24} - R_{17} - R_{18}) + c''(2R_{25} - R_{19} - R_{20})$$

$$S_{12} = (c'' - c')(R_{13} - R_{14}) + (1 - c'')(R_{15} - R_{16}) - (1 - c'')(R_{17} - R_{18}) - (c'' - c')(R_{19} - R_{20})$$

$$E_2'': S_{13} = (c'R_{31} + c'R_{32} + R_{33} + c''R_{34} + c'R_{35})$$

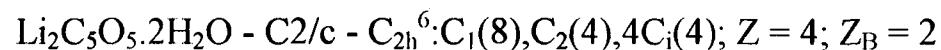
$$S_{14} = (c'' - c')R_{27} - (1 - c'')R_{28} + (1 - c'')R_{29} - (c'' - c')R_{30}$$

$$r_{CC} = 1.472721, r_{CO} = 1.227292, c' = \cos(72^\circ) = 0.309017, c'' = \cos(144^\circ) = -0.809017, s' = \sin(72^\circ) = 0.951057, s'' = \sin(144^\circ) = 0.587785$$

$$\alpha = (1 - c')/(2s'') = 0.587786, \beta = -s''/[3(1 - c')] = -0.283550,$$

$$\gamma = s'c''(1 + 2c'^2 + 2c''^2)/[2(c' - c'')^2 + 2(1 - c')^2] = -1.13517, \delta = -1/(2s'c'') = -0.649839$$

**Apêndice III**  
**Resumo da análise de grupo de fator para o sal L7H2**

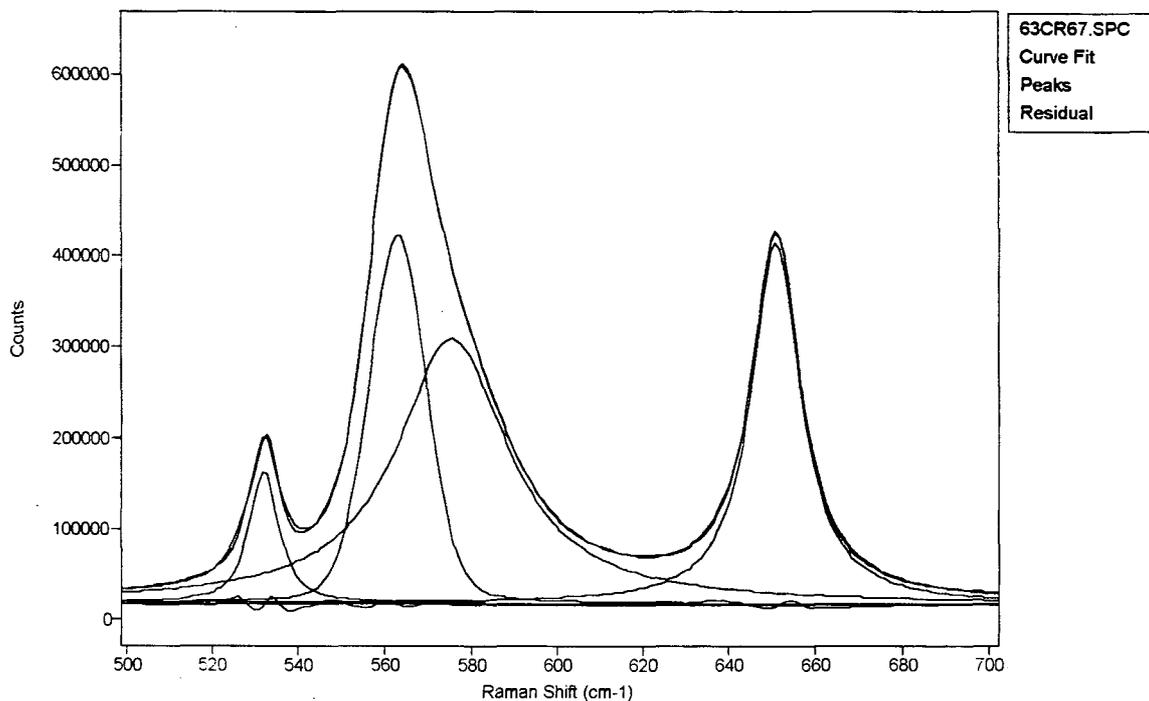


<b>C<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> (internos)</b>									
sim.		atividade	A <sub>1</sub> ' Raman	A <sub>2</sub> ' (in.)	A <sub>2</sub> '' (IV)	E <sub>1</sub> ' (IV)	E <sub>1</sub> '' (Raman)	E <sub>2</sub> ' (Raman)	E <sub>2</sub> '' (in.)
A <sub>g</sub>	xx, yy, zz, xy	Raman	v <sub>1</sub> , v <sub>2</sub>	---	---	v <sub>5</sub> , v <sub>6</sub> , v <sub>7</sub>	v <sub>8</sub>	v <sub>9</sub> , v <sub>10</sub> , v <sub>11</sub> , v <sub>12</sub>	v <sub>13</sub> , v <sub>14</sub>
B <sub>g</sub>	xz, yz	Raman	---	v <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>	v <sub>5</sub> , v <sub>6</sub> , v <sub>7</sub>	v <sub>8</sub>	v <sub>9</sub> , v <sub>10</sub> , v <sub>11</sub> , v <sub>12</sub>	v <sub>13</sub> , v <sub>14</sub>
A <sub>u</sub>	//y	IR	v <sub>1</sub> , v <sub>2</sub>	---	---	v <sub>5</sub> , v <sub>6</sub> , v <sub>7</sub>	v <sub>8</sub>	v <sub>9</sub> , v <sub>10</sub> , v <sub>11</sub> , v <sub>12</sub>	v <sub>13</sub> , v <sub>14</sub>
B <sub>u</sub>	//x,z	IR	---	v <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>	v <sub>5</sub> , v <sub>6</sub> , v <sub>7</sub>	v <sub>8</sub>	v <sub>9</sub> , v <sub>10</sub> , v <sub>11</sub> , v <sub>12</sub>	v <sub>13</sub> , v <sub>14</sub>

		<b>H<sub>2</sub>O (int.)</b>		<b>C<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> (ext.)</b>		<b>H<sub>2</sub>O (ext.)</b>		<b>Li<sup>+</sup> (ext.)</b>
sim.	ativ.	(A <sub>1</sub> )Raman, IV	(B <sub>2</sub> )Raman, IV	rotacionais	translac.	rotacionais	translac.	translac.
A <sub>g</sub>	Raman	v <sub>S</sub> H <sub>2</sub> O, δH <sub>2</sub> O	v <sub>AS</sub> H <sub>2</sub> O	R' <sub>y</sub>	T' <sub>y</sub>	R' <sub>x</sub> , R' <sub>y</sub> , R' <sub>z</sub>	T' <sub>x</sub> , T' <sub>y</sub> , T' <sub>z</sub>	T' <sub>x</sub> , T' <sub>y</sub> , T' <sub>z</sub>
B <sub>g</sub>	Raman	v <sub>S</sub> H <sub>2</sub> O, δH <sub>2</sub> O	v <sub>AS</sub> H <sub>2</sub> O	R' <sub>x</sub> , R' <sub>z</sub>	T' <sub>x</sub> , T' <sub>z</sub>	R' <sub>x</sub> , R' <sub>y</sub> , R' <sub>z</sub>	T' <sub>x</sub> , T' <sub>y</sub> , T' <sub>z</sub>	T' <sub>x</sub> , T' <sub>y</sub> , T' <sub>z</sub>
A <sub>u</sub>	IV	v <sub>S</sub> H <sub>2</sub> O, δH <sub>2</sub> O	v <sub>AS</sub> H <sub>2</sub> O	R' <sub>y</sub>	T' <sub>y</sub>	R' <sub>x</sub> , R' <sub>y</sub> , R' <sub>z</sub>	T' <sub>x</sub> , T' <sub>y</sub> , T' <sub>z</sub>	T' <sub>x</sub> , T' <sub>y</sub> , T' <sub>z</sub>
B <sub>u</sub>	IV	v <sub>S</sub> H <sub>2</sub> O, δH <sub>2</sub> O	v <sub>AS</sub> H <sub>2</sub> O	R' <sub>x</sub> , R' <sub>z</sub>	T' <sub>x</sub> , T' <sub>z</sub>	R' <sub>x</sub> , R' <sub>y</sub> , R' <sub>z</sub>	T' <sub>x</sub> , T' <sub>y</sub> , T' <sub>z</sub>	T' <sub>x</sub> , T' <sub>y</sub> , T' <sub>z</sub>

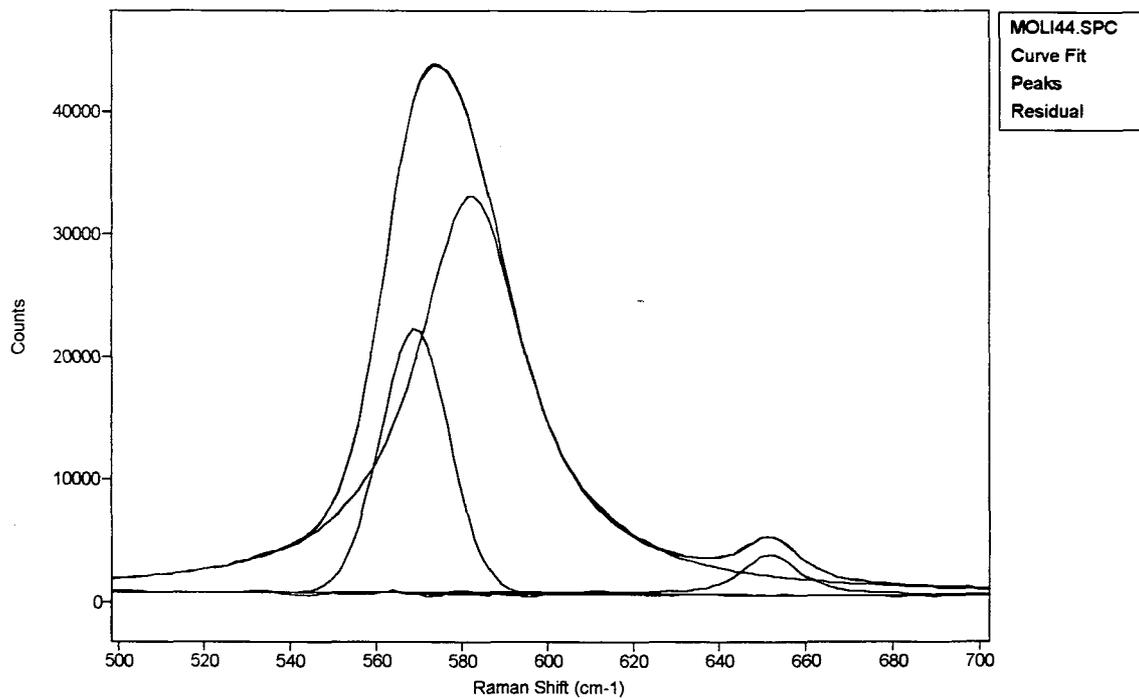
## Apêndice IV - Deconvoluções espectrais

1= MixG+L (532.01,145107.03,8.2398,82415) 2= MixG+L (562.96,4068/6.24,15.853,18517) 3= MixG+L (5/5.63,291920.94,31.35,1)  
4= MixG+L (651.04,397473.34,13.787,96008) 5= Linear (20866,-5.5691)



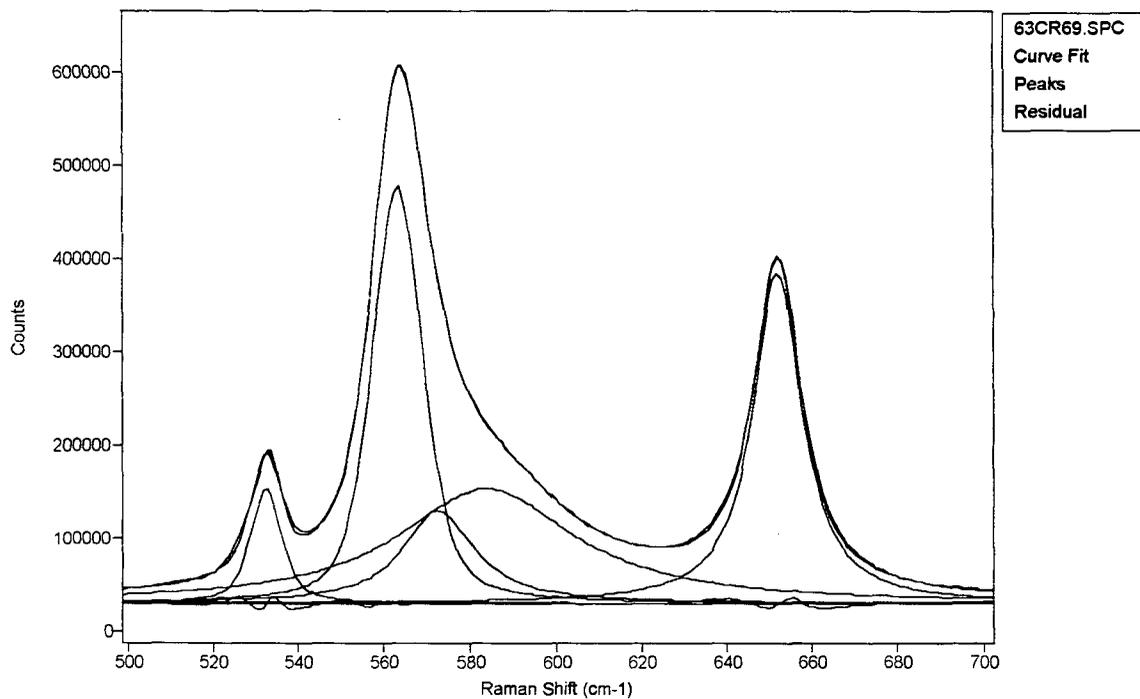
L7H2

1= MixG+L (569.01,21577.18,693,10.000E-07) 2= MixG+L (582.18,32444,31.126,1) 3= MixG+L (851.87,3248.1,15.528,65126)  
4= Linear (1533.4,-1.4011)



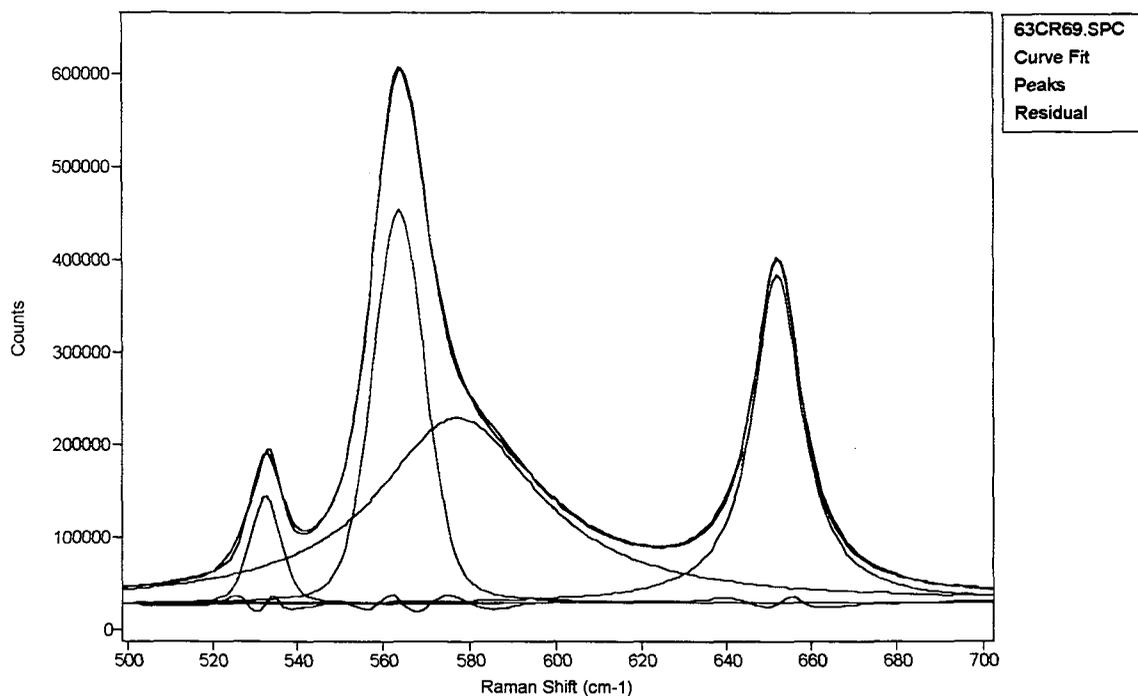
L7H2 - monocristal - x(yz)x - Bg

1= MixG+L (532.37,123981.47,8.8754,83836) 2= MixG+L (563.31,448400.37,14.098,44318) 3= MixG+L (572.76,99856,20.318,1)  
 4= MixG+L (583.84,123155.68,49.688,1) 5= MixG+L (652.02,355587.86,13.932,96521) 6= Linear (28655.2,1759)



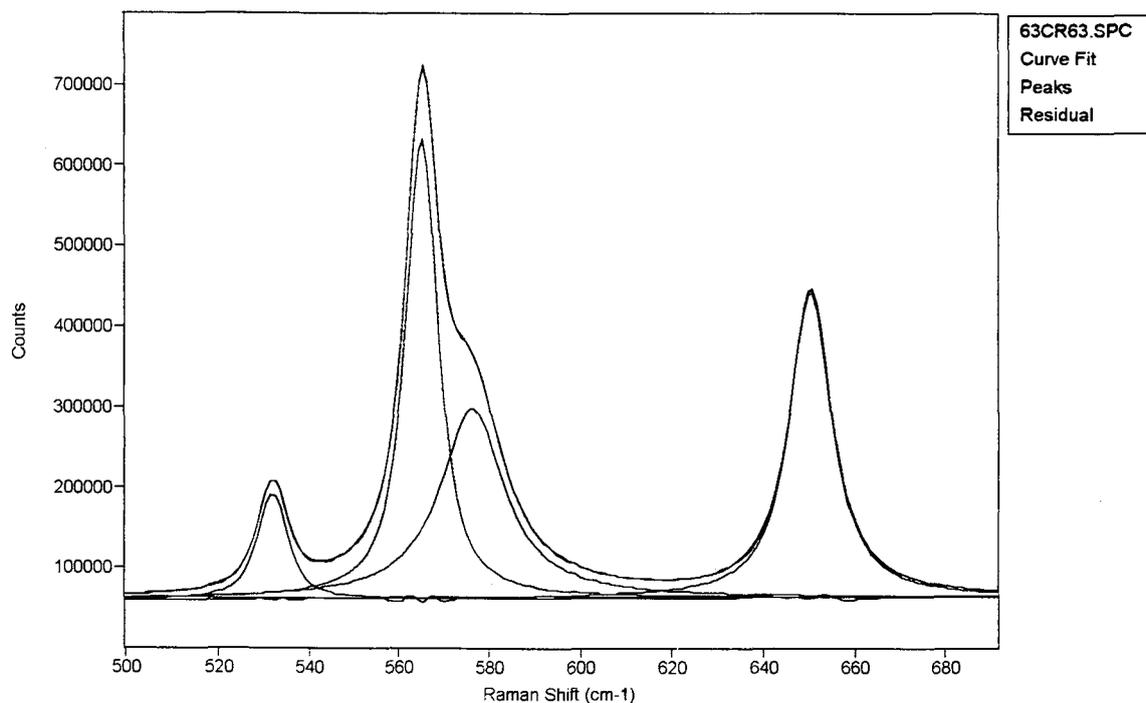
L6H2 - três bandas

1= MixG+L (532.3,116886.59,8.612,33882) 2= MixG+L (563.71,426775.78,14.419,22499) 3= MixG+L (577.29,200411.36,45.801,1)  
 4= MixG+L (652.01,355706.15,13.926,97557) 5= Linear (20936,13.234)



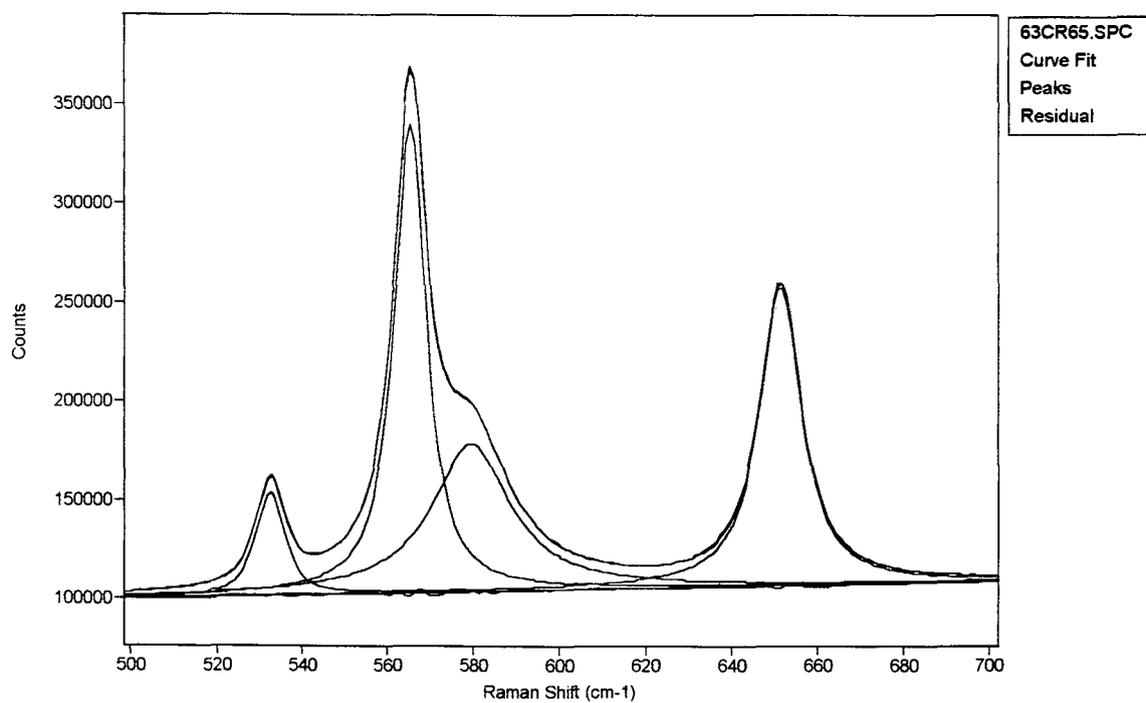
L6H2 - duas bandas

1= MixG+L (532.0/,131824.92/,8844.,/8164) 2= MixG+L (565.13,5/4464.13.8./824.,88148) 3= MixG+L (5/5.4.23905/,81,1/,226,1)  
 4= MixG+L (650.56,382169.74,11.159.,9183) 5= Linear (47170.23,14)



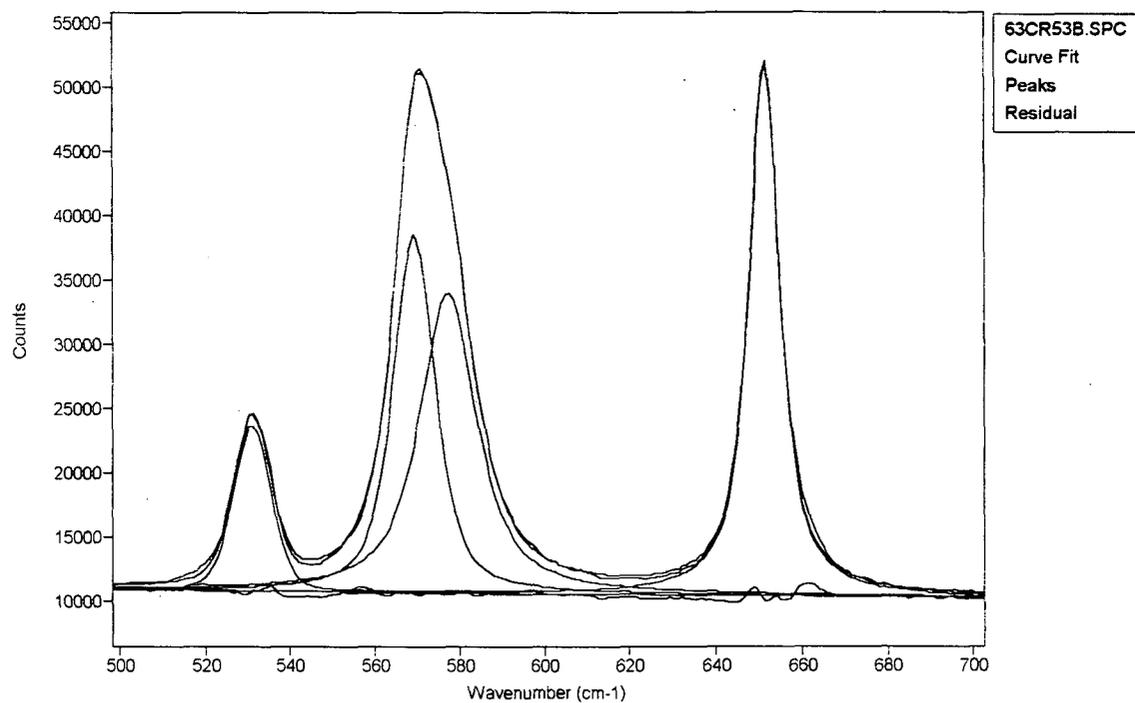
L7D2

1= MixG+L (532.4/,5260/,8.1899.,/3122) 2= MixG+L (565.36,23/42.39,9.1221.,89815) 3= MixG+L (5/9./8./5031.22,328,1)  
 4= MixG+L (651.51,151886.24,11.759.,9307) 5= Linear (77769,44.027)



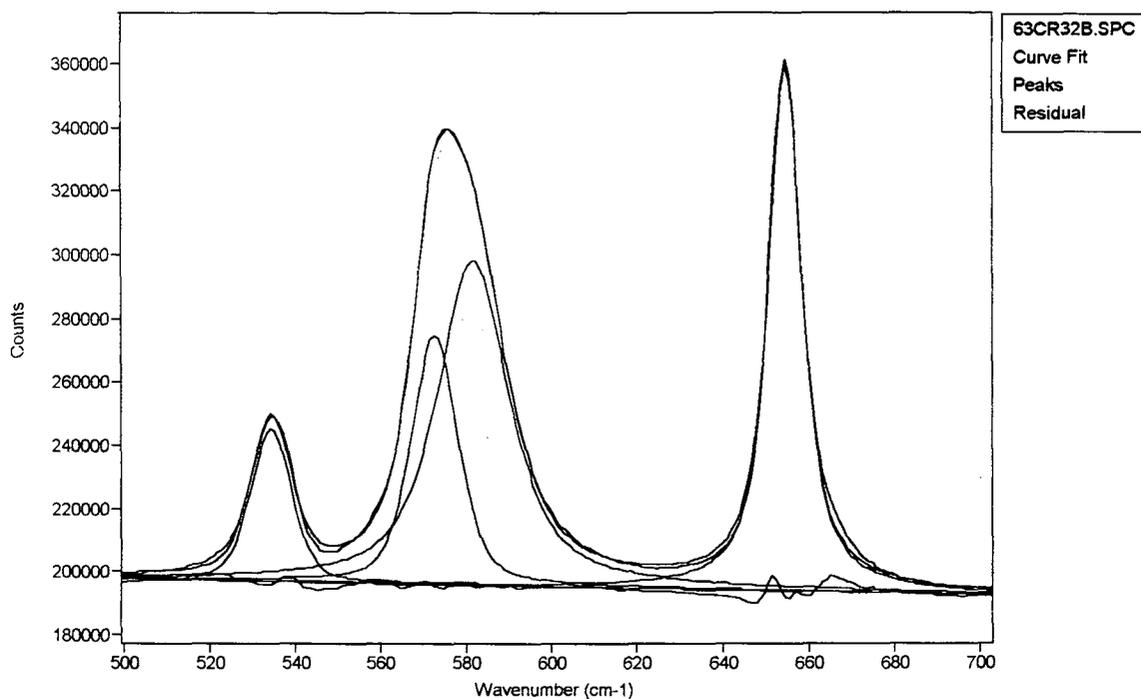
L6D2

1= MixG+L (531.02,12895.10,3/6,.26118)    2= MixG+L (559.22,27895.11,821,.58669)    3= MixG+L (577.22,23368.15,9/6,.78025)  
 4= MixG+L (651.31,41343.8,6673,.82458)    5= Linear (12416,-3.1506)



L7

1= MixG+L (534.34,48698.11,246,.36931)    2= MixG+L (572.81,79068.12,931,.44461)    3= MixG+L (581.82,102770.58,19,936,.74512)  
 4= MixG+L (654.63,165768.01,9,2947,.81124)    5= Linear (210501.25,-25.438)



L6

## Apêndice IV - CURRICULUM VITAE

Nome: Norberto Sanches Gonçalves

Local e data de nascimento: São Paulo, 12/06/1964

### EDUCAÇÃO:

Colégio de São Bento, São Paulo, SP, 1971-1981

Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 1988  
Bacharelado em Química

Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 1991  
Mestrado em Físico-Química

Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 1998  
Doutorado em Físico-Química

### OCUPAÇÃO:

Professor-Assistente 3, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, 1993 até o presente.

Bolsista:

FAPESP, iniciação científica, 1987 e aperfeiçoamento, 09/88-01/89.

CNPq, mestrado, 03/89-07/91 e doutorado, 08/91-12/92

CAPES/PICD, doutorado, 03/94-08/96

### PUBLICAÇÕES:

"Vibrational Spectra of Iodine and Bromine Complexes"  
D.L.A. de Faria, N.S.Gonçalves e P.S.Santos  
Spectrochimica Acta, vol.45A(6), 643 (1989).

"Resonance Raman Investigation of the Interaction of Benzoquinone with Amino Acids"  
P.S.Santos e N.S.Gonçalves  
Journal of Raman Spectroscopy, 20, 547 (1989).

"Resonance Raman Investigation of Meisenheimer Complexes Derived from 1,3,5-Trinitrobenzene"  
P.S.Santos e N.S.Gonçalves  
Journal of Raman Spectroscopy, 20, 551 (1989).

"Estrutura e Espectroscopia Vibracional de Oxocarbonos e de Suas Espécies de Coordenação"  
N.S.Gonçalves, S.R.Mutarelli, L.F.C. de Oliveira e P.S.Santos  
Química Nova, 15, 55 (1992).

"Raman, Resonance Raman and Infrared Spectra of Potassium Uranyl Croconate"  
N.S. Gonçalves, L.F.C. de Oliveira e P.S.Santos  
Spectrochimica Acta, 50A(2), 263 (1994).

"Pre-resonance Raman Effect of Some Croconates in the Solid State"  
N.S.Gonçalves, J.Shamir e P.S.Santos  
Journal of Raman Spectroscopy, 25, 781 (1994).

"Resonance Raman Spectroscopy of Rhodizonates: Evidence of Low Energy Transitions in the Solid State"  
N.S.Gonçalves e P.S.Santos  
Journal of Raman Spectroscopy, 26, 363 (1995).

"Overtone Spectrum of the CH Chromophore in  $\text{CHI}_3$ "  
R.Marquardt, N.S.Gonçalves e O.Sala  
Journal of Chemical Physics, 103(19), 8391 (1995).

"Adsorção do Azul de Metileno e Croconato Amarelo pelo Biopolímero Quitina"  
E.Longhinotti, L.Furlan, M.C.M.Laranjeira, V.T.Fávere e N.S.Gonçalves  
Química Nova, 19(3), 221 (1996).

"Lithium Croconate Dihydrate"  
N.S.Gonçalves, P.S.Santos e I.Vencato  
Acta Crystallographica, C52, 622 (1996).

"Interaction between Ti(IV) and the Croconate Ion in Aqueous Solution Studied by Resonance Raman Spectroscopy"  
L.K.Noda, N.S.Gonçalves, P.S.Santos e O.Sala.  
Journal of Brazilian Chemical Society, 7(6), 385 (1996).

"Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman"  
D.L.A.de Faria, N.S.Gonçalves e L.G.C.dos Santos  
Química Nova, 20(3), 319 (1997).

## COMUNICAÇÕES

Apresentou cerca de dez comunicações na Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, desde 1986 até o presente e quatro comunicações no ICORS (International Conference on Raman Spectroscopy).

## OUTROS

Membro do Comitê Local de Organização da 14ª ICPOC (International Conference on Physical-Organic Chemistry), Florianópolis, 16-21/08/1998, Santa Catarina, Brasil.