

UNICAMP

Instituto de Química

ESTRUTURA E ESTABILIDADE DE COMPLEXOS
MOLECULARES, NA FASE LÍQUIDA, FORMADOS
ATRAVÉS DE PONTES DE HIDROGÊNIO
ENVOLVENDO ÁLCOOIS FLUORADOS

ALBERTO DOS SANTOS MARQUES

Tese de Mestrado

ORIENTADOR - Prof. Dr. CHHIU - TSU LIN

CAMPINAS

1978

(...) A vida vem do éter que se condensa
Mas o que mais no Cosmo me entusiasma
É a espera microscópica do plasma
Fazer a luz do cérebro que pensa (...)

(Augusto dos Anjos, 1884-1914)

A meus pais Flávio e Benedicta,
e irmãos Maria de Fátima e Flávio José.

AGRADECIMENTOS

- ao Prof. Dr. Sérgio Porto e ao Prof. Dr. Wladimir O.N. Guimarães, pelas valiosas discussões e sugestões;
- ao Prof. Alfredo Mayall Simas, que nos encorajou aos estudos do qual resultou o cap. V deste trabalho;
- aos elementos do grupo de Fotoquímica, pela constante cooperação e valiosas discussões. Em particular à Profa. Tereza Dib Zambon Átvars, que pacientemente leu e discutiu, página por página do primeiro esboço manuscrito deste trabalho, mantendo sempre o mesmo bom humor.
- ao Prof. Dr. Arnaldo Felisberto Imbiriba da Rocha, chefe do Departamento de Química da Universidade do Amazonas;
- à Universidade do Amazonas, por ter me liberado para a realização deste trabalho;
- à direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas à realização deste trabalho;
- à CAPES, pela bolsa de estudos, durante todo este trabalho através do PICD (Programa Institucional de Capacitação de Docentes);
- ao CTA (Centro de Tecnologia Aeronáutica), pelo auxílio financeiro;
- à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pelo auxílio financeiro, nº 74/1334.
- Em especial: ao Prof. Dr. Chhiu-Tsu Lin, pela segura e eficiente orientação; apoio e incentivo.

(...) Ambiciono, que o idioma que eu te falo
Possam todas as línguas decliná-lo
Possam todos os homens compreendê-lo (...)

(Augusto dos Anjos, 1884-1814)

RESUMO

O estudo de associação molecular através de pontes de hidrogênio, usando a espectroscopia infravermelho, é feito na região espectral ($4.000 - 3.000\text{cm}^{-1}$) onde ocorre a vibração $\nu(\text{OH})_{\text{ass}}$. Neste trabalho fizemos um estudo comparativo no estado gasoso e líquido, através de espectros infravermelho dos álcoois: 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP); 2,2,2-trifluoroetanol (TFE), etanol e isopropanol; observamos um estreitamento nas bandas atribuídas a $\nu(\text{CC})$ e $\delta(\text{CF}_3)$ dos álcoois fluorados, ao passarem do estado gasoso para o líquido. Este estreitamento é devido ao desaparecimento dos ramos P e R, acompanhado de um intenso ramo Q no centro das bandas. Propomos que as moléculas dos álcoois fluorados no estado gasoso, possuem movimento de rotação livre e que na fase líquida, a rotação em volta da ligação (C...C), vem a ser im tipo de libração, devido a formação de pontes de hidrogênio.

Medimos a dependência do índice de refração (n), com a percentagem em volume ($\%V_a/V_b$) de uma série de soluções polares (A-B): HFIP-acetona (I); HFIP-metanol (II); HFIP-água (III); TFE-acetona (IV); TFE-metanol (V); TFE-água (IV); metanol-acetona (VII); água-acetona (VIII) e metanol-água (IX). Para os sistemas onde a associação é através de fortes pontes de hidrogênio (I-VI), a relação encontrada tem uma forma anômala, não é uma reta nem uma curva. Para o sistema (VII) onde a associação é através de fracas fontes de hidrogênio, a dependência de (n) e ($\%V_a/V_b$) é aditiva. Finalmente obtivemos um grande desvio da aditividade (função parabólica), para os sistema (VIII e IX). A interpretação destas curvas pelas regras existentes na literatura foi impossível, devido estas considerarem as curvas do índice de refração, dependentes apenas, da variação da densidade e volume molar dos componentes dos sistemas. Neste trabalho interpretamos estas correlações, considerando também a magnitude da constante de equilíbrio, para o complexo molecular (dímero ou polímero) formado por pontes de hidrogênio, a partir dos componentes da mistura. Concluímos que as curvas anômalas encontradas para os álcoois fluorados, eram devido a formação de comple

xos moleculares estáveis, associados através de fortes pontes de hidrogênio, porém com suas composições não bem definidas . Também fizemos estudos com estes sistemas, usando a espectroscopia infravermelho, através da largura relativa da banda de $\nu(\text{OH})_{\text{ass}}$. Os resultados são compatíveis, com aqueles dos índices de refração.

Finalmente, usamos o programa MINDO/3 para minimizar a energia e obter a geometria mais estável, para o sistema TFE-água (dímero). Encontramos que a configuração mais estável para o dímero associado por ponte de hidrogênio, é via átomo de fluor do grupo (CF_3) do álcool, há também evidências de possibilidades de associação via oxigênio do grupo (OH) do álcool. Os resultados encontrados estão compatíveis com estudos teóricos usando cálculo ab initio, existentes na literatura.

ABSTRACT

The study of molecular association through hydrogen bonding, using Infrared Spectroscopy, is usually done in the spectral region ($4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) of the (OH) ass. vibration. Our work consisted in a comparative study through Infrared spectra of the gaseous and liquid states of the following alcohols : 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) ; 2,2,2 - trifluoro ethanol (TFE), ethanol and isopropanol, we observed a narrowing in the bands assigned to (CC) and (CF_3) of the fluorinated alcohols, when going from the gas state to the liquid state. This narrowing is due to the disappearance of branches P and R, followed by an intensive Q branch in the center of the bands. We suggest that the fluorinated alcohol molecules in the gas state have a free rotation movement and in the liquid phase the rotation around the intermolecular bond (C---C), is a sort of libration, owing to the formation of hydrogen bonds.

We measured the dependence of the refractive index (n) with the percentage in volume ($\%V_a/V_b$) of a series of polar solutions (A - B) : HFIP - acetone (I) ; HFIP - methanol (II) ; HFIP - water (III) ; TFE - acetone (IV) ; TFE - methanol (V) ; TFE - water (VI) ; methanol - acetone (VII) ; water - acetone (VIII) and methanol - water (IX). For the systems where the association is made through strong hydrogen bonds (I - VI), the relationship found has an anomalous form, it is neither a straight line nor a curve. For system (VII) where the association is done through weak hydrogen bonds, the dependence of (n) and ($\%V_a/V_b$) is additive. Finally, we have observed a great deviation from the additivity (parabolic function), for the systems (VIII and IX). The interpretation of these curves through the methods found in the literature was impossible, since these methods treat the refractive index curves as solely dependent on the molar density and molar volume of the system components. In this work interpret these correlations considering also the magnitude of the equilibrium constant for complex formation. We conclude that the anomalous curves found for the fluorinated alcohols are due to the formation of stable molecular complexes, associated through strong hydrogen bonds but with uncertain compositions. We have

also studied these systems with the aid of infrared spectroscopy, considering the relative width of the $\nu(\text{OH})$ ass. band. The results obtained agree with those derived from the refractive index experiments.

Finally, we used the MINDO/3 program to minimize the energy and obtain the most stable geometry for the TFE-water system (dimer). We found that in the most stable configuration the hydrogen bridge involves the fluorine atom from the CF_3 grouping in the alcohol. There is also evidence for the possibility of association via the oxygen atom of the alcohol. The results of our calculations are in agreement with ab initio theoretical studies found in the literature.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	01
I.1. Introdução	01
I.2. Álcoois fluorados	02
I.3. Estudos dos álcoois fluorados usando a espectroscopia in - ra vermelho	04
I.4. Índice de refração	12
I.5. Estudos teóricos	15
 CAPÍTULO II - EXPERIMENTAL	 19
II.1. Refratômetro	19
1.a. Procedimento de medição e descrição do refratômetro Abbe	 19
II.2. Espectroscopia infra vermelho	24
2.a. Espectro gasoso	24
2.b. Cella para o Espectro gasoso	25
2.c. Espectro líquido	27
II.3. Reagentes e soluções	29
II.4. Metodologia para as medidas do índice de refração e infra vermelho	 29
 CAPÍTULO III - ÍNDICE DE REFRAÇÃO	 34
III.1. Introdução	34
III.2. O uso do índice de de refração para detecção de intera - ções em sistemas binários	 36
2.a. A aditividade do índice de refração	36
2.b. Aspectos físicos	43
2.c. Tratamento teórico	45
III.3. Um novo método para detectar associação molecular atra - vês de pontes de hidrogênio em sistemas binários usando medidas do índice de refração	 50
III.4. Resultados e discussões	52
4.a. Índice de refração dos sistemas TFE/acetona; TFE/me tanol; TFE/água	 52
4.b. Índice de refração dos sistemas HFIP/acetona ; HFIP/metanol ; HFIP/água	 59

III.5. Conclusões	71
CAPÍTULO IV	75
IV.1. Estudos de pontes de hidrogênio com 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) usando a espectroscopia infravermelho	75
1.a. Espectro infravermelho do TFE líquido	75
1.b. Espectro infravermelho do TFE gasoso	80
1.c. Espectro infravermelho do etanol líquido	81
1.d. Espectro infravermelho do etanol gasoso	84
1.e. Estudo do comportamento do TFE líquido usando o infravermelho	84
1.f. Estudo do comportamento do TFE gasoso usando o infravermelho	84
IV.2. Estudos de pontes de hidrogênio com 1,1,1,3,3,3 hexafluoroisopropanol (HFIP) usando a espectroscopia infravermelho	94
2.a. Espectro infravermelho do HFIP líquido e gasoso ..	94
2.b. Espectro infravermelho do isopropanol líquido e gasoso	99
2.c. Estudo do comportamento do HFIP no estado líquido.	99
2.d. Estudo do comportamento do HFIP no estado gasoso.	108
IV.3. Evidências de ponte de hidrogênio em sistemas binários usando a espectroscopia infravermelho	109
3.a. Estudo dos sistemas TFE/acetona; TFE/metanol; TFE/água	109
3.b. Estudo dos sistemas HFIP/acetona; HFIP/metanol ; HFIP/água	113
3.c. Estudo dos sistemas acetona/água; metanol/água ; acetona/metanol	115
3.d. Estudos comparativos entre os sistemas binários que envolvem o HFIP/TFE, acetona/água e metanol .	118
IV.4. Evidências espectral de libração molecular em líquidos associados através de pontes de hidrogênio	123
IV.5. Conclusões	130
CAPÍTULO V - ESTUDOS DE PONTES DE HIDROGÊNIO USANDO UM MÉTODO SEMIEMPÍRICO SCF-DM MINDO/3	133

V.1. Introdução	133
V.2. Resultados e conclusões	
V.3. Conclusões	154

CAPÍTULO I

I.1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muitos trabalhos têm sido publicados, na tentativa de tornar mais compreensível, um tipo de associação característica do átomo de hidrogênio, conhecida como ponte de hidrogênio.

É de grande importância para os químicos, biólogos e físicos, elucidarem suas propriedades, qual o mecanismo para a formação da ligação e principalmente qual a sua estrutura nos compostos que forma.

A determinação da estrutura da ponte de hidrogênio, é feita comumente por difração de raio X; como este estudo é feito em cristais, as analogias para se estudar as pontes de hidrogênio, no estado líquido, deixam muito a desejar.

É de grande interesse para a físico-química orgânica, este tipo de estudo, em face da necessidade que os químicos orgânicos têm, de estudar a natureza de sistemas líquidos, onde há formação de complexos por pontes de hidrogênio ou apenas formação de moléculas mais simples, para que haja condições de se sugerir um mecanismo universal para reações orgânicas.

É de grande importância para os biólogos, devido a ponte de hidrogênio, ter papel fundamental para o DNA e para as proteínas. Os materiais biológicos ocorrem em vizinhanças aquosa, tornando difícil seus estudos, pelos métodos físico-químicos, como o Infravermelho e Ressonância magnética protônica; devido a presença de água, fica difícil elucidar o papel e a importância das pontes de hidrogênio na estrutura das proteínas. Finalmente, a determinação da estrutura da ponte de hidrogênio, no estado líquido, é de grande importância para os físicos, nos estudos de óptica não linear.

Neste trabalho, nós estamos propondo uma modificação no método do índice de refração, para estudos de pontes de hidrogênio, em sistemas binários, no estado líquido, através da formação de complexos moleculares envolvendo álcoois fluorados. Estes estudos, serão correlacionados com os estudos desenvolvidos com o infravermelho, através da largura das bandas atribuídas ao $\nu(\text{OH})$ associado e também em outras regiões dos espectros

em função da presença de complexos moleculares formados, por pontes de hidrogênio. Ainda com este método, serão estudadas as associações dos álcoois fluorados nos estados líquido e gasoso, na forma pura. Finalmente as conclusões obtidas experimentalmente, serão correlacionadas com os resultados dos cálculos teóricos, com o programa MINDO/3, para os álcoois fluorados, na forma de monômero e em sistemas binários, com a água; serão minimizadas as energias para obtenção da geometria mais estável para as espécies monoméricas e complexas.

1.2. ÁLCOOIS FLUORADOS

O efeito da introdução de substituintes que retiram eletrons nos álcoois, é relativamente pronunciado; principalmente quando estes substituintes são halogênicos, cujo o efeito indutivo atua de maneira oposta a do grupo alquila, causando um aumento considerável na acidez dos álcoois.

A substituição de átomos de hidrogênio, por átomos de fluor em álcool comum, aumenta sua acidez, ou seja: aumenta suas possibilidades de doação do proton; em vista disto, podemos fazer uma suposição que provavelmente nestes álcoois, as pontes de hidrogênio intermoleculares tipo associação própria, existem em menor abundância em relação aos álcoois comuns, por outro lado, estes álcoois substituídos, devido terem como substituintes átomos de fluor, estes (fluor), podem fazer com que o hidrogênio da hidroxila, sinta-se atraído por eles, criando assim, a possibilidade de rotação deste hidrogênio, em torno da ligação (C-O), desta maneira tornando supostamente possível, a existência de pontes de hidrogênio intramoleculares.

Os álcoois fluorados são então, muito mais ácidos, que os álcoois correspondentes não substituídos, este fato foi comprovado experimentalmente, com as medidas de pka em água a 25°C, dos álcoois 2,2,2 trifluoroetanol (TFE) e 1,1,1,3,3,3 hexa-fluoroisopropanol (HFIP); para ficarem marcantes as evidências podemos comparar estas medidas com as do etanol e isopropanol. O pka do TFE é (12,4)⁽¹⁾, do HFIP é (9,3)⁽¹⁾, do etanol é (16)⁽²⁾ e finalmente do isopropanol é (15,0)⁽³⁾.

Em 1964, Middleton⁽⁴⁾ e colaboradores, estudaram os álcoois fluorados secundários e terciários, concluindo que devido as fortes tendências dos álcoois fluorados, formarem pontes de hidrogênio com substâncias básicas, eles eram excelentes solventes para materiais poliméricos, os quais possuem sítios para formação de pontes de hidrogênio. Os dióis particularmente são poderosos solventes, para resinas a temperatura ambiente como o Debin acetal, (poliformaldeído); anteriormente nenhum solvente a baixas temperaturas, era conhecido para estas resinas. Outros polímeros de difícil solubilidade como o nylon e outros poliamídeos, poliacrilonitrila, polivinil álcool e poliésteres, são apreciavelmente solúveis nos álcoois fluorados.

Alguns estudos foram feitos com os álcoois TFE e HFIP, (1), sobre suas propriedades em soluções aquosas, como densidades, volume molar parcial, viscosidade, constante dielétrica. As medidas de densidade foram feitas a 25°, 40° e 50°C, abrangendo a faixa de (0,00-99,97% Wtfe), a relação das densidades em função da concentração, foi obtida quase uma reta. As medidas do volume molar foram feitas nas mesmas temperaturas, e na mesma faixa de concentração. As viscosidades foram registradas nas temperaturas de 15°, 25°, 40° e 50°C, na mesma faixa de concentração das medidas anteriores; a relação gráfica da viscosidade, em função da fração molar de TFE (χ_{TFE}), foi observado um pronunciado máximo, nas menores temperaturas das medidas, exatamente nas menores concentrações; por volta de ($\chi_{TFE} \cdot 0,2$), fato este observado também para as misturas etanol/água e propanol/água. Para as medidas de constante dielétrica, as concentrações foram expressadas em (χ_{TFE}), abrangendo a faixa de (0,00-0,9980), nas temperaturas de 20°, 25°, 30°, 40° e 50°C; com seus valores, foi possível obter a polarizabilidade molar na temperatura de 25°C.

Estudos semelhantes foram feitos para o HFIP⁽⁵⁾, porém alguns fenômenos foram observados. Um fato interessante, foram as curvas obtidas da relação ($v-v^0$) - diferença entre o volume molar parcial do HFIP a 25°C e 50°C - com a fração molar do HFIP (χ_{HFIP}), sendo verificado a ocorrência de um máximo, entre as frações molares (0,4-0,5) do HFIP; foi proposto que tal fenômeno provavelmente seria uma indicação de formação de um complexo 1:1, entre HFIP-água. Medidas do índice de re

fração foram feitas para o HFIP/água à 20°C, com as concentrações em (%W HFIP), abrangendo a faixa de (0,00-100,00); a relação dos índices de refração em função da concentração foi encontrada quase uma reta.

Outros estudos foram feitos com o HFIP e TFE (6), como a determinação de seus momentos dipolares, em comparação com os do etanol e isopropanol. As medidas foram feitas, usando-se como solvente o ciclo hexano e a uma temperatura de 25°C; os valores para o etanol e isopropanol foram respectivamente 1,65D e 1,69D, a incerteza das medidas foi da ordem de ($\pm 0,02-0,03$ D). No caso dos álcoois fluorados TFE e HFIP os valores obtidos respectivamente, foram 2,03D e 2,05D, a incerteza no momento dipolar foi também da ordem de ($\pm 0,02-0,03$ D), a faixa na qual os valores dos momentos dipolares, dos álcoois fluorados estão contidos levando em conta um pequeno número de determinações, é da ordem de (2,03-2,29D), estes valores elevados foram tomados como uma provável indicação, de que eles realmente são capazes de formar pontes de hidrogênio intramoleculares, porém foi levado em conta também, o efeito eletrônico dos átomos de fluor, que por sua vez devem exercer uma decisiva influência no momento dipolar destes álcoois, em decorrência das possíveis configurações que podem surgir, como opções para estas moléculas.

Com esta revisão mostramos algumas propriedades dos álcoois fluorados, obtidos da literatura mostrando seus comportamentos anômalos em relação aos álcoois comuns.

I.3. ESTUDOS DOS ÁLCOOIS FLUORADOS USANDO A ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

A espectrofotometria infravermelho é um dos métodos mais usados, para estudos de associações como as pontes de hidrogênio em álcoois. Os álcoois monoméricos em soluções diluídas, com solventes inertes, apresentam uma estreita banda de vibração tipo estiramento, característica de (OH) entre (3650 - 3590cm⁻¹), o grupo (OH) livre de dímeros e polímeros, absorvem quase que nesta mesma faixa, por outro lado a banda que geralmente é atribuída a grupos (OH) associado, referente aos ál-

coois diméricos, apresenta um máximo, geralmente na faixa de $(3550-3450\text{cm}^{-1})$, tendo como característica principal, o fato de ser uma banda relativamente larga; finalmente as bandas poliméricas, que são largas têm um máximo entre $(3400-3200\text{cm}^{-1})$.

Os álcoois fluorados, como já foi enfatizado anteriormente, são mais ácidos que os álcoois comuns, obviamente são bons doadores de protons, por outro lado, eles devem ser fracos receptores de proton, logo pode-se dizer que talvez haja menor abundância de associações próprias, tipo intermolecular em relação aos álcoois não substituídos, este tipo de comportamento dos álcoois fluorados, levou alguns pesquisadores, a desenvolverem estudos espectroscópicos no Infravermelho.

Um dos primeiros estudos realizados envolveram o sistema etanol-TFE⁽²⁾, sendo determinado algumas propriedades físicas e evidências de pontes de hidrogênio. No caso de pontes de hidrogênio, os estudos foram feitos através da espectroscopia infravermelho na região de $(3800-3200\text{cm}^{-1})$. Foi proposto que como o TFE é mais forte ácido que o etanol, provavelmente seria também melhor doador na formação de complexos, por pontes de hidrogênio. Foi estudado o espectro de absorção infravermelho, na região fundamental do TFE, que demonstrou uma grande semelhança com o do etanol. Em concentrações abaixo de 0,02 Molar, a única banda observada foi a do monômero a $(3620\text{cm}^{-1}) \pm 10\text{cm}^{-1}$. Por volta de 0,05 Molar uma nova banda a (3480cm^{-1}) aparece, análoga a banda de dímeros do etanol e bem perceptível. Ainda há maiores concentrações, há o aparecimento de bandas adicionais a menores frequências, presumivelmente devido a maiores complexos. Foi comparado os dois espectros do etanol e TFE, sendo sugerido, que a associação própria em soluções diluídas, são de importância comparáveis. Entretanto, não foi concluído através dos espectros, se a associação própria do TFE, envolve pontes de hidrogênio só do tipo (O-H...O), ou também do tipo (O-H...F).

Foram investigados álcoois polihagenados⁽⁷⁾, incluindo particularmente o TFE no estado líquido puro, foi demonstrado de uma maneira geral, a existência de uma fraca banda de estiramento de (OH) por volta de (3628cm^{-1}) . Sugeriu-se que esta banda ocorre em função de grupos (OH), intramolecularmente ligados, através de pontes de hidrogênio, com um átomo de halogênio, tipo

(O-H...X) onde (X=F, Cl).

Outros estudos comparativos foram feitos com os álcoois comuns não substituídos, e álcoois fluorados primários (9). Em trabalhos anteriores (10), foram estudados os álcoois comuns e foi verificado o caráter dublete nas bandas vibracionais, tipo estiramento na região fundamental de (OH); foi explicado que a ocorrência destas bandas, era devido ao isomerismo rotacional em volta da ligação (C-C). Estudos espectroscópicos comparativos foram feitos, com os mesmos (8) e foi observado que os álcoois fluorados ao contrário dos álcoois comuns, possuem isômeros gauche mais estáveis, que os isômeros trans, devido os álcoois fluorados apresentarem banda dublete, com picos situados por volta de (3635cm^{-1} e 3620cm^{-1}). Nos isômeros gauche o grupo (OH), está interagindo com um átomo de fluor, estabilizando a molécula. A banda infravermelho atribuída ao isômero gauche, consiste da soma de energia dos dois isômeros, cuja a energia média é comparável a do isômero trans, especificamente no TFE a forma gauche existe em maior população; quando este álcool está em solução, devido existir três átomos de fluor, o grau de liberdade rotacional sobre a ligação ($\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$), não produz isomerismo e todas as conformações pertencem a forma gauche. Através de resolução matemática da banda dublete, (área de banda trans/área da banda gauche = 0,042), do TFE, foi sugerido que este álcool existe predominantemente ligado na forma gauche.

Krueger e Metter (11), estudaram haloetanois em soluções de tetracloreto de carbono, onde o 2,2,2 tribromoetanol, 2,2,2 tricloroetanol, apresentaram uma banda simétrica na região fundamental de vibração tipo estiramento (OH), em todas as faixas de temperatura, por outro lado o TFE e o dicloroetanol, mostraram pequena assimetria em todas as faixas de temperatura. Verificaram que para os trihaloetanois, há um equilíbrio entre o (OH) deve permanecer na forma gauche, interagindo com pelo menos dois halogênios. Algumas medidas com TFE foram feitas, a uma temperatura de 20°C . A banda atribuída a forma trans, está situada em (3635cm^{-1}) e para forma gauche em (3618cm^{-1}), o ($\Delta\nu = 21\text{cm}^{-1}$), ΔH dos dois confôrmeros = $-13,890\text{ kJ/mol}$; (ΔG dos dois confôrmeros) = $-4,68\text{ kJ/mol}$; e o ($\Delta S = -7,5\text{ e.u.}$). Para os monofluoroetanol foram determinados a 28°C , o (ΔH (dos dois confôrmeros) = $-8,66\text{ kJ/mol}$); (ΔG (trans e gauche) = $-4,1\text{ kJ/mol}$) e o (ΔS

(trans/gauche) = 15,06 KJ/mol). Comparando estes parâmetros dos dois álcoois, foi concluído que como os valores de TFE são maiores, implica que provavelmente o TFE tem ponte intramolecular (O-H...F), bem mais forte, que os monofluoroálcoois. Algumas contribuições foram enumeradas por estes pesquisadores, como fatores que consolidam a proposição da existência de pontes intramoleculares, nos trihaloetanois, mais especificamente no TFE. Em primeiro lugar, a existência de ponte intramolecular aumenta a acidez do álcool, fato comprovado pelo seu pka (12,4). A banda de (OH) livre, do trihaloetanois (trans), desaparecem na ordem ($F_3C > Cl_3C > Br_3C = 0$); isso foi explicado em termos de fatores, que demonstram a força da ponte de hidrogênio intramolecular (O-H...F), na ordem ($F > Cl > Br$): (a) o aumento do tamanho dos halogênios na ordem ($F < Cl < Br$), faz com que o hidrogênio do grupo (OH), se ligue mais facilmente com o menor átomo (O-H...F); (b) a repulsão halogênio/halogênio aumenta, com o tamanho do átomo, quanto maior for o halogênio do grupo (CX_3), mais o halogênio aproxima-se do (OH), causando deformações angulares na molécula; (c) o aumento de polarizabilidade na ordem de ($F < Cl < Br$), resulta na repulsão entre os átomos X, e o par de orbitais solitários do oxigênio do grupo (OH), que aumentará também na ordem de F Cl Br, favorecendo a ligação do átomo de hidrogênio, numa forma cuja a acessibilidade dos orbitais dos halogênios, pelo proton, aumentará também na ordem ($F < Cl < Br$). O TFE apresenta formas trans, devido principalmente ao pequeno tamanho dos átomos de fluor, que ficam a uma certa distância do grupo (OH), fazendo com que algumas moléculas não fiquem, por pontes de hidrogênio intramoleculares.

Murto e Kivinem ⁽¹²⁾, desenvolveram estudos com os álcoois TFE e HFIP, em soluções usando como solvente o tetracloreto de carbono, fazendo parte de estudos iniciados anteriormente com estes álcoois ⁽¹⁾, este estudo foi feito usando a espectroscopia infravermelho.

Estes pesquisadores fizeram um estudo comparativo entre TFE e HFIP, com etanol e 2-propanol em soluções de tetracloreto de carbono, inicialmente foi determinado a constante de equilíbrio entre monômero e dímeros (Kc), assumindo que os dímeros eram cíclicos. Estas determinações foram feitas nas temperaturas (0°, 15°, 25° e 40°C); para o TFE e HFIP os valores de

(Kc) a 25°C, foram respectivamente (0,65 e 0,12 (l/mol)), porém, no caso de etanol e 2-propanol os valores de (Kc) a 25°C, foram respectivamente, (0,89 e 0,82 (l/mol)). Foi concluído que o TFE tem poucas possibilidades de associação própria intermolecular, e que o HFIP, praticamente não possui associação própria intermolecular. Estas conclusões foram comprovadas através dos espectros no infravermelho, onde comparativamente, foi observado, que realmente o TFE, tem uma estreita e intensa banda de absorção de (OH) livre, enquanto que a banda referente aos dímeros e polímeros, só são observadas em maiores concentrações de TFE em soluções de tetracloreto de carbono. Foi comparado ainda espectros infravermelho do TFE e etanol, ambos líquidos e puros, sendo que a banda atribuída ao (OH) livre, existe consideravelmente para o TFE, porém, está ausente no espectro do etanol. O calor da dimerização à 25°C ($\Delta H_f = - 22,17$ KJ); ($\Delta G^\circ = + 1,00$ KJ/mol) e ($\Delta S^\circ = - 0,078$ KJ/mol), ambos à 25°C, a banda monomérica do TFE, em solução de tetracloreto de carbono, ocorre em (3619cm^{-1}). As bandas referentes aos dímeros e polímeros, ocorrem por volta de (3512cm^{-1} e 3375cm^{-1}), respectivamente. O álcool HFIP é o menos associado dos outros álcoois. Baseados nisso, estes pesquisadores propõem que nenhum dímero estaria presente a baixas concentrações do álcool; as medidas em soluções de tetracloreto de carbono a 25°C, foram feitas na faixa de (0,05-0,1 M), a banda monomérica do HFIP, apresenta dois máximos a (3578cm^{-1} e 3615cm^{-1}). O primeiro pico aumenta em relação ao último conforme o aumento da concentração. O máximo da banda dimérica fundamental está em (3497cm^{-1}). A banda polimérica, só tem uma fraca indicação quando a concentração da solução é aumentada para 1M com um máximo por volta de 3380cm^{-1} . Outros estudos foram desenvolvidos sobre os álcoois fluorados TFE e HFIP, em soluções de tetracloreto de carbono⁽¹³⁾. Foram estudados os picos situados na região 3578cm^{-1} e 3615cm^{-1} no espectro do HFIP e concluíram que o da região de 3578cm^{-1} , é um pouco menor que o de 3615cm^{-1} , logo a espécie que dá origem ao pico de 3578cm^{-1} , deve ter energia um pouco menor em relação ao outro pico, e também esta espécie deve ser a mais estável, foi calculada a diferença de entalpia entre as duas espécies (0,418 KJ/mol). Foi definido comparativamente com outros álcoois fluorados, que a banda (3615cm^{-1}) do espectro do HFIP em solução de

tetraclorêto de carbono, poderia corresponder ou a banda do (OH) completamente livre situada a (3635cm^{-1}) , ou a banda de (OH) associado, situado a (3619cm^{-1}) , no espectro infravermelho do TFE; e finalmente, foi concluído que a banda de vibração tipo estiramento do HFIP, situada a (3615cm^{-1}) , seria similar a vibração do (OH) associado do TFE a (3619cm^{-1}) .

Neste trabalho foi enfatizado que os resultados obtidos não poderiam ser explicados, só levando-se em conta o isomerismo rotacional em torno do eixo (C-O), algumas suposições adicionais deveriam ser feitas. Em primeiro lugar, que o átomo de hidrogênio da hidroxila, poderia estar simultaneamente ligado a dois átomos de fluor, e em segundo lugar, que além da rotação em volta do eixo (C-O), também a rotação do grupo (CF_3) poderia ocorrer. Esta última suposição seria uma explicação para o fato do HFIP ter uma banda a 3578cm^{-1} . Foi proposto duas estruturas para o HFIP: (1) o hidrogênio da hidroxila, estaria ligado a apenas um átomo do fluor e os grupos (CF_3) estariam em posições escalonadas, como os dois grupos (CF_3) , não podem permanecer na forma escalonada, em relação ao átomo central, devido a mútua repulsão dos átomos de fluor, o grupo (CF_3) gira 60° assumindo a outra estrutura possível, esta primeira estrutura estaria relacionada com a banda situada a 3615cm^{-1} , que deve ter maior energia que a segunda estrutura; (2) foi sugerido que o hidrogênio da hidroxila estaria ligado a dois átomos de fluor, de modo que os grupos (CF_3) estariam dispostos na forma eclipsada, esta estrutura é energeticamente um pouco menor que a estrutura (1), e estaria relacionada com a banda situada a 3578cm^{-1} (ver figura IV.7) -

Kivinen, Murto e colaboradores⁽¹⁴⁾, fizeram estudos em complexos formados entre várias bases, e os álcoois TFE e HFIP; nas temperaturas de $(0^\circ, 15^\circ, 25^\circ, 40^\circ \text{ e } 50^\circ\text{C})$. Em todos os casos a formação de complexos com HFIP foi sempre mais acentuada que com o TFE. Fizeram também estudos em complexos do etanol, para fins comparativos e observaram, que os álcoois fluorados, formam complexos intermoleculares de associação mista, mais estáveis que o etanol. Algumas medidas termodinâmicas foram feitas para complexos 1:1 e outras medidas preliminares para complexos 2:1.

Para o sistema etanol/acetona em soluções de tetracloreto de carbono as medidas obtidas, que evidenciam complexação através de ponte de hidrogênio foram feitas a 25°C, a constante de equilíbrio de associação do álcool com a base na proporção de 1:1, foi de ($K_{11}=1,143$ l/mol) e o (ΔH_{11}) de formação foi (-12,133KJ/mol). Para o sistema TFE/acetona, os resultados das medidas feitas para a complexação na proporção 1:1, foram; constante de equilíbrio de associação do álcool com a base a 25°C, ($K_{11}=8,91$ l/mol), e o (ΔH_{11}) de formação igual (-15,564KJ/mol). Para o sistema HFIP/acetona, os resultados da complexação 1:1 foram; constante de equilíbrio de associação de álcool com a base, na proporção de 1:1 a 25°C ($K_{11}=49,0$ l/mol) e o (ΔH) de formação (-24,852KJ/mol). Valores de ΔG° , ΔS° e Δv para HFIP, TFE e etanol a 25°C, também foram obtidos; neste caso mostraremos apenas para sistemas com acetona; no sistema TFE/acetona supondo menor abundância de complexação 1:1, temos que ($\Delta G^\circ = -5,439$ KJ/mol;) ($\Delta S^\circ = -0,033$ KJ/mol) e ($\Delta v = 172\text{cm}^{-1}$). Para o sistema envolvendo o HFIP temos: ($\Delta G^\circ = -9,623$ KJ/mol), ($\Delta S^\circ = -0,051$ KJ/mol) e ($\Delta v = 297\text{cm}^{-1}$). Finalmente para o sistema etanol/acetona também a 25°C, temos; ($\Delta G^\circ = -0,334$ KJ/mol); ($\Delta S^\circ = -0,039$ KJ/mol) e ($\Delta v = 113\text{cm}^{-1}$).

Foi discutido o grau de associação própria em soluções de álcoois fluorados⁽¹⁶⁾. Foi estudado a dependência da anarmonicidade e temperatura, da vibração de estiramento (OH) dos álcoois fluorados em comparação com os dados para os álcoois correspondentes não fluorados. Foi concluído que não há nada definitivo, quanto a questão se os álcoois comuns, seriam mais associados que os álcoois fluorados.

Murto, Kivinen e colaboradores⁽¹⁸⁾ determinaram 30 modos de vibrações fundamentais, no espectro gasoso do HFIP, dos quais 11 são estiramentos, 16 deformações e 3 vibrações tipo torção. Se as rotações em volta das ligações (C-C) e C-O), são relativamente livres, o grupo pontual é (Cs). A frequência da banda dublete (OH), em espectro gasoso, está situada por volta de (3666 e 3626 cm^{-1}), devido a heterogeneidade conformacional das interações intramoleculares. Os espectros infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro Perkin Elmer 180. Se a temperatura é variada no espectro de vapor, a forma do pico situado em (3626 cm^{-1}) permanece fixa, porém o pico da região de (3666 cm^{-1})

desloca-se para maiores frequências, com a diminuição da temperatura. A diferença de entalpia dos confôrmeros no estado gasoso é (4,6 KJ/mol), em comparação com os confôrmeros de soluções em tetracloreto de carbono, cuja diferença de entalpia é de (0,6 KJ/mol, foi concluído que soluções de tetracloreto de carbono , parece que os confôrmeros estão melhor estabilizados.

Através de espectros infravermelho foram estudados a formação de complexos, através de pontes de hidrogênio, na fase gasosa com TFE⁽¹⁹⁾ e outros fortes protons doadores. Foi encontrado muita semelhança entre os complexos formados, com o fenol e TFE; e também muita similaridade entre os deslocamentos ($\Delta\nu$) , para os complexos formados por pontes de hidrogênio, entre o fenol e o TFE. Entre os dois álcoois, a maior diferença de ($\Delta\nu$) foi na complexação com a acetona, o ($\Delta\nu$) para o fenol foi (112cm^{-1}) e para o TFE ($\Delta\nu = 130\text{cm}^{-1}$). O contorno da banda para complexos (O-H...B), para acetona e éteres com TFE ou fenol, mostram dois máximos. Por exemplo, o complexo formado pela acetona com TFE, tem um máximo a (3454cm^{-1}) e outro a (3527cm^{-1}), por outro lado o fenol tem um a (3425cm^{-1}). Foi sugerido que o espectro gasoso do complexo TFE/acetona, tem uma estrutura dublete para a banda (O-H...B). Foi deduzido que as características devido a posição de seus centros seriam , provavelmente, de complexos 1:1.

Foi concluído que o uso do TFE, permite uma larga faixa de complexos na fase gasosa do tipo (O-H...B). Este álcool deve formar mais fortes complexos que o etanol, os valores de são cerca de 1,7 vezes maiores e aproximadamente iguais para os complexos correspondentes ao fenol.

Recentemente, foram obtidos dados termodinâmicos para complexos 1:1 de ponte de hidrogênio, do sistema TFE/acetona⁽¹⁵⁾ as medidas foram feitas na densidade de vapor a ($25^{\circ}, 35^{\circ}$ e 45°C). Foram comparados os resultados obtidos na fase gasosa, com os resultados de literatura para TFE/acetona, supondo a formação de complexo, 1:1 em tetracloreto de carbono. Para a fase vapor do sistema, foi determinado a 25°C , a constante de equilíbrio para a formação do complexo, como sendo ($K_{11}(\text{M}^{-1}) = 47,3 \text{ l/mol}$), para o complexo em solução a uma temperatura de ($24 \pm 1^{\circ}\text{C}$) ($K_{11}(\text{M}^{-1}) = 7,3 \text{ l/mol}$) a energia de formação do complexo no estado ga

soso é ($\Delta E^0 = -(28,40 \pm 0,13 \text{ KJ/mol})$) e para o complexo em solução ($\Delta E^0 = \Delta H^0 = -(21,13 \pm 0,2 \text{ KJ/mol})$). Foi concluído pelos dados termodinâmicos, que o complexo é mais estável na fase vapor, que em solução tetracloreto de carbono.

Esta revisão foi feita, no sentido mais abrangente possível, para o estudo dos álcoois fluorados através de espectros infravermelho, devido ser um dos métodos mais usados para a detecção de complexos por pontes de hidrogênio. Podemos observar em toda esta revisão, uma substancial especulação sobre a disposição estrutural dos álcoois fluorados, TFE e HFIP no estado líquido e gasoso puro; em soluções, e em sistemas binários, foi verificado sua capacidade de associação por pontes de hidrogênio intermoleculares, e foram feitas atribuições de bandas para os álcoois no estado líquido e gasoso. Foi constatado as possibilidades de associação própria destes álcoois e também a sua capacidade de associação com bases, através de pontes de hidrogênio.

I.4. ÍNDICE DE REFRAÇÃO

A refratometria foi um método muito usado, para determinação de estruturas de compostos orgânicos, em soluções binárias, devido principalmente a simplicidade de seu manuseio e a rapidez, com que se obtêm os resultados.

Das muitas tentativas utilizadas para descrição de um método definitivo, para a determinação de estruturas de compostos orgânicos; os mais importantes para este trabalho, foram os desenvolvidos para a detecção de complexos moleculares formados, através de pontes de hidrogênio em soluções binárias.

Muitas controvérsias existem na literatura, realmente desde o início do século, quando teve início o uso da refratometria, nas análises físico-químicas; que tinham por finalidade a obtenção de informações sobre as interações entre os componentes de uma solução, suas associações e dissociações, observando-se simplesmente as formas das curvas isotérmicas geradas, quando era relacionado graficamente, o índice de refração em função da concentração da solução.

As publicações que contestam o método, baseiam-se principalmente no fato de que não há fundamentos físicos, para se relacionar o índice de refração, em função da concentração da solução, questionam qual a melhor maneira de se expressar concentração, para se obter informações mais claras, sobre o que acontece na solução, através das curvas isotérmicas geradas, pelas medidas do índice de refração, quando relacionadas, em função da concentração.

Em 1955 Arshid, Giles e colaboradores (20), fizeram estudos sobre a formação de complexos, através de pontes de hidrogênio intermoleculares de associação mista, usando o índice de refração. Baseados na lei de Maxwell "o quadrado do índice de refração de uma substância é igual a constante dielétrica", estes pesquisadores vieram a usar o quadrado do índice de refração para os estudos que se propuseram desenvolver. Inicialmente, fizeram estudos relacionando a constante dielétrica em função da composição do sistema binário, porém em sistemas que envolviam a água, as curvas mostraram resultados esdrúxulos; então baseados na lei de Maxwell já citada, eles tentaram através da relação entre o quadrado do índice de refração em função da concentração, obter informações sobre o comportamento de sistemas binários, envolvendo moléculas polares, mais precisamente informação sobre associação através de pontes de hidrogênios com formação de complexos moleculares observando apenas a forma da curva. Foram feitos testes de aditividade em soluções binárias, cujos os componentes não interagem. Sendo obtida uma reta atribuída ao comportamento ideal e aditivo dos componentes da relação entre o quadrado do índice de refração em função da concentração das soluções. Quando os componentes da solução interagem, foram detectadas quebras nas curvas isotérmicas, desvios da aditividade que foram relacionadas com a formação de complexos moleculares e com a proporção molar que eles estão associados na solução. Este método foi usado, tanto para detecção de complexos, com fracas pontes de hidrogênio, como em complexos com fortes pontes. A validade do método foi comprovada, através da comparação de seus resultados, com os resultados de outros métodos, tais como a espectroscopia infravermelho. A concentração das soluções binárias, foram expressadas em (% proporção molar).

Ioffe (21,25) publicou duas revisões de toda a refratometria sob uma ótica crítica, com relação aos métodos para a detecção de complexos em soluções binárias. De acordo com este pesquisador, a refratometria não é o método mais sensível, para os estudos de interações intermoleculares, só revelando resultados comparativos, quando ocorrem interações muito fortes ou seja; justamente nos casos onde compostos estáveis são formados. Estudando os sistemas onde tais interações ocorrem, a refratometria pode ser largamente usada, em importância igual aos outros métodos.

Como o método é de fácil avaliação, tecnicamente simples e de alta precisão, seu uso neste campo é conveniente. Atualmente entretanto, a refratometria deve ser olhada como técnica de difícil adaptação, para estudos de interações não acompanhadas de uma grande mudança na estrutura e polarizabilidade de um grande número de moléculas.

Muitos estudos foram feitos, aproveitando o sucesso do método refratométrico (20), por exemplo foi tentado a determinação da constante de equilíbrio de formação de complexos 1:1 em solução $[A+B \rightleftharpoons AB]$ (22). O método proposto, ficou conhecido como o método das variações contínuas, baseia-se no tamanho do desvio da aditividade, que a interação entre os componentes de uma solução binária provoca, nas curvas isotérmicas, este desvio é relacionado com a concentração do complexo formado (AB), que como no caso de Giles (20) é expressada em (% proporção molar). Os valores obtidos para a constante de equilíbrio de vários sistemas, coincidem com os valores obtidos para estes sistemas, usando outros métodos.

Giles e colaboradores (23), desenvolveram também outro método para determinação de constante de equilíbrio, calor de formação, energia livre e entropia dos complexos formados - por pontes de hidrogênio, em soluções binárias aquosas e não aquosas, baseado em seu método refratométrico; este método foi chamado método do excesso de soluto e seus resultados foram comparados com outros propostos na literatura (22). Este método baseia-se na proposição; "Em uma solução binária, se um dos componentes está em grande excesso em relação ao outro, então no equilíbrio, a reação de complexação será assumida como total" (24).

Os resultados obtidos pelo método são excelentes, em contraste com os valores obtidos por outros métodos na literatura, para os sistemas estudados.

Foi também discutida as possibilidades de determinação de constante de equilíbrio, através de um programa de computador, supostamente de maior sensibilidade que os métodos experimentais (26). O método foi usado em sistemas onde ocorre a formação das espécies HgCl_3 e HgCl_4^{-2} . Foi obtido relativo êxito com relação a sensibilidade do método.

Com esta pequena revisão podemos observar que o método refratométrico, apesar de ser o método físico mais antigo - usado na química, ainda não conseguiu firmar-se definitivamente entre os químicos, ainda continua sendo um método polêmico para detecção de estruturas de moléculas orgânicas, e no caso deste trabalho para a detecção de complexos moleculares em soluções, formados por pontes de hidrogênio. Trata-se de um método muito simples e rápido na obtenção de resultados, daí por que ocorre uma necessidade marcante de se tentar elucidá-lo, de forma mais racional.

I.5. ESTUDOS TEÓRICOS

Nos últimos dez anos, numerosos artigos têm discutido aspectos teóricos e experimentais da ponte de hidrogênio. Este grande aumento nos estudos teóricos de ponte de hidrogênio, foi devido a (1) o advento de computadores bem mais rápidos, os quais permitem estudos não empíricos de SCF, para sistemas maiores; (2) o desenvolvimento de toda a teoria de OM, de semi empírico de toda a eletrônica de valência com as quais foram feitos cálculos de 50 átomos e 100 elétrons de valência (27).

Nos recentes anos, houve muito progresso para um desenvolvimento satisfatório de métodos moleculares semi empíricos. Estes métodos podem ser divididos em duas classes: (1) Na teoria eletrônica - eletrônica, comumente conhecida como teoria de Huckel estendida, os elementos diagonal do Hamiltoniano são avaliados empiricamente, e os elementos de diagonal-off, são uma

média dos elementos de diagonal pesado pela sobreposição, entre os diferentes orbitais atômicos. Orbitais moleculares e suas energias de um elétron associado, são encontradas por diagonalização da matriz de Hamiltoniano e os elétrons são colocados nestes orbitais. A energia total (E_t), é tomada como sendo das energias de um elétron dos orbitais ocupados. (2) teoria de dois elétrons, apareceram muitas formas, por exemplo; CNDO, MINDO e INDO, que são relativamente semelhantes. O mais comumente usado é o CNDO/2 e este método aproxima os termos de um centro, através da eletronegatividade de Mulliken, conjunto de termos de atração de dois centros, igual a carga do caroço do núcleo, vezes a integral de repulsão eletrônica, entre a valência dos orbitais (s) nos dois centros e a integral de repulsão de dois elétrons, usando a nuvem dos orbitais de valência (s).

Dos métodos semi empíricos usados para estudos de pontes de hidrogênio, o CNDO/2 é bem superior em relação aos demais. Comparando o CNDO/2 com *ab initio* em cálculos com dímeros revelam que o CNDO/2 encontra razoáveis energias de dimerização em muitos casos, porém, estas energias são sempre muito dependentes da geometria do monômero escolhido, (em contraste com o monômero *ab initio*). Isto é devido a diferença no comprimento da ligação entre o calculado e o experimental. No *ab initio* é menor (2%), considerando que o CNDO/2 superestima, os comprimentos de ligação cerca de 10%. Nos polímeros (HF), o CNDO/2 exagera consideravelmente, a energia da ponte de hidrogênio. A energia de formação de dímeros calculada pelo CNDO/2, é enormemente exagerada, quando são examinadas as interações ($\pi-\pi$). Em suma, o CNDO/2 apresenta-se como o mais apropriado método para estudos da ponte de hidrogênio porém ainda tem significantes defeitos (27).

Foram usados cálculos *ab initio*, para cálculos de pontes de hidrogênio intramoleculares (50); este método foi muito usado para cálculos de energia de estabilização, de complexos ligados por pontes de hidrogênio. Baseado em dados de micro-ondas, foram feitos cálculos para 2-fluoroetanol, que possui possibilidades de ponte de hidrogênio intramolecular, que lhe dá maior estabilidade. Os cálculos foram desenvolvidos, usando um conjunto de funções STO - 3 G de acordo com Pople; foram otimi-

zados comprimentos e ângulos de ligação, que influenciaram nas pontes de hidrogênio. Foi concluído que a mais estável conformação é a forma gauche, devido interações (O-H...F).

Foram desenvolvidos modelos físicos de ponte de hidrogênio (A-H...B), por exemplo, baseados em funções de onda de orbital moleculares *ab initio*⁽⁵¹⁾, foram usadas definições baseadas na representação de orbital molecular, foram estabelecidas três quantidades de monômeros, $M(A-H)$; ΔI (diferença entre o primeiro potencial de ionização, do doador de eletrôn e o átomo gás nobre); e l (o comprimento da ponte hidrogênio do par solitário). Este modelo organiza resultados computados, através de funções de onda *ab initio* e racionaliza a energia de dimerização, transferência de carga, momento dipolar, separação internuclear, constante de força de estiramento, realçando a intensidade do infravermelho. O modelo dá qualitativas explicações e alguns quantitativos resultados, para as propriedades das pontes de hidrogênio: a forte ponte de hidrogênio encontrada em íons cristalinos, a fraca ponte de hidrogênio para os eletrons em moléculas orgânicas.

Allen⁽⁵³⁾ propõe um modelo linear de ponte de hidrogênio, planejado e caracterizado por três parâmetros físicos do isolado doador de eletrôn e moléculas protonadoras: $(\mu A-H)$ o momento dipolar; (ΔI) , a diferença entre o potencial de ionização do eletrôn doador e o correspondente gás nobre e (I) , o comprimento do doador de eletrons. O modelo é capaz de explicar a energia de dimerização, transferência de carga, separação internuclear, direcionalidade, constante de força do estiramento, momento dipolar do dímero.

Curtiss e colaboradores⁽⁴⁴⁾, fizeram cálculos *ab initio* com vários isômeros rotacionais do TFE e com quatro possíveis estruturas de dímeros. O dímero mais estável foi o de estrutura cíclica, envolvendo isômero de estrutura gauche escalonada, do TFE. Foi observado como viável, uma ponte de hidrogênio extra devido a presença de fluor, que aumenta a estabilidade do dímero. Foram empregados métodos padrões SCF-LCAO, neste estudo e o conjunto de funções usadas é o mínimo STO-3G. Estas funções deram resultados razoáveis, para os complexos ligados por ponte de hidrogênio. Um conjunto de funções estendida -

4-31G, foram usados nos cálculos de vários isômeros rotacionais do TFE. Um modelo experimental padrão, foi usado para a geometria da molécula do TFE. Nos cálculos de dímeros, os conjuntos intermoleculares foram otimizados para ($\pm 2^\circ$) e o comprimento da ponte de hidrogênio, para ($\pm 0,01 \text{ \AA}$).

O programa MINDO, (modified intermediate neglect of differential overlap): foi desenvolvido por Dewar e colaboradores (28-31), através de uma combinação entre o seu método PNDDO e o método de Pople INDO. O objetivo específico desta nova parametrização, foi o de designar um método que reproduzisse com maior precisão, as propriedades físicas. Três sucessivas reparametrizações foram feitas, sendo cada uma superior a anterior. O resultado final MINDO/3, é o melhor de todos os métodos semi empíricos SCF até hoje conhecido (32). Com o MINDO/1 Dewar e colaboradores, foram capazes de calcular calores de formação, com resultados excelentes em relação aos valores obtidos experimentalmente, porém encontraram fracos resultados para os cálculos de energias relativas de isômeros rotacionais. O MINDO/2 é o MINDO/1 reparametrizado, culminando com o melhoramento nos cálculos de geometria e valores mais razoáveis, para energias e constantes de força. Este programa apresentou dois problemas, a superestimação do comprimento da ligação (CH) e a subestimação das energias de tensão, em sistemas de pequenos anéis; a nova parametrização do MINDO, foi chamada MINDO/3. Esta parametrização permite cálculos constituídos de dez diferentes átomos. Sendo neste caso necessário o cálculo de 159 parâmetros, contudo os resultados superiores do MINDO/3 justificam tais parametrizações.

A diferença principal entre o MINDO/3 e os outros métodos semi empíricos é que os cálculos do MINDO/3, tendem a nos dar resultados procurando ser um guia quantitativo, do comportamento químico, em vez de tentar obter melhores resultados para os cálculos (RH) com os outros métodos (28). Em vista disto, neste trabalho foi usado o método MINDO/3 e os seus resultados, foram correlacionados com os mesmos estudos experimentais de ponte de hidrogênio envolvendo os álcoois fluorados.

CAPÍTULO II

ESPERIMENTAL

(...) Como uma vela fúnebre de cera,
chorei bilhões de vezes com a
canseira de inexorabilíssimos
trabalhos!

(Augusto dos Anjos, 1884 - 1914)

II.1 REFRAATÔMETRO

O refratômetro, é um instrumento usado principalmente para a determinação de índice de refração (n), de líquidos e as vezes também de sólidos. De uma maneira simplista, podemos definir o índice de refração, como a relação da velocidade da luz no vácuo, com aquela do meio, ou seja; a relação entre o seno do ângulo (ϕ_v), formado pelo raio da luz com a normal, em relação a superfície no vácuo, e o seno do ângulo correspondente (ϕ_m) no meio.

Os refratômetros em geral, operam usando o conceito do ângulo crítico (ϕ_{crit}), que é o ângulo (ϕ_m), para o qual (ϕ_v) é exatamente 90° ; logo o índice de refração em relação ao ângulo crítico, é a relação entre a unidade e o seno do ângulo (ϕ_{crit})⁽³³⁾

Neste trabalho, foi usado o refratômetro Abbe modelo A, Carl Zeiss fabricado na Alemanha, o prisma de medição abrange a faixa de (1,3000-1,7100); para a iluminação foi usado uma lâmpada de filamento de tungstênio de 100 volts, que produz luz branca, o aparelho é acondicionado termicamente, com banho de água, bombeado por um termostato automático, Ultra Thermost-MTA Kutese, tipo 606, fabricação húngara, com o fluxo de água controlável manualmente.

1.a - Procedimento de medição e descrição do refratômetro Abbe.

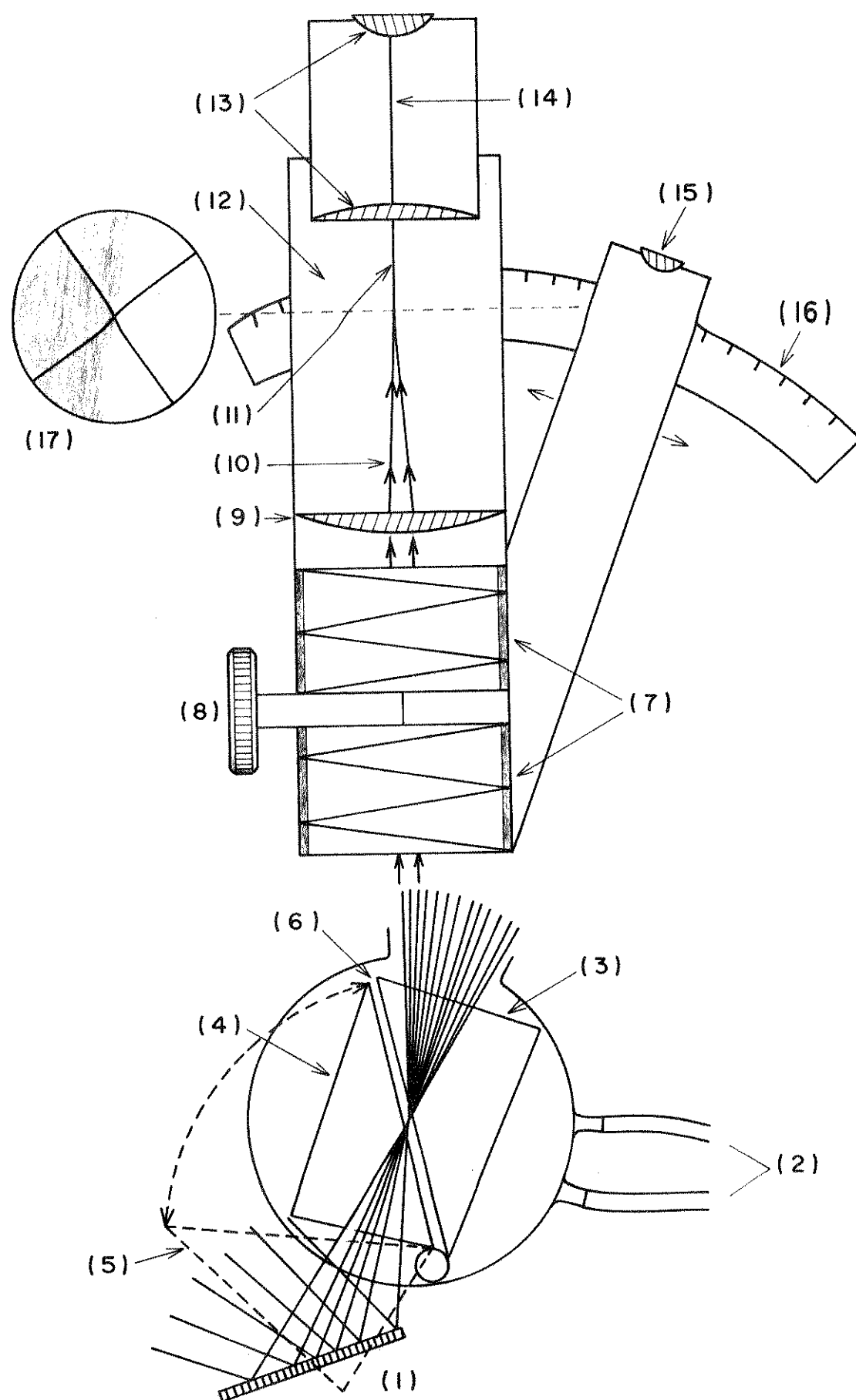
Na figura (II.1), estão os componentes do refratômetro Abbe; Há dois prismas de compensação Amici(7), que estão dispostos um sobre o outro e situados na frente da objetiva do telescópio. Eles foram construídos de uma variedade de diferentes vidros e estão de tal maneira desenhados, que não desviam, o raio de luz correspondente a linha D, amarelo de sódio(11). Estes prismas tem a finalidade, de remover as divergências dos raios críticos, de diferentes comprimentos de ondas, provenientes do uso de fontes comuns, como a lâmpada de filamento de tungstênio, tornando nítido e bem definido, o limite crítico que é observado através do telescópio. O limite crítico é a linha divisória,

FIGURA II.1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM REFRAATÔMETRO ABBE ⁽³⁴⁾

Nesta figura mostramos os componentes de um refratômetro ABBE:

(1) espelho; (2) conexões para tubos de borracha, onde adapta-se o termostato para o banho de água nos prismas e conseqüente controle de temperatura da medida; (3) prisma de refração; (4) prisma de iluminação (posição fechada) ; (5) prisma de iluminação (posição aberta); (6) amostra líquida ; (7) prismas de compensação AMICI ; (8) botão do compensador; (9) lente ; (10) raios críticos ; (11) raio de precisão; (12) plano focal ; (13) lentes ; (14) eixo do telescópio; (15) visor para a leitura da escala; (16) escala do índice de refração; (17) campo de enfoque .

FIGURA II . I - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM REFRATO-
METRO Abbe



que o ângulo crítico de refração, forma entre a região escura e a iluminada, dentro do prisma, ver figura (II.2.9).

As medidas foram feitas em amostras líquidas, algumas gotas da amostra são colocadas no prisma de medição, figura

- (3) que está fixo no aparelho; há um segundo prisma chamado de iluminação figura II.1 - (4), móvel e durante as medidas figura II.1 - (5), fica sobreposto ao prisma de medição, fixando a amostra. A superfície deste prisma é porosa, justamente o oposto do prisma de medição, a sobreposição dos prismas, forma um filme na amostra, com espessura de 0,1 mm figura II.1 - (6). Há um espelho móvel figura II.1 - (1), que tem a finalidade de levar os raios de luz, da fonte luminosa, à amostra através de reflexão, este tipo de medida é chamado luz refletida. Por outro lado, quando o espelho não é usado, a luz chega à amostra, através de uma abertura situada no envólucro metálico, do prisma de iluminação, esse tipo de medida é chamado luz transmitida.

O tipo de medida utilizado neste trabalho foi o da luz refletida. O procedimento detalhado sobre as medidas do índice de refração é mostrado na figura II.1. De uma forma concisa, a marcha sistemática é: A luz inicialmente é refletida no espelho (1) e interage com o prisma de refração, em um ponto zero, com ângulos de incidência (i) que varia de ($0-90^\circ$), os raios são refratados em uma região do prisma, limitada pela normal ($N-N'$) e o raio crítico, em outras palavras o ângulo crítico de refração (c), dá origem a uma linha divisória bem definida, chamada limite crítico, entre a região iluminada e a região escura, no interior do prisma, ver figura II.2a. Ainda observando a figura II.1, os raios críticos de todos os comprimentos de onda, ultrapassam os prismas Amici (2) e se superincidem em uma linha do plano focal do telescópio (11,14), formando limite crítico difuso, este problema é resolvido pelos prismas de compensação Amici (7,8). A leitura do índice de refração é feita através de um telescópio (15), que mostra um campo visual, constituído na parte superior pelo campo de enfoque (17), onde é determinado a nitidez da linha crítica, e abaixo a escala do índice de refração, ver figura II.3. A precisão das medidas do índice

FIGURA II.2 - O LIMITE CRÍTICO NO PRISMA⁽³⁵⁾:

(1.a) prisma de refração ; (2.a) amostra ; (3.a) ângulo crítico ou de refração; (4.a) raio crítico ; (5.a) ângulo de incidência ; (6.a) limite crítico de refração.

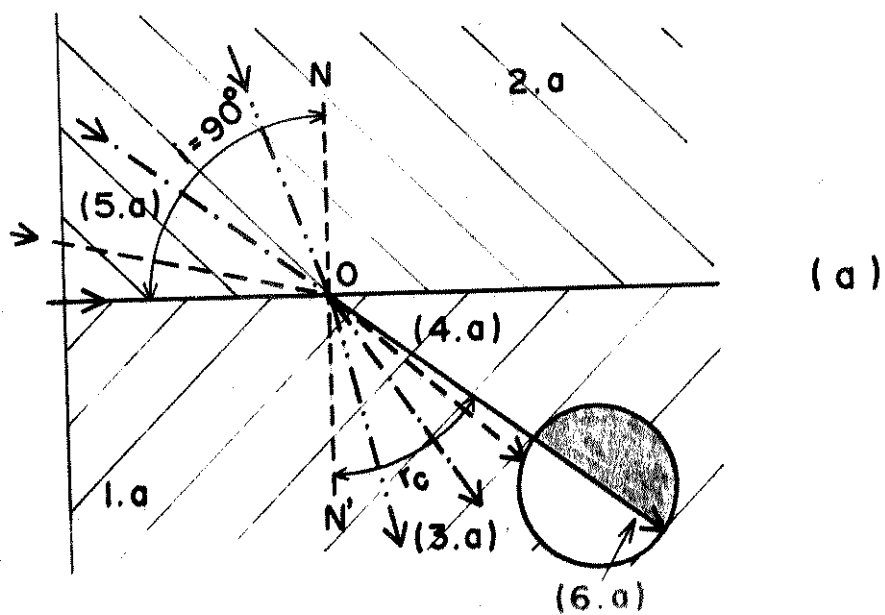


FIGURA II.2 - a) LIMITE CRÍTICO DO PRISMA

FIGURA II.3 - CAMPO VISUAL DO REFRAATÔMETRO ABBE MODELO A DA CARL ZEISS

- (1) Campo de enfoque com o alvo constituído de duas linhas cruzadas
- (2) Escalas do índice de refração

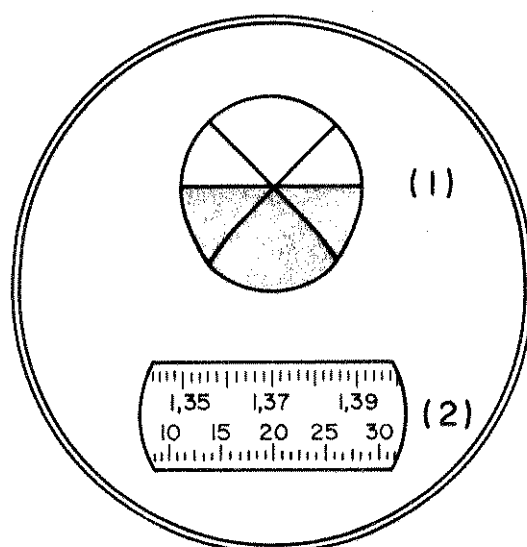


FIGURA II.3 - CAMPO VISUAL DO REFRAATÔMETRO Abbe
MODELO A DA CARL ZEISS

de refração no aparelho usado neste trabalho é de $\pm 0,0001$.

II.2. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

A espectroscopia infravermelho, é provavelmente o método mais usado, para a detecção de pontes de hidrogênio, neste trabalho foram feitos estudos de pontes de hidrogênio, no estado líquido e gasoso, usando este método.

O aparelho usado para as medidas, foi o espectrofotômetro infravermelho modelo 180, da Perkin Elmer, com sistema de feixe duplo. A região usada para a corrida dos espectros foi de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, todos os espectros foram registrados nas seguintes condições do aparelho: Energy mode (10), Gain (6), Scan time fine (2), Scan time coarse (10), suppression (5), slit program (5), time constant (1), parameter mode (A), resolution (3 cm^{-1}), slit width (0,3 mm). O aparelho durante as medidas foi mantido com umidade zero. Este aparelho possui alta resolução e dispõe de recursos técnicos, para a expansão da ordenada e abscissa, das bandas de menor intensidade, possibilitando deste modo, melhores condições para os estudos de identificação das espécies. Em nenhuma das medidas, foram usadas amostras de compensação.

Alguns espectros de líquidos, foram obtidos usando-se o espectrofotômetro infravermelho 337 da Perkin Elmer, de grade, nas seguintes condições; scan speed (slow), slit (N). Também não foram usadas amostras de compensação.

Neste trabalho, usamos como amostras os álcoois fluorados que são muitos voláteis e de difícil manuseio. Os espectros foram obtidos em celas apropriadas.

2.a - Espectro Gasoso

Para obtenção dos espectros na fase gasosa, foi necessário, uma linha de vácuo e uma cela para gases. A linha de vácuo foi construída com vidro Pyrex, suas torneiras são tipo agulha da Kontes Glass Co., este tipo de torneira não precisa de graxa para produção de alto vácuo. Em toda linha, existem ape-

nas quatro torneiras que precisam de graxa, para a produção de alto vácuo.

As conexões da linha com o exterior, são feitas com juntas esféricas esmerilhadas, tipo "macho-fêmea" 18/9, que necessitam de graxas para produção de alto vácuo, estas juntas são fixadas uma a outra, através de presilhas de rosca, de modo a garantir um bom vácuo, elas podem ser isoladas do meio externo, através das torneiras de agulha de teflon.

Dois mamômetros de mercúrio são conectados à linha, através das juntas citadas, as medidas de pressão, podem ser feitas através deles, ou então, pode-se utilizar detectores adaptados a linha, através de uma cola especial, inerte as amostras usadas. Este detector é ligado a um medidor termopar, (Thermocouple Gauge Control) modelo TG 27, com escala ($1-10^{-3}$ mm de Hg), Veeco Instruments Inc. Este medidor é baseado na condutividade dos gases e deve portanto ser calibrado para cada gás, como o detector está acoplado à linha, pode-se medir a pressão em qualquer ponto da mesma.

A linha de vácuo é conectada a uma bomba mecânica para vácuo "duo-seal", modelo 1405, da Sargent Welch Scientific Co., acoplada a um motor da General Electric modelo 5KH3RGA0059, de 1725 rotações por minuto e potência de 1/3 HP, foi conseguido um vácuo de 10^{-3} mm de Hg, condições estas quase ideais. Um esquema da linha de vácuo, bem como uma das opções para introdução de gases, registro de pressões e transferência para gases podem ser vistas na figura (II.4).

2.b - Cela para o Espectro Gasoso

A cela para o espectro gasoso no infravermelho, foi projetada para que coubesse exatamente dentro, do receptáculo de amostras do espectrofotômetro 180. Ela consiste de um tubo de 10,5 cm de comprimento, foi fabricada com vidro pyrex, seu diâmetro interno mede 2,3 cm, enquanto que seu diâmetro externo mede 3,7 cm, possui uma torneira de agulha da Kontes Glass Co. de teflon e uma junta tipo "macho-fêmea" esmerilhada, que é adaptada a linha de vácuo. Esta conexão à linha, permite a limpeza da cela através de sua evacuação, durante um tempo razoável, assim como torna possível a transferência de gases

FIGURA II.4 - DIAGRAMA DA LINHA DE VÁCUO.

Nesta figura estamos mostrando o esquema da linha de vácuo usada para limpeza da cela de gases e transferência amostras para esta cela; (1) bomba de vácuo (2) dedos frios para condensação do material bombeado (3) entrada de ar; (4) manômetros de mercúrio; (5) medidor de pressão thermocouple ; (6) cela de gases para medidas no infravermelho.

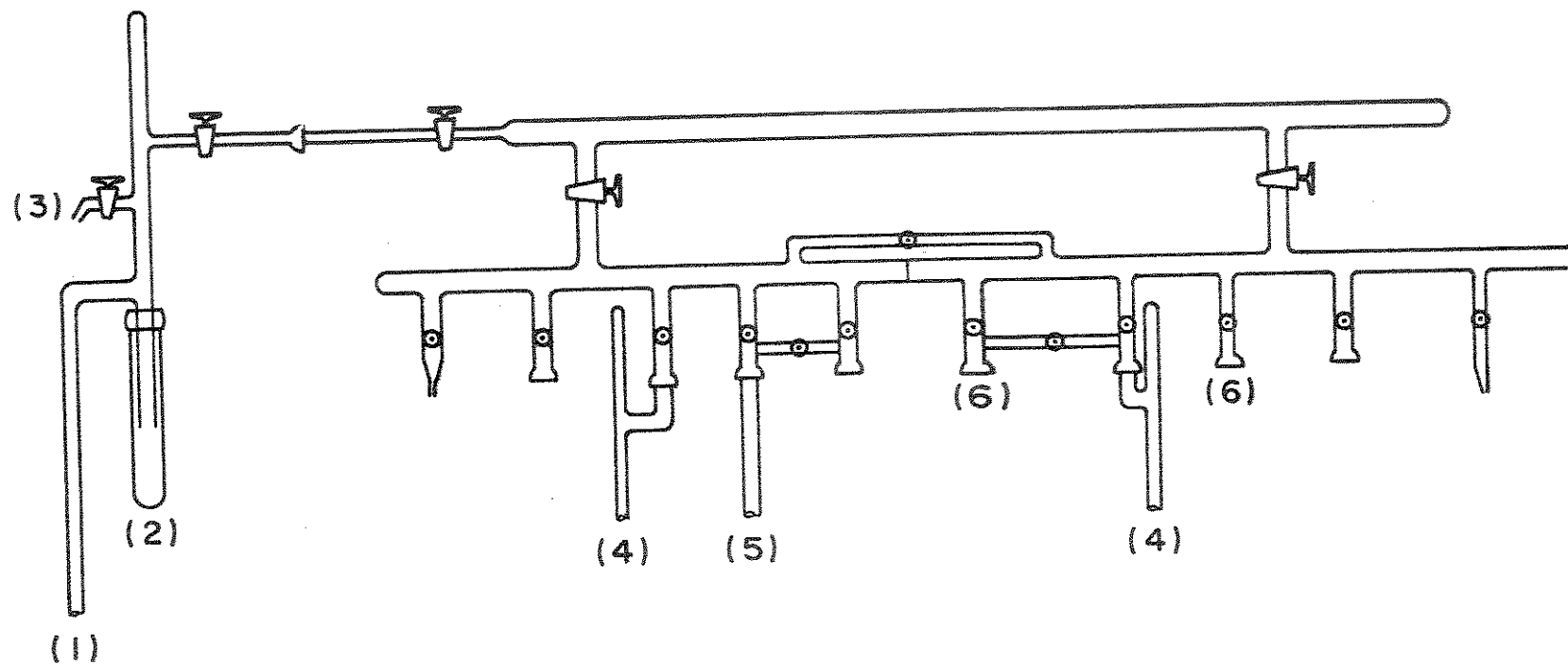


FIGURA II.4 - DIAGRAMA DA LINHA DE VÁCUO

(amostras), para seu interior, possibilitando as medidas.

Em cada extremidade do tubo, é colocada uma agulha plana de vidro, onde um anel de borracha em "O" é adaptado, funcionando como apoio das janelas transparentes, à região de interesse para as medidas no infravermelho, a janela é fixada, por duas juntas planas de metal, situadas uma em cada extremidade da cela, equipadas com anel de borracha em "O", através de dois parafusos de rosca fina, que abrangem toda a extensão da cela, de acordo com a figura (II.5). O metal usado para a confecção das juntas foi latão.

As janelas usadas para as medidas, foram de NaCl e KBr, pois absorvem em região abaixo de 400 cm^{-1} , elas apresentam um inconveniente fundamental, que é serem altamente higroscópicas necessitando assim, de cuidados especiais, desde de sua limpeza até a efetuação das medidas.

2.c - Espectros Líquidos

Os espectros foram obtidos usando-se celas para líquido da Perkin-Elmer, modelo P-E, as janelas foram de CsI, KBr e Irtran, as duas primeiras, para soluções não aquosas e a última, para soluções aquosas; a espessura das celas variaram entre 0,015 mm-0,025 mm. Os espaçadores usados para a determinação das espessuras das celas, foram de teflon e em vista das propriedades de excelentes solventes, do HFIP e TFE, para este tipo de polímero, alguns cuidados foram tomados, para que não houvesse ataque dos reagentes contra os espaçadores, como por exemplo; cada espaçador foi usado no máximo em duas medidas. Algumas dificuldades foram encontradas para as medidas, devido a volatilidade dos compostos, em parte solucionados, com a adição de excesso de amostra na cela.

As janelas das celas, são higroscópicas, exceto a janela de Irtran, para a maioria das soluções, a presença de água era indesejável, em vista disto a manipulação dos reagentes e celas, foram feitas em ambiente desumificado, sendo que o material de vidro, foram exaustivamente limpos e secos. As celas e janelas, foram sempre guardadas em ambientes secos como os dessecadores.

Todos os espectros foram obtidos no espectrofotômetro -

FIGURA II.5 - CELA PARA ESPECTRO GASOSO NO INFRATERMELHO.

- a) cela de irradiação de vidro pyrex pronta para uso;
(a.1) torneira de teflon; (a.2) junta tipo "macho-fêmea" adaptável na linha de vácuo;
- b) junta de vidro pyrex que serve de apoio para a janela; (b.1) orifício da junta plana para adaptação de um outro anel de borracha em "o"; (b.2) anel em "o" , adaptado a junta plana que serve de suporte para a janela;
- c) nas extremidades da cela temos o suporte metálico da janela; (c.1) orifícios para parafusos de rosca fina em número de dois; (c.2) fenda no metal onde é adaptado o anel de borracha em "o" ; (c.3) anel em "o" adaptado no suporte metálico; (c.4) janela adaptada na cela.

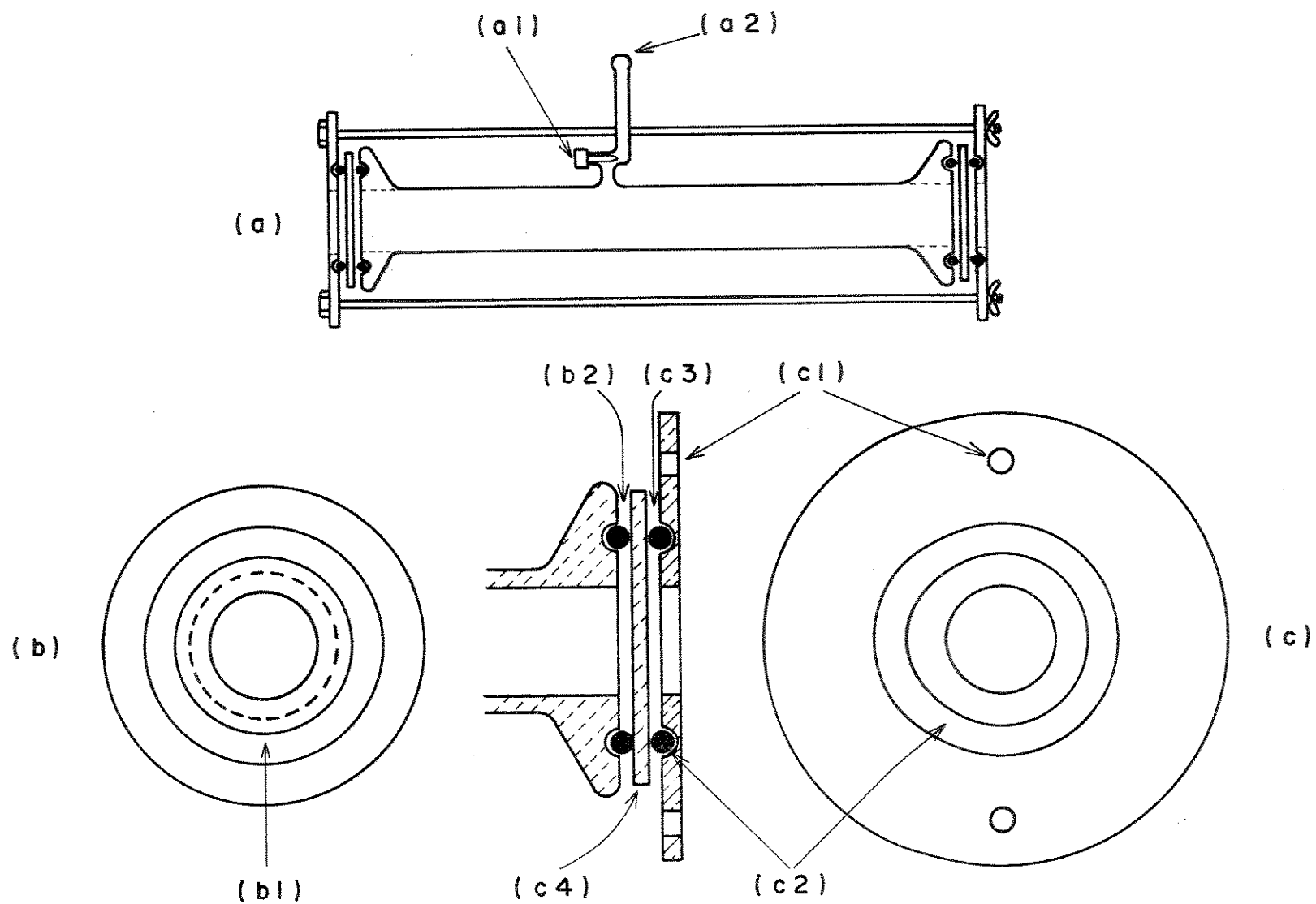


FIGURA II.5 - CELA PARA ESPECTRO GASOSO NO INFRAVERMELHO

tro 180 da Perkin Elmer, exceto os espectros para o sistema , HFIP/tetracloreto de carbono, que foram obtidos no espectrofotômetro da Perkin Elmer 337.

II.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes usados neste trabalho foram 2,2,2, tri-fluoroetanol (99%), de peso molecular (100,04) e ponto de ebulição entre 77-80⁰C; 1,1,1, 3,3,3, Hexafluoro-2-propanol (99%), de peso molecular (168,04) e ponto de ebulição (59⁰C) ; todos da Aldrich Chemical Company Inc., com pureza para espectroscopia infravermelho. Foram usados também acetona, metanol, etanol absoluto e isopropanol; todos da Merck, com pureza para espectroscopia infravermelho. Foi usado também, tetracloreto de carbono da Carlo Erber RS acs para espectroscopia infravermelho, este reagente, foi conservado em peneira molecular em um frasco protegido da luz. Finalmente, a água usada foi de alta pureza.

As soluções usadas foram: 2,2,2 - trifluoroetanol (TFE)/acetona; TFE/metanol; TFE/água e TFE/tetracloreto de carbono; as concentrações foram expressadas em percentagem de volume, abrangendo a faixa de (0-100% volume de TFE). Para o 1,1,1, 3,3,3, hexafluoro-2-propanol (HFIP), as soluções usadas foram: HFIP/acetona, HFIP/metanol, HFIP/água e HFIP/tetracloreto de carbono, as concentrações foram expressadas em percentagem de volume, abrangendo a faixa de (0-100% volume de HFIP) . Também foram usadas soluções envolvendo acetona/metanol, acetona/água, metanol/água, as concentrações foram expressadas em percentagem de volume, abrangendo a faixa de (0-100% volume de um dos componentes das soluções). Medidas com infravermelho foram feitas, nos estados gasoso, líquido e puro, para o TFE , HFIP, etanol e isopropanol.

II.4. METODOLOGIA PARA AS MEDIDAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E INFRAVERMELHO

Para as medidas do índice de refração, as soluções binárias, foram preparadas imediatamente antes, das medidas serem efetuadas, os componentes foram misturados volumetricamente, nas proporções estabelecidas previamente, o volume total das soluções foi de (0,2 ml), ou seja; a aliquota necessária e em excesso, para as medidas; devido, como já salientamos anteriormente, os componentes das soluções serem excessivamente voláteis. As medidas de volumes foram formalizadas com uma pipeta de transferência, e os capilares de vidro pyrex, funcionaram como recipientes das mesmas, ambos exaustivamente limpos e secos, a homogeneização das soluções, foram feitas manualmente, devido os componentes das soluções, serem solúveis entre si, apenas os sistemas; TFE/tetracloreto de carbono e HFIP/tetracloreto de carbono, apresentaram problemas de solubilidade, mesmo quando a concentração do tetracloreto de carbono era maior que a dos álcoois, este problema foi sanado em parte, com agitações mais prolongadas destas soluções. As soluções foram preparadas gradualmente, de modo que uma estando preparada, era imediatamente submetida a medida no refratômetro, e assim sucessivamente, com as outras soluções.

Para as medidas no infravermelho, as soluções e os reagentes puros do TFE, HFIP, etanol e isopropanol, tiveram o mesmo tratamento despendido, para as medidas do índice de refração, somente a transferência das soluções para a cela de líquido, foi feita através de uma seringa hipodérmica de vidro neutro, tipo para insulina, com agulha de aço inoxidável.

Nos espectros gasosos; como as amostras foram reagentes puros como, TFE, HFIP, etanol absoluto e isopropanol; as aliquotas foram adicionadas nas ampolas, com auxílio de uma pipeta de transferência, ambas escrupulosamente lavadas e secadas.

Todas as soluções, tanto para as medidas com o infravermelho, como para o índice de refração, foram preparadas em sala desumificada, com temperatura ambiente de 25°C.

T A B E L A II.1

Resumo dos Experimentos Realizados com índice de Refração

Experimento	Reagentes	Condições do Experimento
I	TFE (puro)	luz branca; 20°C
II	TFE-acetona*	luz branca; 20°C
III	TFE-metanol*	luz branca; 20°C
IV	TFE-água*	luz branca; 20°C
V	HFIP (puro)	luz branca; 20°C
VI	HFIP-acetona ⁺	luz branca; 25°C
VII	HFIP-metanol ⁺	luz branca; 25°C
VIII	HFIP-água ⁺	luz branca; 25°C
IX	TFE-tetracloreto de carbono ⁺	luz branca; 25°C
X	HFIP-tetracloreto de carbono ⁺	luz branca; 20°C
XI	Acetona-água [‡]	luz branca; 20°C
XII	Acetona-metanol [‡]	luz branca; 20°C
XIII	Metanol-água [‡]	luz branca; 20°C
XIV	Acetona (puro)	luz branca; 20°C
XV	Metanol (puro)	luz branca; 20°C
XVI	Água (puro)	luz branca; 20°C

⁺ Estas soluções foram medidas nas seguintes concentrações em percentagem de volume (0%; 10%; 20%; 30%; 40%; 50%; 60%; 70%; 80%; 90%; 100% de HFIP e TFE).

[‡] Estas soluções foram medidas nas mesmas concentrações das soluções do TFE.

^{*} Estas soluções foram medidas nas seguintes concentrações em percentagem de volume (0%; 20%; 40%; 60%; 80%; 100% de TFE).

TABELA II.2

Tabela de Experimentos Realizados com Infravermelho em
Amostras Gasosas

Experimentos	Reagentes	condições de medidas
I	TFE (puro)	gasoso- 20mm de Hg
II	HFIP (puro)	gasoso- 18mm de Hg
III	Etanol (puro) ^(c)	gasoso- 20mm de Hg
IV	Isopropanol (puro) ^(d)	gasoso- 20mm de Hg
V	TFE (puro) ^(a)	gasoso- várias pressões
VI	HFIP (puro) ^(b)	gasoso- várias pressões

(a) As pressões foram: 5mm de Hg; 10mm de Hg; 25mm de Hg; 50mm de Hg; 77mm de Hg; 87mm de Hg; a uma temperatura de aproximadamente 25°C, usando janelas de KBr e NaCl.

(b) As pressões foram: 5mm de Hg; 18mm de Hg; 40mm de Hg; 65mm de Hg; 75mm de Hg; 80mm de Hg; 140mm de Hg; 192mm de Hg; as janelas usadas foram NaCl e KBr; a temperatura das medidas foram de aproximadamente 25°C.

(c) Alguns espectros foram tirados com as seguintes pressões : 30mm de Hg; 10mm de Hg; 20mm de Hg. A temperatura das medidas foi de aproximadamente 25°C e as janelas usadas foram de NaCl.

(d) O espectro foi tirado a uma temperatura de aproximadamente 25°C com janelas de NaCl.

TABELA II.3

Tabelas de Experimentos Realizados nos Infravermelho com
Amostras Líquidas

Experimentos	Reagentes(a)	condições das medidas
I	TFE (puro)	CsI [*] ; 25 ^o C ⁺ ; 0,015mm [≠]
II	TFE-acetona	CsI ; 25 ^o C ; 0,015mm
III	TFE-metanol	CsI ; 25 ^o C ; 0,015mm
IV	TFE-água	IRTRAN; 25 ^o C; 0,025mm
V	TFE-tetracloreto de carbono	NaCl; 25 ^o C ; 0,015mm
VI	HFIP (puro)	CsI ; 25 ^o C ; 0,015mm
VII	HFIP-acetona	CsI ; 25 ^o C ; 0,025mm
VIII	HFIP-metanol	CsI ; 25 ^o C ; 0,015mm
IX	HFIP-água	IRTRAN; 25 ^o C; 0,025mm
X	HFIP-tetracloreto de carbono	IRTRAN; 25 ^o C; 0,025mm
XI	Acetona (pura)	NaCl; 25 ^o C ; 0,015mm
XII	Metanol (puro)	NaCl; 25 ^o C ; 0,015mm
XIII	Água (pura)	IRTRAN; 25 ^o C; 0,025mm
XIV	Etanol (puro)	CsI ; 25 ^o C ; 0,015mm
XV	Isopropanol (puro)	CsI ; 25 ^o C ; 0,015mm

(a) as concentrações das soluções binárias são as mesmas especificadas na Tabela (II.1).

* tipo de janela usado para a medida.

+ provável temperatura da medida.

≠ espessura da cela para medida.

(...) Chegou a tua vez, oh! Natureza!

Eu desafio agora tua grandeza,

Perante a qual meus olhos se estasiaram (...)

(Augusto dos Anjos, 1884-1914)

CAPÍTULO III

*Even now the setting sun and shifting clouds,
 seen, Greenwich, from thy lovely heights, declare
 how just, how beauteous the refractive law*

ÍNDICE DE REFRAÇÃO

(James Thomson 1700 - 1748

to memory of Sir Isaac Newton
 1727.

III.1 INTRODUÇÃO

Por volta de 1842, o pesquisador H. Deville, estudando soluções aquosas de ácido acético e álcoois metílico e etílico, com índice de refração, observou a existência de um máximo de curvas, correspondendo aproximadamente a relação molar dos componentes e sugeriu que talvez as curvas do índice de refração de pontes singulares, poderiam ser usados para o estudo de compostos em soluções.⁽²¹⁾

De acordo com as revisões feitas por D.V. Ioffe, sobre o uso da refratometria como método de análise físico químico de sistemas orgânicos^(21, 25), muitos métodos foram desenvolvidos, e muitas publicações foram feitas, no intuito de, a priori, se obter um método ideal e definitivo, para uso de refratometria, no estudo de interações de sistemas líquidos binários, de compostos orgânicos.

O estudo de uma metodologia, para o emprego da refratometria em análises físico-química, praticamente começou com N. S. Kurbakov, (1860-1941) sua escola, outros grupos, também desenvolveram trabalhos com este objetivo, como R. Kremann, A. I. Gluzanov, V. Ya. Anozov, C. Pulfrich, B. V. Ioffe e outros que são citados nas revisões de Ioffe^(21, 25).

Até o início dos anos cinquenta, a história da aplicação da refratometria, no estudo do comportamento de componentes de sistemas orgânicos, mostrou uma grande face de inesplicáveis contradições⁽²¹⁾, devido principalmente, os estudos terem sido feitos, através do uso de aproximação puramente empíricas para o problema, desprezando-se a teoria das refrações moleculares e específica^(21, 25).

A detecção das interações em misturas binárias, eram basicamente feitas, através do relacionamento gráfico entre as medidas do índice de refração, de várias concentrações de mistura, em função de concentrações da mesma; e obtenção de pontes singulares, pontes críticas ou ainda uma curva acentuada ou não, eram provas da existência de interações no sistema estudado, as pontes singulares obtidas, estavam relacionadas com a

proporção com que o composto formado, se encontrava no sistema. Um dos problemas do método refratométrico, estava na forma de expressar a concentração do sistema em estudo ⁽²¹⁾; a concentração na grande maioria dos trabalhos, era expressada em fração molar, e muito raramente, em fração de peso ou fração de volume.

Também não era levado em conta, a relação que há entre índice de refração com a variação de densidade e volume do sistema, o possível compromisso que a expansão ou contração do sistema, tem com o desvio da aditividade e formas das curvas do índice de refração.

Giles e colaboradores ^(20,23) estudaram as interações de sistemas orgânicos, através de pontes de hidrogênio, usando medidas do índice de refração, comparando os resultados obtidos com outros métodos. Giles baseou-se na teoria de Maxwell, que relaciona o índice de refração com a constante dielétrica. ($n^2 = \epsilon$). Anteriormente, elas fizeram medidas com a constante dielétrica para detecção de interações do tipo ponte de hidrogênio em vários sistemas e obtiveram bons resultados, mas apresentou problemas em sistemas com água; foi então tentando um estudo, usando o índice de refração, comparando os resultados com outros métodos de precisão conhecida, este método demonstrou resultados aceitáveis, inclusive em sistemas aquosos. O método simplesmente relacionava, o quadrado do índice de refração de um determinado sistema, com várias concentrações, sendo a concentração expressada em fração molar, as curvas apresentavam pontos singulares que eram relacionados com a relação molar, na qual os componentes do sistema, estavam ligados entre si formando o complexo.

Em 1960, Ioffe ⁽²¹⁾ faz uma revisão crítica, sobre o emprego de refratometria no estudo das interações, em sistemas binários líquidos. Ele concluiu que as curvas do índice de refração, que melhor retratavam o que se passava no sistema em estudo, eram aquelas nas quais os índices de refração, estavam em função da concentração do sistema, expressada em fração de volume. Concluiu ainda, que o método refratométrico, não é um dos métodos mais sensíveis para os estudos de interações intermoleculares e seus resultados só são aceitáveis, quando no sistema

ocorrem fortes interações, com a formação de compostos está --
véis, nestes casos, a refratometria é de tão grande importância
quanto qualquer outro método

Em 1972, B. V. Ioffe ⁽²⁵⁾ publicou outra revisão, sobre a refratometria na química moderna, enfatizando a limitada aplicação da refratometria, para estudos de formação de comple
xo em soluções, devido principalmente as aproximações arbitrá--
rias e a pouca precisão dos dados experimentais.

Neste trabalho nós propomos uma modificação no méto--
do refratométrico, em análises de interações entre os componentes
de sistemas binários orgânicos, através de pontes de hidrô--
gênio e propomos uma nova forma de interpretar, as curvas dos
índices de refração, através da introdução da constante de equilí
brio, como parâmetro de importância, em relação a forma das
curvas. As conclusões obtidas dos estudos com a refratometria ,
serão comparadas com as conclusões obtidas para os mesmos sistema
s, usando a espectroscopia infra-vermelho.

III.2. O USO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA DETECÇÃO DE INTERAÇÕES EM SISTEMAS BINÁRIOS

a) A aditividade do índice de refração

Até por volta de 1960, as conclusões que se tinha de
acordo com a literatura, sobre a natureza das interações entre
os componentes de um sistema orgânico, através de forma das cur
vas do índice de refração, eram de uma maneira geral, baseadas
na direção da convexidade das curvas, ou seja; no sinal dos desvi
os da aditividade.

As publicações geralmente, tomavam como base das in--
terpretações, os princípios de Asencsov⁽³¹⁾; este pesquisador
estabeleceu que em sistemas ideais, o índice de refração é uma
função aditiva da fração molar dos componentes;

$$n = n_1 N_1 + n_2 N_2 \quad (1)$$

onde (n_1 e n_2) são os índices de refração dos componentes e

(N_1 e N_2) são suas frações molares. Os sistemas ideais seriam aqueles nos quais não há qualquer interação entre os componentes, consequentemente deve ocorrer o aparecimento de uma reta no gráfico do índice de refração, em função da fração molar.

Quando se verificava interações entre os componentes de um determinado sistema, inclusive com formação de compostos estáveis esperava-se desvios positivos da aditividade $\Delta n(N)$. A equação vinha a ser:

$$\Delta n(N) = n_{\text{exp}} - n_1 N_1 - n_2 N_2 \quad (2)$$

onde o (n_{exp}), é o índice de refração experimental da mistura. Asonov acrescentou ainda, que a dissociação de componentes associados, mostrava as curvas em situação oposta aos de formação de compostos, ou seja, desvios negativos de $n(N)$.

O pesquisador C. Pulfrich, em 1889, através de um relacionamento entre índices de refração e densidade das soluções sugeriu que em sistemas ideais, os índices de refração seriam aditivas, se fossem relacionados como funções das concentrações dos componentes, expressada em **frações** (ou percentagem) de volume.

$$n = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (3)$$

Para os desvios da aditividade a equação viria a ser

$$\Delta n(V) = n_{\text{exp}} - n_1 V_1 - n_2 V_2 \quad (4)$$

Por volta de 1928, os cientistas H. Adkins e A. E. Braderick ⁽²¹⁾, construíram diagramas de índice de refração -- com a composição dos sistemas expressada em fração (ou percentagem) em peso, eles formularam a regra da aditividade na forma:

$$n = n_1 P_1 + n_2 P_2 \quad (5)$$

E para os desvios de aditividade na forma:

$$\Delta n(P) = n_{\text{exp}} - n_1 P_1 - n_2 P_2 \quad (6)$$

Ioffe ⁽²¹⁾ fez um exame crítico das preposições existentes na literatura, partindo de fundamentos teóricos; este pesquisador usou uma forma geral para a fórmula de refração específica, escrevendo-a da seguinte maneira:

$$r = \frac{f(n)}{d} \quad (7)$$

onde (d), é a densidade da substância e (f(n)), é uma função do índice de refração. A função depende de teorias física de refração ótica, e da grandeza do campo elétrico interno, atuando no dielétrico, na vizinhança de moléculas polarizadas.

A regra para aditividade da refração específica, de sistemas binários, na sua forma geral, pode ser escrita.

$$r = r_1 P_1 + r_2 P_2 \quad (8)$$

ou

$$\frac{f(n)}{d} = \frac{f(n_1)}{d_1} P_1 + \frac{f(n_2)}{d_2} P_2 \quad (9)$$

como $V_1 = \frac{dP_1}{d_1}$ e $V_2 = \frac{dP_2}{d_2}$ são frações de volume dos componentes da mistura pode-se escrever:

$$f(n) = f(n_1) V_1 + f(n_2) V_2 \quad (10)$$

A equação (9) demonstra, que a função do índice de refração é aditiva, quando as frações de volume são usadas, independente da escolha da função (f(n)).

Ioffe sugeriu ainda o uso da função de Gladstone - Dale, na equação (10), (f(n) = n - 1) ; desta forma para os sistemas ideais onde não há mudança de volume, a regra da aditividade vem a ser:

$$n = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (11)$$

Desta maneira os índices de refração de sistemas ideais, são funções aditivas das frações de volume (21).

Toffe fez um estudo comparativo, entre as três formas de se expressar concentração, baseado no relacionamento universal e que há entre os desvios da atividade $\Delta n(N)$, $\Delta n(V)$, $\Delta n(P)$, de acordo com as equações: (2), (4) e (60), respectivamente. O relacionamento é feito através de uma fórmula algébrica geral, para os desvios da atividade de qualquer propriedade (Z), que é considerado como uma função de concentrações, expressadas de diferentes formas (X e Y). A fórmula algébrica é:

$$\Delta Z(Y) = \Delta Z(X) + (Z_1 - Z_2) (X_1 - Y_1) \quad (12)$$

Baseado nesta expressão (12) teremos:

$$\Delta n(N) = \Delta n(V) + (n_1 - n_2) (V_1 - N_1) \quad (13)$$

e

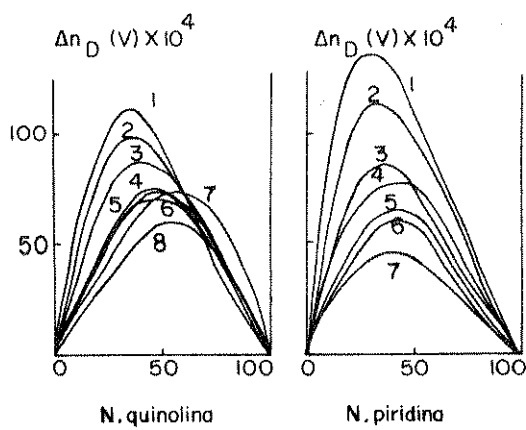
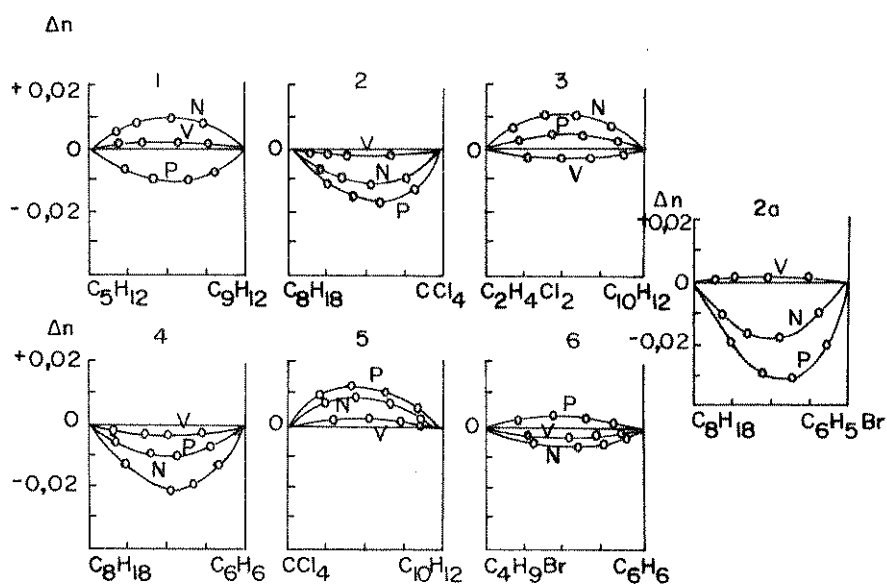
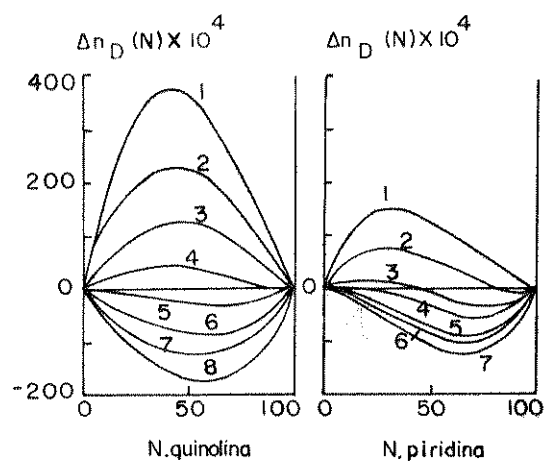
$$\Delta n(P) = \Delta n(V) + (n_1 - n_2) (V_1 - P_1) \quad (14)$$

Foi concluído, que a magnitude e sinal dos desvios da aditividade, $\Delta n(N)$ e $\Delta n(P)$, não dependem somente do comportamento dos componentes das misturas, porém também em igual extensão do relacionamento entre suas propriedades, (volume molar e densidades); por conseguinte, os desvios da aditividade apresentados por $\Delta n(N)$ e $\Delta n(P)$, não representam informações definitivas e correlatas, sobre o comportamento dos componentes das soluções (21).

Há na literatura um exemplo, que se pode tomar para comparação, entre a fração molar, (a mais popular forma de se expressar concentração para este método) e a fração de volume. Em 1939 P.G. Matavul⁽²¹⁾, fez estudos com índice de infração - para detectar interações em misturas binárias, tendo como primeiros componentes a quinolina e a piridina; segundo componentes os ácidos carboxílicos: propriônico, butírico, valérico, capróico, oenântico, caprílico, pelagônico e cáprico.

Na figura (III.1)^{Sup.}, estão representados os dois gráficos dos sistemas binários, da quinolina com ácidos carboxílicos, e piridina com ácidos carboxílicos. Os gráficos relacionam os desvios do índice de refração da aditividade, $\Delta n(N)$ em função de fração molar; para o caso da quinolina e ácidos carboxílicos, observa-se que os sistemas de (1 a 4), possuem desvios positi-

- FIGURA III.1⁽²¹⁾ - (SUPERIOR) - CURVAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO, PARA SISTEMAS BINÁRIOS ENVOLVENDO A QUINOLINA E PIRIDINA, COM OS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS :
- (1) PROPIÔNICO; (2) BUTÍRICO; (3) VALÉRICO; (4) CAPRÓICO ; (5) OENÂNTICO; (6) CAPRÍLICO ; (7) PELARGÔNICO; (8) CÁPRICO
- (MEIO) - CURVAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA OS MESMOS SISTEMAS DA FIGURA (SUPERIOR) COM A CONCENTRAÇÃO EXPRESSADA EM FRAÇÃO MOLAR DE VOLUME
- (INFERIOR) - DESVIOS DA ADITIVIDADE DAS CURVAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE SISTEMAS BINÁRIOS NORMAIS QUE CORRESPONDEM AS CONDIÇÕES (15-20); COM A COMPOSIÇÃO EXPRESSADA EM (N) FRAÇÃO MOLAR; (P) FRAÇÃO DE PESO E (V) FRAÇÃO EM VOLUME : (1) MESITILENO-n-PENTANO; (2) TETRACLORETO DE CARBONO-2, 2,4 - TRIMETIL PENTANO; (3) TETRALIN-DICLOROETANO; (4) BENZENO - 2,2,4 - TRIMETIL PENTANO; (5) TETRALIN-TETRACLORETO DE CARBONO ; (6) BENZENO-BROMETO DE -n- BUTIL , A numeração dos sistemas corresponde as relações (I-IV) (15-20)



vos da aditividade e de (5 até 8), foi observado desvios negativos da aditividade. Por outro lado, para o caso da piridina, observa-se desvios positivos para os sistemas (1 e 2), os desvios dos sistemas (3 e 4) apresentam curvas em forma de "S" e finalmente, para os sistemas (5-7), os desvios da aditividade são curvas negativas. Estes desvios negativos de aditividade $n(N)$, e as curvas $\Delta n(N)$, têm a forma típica de sistemas que não apresentam interação entre os componentes de acordo com Aneshev, embora, nestes sistemas sem dúvida alguma, ocorram interações tipo ácido-base. Além do mais, as misturas dos ácidos carboxílicos de menor cadeia, com as mesmas bases, mostram desvios positivos $\Delta n(N)$, na figura (III.1)^{Sup.}. Este fato não foi explicado devidamente.

Em 1960 Ioffe (21) em seus estudos sobre o emprego de refratometria na físico química, como método de análise fez um estudo com os mesmos sistemas, que Matavul estudou e que estão em discussão, porém Ioffe usou como medida da concentração, a fração de volume, os gráficos são mostrados na figura (III.1) Mele, que em contraste com as curvas obtidas por Matavel, figura (III.1)^{Sup.}, elas tem todos os desvios da aditividade positivos; com todos os casos sendo característicos de sistemas onde os compostos formados, são mais ou menos dissociáveis. Ioffe enfatizou que a mudança de sinal dos desvios $\Delta n(N)$, nos sistemas da quinolina e piridina, indo dos ácidos carboxílicos de menor cadeia, para os de maior cadeia da figura (III.1)^{Sup.}, poderiam ser explicados, devido os desvios $\Delta n(N)$ não estarem relacionados com a associação dos ácidos, porém seriam resultantes da mudança da relação entre os volumes molares da piridina e quinolina, (primeiros componentes) e os volumes molares dos ácidos, (segundo componentes).

A prova definitiva de Ioffe, a favor da fração de volume como a forma mais correta de se expressar concentração, em medidas do índice de refração, foi ao fazer um estudo com sistemas que mostram todas as seis possíveis relações entre as propriedades dos conjuntos:

$$I. P_1 > V_1 > N_1 \quad (\text{para } M_1 > M_2, d_1 > d_2 \Rightarrow \frac{M_1}{d_1} > \frac{M_2}{d_2}) \quad (15)$$

$$\text{II. } P_1 > N_1 > V_1 \text{ (para } M_1 > M_2, d_1 > d_2 \text{ e } \frac{M_1}{d_1} < \frac{M_2}{d_2} \text{)} \quad (16)$$

$$\text{III. } V_1 > P_1 > N_1 \text{ (para } M_1 > M_2, d_1 < d_2 \text{)} \quad (17)$$

$$\text{IV. } N_1 > P_1 > V_1 \text{ (para } M_1 < M_2 \text{ e } d_1 > d_2 \text{)} \quad (18)$$

$$\text{V. } V_1 > N_1 > P_1 \text{ (para } M_1 < M_2, d_1 < d_2 \text{ e } \frac{M_1}{d_1} > \frac{M_2}{d_2} \text{)} \quad (19)$$

$$\text{VI. } N_1 > V_1 > P_1 \text{ (para } M_1 < M_2, d_1 < d_2 \text{ e } \frac{M_1}{d_1} < \frac{M_2}{d_2} \text{)}$$

Nas relações de (I a VI)⁽³¹⁾, N_1 , V_1 , P_1 , representam os desvios da aditividade de acordo com o modo de expressar a composição (M_1 e M_2), são as massas moleculares, (d_1 e d_2) são as densidades e ($\frac{M_1}{d_1}$, $\frac{M_2}{d_2}$), os volumes molares dos componentes de cada sistema.

Os sistemas usados, foram sistemas normais, sem interações entre si, como: 1) mesitileno - n pentano; 2) tetracloreto de carbono - 2,2,4 - trimetilpentano; 3) tetralin - dicloroetano; 4) benzeno - 2,2,4 - trimetilpentano; 5) tetralin - tetracloreto de carbono; 6) benzeno-n brometo de butila. Os resultados são mostrados na figura (III.1)^{Inf.}, cada um dos gráficos, estão numerados de acordo com a conexão que existe entre os sistemas e as relações de propriedades estabelecidas de (I a VI).

Pode-se constatar nos gráficos da figura (III.1)^{Inf.}, que os valores de $\Delta n(N)$, são positivos, em sistemas (I, III, V), onde $\frac{M_1}{d_1} >> \frac{M_2}{d_2}$ e negativo nos sistemas (II, IV e VI) onde $\frac{M_1}{d_1} << \frac{M_2}{d_2}$. O menor dos desvios da aditividade, em to-

dos os casos, é quando a concentração é expressada em fração de volume. Há um comportamento diferente entre os desvios $\Delta n(N)$ e $\Delta n(P)$, em relação aos desvios de aditividade $\Delta n(V)$, pois o último não tem conexão com os relacionamentos (15-20)

(.15 - .20), eles são causados pelos desvios do comportamento ideal; $n(V)$ é independente do relacionamento entre as propriedades dos componentes; isto é mostrado muito claramente através da comparação dos sistemas, tetracloreto de carbono - 2,2,4-trimetilpentane e bromobenzano - 2,2,4-trimetilpentano. Ambos representam o caso (II) equação (1) nesta situação o $n(N)$ e $n(P)$, têm suas curvas dispostas de maneira análoga e exigida pela propriedade (16). No primeiro sistema, onde observa-se a expansão, os valores de $n(V)$ são negativas, porém no segundo sistema onde a contração é observada, elas são positivas.

Em vista destes argumentos, podemos então concluir, que a fração do volume é provavelmente a melhor forma de se expressar a concentração dos sistemas, quando se quer fazer estudos, usando o índice de refração para detecção de interações dos componentes de um sistema binário no estado líquido.

b) Aspectos físicos

Arshib, Giles e colaboradores (20,21), fizeram estudos inicialmente, através do uso de medidas das constantes dielétricas, para detectar pontes de hidrogênio intermoleculares, entre pares de compostos orgânicos polares em soluções não aquosas. Relacionaram a constante dielétrica, em função da composição do sistema binário, existindo interação ocorriam mudanças de inclinação das curvas, estas mudanças eram relacionadas com a composição dos complexos que provavelmente havia sido formado. O método ao ser usado em soluções aquosas, não apresentou resultado satisfatório. Baseados na lei de Maxwell "o quadrado do índice de refração é igual a constante dielétrica", estes pesquisadores passaram a estudar os sistemas aquosos, usando o índice de refração de acordo com os testes desenvolvidos, mostrou ser aditivo, quando relacionado com a composição da mistura.

Considerando que este trabalho tem interesses prioritários pelos aspectos químicos, não serão desenvolvidas aqui as deduções baseadas em fundamentos físicos, para obtenção das equações para o índice de refração e constante dielétrica, nos estados líquido e gasoso, de acordo com a lei de Maxwell; porém na referência (43), isto ocorre de uma forma bem clara e acessível, as equações para o índice de re-

fração e constante dielétrica, obtidos por esta referência são:

$$a) \quad n^2 = 1 + \frac{N q e^2}{m \epsilon_0} \frac{1}{-w^2 + i \gamma w + w_0} \quad \text{ou} \quad n^2 = 1 + N \quad (21)$$

Esta equação é para o índice de refração de gases, onde temos :
 (N) número de cargas; ($q e^2$) é a carga; (ϵ_0) constante; ($i \gamma w$)
 dissipação dos osciladores; (α) polarizabilidade atômica;

$$b) \quad \frac{3(n^2 - 1)}{n^2 + 2} = e N_j \alpha_j \quad (22)$$

Equação para o índice de refração de líquidos conhecida como equação de Clausius-Massotti o primeiro termo do lado esquerdo da equação, que será dado por alguma função complexa de frequência; (N_j), é o número de átomos de cada componente, por unidade de volume, (α_j), será dado pela equação de polarizabilidade atômica ($\alpha(w)$)⁽⁴³⁾, cuja resolução geralmente, é um difícil problema de mecânica quântica, em substâncias densas; foi resolvido para poucas substâncias simples.

$$c) \quad k-1 = \frac{4 N^2}{m w_0^2} \quad \text{ou} \quad k-1 = N \alpha \quad (23)$$

Através da equação (c), nós podemos dizer que a constante dielétrica (k) para diferentes gases, depende da densidade do gás e da frequência (w_0), de sua absorção ótica. Nesta equação, temos uma aproximação, sem ser levado em conta as complicações da mecânica quântica. Por exemplo, foi assumido que um átomo tem somente uma frequência ressonante, quando realmente tem muitas. Na verdade para calcularmos - (α), dos átomos, nós devemos usar uma completa teoria de mecânica quântica; porém as idéias clássicas nos dão razoáveis estimativas.

$$d) \quad k-1 = \frac{N \alpha}{1 - (N \alpha / 3)} \quad (24)$$

Com a equação (d), podemos obter a constante dielétrica de líquidos em termos de (), a polarizabilidade atômica⁽⁴³⁾. Esta equação é chamada de Claussius-Massotti. Quando

$(N\alpha)$, é muito pequeno, como ocorre nos gases (devido a densidade de N ser pequena), então o termo $(N\alpha/3)$, pode ser desprezado e nós voltaríamos a equação $(K - 1 = N\alpha)$.

Observando as quatro equações, a priori, vamos constatar, que as duas propriedades físicas são proporcionais a (α) polarizabilidade atômica, sendo assim possível fazermos medidas com sistemas líquidos, constituídos de moléculas polares, confirmando a lei de Maxwell.

e) Tratamento teórico

Foi feito um estudo teórico⁽²⁰⁾ com a finalidade de aprovar, que as curvas da relação de uma propriedade física, em função da concentração de uma mistura binária, sofrem desvios da aditividade cujo o máximo geralmente está relacionado com a composição do complexo formado; a concentração da mistura neste caso foi expressada em concentração molar.

Uma propriedade física varia linearmente com a concentração de uma substância (X) , em uma dada quantidade de solvente, ou seja :

$$e_1 = e_0 + (x/e) S_x \quad (25)$$

Onde (e_0) , é o solvente puro; (e) , é o número total de moléculas na concentração máxima; (x) , número de moléculas de (x) , em um ponto intermediário e (S_x) , é uma constante para a substância (das dimensões de (1)). Esta equação está representada pela curva linear (PQ) , na figura (III.2).

A mesma equação é verdadeira, para uma segunda substância (Y) ,

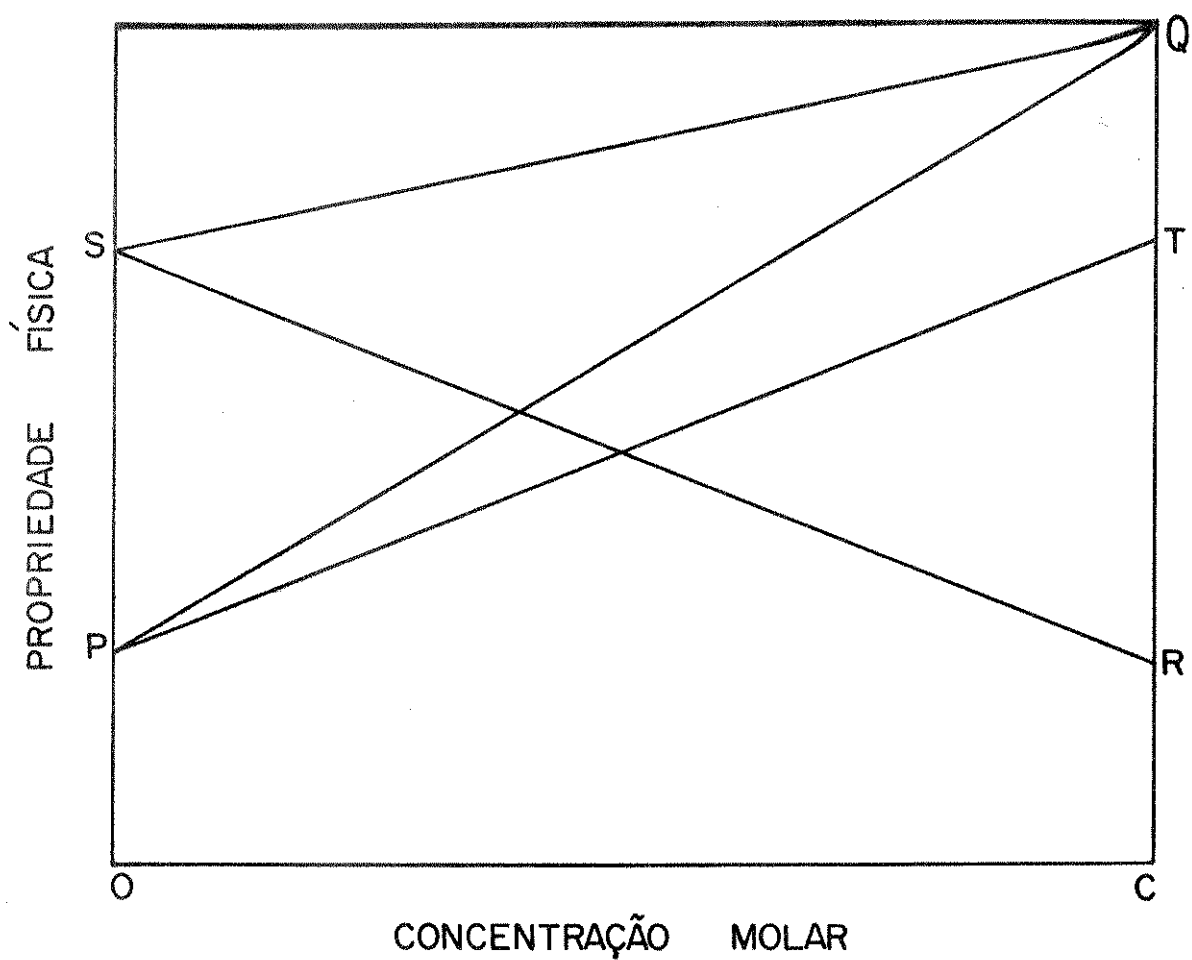
$$e_2 = e_0 + (x/e) S_y \quad (26)$$

Onde (S_y) , é a constante para a substância (Y) , exceto que a velocidade de aumento de (S_y) , seja diferente de (S_x) . A equação está representada pela curva linear (PT) , na figura (III.2).

Se agora, o número de moléculas de (Y) , permite varia

FIGURA III.2 - ADITIVIDADE DA PROPRIEDADE FÍSICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR⁽²⁰⁾

LINEARIDADE DA PROPRIEDADE FÍSICA



ção de (e) para zero e de zero para (C), teremos:

$$e_3 = e_0 + \left[(C - x) / C \right] S_y \quad (27)$$

Esta expressão está representada na figura (III.2), pela curva linear (RS). Logo se (x) moléculas de (X) e (C - x) moléculas de (Y), estão simultaneamente dissolvidas e não há interação entre (X e Y), ou seja, o número total de moléculas de X e Y, permanecem constantes em C, então:

$$e_4 = e_0 + S_y + (S_x - S_y) x/C = e_1 + e_3 - e_0 \quad (28)$$

A expressão está representada na figura (III.2), pela curva linear (SQ), mostrando a aditividade da propriedade física, quando relacionada com a fração molar, ou seja, são obtidas retas para misturas binárias, que não apresentam interações entre os componentes.

Finalmente se (p) moléculas de (X), combinam com (q) moléculas de (Y), para formar (r) moléculas de (X_pY_q), nós teremos:

$$e_5 = e_0 + (x - pz/r) S_x/C + (C - x - qz/r) S_y/C + zS_{xy}/C$$

Resolvendo a equação teremos:

$$e_5 = e_4 + (S_{xy} - \frac{p S_x}{r} - \frac{q S_y}{r}) z/C \quad (29)$$

Então o desvio de (e₅), que surgido da reta (SQ), da figura (III.2), é proporcional a (z), que é o número de moléculas do complexo (XY), formado e (S_{xy}, S_x e S_y), são as inclinações das curvas, para as constantes dos respectivos componentes individuais da solução.

Agora, (z) será determinado de acordo com a lei da ação das massas:

$$K = \frac{z^r}{\left[(x - pz/r)^p (C - x - qz/r)^q \right]}$$

$$= K \left[(x - pz/r)^P (C - x - qz/r)^Q \right]$$

Diferenciando em relação a (x) e (z), e tratando como uma função de (x), nós obteremos:

$$K \left[(c-x-qz/r)^Q p(x-pz/r)^{P-1} (1-pz'/r) + (x-pz/r)^P q(c-x-qz/r)^{Q-1} (-1-qz'/r) \right] = rz^{r-1} z,$$

Resolvendo para (z') temos:

$$z' = \frac{K(x-pz/r)^{P-1} (c-x-qz/r)^{Q-1} Cp - r^{r-1} - K(x-pz/r)^{P-1} (c-x-qz/r)^{Q-1} \left[(p^2-q^2)x/r + pq(p+q)z/r^2 - Cp^2 \right]}{(30)}$$

Agora (p,q,r,x,z e C) são inteiros e positivos, (K) é também positivo, enquanto que $(x-pz/r) > 0$; e $(c-x-qz/r) > 0$; por outro lado (K), seria infinito (o qual no momento o qual não consideramos, quando $z' = 0$, somente se $[Cp - (p+q)x = 0]$ isto é; se $[x = pC/(p+q)]$.

Considerando o sinal de $[(p^2-q^2)x/n + pq(p+q)z/n^2 - Cp^2/n]$, que chamaremos de (D). O valor máximo que (z), possivelmente pode ter é $[Cr/(p+q)]$, quando $[Cp/(p+q)]$, moléculas de (X), combinam com $[Cq/(p+q)]$ moléculas de (Y); todas as moléculas (X e Y) combinam-se. Na faixa $(0 \leq x \leq Cp/(p+q))$; colocando-se (p+q) em evidência temos:

$$D = [(p-q)x/r + pqz/r^2 - Cp^2/r(p+q)] (p+q)$$

Substituindo o valor máximo de (x); $[Cp/(p+q)]$ em (x), e o valor máximo de (z) em (z), da equação de (D) temos:

$$D \leq \left\{ (p-q) Cp/(p+q)/r + pq \left[Cr/r^2 (p+q) \right] - Cp^2/r(p+q) \right\}$$

Resolvendo obtemos:

$$D \leq \left[(p-q) Cp/r + pqCr/r^2 - Cp^2/r \right] = 0$$

Considerando a faixa $(Cp/(p+q) < x < C)$, a qual necessita que

($z < (c-x)r/q$), substituindo em (D), o valor de ($z <$), temos:

$$D = [(p^2 - q^2) x/r + pq(p+q) (c-x)r/qr^2 - Cp^2/r]$$

$$D = \left(\frac{1}{r}\right) [pqC - q x (p+q)]$$

$$D < \left(\frac{1}{r}\right) [pqC - q(p+q) Cp/(p+q)] = 0$$

Desta forma (D) é negativo, para todos o valores de (x), exceto $[pC/(p+q)]$, quando ele é zero, consequentemente o denominador de z' :

$$rz^{r-1} = K(x-pz/r)^{p-1} (C-x-qz/r)^{q-1} D$$

É positivo para todos os valores de (x), logo (z'), tem o mesmo sinal que $[Cp - (p+q)x]$, termo do numerador da equação de (z'). Com isto (z') é positivo na faixa $0 < x < Cp/(p+q)$, não importando quão grande (p, q, r) possam ser.

Quando ($p=q=r=1$), a lei de ação das massas conduz a uma equação quadrática de (z), e o gráfico de (z) em função de (x), é uma hipérbole para grandes valores de (p, q, r), a lei de ação das massas, leva à curva de alto grau, porém é mostrado que ela tem um máximo na faixa de ($0 < x < C$), então ($e_5 - e_4$), o desvio da curva linear (SQ), terá somente um valor aproximado, um máximo e um mínimo, conforme ($Sxy - pSx/r - qSy/r$), seja maior ou menor que zero.

Se valores de (e_5) são determinados experimentalmente, para valores suficientes de (x) e na determinação gráfica de (e_5), em função de (x), o gráfico demonstra ser muito próximo de duas linhas retas, então a abscissa de sua interseção, estará próximo de $[Cp/(p+q)]$ e daí a relação (p/q), pode ser determinada.

Quando ($K \rightarrow \infty$), qualquer que sejam os valores de (p e q), o gráfico será um par de retas, que se interceptam em $[x = Cp/(p+q)]$.

Foi enfatizado, se (e_5), for uma linha reta (SQ), isto não implica necessariamente que nenhuma interação ocorreu, este resultado pode ser observado se houverem interações, tipo

$(rS_{xy} = pS_x + qS_y)$; neste caso a interação é muito forte.

Na figura (III.3), é encontrado um gráfico de (Z) , em função de (x) , para diferentes valores de (K) , quando $(p=q=r=1)$.

Em suma, o gráfico da constante física em função da relação molar do soluto, pode ser expressado simplesmente em termos de um desvio $[z(S_{xy}-S_x-S_y)]$, onde (z) , é o número de moléculas do complexo (XY) , formado e $(S_{xy}, S_x$ e $S_y)$, são as inclinações das curvas, para a constante dos respectivos componentes individuais da solução. O gráfico, (Z) em função do número de moléculas de (X) presentes, consiste de duas linhas retas, que interceptam no ponto correspondente a composição do complexo, somente se $(K=\infty)$, porém para todos os valores de (K) , o gráfico tem um único máximo neste mesmo ponto. Pode há haver um máximo ou um mínimo nas curvas, de acordo com o valor de $(S_{xy}-S_x-S_y)$, se positivo ou negativo. Por outro lado, em especial circunstância onde $(S_{xy} = S_x + S_y)$, a constante física do complexo, é um valor aditivo em relação a seus componentes, nenhum desvio deve ocorrer.

III.3 UM NOVO MÉTODO PARA DETECTAR ASSOCIAÇÃO MOLECULAR ATRAVÉS DE PONTES DE HIDROGÊNIO EM SISTEMAS BINÁRIOS USANDO MEDI-DAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO.

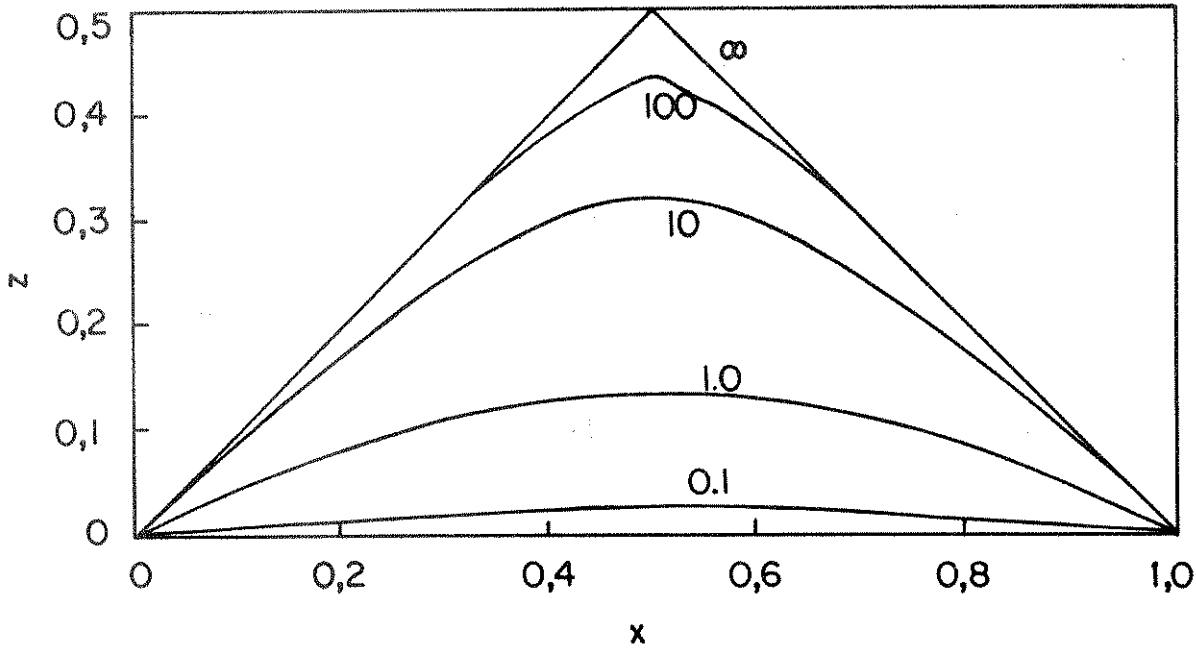
Depois das discussões apresentadas ^(20,21) nas duas seções anteriores, foi mostrado que para obtermos resultados seguros usando o índice de refração, como método de análise, há necessidade de modificações na forma de relacioná-lo graficamente; estas modificações deverão provavelmente facilitar, as detecções de interações com as pontes de hidrogênio.

A nova forma que propomos neste trabalho é relacionar o quadrado do índice de refração, em função da fração de volume (percentagem) dos componentes de soluções binárias.

Foi usado o quadrado do índice de refração, devido ser uma propriedade física, que está relacionada com a polarizabilidade no estado líquido, provavelmente sensível por conseguinte, as modificações de polaridade provocada pela asso

FIGURA III.3 - GRAFICO DA RELAÇÃO ENTRE (z) CONSTANTE FÍSICA EM FUNÇÃO DE (x) CONCENTRAÇÃO MOLAR DE SISTEMAS BINÁRIOS, PARA VALORES DE (k) CONSTANTE DE EQUILÍBRIO MOSTRADOS NAS CURVAS (20)

RELAÇÃO ENTRE Z E X PARA OS VALORES DE K MOSTRADOS NAS CURVAS



ciação de moléculas polares e também pelo sucesso obtido com o seu uso para a detecção de associações moleculares através de pontes de hidrogênio^(20,21,23,25). A concentração foi expressa da em fração (percentagem) de volume, devido aos estudos desenvolvidos na literatura^(21,25), que comprovam ser esta a melhor forma de se expressar a concentração dos sistemas binários em estudo, devido não demonstrar sofrer influências de variações de densidades e volume molar em sistemas onde há associações, gerando curvas que mostram com relativa clareza, o comportamento dos componentes do sistema em estudo.

III.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

- a) Índice de refração dos sistemas TFE/acetona; TFE/metanol; TFE/água.

Devido as propriedades do TFE, é esperado a formação de complexos estáveis através de pontes de hidrogênio, entre o TFE e os demais componentes dos sistemas em estudo. As curvas obtidas do índice de refração, estão nas figuras (III.4-III.6). Nas figuras (III.6 e III.4), estão relacionados respectivamente o quadrado do índice de refração e o índice de refração, em função da percentagem de volume do TFE. Na figura (III.5), temos as curvas geradas da relação do índice de refração, em função da fração molar do TFE.

Observando as figuras (III.4 e III.5), podemos constatar que as curvas são completamente diferentes entre si. A figura (III.6) nos mostra curvas um tanto semelhantes as da figura (III.4) e também diferente das curvas da figura (III.5). As partes pontilhadas das curvas foram assumidas devido as limitações do refratômetro o índice de refração do TFE puro e líquido, foi obtido na temperatura de 25°C⁽⁵²⁾, devido também as limitações do refratômetro usado. Por outro lado as medidas dos sistemas em estudo, foram feitas a 20°C; então, devido a dificuldades experimentais, foi suposto que a medida do índice de refração do TFE líquido e puro, obtido da literatura, poderia ser usada para complementação do gráfico, embora saiba-se, que o índice de refração é inversamente proporcional

FIGURA III.4 - GRÁFICO RESULTANTE DA RELAÇÃO ENTRE O ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n) EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM EM VOLUME DO TFE (% V/V TFE); PARA OS SISTEMAS: TFE/ACETONA; TFE/META - NOL ; TFE/ÁGUA

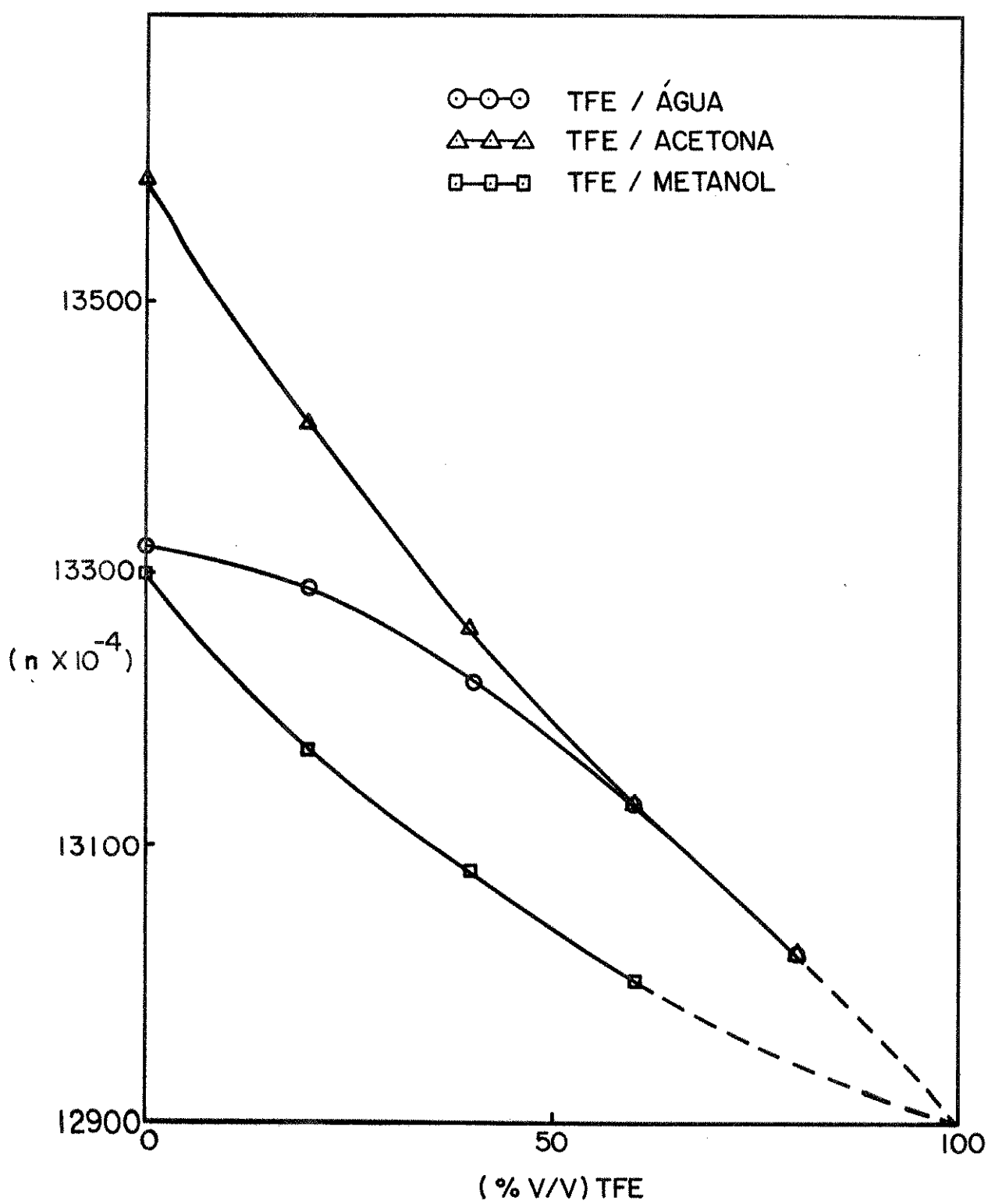


FIGURA III.5 - GRÁFICO RESULTANTE DA RELAÇÃO ENTRE O ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n), EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DO TFE (χ_{TFE}), PARA OS SISTEMAS : TFE/ACETONA; TFE/METANOL; TFE/ÁGUA

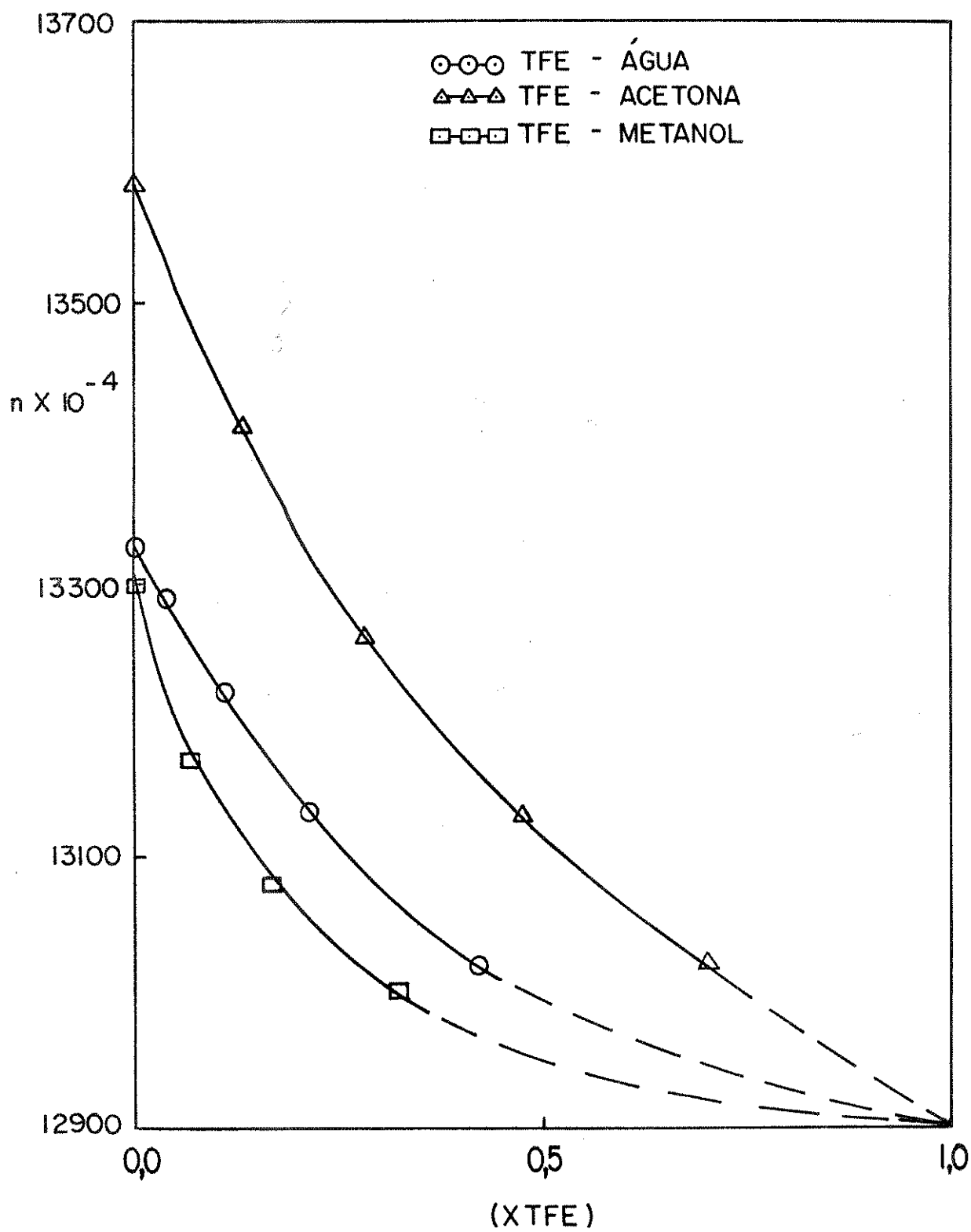
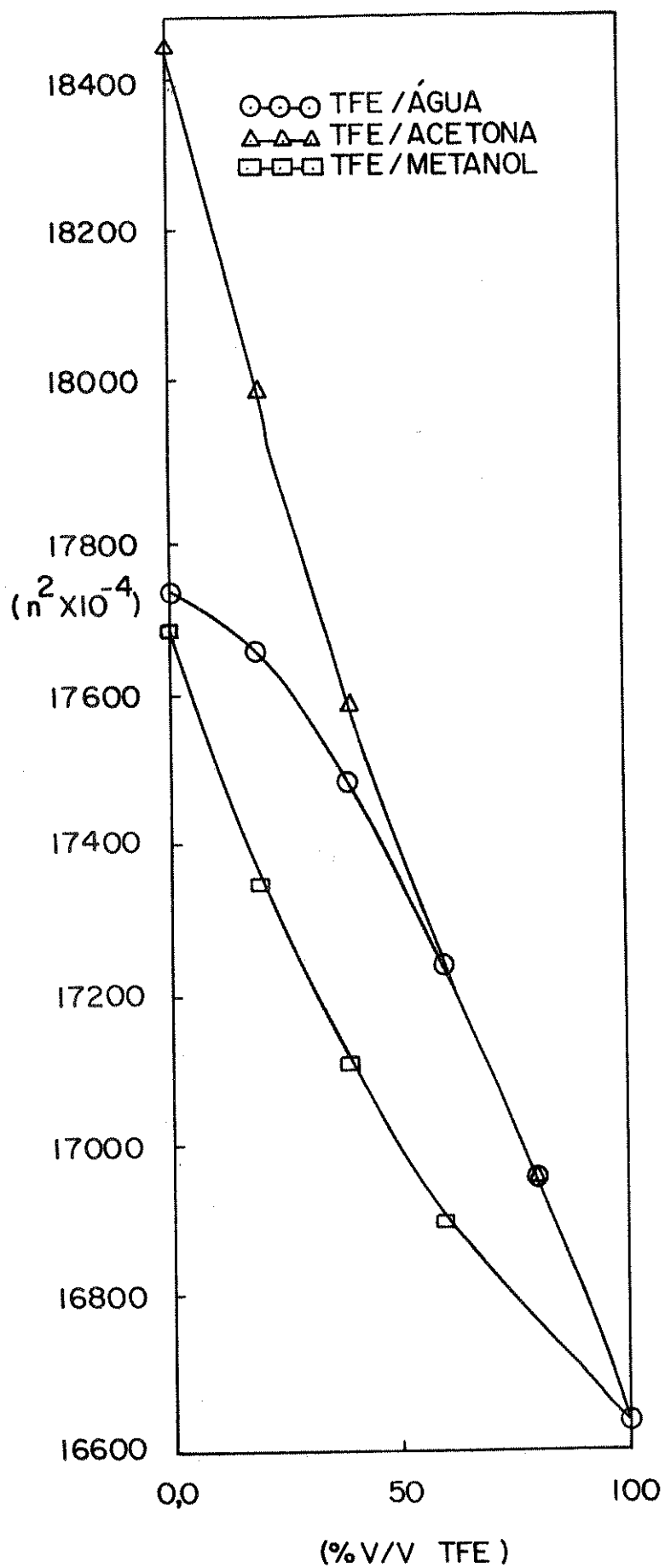


FIGURA III.6 - GRÁFICO RESULTANTE DA RELAÇÃO ENTRE O QUADRADO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO $(n)^2$ EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM EM VOLUME DO TFE (% V/V TFE); PARA OS SISTEMAS: TFE/ACETONA ; TFE/METANOL; TFE/ÁGUA



a temperatura⁽³³⁾.

Considerando as publicações encontradas na literatura^(20, 21, 23, 25), o tipo de curva mostrada na figura(III.5), representam sistemas que estão associados através de fracas interações, onde em geral os produtos formados são instáveis e dissociáveis. As propriedades proton doadoras do TFE, parecem demonstrar justamente o contrário, principalmente na presença de bases como a acetona, ou mesmo a água e o metanol, é crível que nestes sistemas, provavelmente poderão existir fortes interações através de pontes de hidrogênio. Em vista disso, podemos propor que possivelmente os acentuados desvios da aditividade, sejam decorrentes de possíveis modificações do volume molar e densidade da mistura, devido à formação de complexos moleculares estáveis.

Na figura (III.4) a relação entre o índice de refração em função da composição dos sistemas, não são retas e não são curvas.

Estudos desenvolvidos nas seções anteriores desde capítulo, onde foi constatado que o quadrado do índice de refração por ser igual à constante dielétrica, provavelmente seria sensível às modificações de polaridade provocada pelas associações moleculares, de um sistema binário, nos levaram a relacionar o quadrado do índice de refração em função da composição expressada em percentagem de volume (% V TFE), os resultados estão expostos na figura (III.6), cujas curvas obtidas são um tanto semelhantes às da figura (III.4), porém demonstram uma maior sensibilidade e clareza, quanto a forma das curvas.

Na figura (III.4), a curva característica do sistema TFE/acetona, é muito mais semelhante a uma reta do que a uma curva. Se, por exemplo, fôssemos analisar esta curva, baseando-se nas regras existentes na literatura⁽²¹⁾, poderíamos concluir que não há associação neste sistema, o mesmo acontecendo com os outros dois sistemas envolvendo o TFE, devido ao desvio da aditividade ser pequeno e as curvas serem anômalas, não se enquadrando nos padrões estabelecidos.

Se considerarmos os estudos desenvolvidos para o sistema TFE/acetona⁽¹⁴⁾, onde foram feitos cálculos termodinâmicos a 25°C para o sistema, supondo maior abundância de complexos

1 : 1, foram determinados : $K_{11} = 8,91$ l/mol ((ΔH_{11}) de formação = 15,56 KJ/mol), $(\Delta G = 5,44$ KJ/mol) e $(\Delta S = 0,033$ KJ/mol) .

A constante de equilíbrio para associação do álcool (A) com a base (B) para formar o complexo (AB), foi definida por ($K_{11} = [AB] / [A] \cdot [B]$), onde as concentrações, são concentrações molares no equilíbrio e os coeficientes de atividade são desprezados. Se (C_A^0) é a concentração molar(inicial) total, do álcool ; (C_B^0) é a da base e (A^0) e (A) são absorbâncias na frequência da vibração de estiramento do grupo hidroxila livre, antes e depois da formação do complexo respectivamente, podemos escrever :

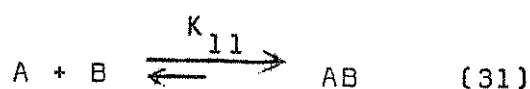
$$K_{11} = \frac{1 - A/A^0}{A/A^0 [C_B^0 - C_A^0(1 - A/A^0)]}$$

Os valores de (ΔH_{11}) foram obtidos pelo caminho usual através do relacionamento do $(\log K_{11})$ em função de $(1/T)$, usando o método do quadrado mínimo. As quantidades $(\Delta G^0$ e $\Delta S^0)$ foram obtidas das equações :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{11} \quad \text{e} \quad \Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T$$

Para estes cálculos foi usado o valor médio da (K_{11}) .

Tomando os parâmetros termodinâmicos, há evidências de maior abundância de formas associadas entre (TFE/acetona) em relação às formas monoméricas. Considerando ainda, a forma anômala da curva do índice de refração para o sistema (figuras III.4 e III.6), podemos propor que possivelmente ela está representando a existência de fortes interações entre os componentes, através de fortes pontes de hidrogênio, provavelmente com formação de um complexo molecular estável (1 : 1) ou polímero . Se considerarmos também a polaridade dos componentes teremos mais uma evidência desta proporção, pois o momento dipolar do TFE é $(2,03D)^{(6)}$, da acetona $(2,70D)^{(6)}$, havendo nesse caso, grandes possibilidades de associações entre os componentes, mais ainda se levarmos em conta a acidez do TFE, cujo pka em água é $(12,4)^{(1)}$. A associação do TFE com acetona poderia ser representada aparentemente da seguinte maneira :



Este sistema, pelas regras de interpretação de curvas do índice de refração existentes na literatura^(20,21,23,25), de veria mostrar uma curva com ponto singular, ou seja, curvas constituídas de duas retas que se interceptariam em um ponto, que estaria relacionado com a proporção molecular na qual o complexo molecular formado está associado. É sugerido ainda na literatura^(20,21) que, provavelmente em alguns casos, seria possível obter-se curvas lineares para sistemas fortemente associados, devido ao índice de refração do complexo ser aditivo, com os índices de refração dos componentes.

Para nosso sistema, propomos que a não existência de quebra na curva do índice de refração é aparentemente devido à constante de equilíbrio que não está totalmente deslocada para o produto, vide equação (31), ou seja, o complexo molecular formado é muito estável, e está associado através de fortes pontes de hidrogênio, porém não tem sua composição bem definida.

Os sistemas TFE/água e TFE/metanol, não foram encon-trados estudos específicos sobre eles na literatura, mas as curvas obtidas para cada sistema nos gráficos do índice de refração (figuras III.4 e III.6), demonstram fortes semelhanças com a curva do sistema TFE/acetona, ambas não são retas e nem curvas.

A curva do sistema TFE/água na faixa de concentração (0 - 40% volume de TFE), há uma pequena convexidade e acima desta faixa de concentração, a curva toma aparência linear. A con-vexidade, é provavelmente devido à competição entre os políme-ros, tipo associação própria intermolecular da água e a associação mista intermolecular do complexo TFE-água, somente é definida quando a concentração do TFE é praticamente igual a da água. A polaridade da água é razoável, seu momento dipolar é (1,850D)⁽⁶⁾, mostrando grandes possibilidades de associação com o TFE, que por sua vez é muito ácido em relação aos álcoois comuns⁽¹⁾, de acordo com o valor de seu pka em água. Considerando a curva do índice de refração para o sistema e fazendo analogia com a curva do sistema TFE/acetona, podemos concluir que, este sistema apresenta provavelmente maior abundância de formas associadas, que formas nomoméricas, se considerarmos a formação de complexos (1 : 1) ou provavelmente polímeros, como o de maior

importância, logo a associação neste sistema pode ser representada aparentemente como em (31). Em suma, a curva do índice de refração para este sistema indicaria a provável formação de complexos moleculares estáveis, associados através de fortes pontes de hidrogênio, sendo que o complexo molecular formado, seria análogo ao do sistema TFE/acetona, provavelmente sem sua composição bem definida.

No sistema TFE/metanol, a curva do índice de refração mostra também uma forma anômala não se enquadrando dentro das regras da literatura, por analogia aos dois sistemas anteriores, a curva do índice de refração neste caso, representa provavelmente, a ocorrência no sistema de fortes interações entre os componentes através de pontes de hidrogênio, os complexos moleculares formados possivelmente são estáveis. A polaridade do metanol é menor que a da água, seu momento dipolar é $(1,69D)^{(6)}$, em vista disso, embora considerando a acidez do TFE, a associação entre os componentes do sistema é aparentemente um tanto menor que a do sistema TFE/acetona. Em consequência disso, a constante de equilíbrio para o sistema seria talvez, um tanto semelhante à do sistema TFE/acetona, equação (31). A forma de curva indica aparentemente a formação de complexos moleculares estáveis, que não têm sua composição bem definida.

b) Índice de refração dos sistemas HFIP/acetona ;
HFIP/metanol ; HFIP/água.

O HFIP tem propriedades características que nos levam a aceitar a possibilidade de formação de complexos moleculares, através de fortes pontes de hidrogênio, quando em presença de bases. Os estudos com índice de refração para os sistemas envolvendo o HFIP, são mostrados nas figuras III.8 e III.10. Na figura III.8 as curvas são oriundas da relação entre os índices de refração em função da fração molar do álcool fluorado. A figura III.9 mostra-nos curvas provenientes da relação entre o índice de refração (n), em função da percentagem em volume do álcool e finalmente na figura III.10 temos curvas da relação entre o quadrado do índice de refração (n^2) em função da percentagem em volume do álcool fluorado. Todas as curvas enfatizadas ,

FIGURA III.7 - CURVA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO SISTEMA HFIP/ÁGUA OBTIDA DA RELAÇÃO ENTRE O QUADRADO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO $(n)^2$ EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM EM VOLUME DO HFIP⁽⁵⁾

REFERÊNCIA

HFIP / ÁGUA

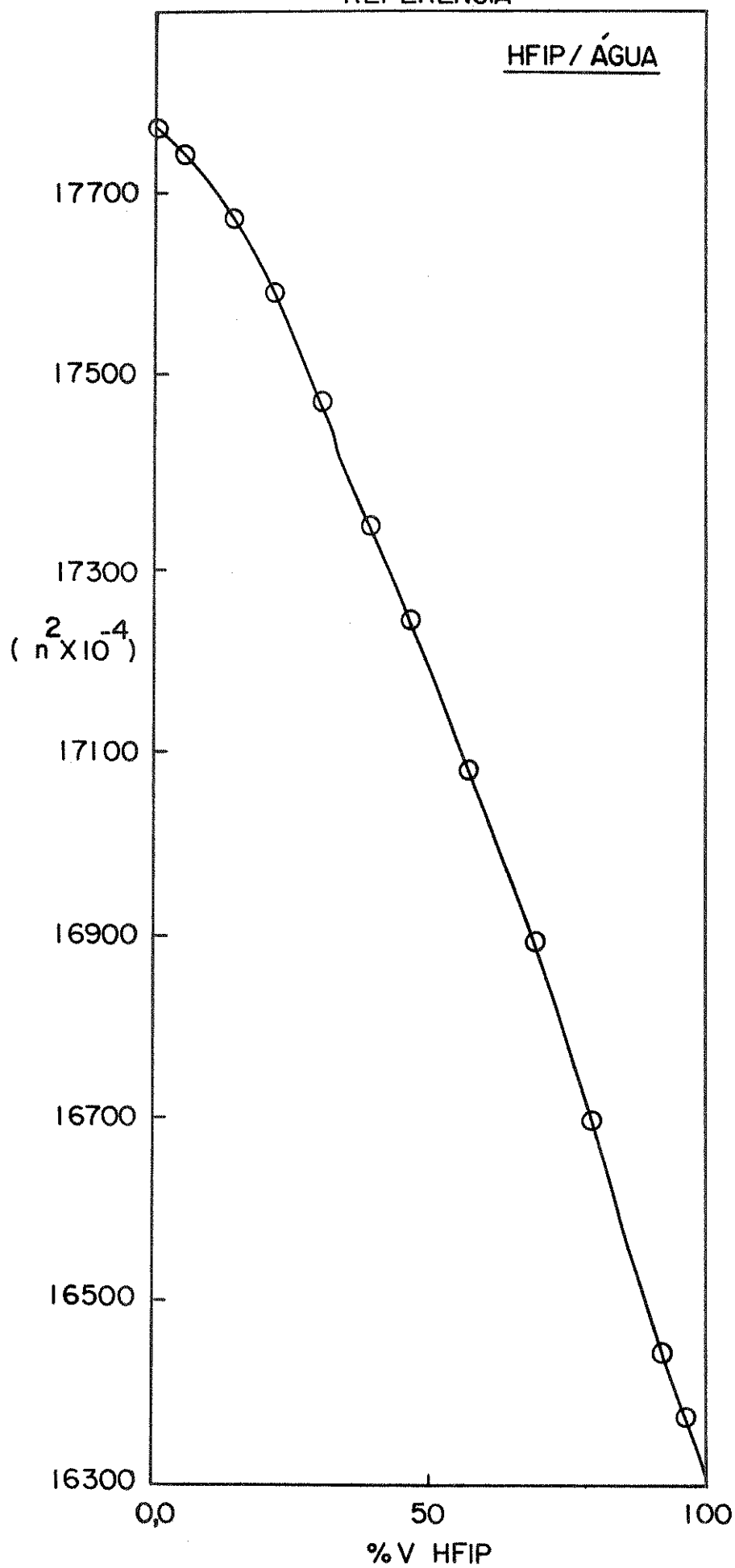


FIGURA III.8 - GRÁFICO RESULTANTE DA RELAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n) EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR NO HFIP (χ_{HFIP}), PARA OS SISTEMAS : HFIP/ACETONA; HFIP/METANOL; HFIP/ÁGUA

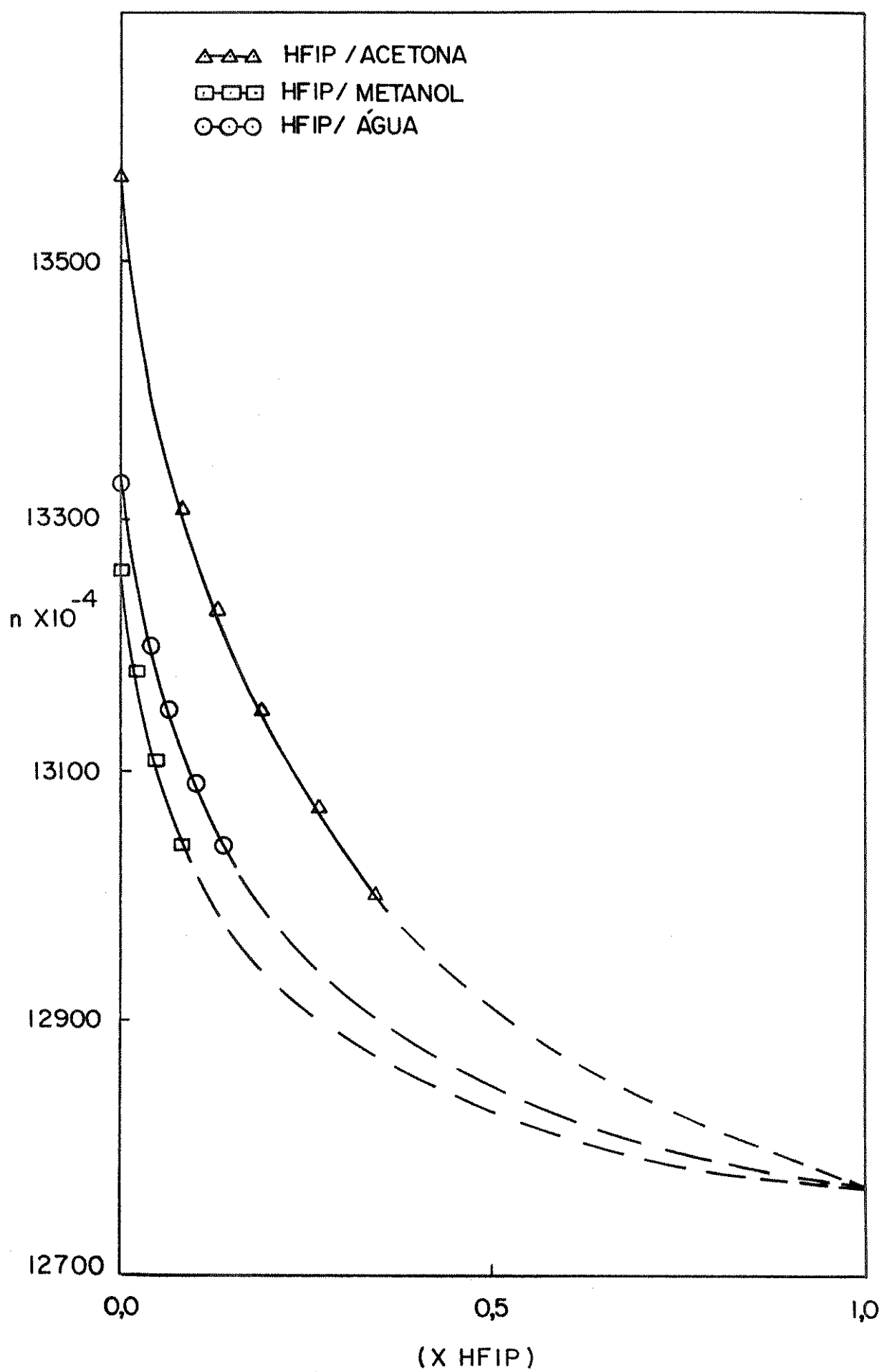


FIGURA III.9 - GRÁFICO RESULTANTE DA RELAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n) EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM EM VOLUME DO HFIP (% V/V HFIP), PARA OS SISTEMAS: HFIP/ACETONA; HFIP/METANOL; HFIP/ÁGUA.

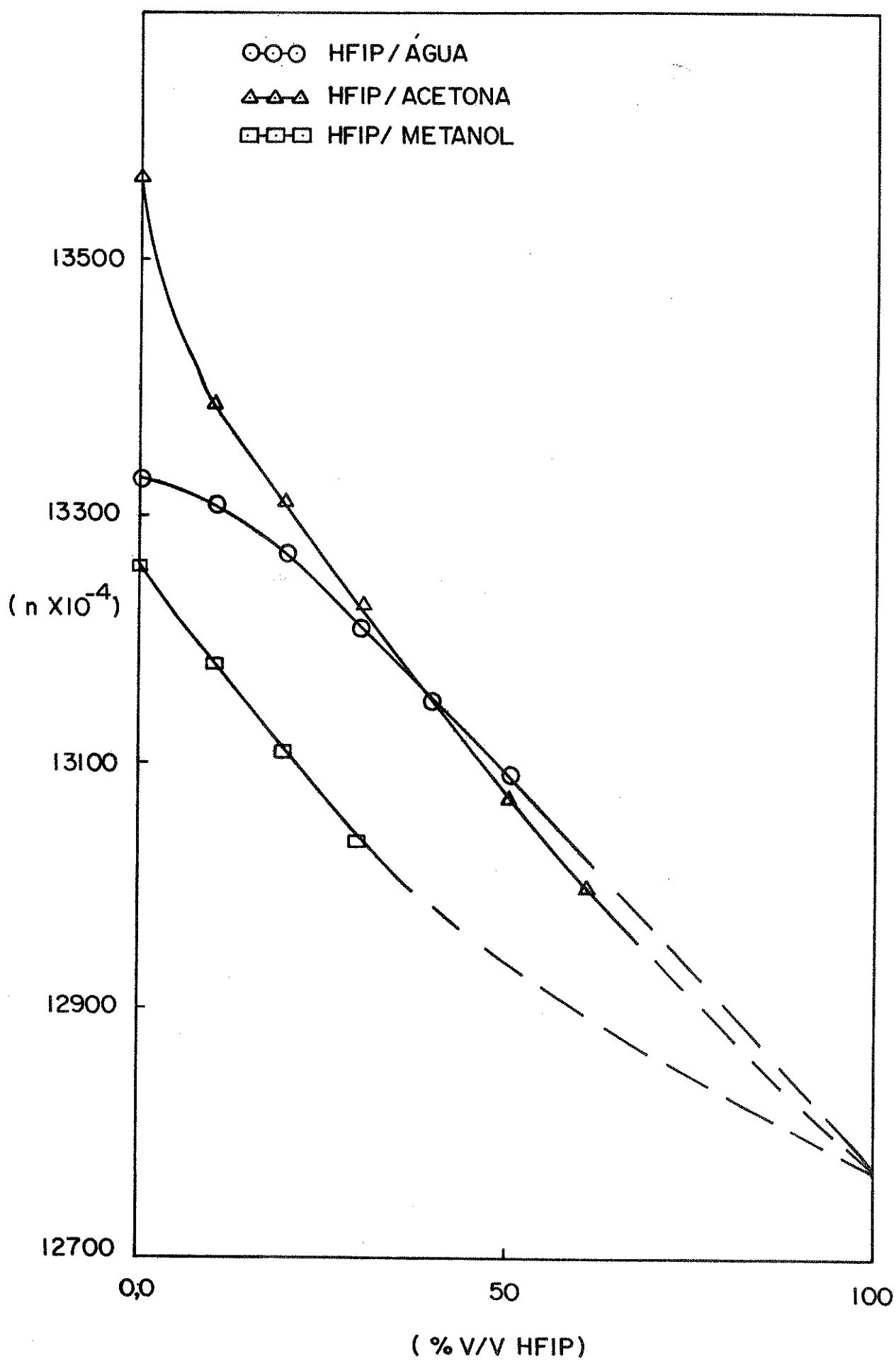
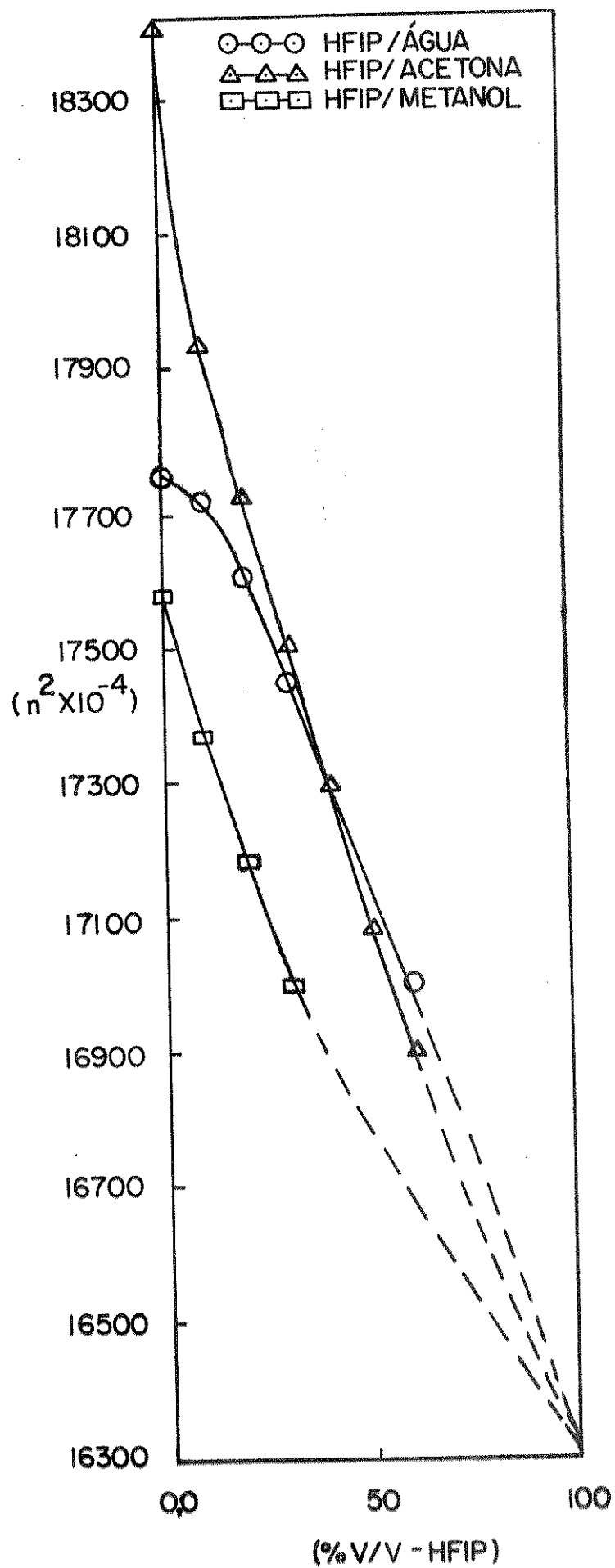


FIGURA III.10 - GRÁFICO RESULTANTE DA RELAÇÃO DO QUADRADO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO $(n)^2$ EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM EM VOLUME DO HFIP (% V/V HFIP); PARA OS SISTEMAS: HFIP/ACETONA ; HFIP/METANOL ; HFIP/ÁGUA

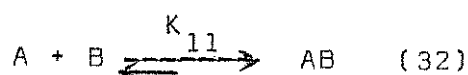


foram complementadas devido a dificuldades experimentais (limitações na faixa de medida do refratômetro, tendo como padrão a curva da figura III.7⁽⁵⁾ do sistema HFIP/água, esta curva foi obtida de medidas feitas a 20°C, a fonte de luz usada foi uma lâmpada de sódio. Nas figuras, a complementação das curvas é salientada pelas linhas pontilhadas.

Se analisarmos a figura III.8 baseando-se nas regras em voga na literatura^(20,21), a forma das curvas desta figura, são características de sistemas onde há fracas interações com formação de complexos estáveis. As propriedades proton doadoras desse álcool e seu momento dipolar nos levam a esperar fortes interações entre os componentes dos sistemas, considerando estes fatores, podemos concluir que estas curvas não estão representando com clareza o comportamento dos componentes dos sistemas em estudo. Baseado na literatura^(20,21), podemos atribuir a forma destas curvas, possivelmente as modificações de volume molar e densidade da mistura devido à formação de complexos moleculares estáveis.

Por outro lado, as curvas das figuras III.9 e III.10, não são retas e nem curvas, por conseguinte, não podem ser enquadradas dentro dos padrões de interpretação estabelecidos na literatura. O quadrado do índice de refração foi relacionado pelas mesmas razões expostas na seção (III.4.a). Se considerarmos os estudos desenvolvidos para o sistema HFIP/acetona⁽¹⁴⁾, onde foram feitos cálculos termodinâmicos a 25°C para o sistema, supondo maior abundância de complexos 1:1, foram determinados: ($K_{11} = 49,0$ l/mol), ($\Delta H_{11} = -24,85$ KJ/mol), ($\Delta G = -9,62$ KJ/mol) e o ($\Delta S = -0,051$ KJ/mol); todas as medidas foram obtidas a 25°C e conforme a descrição feita na seção (III.4.a). Estes parâmetros demonstram a maior tendência de associação dos componentes deste sistema que permanecerem em suas formas monoméricas. Se considerarmos que o HFIP tem um momento dipolar (2,05D)⁽⁶⁾, e a acetona (2,70D)⁽⁸⁾ e que o HFIP tem seu pKa em água a 25°C é (9,3)⁽¹⁾, demonstrando ser mais ácido que o TFE, fazendo uma correlação com as informações dos parâmetros termodinâmicos, torna-se muito provável a formação de complexos moleculares estáveis associados através de fortes pontes de hidrogênio. A associação HFIP com acetona, aparentemente poderia ser representada

da seguinte forma :



Este sistema em face do exposto e, considerando as normas existentes na literatura^(20,21,23,25), deveria mostrar uma curva com ponto singular, ou seja, curvas constituídas de duas retas que se interceptam em um ponto, que por sua vez, estaria relacionado com a proporção na qual o complexo molecular formado estaria associado. Por outro lado, na literatura^(20,21), é sugerido que provavelmente em alguns casos seria possível obter-se curvas lineares para sistemas fortemente associados, devido aparentemente ao índice de refração do complexo ser aditivo, com os índices de refração dos componentes.

A explicação que propomos para a não existência de quebra nas curvas das figuras (III.9 e III.10), para este sistema, é devido aparentemente à constante de equilíbrio não está totalmente deslocada para o produto, ver equação (32), e em concordância com os parâmetros termodinâmicos, o complexo molecular formado é muito estável e está associado através de fortes pontes de hidrogênio, porém não tem sua composição bem definida.

Para os sistemas HFIP/água e HFIP/metanol, nenhum estudo sobre associações nesses sistemas, foi desenvolvido na literatura. Nas figuras III.9 e III.10, a curva atribuída ao sistema HFIP/água, não é uma reta e nem uma curva, na faixa de (0 - 20% volume de HFIP), há uma pequena convexidade provavelmente devido à competição entre os polímeros, tipo associação própria, intermolecular da água é associação intermolecular mista, associação esta, provocada pela presença do álcool fluorado. Esta última fica definida provavelmente quando a concentração do álcool aumenta, tornando a curva um tanto linear.

A polaridade da água é (1,85D)⁽⁶⁾, ambas as moléculas são muito polares, e como o HFIP é mais ácido do que o TFE, podemos concluir que, provavelmente a tendência de formação de espécies diméricas, é bem mais acentuada em relação às formas monoméricas dos componentes do sistema. Como a curva do índice de refração para este sistema é aparentemente semelhante a do sis-

tema HFIP/acetona, podemos propor que possivelmente a associação neste sistema, pode ser representada como em (32), onde a constante de equilíbrio do sistema é muito favorável a formação de complexos moleculares 1 : 1 ou polímeros. Fazendo analogia entre a forma da curva do sistema HFIP/acetona e a deste sistema, e considerando ainda os argumentos expostos, a explicação para a forma da curva mostrada na figura, é que há formação de complexos moleculares estáveis, associados através de fortes pontes de hidrogênio, porém com composição não bem definida.

O sistema HFIP/metanol, por analogia aos estudos feitos na seção (III.4.9) e mesmo anteriormente com outros dois sistemas, envolvendo o HFIP, e também a forma anômala de sua curva um tanto semelhante as curvas dos outros dois sistemas estudados; considerando ainda que o metanol a 25°C, tem um momento dipolar (1.69 D)⁽⁶⁾, podemos propor que há grandes possibilidades de maior abundância no sistema, de formas associadas que formas monoméricas, a constante de equilíbrio estaria deslocada de forma semelhante a equação (32). A explicação para a forma anômala da curva do índice de refração, seria devido a formação de complexos moleculares estáveis, associados através de fortes pontes de hidrogênio, porém com sua composição não bem definida.

c) Índice de refração dos sistemas acetona/metanol; acetona/água e metanol/água.

Nas figuras (III.11 - III.13), estão os gráficos do índice de refração em função da fração molar e percentagem em volume. Em todos os gráficos as curvas mostram semelhanças em suas formas, porém baseado em nossos estudos nas duas seções anteriores e nas conclusões chegadas em relação a melhor forma de relacionarmos o índice de refração, para obtermos com maior clareza do comportamento de um sistema constituído de moléculas polares, estabelecemos o uso dos gráficos das figuras (III.12 e III.13) em detrimento ao da figura (III.11).

Se analisarmos as curvas de acordo com as regras vigentes na literatura^(20,21), levando em conta os sistemas aqui

FIGURA III.11 - GRÁFICO DE CURVAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR, PARA OS SISTEMAS: ACETONA/METANOL; ACETONA/ÁGUA e METANOL/ÁGUA

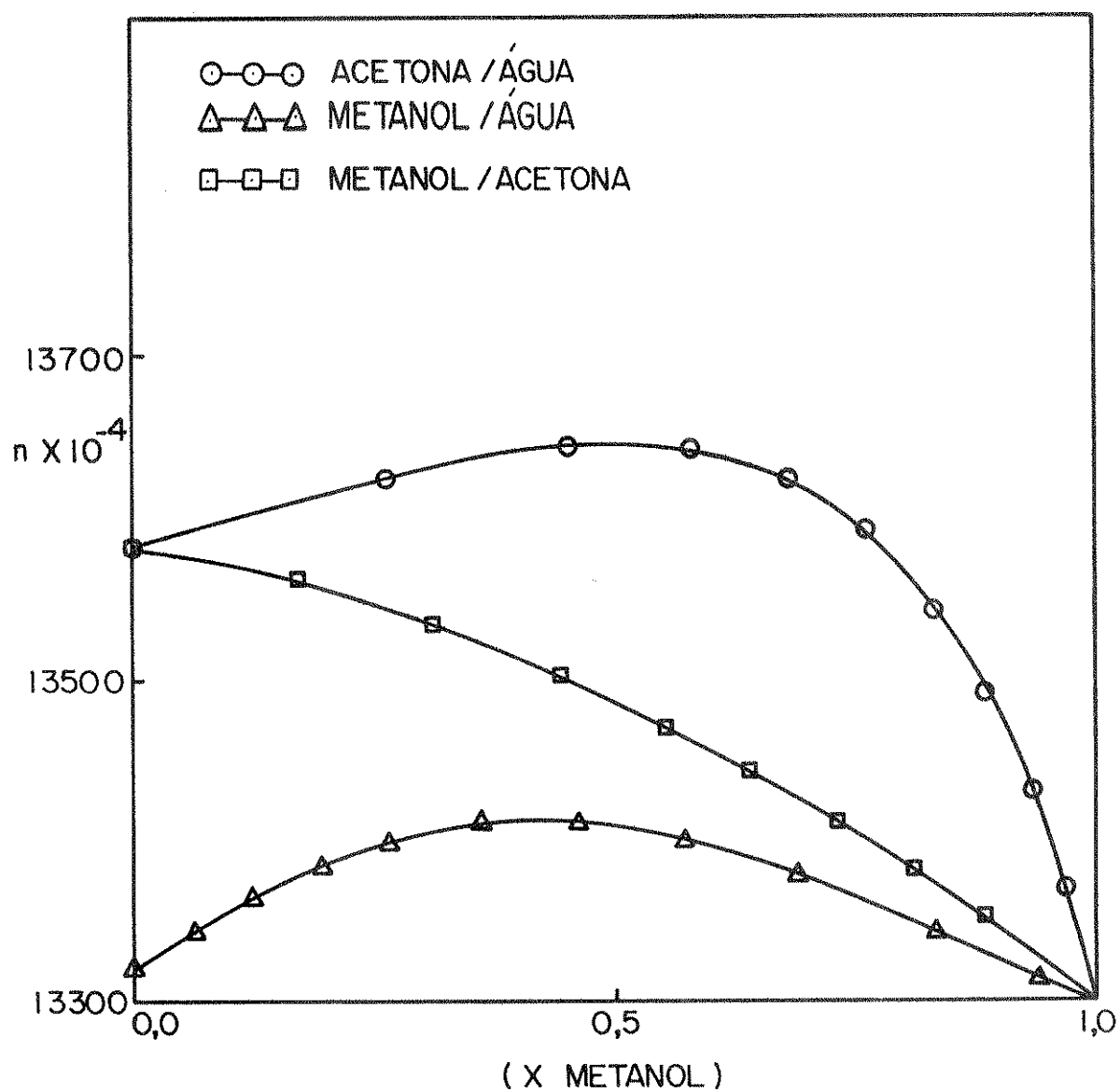


FIGURA III.12 - GRÁFICO DE CURVAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM EM VOLUME (% V/V), PARA OS SISTEMAS : ACETONA/METANOL ; ACETONA/ÁGUA e METANOL/ACETONA

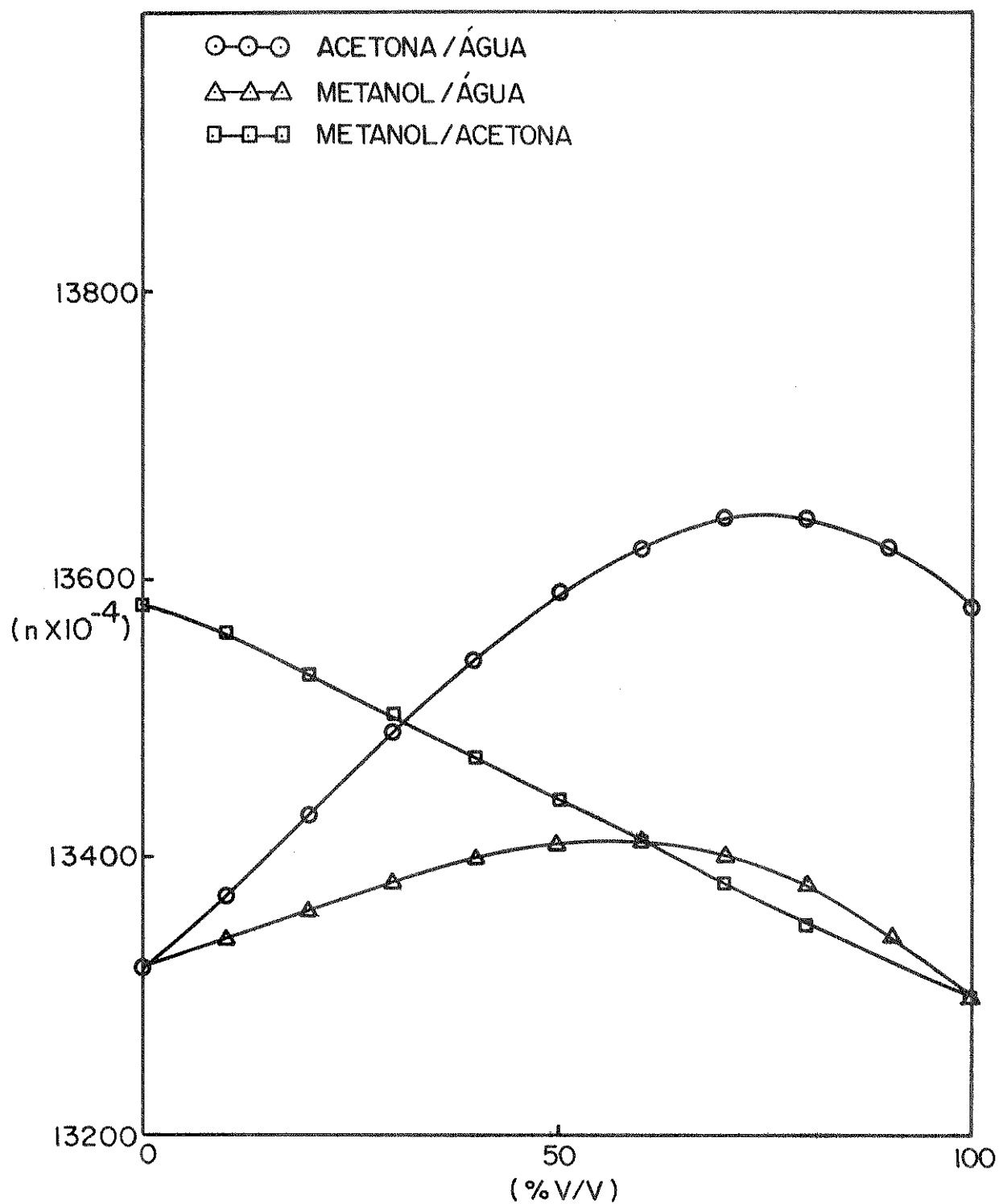
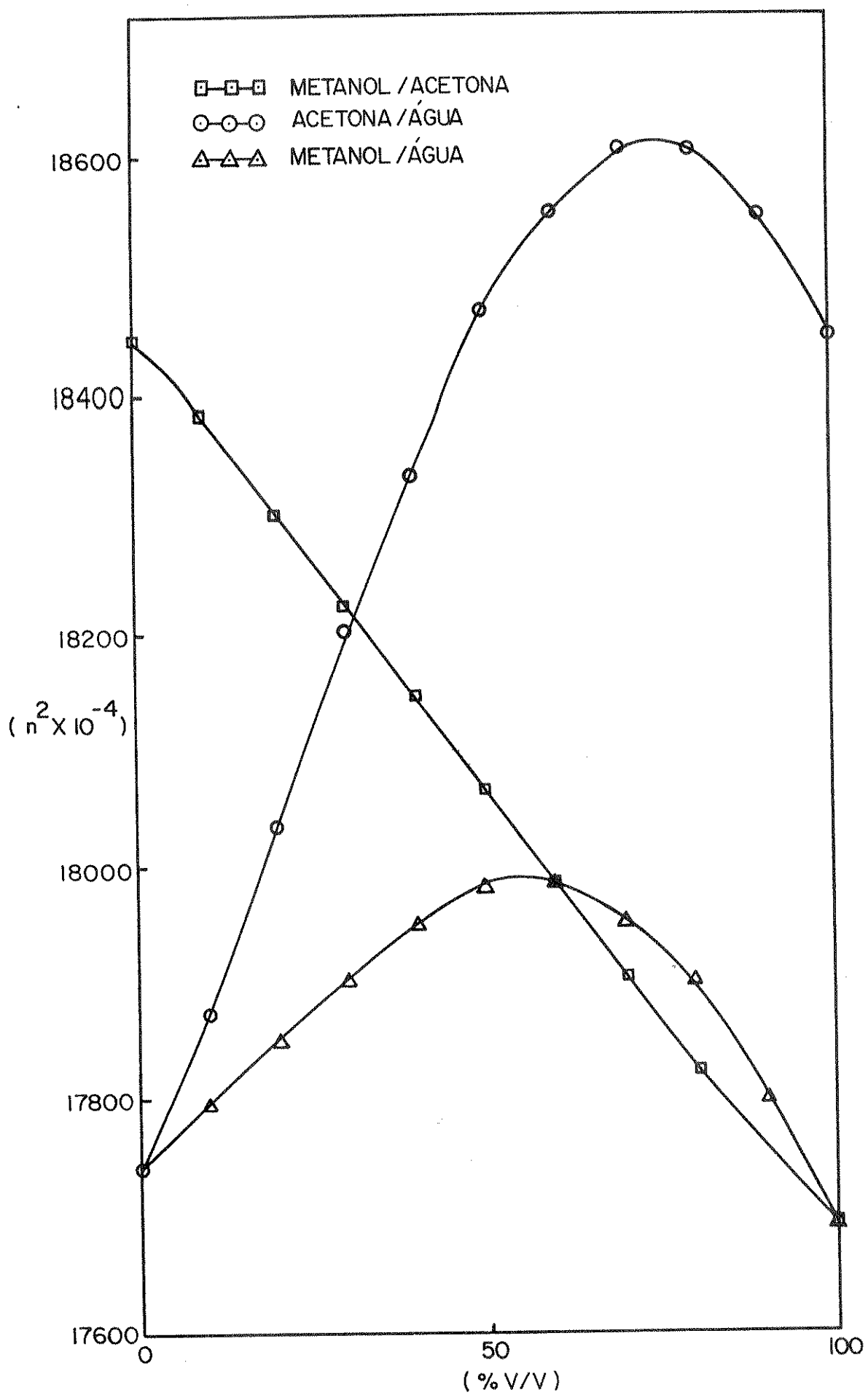
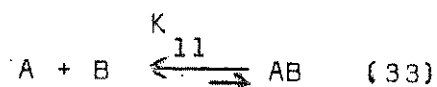


FIGURA III.13 - GRÁFICO DE CURVAS DO QUADRADO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM EM VOLUME (% V/V), PARA OS SISTEMAS: ACETONA/METANOL; ACETONA/ÁGUA e METANOL / ACETONA

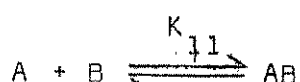


estudados, as curvas da figura (III.11), mostram alguma coerência em suas formas. A explicação que propomos é que devido nestes sistemas, haver provavelmente formação de complexos moleculares instáveis, associados através de fracas pontes de hidrogênio, a abundância de formas associadas é pequena se compararmos com os sistemas envolvendo álcoois fluorados, estudados em seções anteriores, por conseguinte, aparentemente as modificações de densidade e volume dos sistemas são pequenas, logo provocam pouca influência nas formas da curvas.

Nas figuras (III.12 e III.13), as curvas do índice de refração para o sistema metanol/acetona são praticamente uma reta, ou seja, o sistema comporta-se como um sistema ideal, enquadrando-se na classe de sistemas cujo os componentes não interagem entre si, em vista disto não ocorre desvios da aditividade. O momento dipolar da acetona (2,70 D)⁽⁶⁾ a do metanol (1,69 D)⁽⁶⁾, mostra que as possibilidades de associação é pequena e neste caso, as modificações da polaridade não são aparentemente acentuadas quanto aquelas provocadas pelas associações em sistemas envolvendo os álcoois fluorados. Provavelmente alguma associação deve acontecer no sistema, porém considerando o exposto e a aparente pequena abundância de formas associados em comparação com as formas monoméricas, o método não foi capaz de detectá-las. Provavelmente a constante de equilíbrio deste sistema é mais favorável as formas monoméricas que as formas associadas, a melhor representação para este caso é a seguinte:



Os sistemas, acetona/água e metanol/água mostram curvas parabólicas características de sistemas onde há formação de complexos moleculares instáveis, através de fracas pontes de hidrogênio^(20,21). O momento dipolar da água é (1,85 D)⁽⁶⁾, bem maior que o metanol, logo as modificações de polaridade são bem mais acentuadas que no caso do sistema anterior, por conseguinte detectável pelo método. Possivelmente a associação dos componentes dos sistemas pode ser representada em relação a constante de equilíbrio:



Há provavelmente um equilíbrio entre as formas monoméricas e as formas associadas.

Neste trabalho foi tentado um estudo à parte dos alcoois fluorados (TFE e HFIP) em soluções diluídas de tetracloreto de carbono, afim de se observar através das formas das curvas do índice de refração, evidências de associações intermoleculares tipo associação própria e associações intramoleculares. Infelizmente devido a problemas de solubilidade apresentada pelos alcoois em tetracloreto de carbono, nenhuma conclusão pode ser obtida.

III.5 CONCLUSÕES

1) A relação do índice de refração em função da percentagem em volume, mostrou ser uma forma segura de se estudar interações em sistemas binários líquidos, envolvendo moléculas polares, as curvas demostraram excelente coerência em relação ao comportamento dos componentes dos sistemas. Verificamos que ao relacionarmos o quadrado do índice de refração em função da percentagem em volume, as formas das curvas ficam mais claras, ficando mais fácil suas interpretações, provavelmente devido o quadrado índice de refração ser proporcional a polaridade.

2) O índice de refração de uma mistura binária, é proporcional a densidade da mistura e o volume molar⁽³¹⁾. Neste trabalho, observamos que a magnitude da constante de equilíbrio, influencia na forma da curva do índice de refração. Nos sistemas binários aqui estudados, foi possível fazer uma analogia entre o comportamento da constante de equilíbrio dos sistemas, e a forma da curva do índice de refração. Propomos que provavelmente o índice de refração é proporcional a densidade, volume molar e a constante de equilíbrio.

3) A forma anômala das curvas do índice de refração para os sistemas envolvendo os alcoois fluorados (HFIP e TFE),

não estão enquadradas dentro das regras de análises estabelecidas na literatura (20,21), em vista disto foi necessário propor uma nova forma de interpretação as curvas do índice de refração, considerando a magnitude da constante de equilíbrio dos sistemas. As regras são:

a) Sistemas onde não há interações, são chamados sistemas ideais e aditivos, a curva resultante, da relação, do quadrado do índice de refração, em funções da percentagem em volume, é linear, ou uma curva com um pequeno desvio da aditividade. Por exemplo na figura (III.13) o sistema metanol/acetona. Nesse caso a magnitude da constante de equilíbrio que atua no sistema é mais favorável as espécies monoméricas que as diméricas.

b) Os sistemas onde os componentes associam-se, através de fracas pontes de hidrogênio, formando complexos instáveis e dissociáveis, as curvas do índice de refração, apresentam uma acentuada forma parabólica positiva ou negativa (desvios da aditividade). Em sistemas deste tipo, a magnitude da constante de equilíbrio é favorável a formação de complexo, molecular, e pode ser representada como uma equação (34); por exemplo na figura (III.13); as curvas atribuídas aos sistemas acetona/água e metanol/água.

c) Sistemas onde ocorrem formação de complexos moleculares através de fortes pontes de hidrogênio, as curvas do índice de refração não são retas e nem são curvas, devido o complexo molecular formado não ter sua composição bem definida. Por exemplo, nas figuras (III.6 e III.10), todos os sistemas; e especialmente os sistemas TFE/acetona e HFIP/acetona, respectivamente. Há constante desequilíbrio nestes sistemas, está muito deslocada para as formas associadas, em relação as formas monoméricas dos componentes, porém não tende ao infinito. O comportamento dos componentes dos sistemas, em relação ao deslocamento da constante de equilíbrio, foi representado pelas equações (31 ou 32).

d) Em sistemas binários, onde os componentes associam-se através de fortes pontes de hidrogênio, formando complexos

moleculares estáveis, com sua composição definida, a curva do índice de refração, deverá mostrar uma quebra, coincidente com a composição molecular do complexo. A constante de equilíbrio destes sistemas deve tender ao infinito, a representação mais provável para estes sistemas, em relação a constante de equilíbrio, vem a ser: $(A + B \xrightleftharpoons{K} AB)$. Estudos teóricos foram feitos na literatura^(20,26), mostrando a viabilidade desta proposição.

4) Estudos comparativos com a acidez e polaridade entre os alcoois fluorados e seus sistema em correlações com os outros sistemas, ficou demonstrado que devido a maior acidez dos alcoois fluorados e suas grandes polaridades, estes alcoois formam complexos moleculares mais estáveis, através de fortes pontes de hidrogênio, em relação aos outros sistemas aqui estudados. Os sistemas cuja as associações são, provavelmente, mais estáveis, são TFE/acetona e HFIP/acetona. Esta conclusão está coerente com os parâmetros termodinâmicos dos sistemas.

5) O método refratométrico proposto, para estudos de sistemas binários líquidos, de moléculas polares, com possibilidades de associação através de pontes de hidrogênio, é aconselhável ter seus resultados comparados com outros métodos de análise, como por exemplo, a espectroscopia infravermelho, dando assim maior segurança nas conclusões.

6) Para as interpretações das curvas do índice de refração de um sistema, é recomendável um estudo prévio, das possibilidades de associação dos componentes do sistema, observando-se principalmente, a polaridade e acidez dos componentes, parâmetros termodinâmicos e a constante de equilíbrio do sistema.

7) Como conclusão final, podemos dizer, que a refratometria é um método sensível para o estudo das interações intermoleculares mistas, através de pontes de hidrogênio. Em siste-

mas em que tais interações ocorrem, a refratometria pode ser ex
tremamente útil e de importância igual aos outros métodos conhe
cidos. O método é de fácil avaliação, tecnicamente simples e al
tamente preciso, seu uso neste campo é muito conveniente. O mê-
todo é de pouca importância para estudos de interações, onde
não ocorrem grandes mudanças na estrutura e polarizabilidade
das moléculas.

IV.1 ESTUDOS DE PONTES DE HIDROGÊNIO COM 2,2,2 - TRIFLUOROETOANOL (TFE) USANDO A ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHOa) Espectro infravermelho do TFE líquido

Os espectros infravermelho do TFE, foram obtidos através do uso do espectrofotômetro infravermelho da Perkin Elmer 180, o espectro líquido do TFE puro, e mostrado na figura IV.1, abrangendo a faixa de $4000-600\text{ cm}^{-1}$.

Na tabela IV.1 transcrevemos na coluna dois, os números de onda em (cm^{-1}), obtidos do espectro da figura IV.1 na coluna 1 encontramos os números de onda do mesmo espectro em estudo, obtido da literatura e na coluna 3 temos as atribuições de bandas, também obtidas da literatura.

Na figura IV.1 onde temos o espectro do TFE líquido e puro, vamos encontrar uma primeira absorção do álcool, situada por volta de 3650 cm^{-1} - Murto e Kivinen ⁽¹²⁾, verificarmos na mesma região e concluíram que esta banda era devido ao

(OH) livre, inclusive estes pesquisadores enfatizam que tal banda incrementa a hipótese por eles proposta, de que os álcoois fluorados são menos associados que os álcoois comuns. Ainda na figura IV.1 encontramos uma larga banda assimétrica centrada por volta de 3570 cm^{-1} com característica em princípio de $\nu(\text{OH})$ associado. Murto e Kivinen ⁽¹²⁾ fazendo estudos de tal banda em soluções de TFE em tetracloreto de carbono, encontraram uma larga banda centrada em 3375 cm^{-1} , espectro este obtido a 25°C , a qual atribuíram ser devido a formação de polímeros de TFE.

Na figura IV.1 encontramos a seguir por volta de aproximadamente 2900 e 2975 cm^{-1} , duas bandas que possivelmente podem ser atribuídas a algum tipo de vibração (CH_2). Barnes e colaboradores ⁽⁴¹⁾, estudaram o TFE no estado gasoso e atribuíram às bandas situadas por volta de 2990 cm^{-1} e 2943 cm^{-1} , a deformações de (CH_2). Por analogia poderemos considerar tais atribuições às bandas de 2900 e 2975 cm^{-1} , de nosso espectro líquido.

As atribuições feitas no espectro para a região que

Tabela - IV.1

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1}) E ATRIBUIÇÕES DE BANDAS DE ABSORÇÃO INFRA-VERMELHO DO TFE LÍQUIDO E PURO

(1) *	(2) +	(3) †
3650 ^(a)	3650	$\nu(\text{OH})$ livre ^(a)
3375 ^(a)	3370	$\nu(\text{OH})$ assoc. ^(a)
2990 ^(b)	2975	$\delta(\text{CH}_2)$ ^(b)
2943 ^(b)	2900	$\delta(\text{CH}_2)$ ^(b)
1455	1460	$\delta(\text{CH}_2)$
1416	1418	$\omega(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{CF}_3)$
1374	1376	$\delta(\text{OH})$ associado
~1366	1366	$\delta(\text{OH})$
~1290	1285	$\omega(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{CF}_3)$ e $t(\text{CH}_2)$
~1278	1212	$\nu(\text{CF}_3)$
~1247	-	$\omega(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{CF}_3)$ e $t(\text{CH}_2)$
~1210	-	$\delta(\text{CF}_3) + \delta(\text{CF}_3)$
1163	1168	$\nu(\text{CF}_3)$
1145	1150	$\omega(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{CF}_3)$ e $t(\text{CH}_2)$
1086	1090	$\nu(\text{CC})$
945	948	$r(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{OH})$ assoc.
829	830	$\nu(\text{CC})$
~ 700	-	$\gamma(\text{OH})$
663	665	$\delta(\text{CF}_3)$
548	549	$\delta(\text{CF}_3)$
533	533	$\delta(\text{CF}_3)$

*Na coluna (1) temos os resultados obtidos da literatura: (a) referência (12); (b) referência (40) sem indicação referência (49).

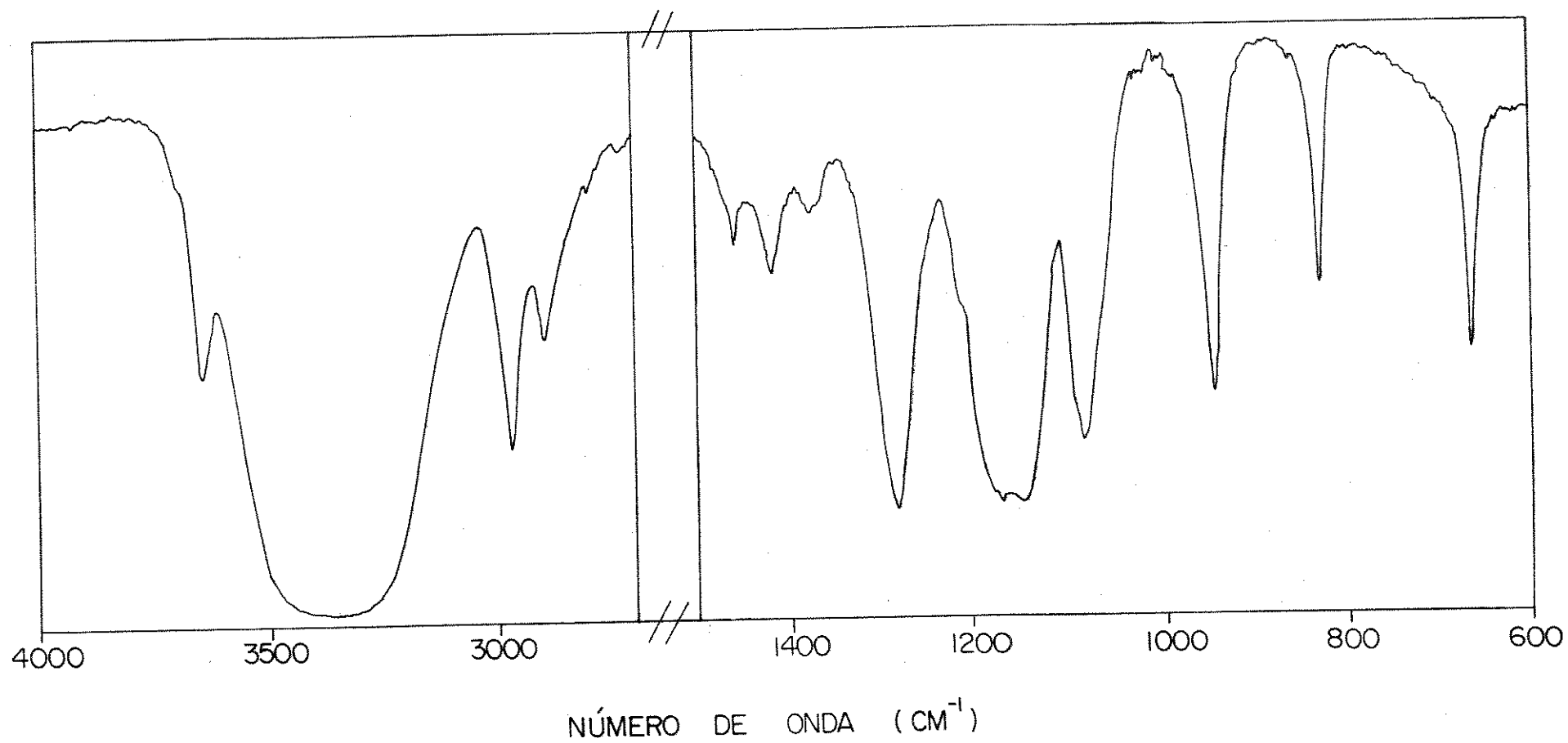
+Na coluna (2) encontra-se os números de onda do espectro da figura (IV.1).

†As atribuições das bandas de acordo com as referências citadas; .

Nomenclatura das vibrações: ν (estiramento) ; ν_s (estiramento simétrico); ν_a (estiramento assimétrico) ; δ (deformação no plano) ; ω (balanceamento) ; t (torsão) ; r (rotação no plano); γ (deformação fora do plano) ;

FIGURA IV.1 ESPECTRO INFRAVERMELHO DO 2,2,2 - TRIFLUORO ETANOL LÍQUIDO

TRANSMITÂNCIA



vai de $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, foram obtidos dos estudos de Travert e Lavalley⁽³⁷⁾, em cujo espectro foi analisado cinco vibrações de valência $2\nu(\text{CC})$ e $3\nu(\text{DF}_3)$ quatro vibrações de deformação do grupo metileno e uma vibração de deformação no plano (OH), ao todo dez vibrações. Os resultados estão resumidos na tabela IV.1 coluna (1 e 3).

Murto e Kivinen⁽¹²⁾ usaram para as suas medidas um espectrofotômetro Beckman DK-2A com precisão de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$, para os comprimentos de onda, as medidas foram feitas a temperatura ambiente. Por outro lado, Travert e Lavalley⁽³⁷⁾ usaram um espectrofotômetro Perkin - Elmer 225, com a precisão para os números de onda de $\pm 1\text{ cm}^{-1}$.

b) Espectro infra-vermelho do TFE gasoso

O espectro gasoso do TFE, obtido a uma pressão de 5 mm de Hg em cela de janelas de KBr, é mostrado na figura IV.2 este espectro abrange a região de $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Na tabela IV.2 estão transcritos os números de onda obtidos neste espectro, exatamente na coluna (2), e as respectivas atribuições de bandas na coluna (3). Na região de $4000 - 1500\text{ cm}^{-1}$, encontramos uma acentuada banda situada em aproximadamente 3668 cm^{-1} e outras três bandas em seguida situadas respectivamente em 3000 cm^{-1} , 2955 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} , aproximadamente.

Barnes e colaboradores⁽⁴⁰⁾, fizeram atribuições de bandas do TFE gasoso, de espectro obtido em um espectrômetro Perkin Elmer 21C, com as bandas tendo uma precisão no comprimento de onda de $\pm 5\text{ cm}^{-1}$; o espectro foi obtido a uma temperatura entre 290 a 330°K . Há uma banda situada em 3655 cm^{-1} , atribuída a $\nu(\text{OH})$, de contorno semelhante a encontrada em nosso espectro, por volta de 3668 cm^{-1} . Foram também encontradas três bandas por volta de 2990 cm^{-1} , 2943 cm^{-1} e 2888 cm^{-1} , as duas primeiras bandas foram atribuídas a um estiramento assimétrico do (CH_2) , e a terceira banda é atribuída a deformações ($2\times\text{CH}_2$). Estas bandas podem ser analógicas as bandas, 3000 cm^{-1} , 2955 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} de nosso espectro na figura IV.2, logo as atribuições feitas por Barnes e colaboradores, devem ser correlatas as atribuições para as bandas encontradas em nosso espectro, apenas levando-se em conta uma diferença de $\pm 10\text{ cm}^{-1}$,

FIGURA IV.2 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL GASOSO

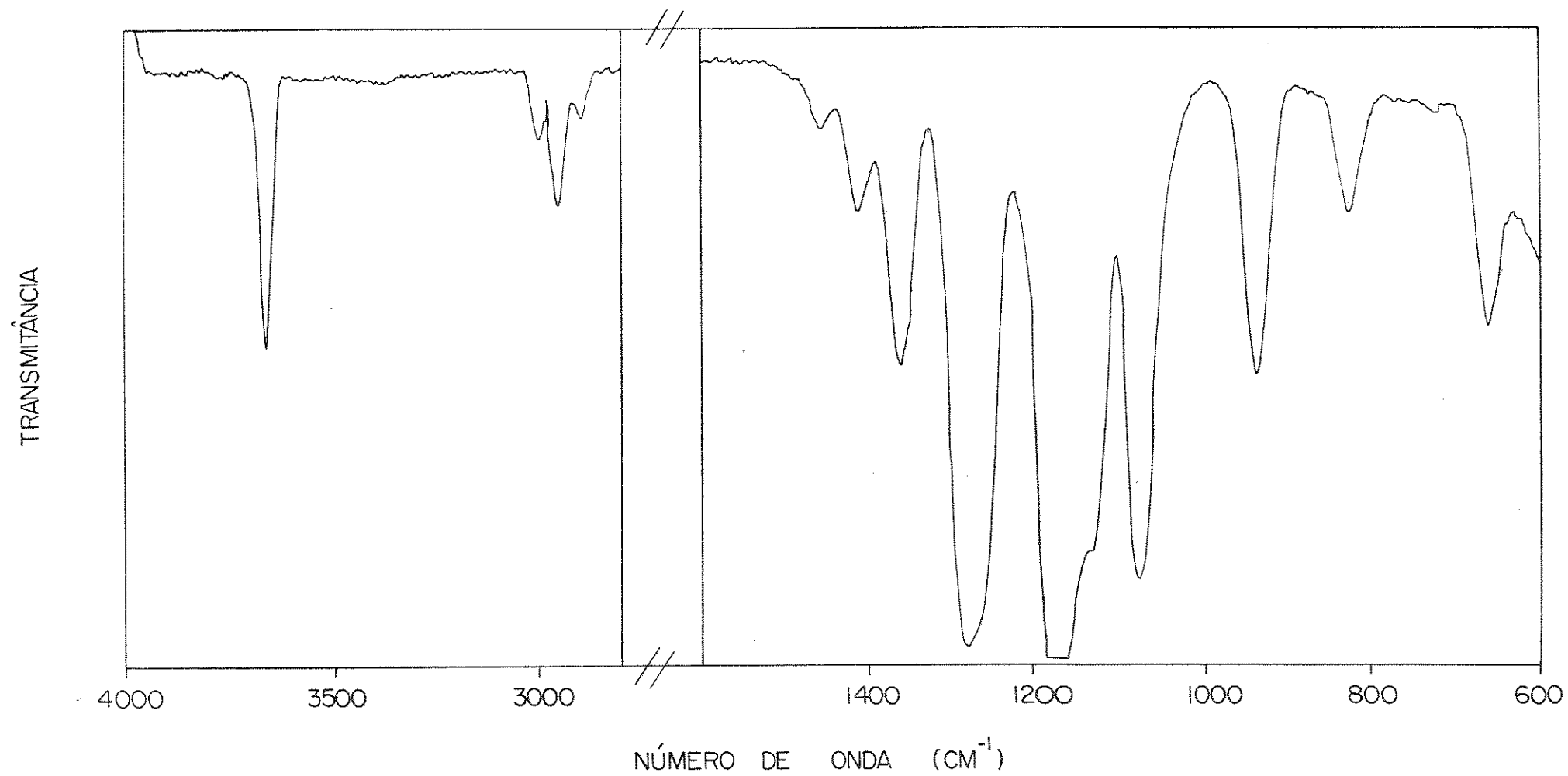


Tabela - IV.2

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1}) E ATRIBUIÇÕES DE BANDAS DE ABSORÇÃO INFRA-VERMELHO DO TFE GASOSO.

* (1)	+ (2)	† (3)
3655 (a)	3668	$\nu(\text{OH})^{(a)}$
2990 (a)	3000	$\nu(\text{CH}_2)^{(a)}_{\text{assimét.}}$
2943 (a)	2955	$\nu(\text{CH}_2)^{(a)}_{\text{assimét.}}$
2888 (a)	2900	$\delta(2 \times \text{CH}_2)^{(a)}$
1459	1458	$\delta(\text{CH}_2)$
1414	1420	$\omega(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{CF}_3)$
1367	1360	$\delta(\text{OH})$
1292	1280	$\nu(\text{CF}_3)$
1263	1265	$\omega(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{CF}_3)$ e $t(\text{CH}_2)$
~1200	1180	$\delta(\text{CF}_3) + \delta(\text{CF}_3)$
1163	-	$\nu(\text{CF}_3)$
1141	1145	$\omega(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{CF}_3)$ e $t(\text{CH}_2)$
1088	1085	$\nu(\text{CC})$
940	940	$r(\text{CH}_2), \delta(\text{OH})$
~ 830	829	$\nu(\text{CC})$
664	660	$\delta(\text{CF}_3)$
548	-	$\delta(\text{CF}_3)$

* Na coluna (1) está contido os resultados obtidos na literatura: (a) referência (40), sem indicação (37).

+ Na coluna (2) temos os números de onda (cm^{-1}) do espectro da figura (IV.2).

† Na coluna (3) encontram-se as atribuições de acordo com as referências citadas.

entre as posições das bandas do espectro de um para o outro.

As demais atribuições de bandas foram feitas baseado na mesma referência usadas para atribuições do TFE líquido, o resumo das designações de bandas e atribuições está contido na tabela IV.2 .

c) Espectro_infra_vermelho_do_etanol_líquido

Na figura IV.3, temos o espectro infravermelho do etanol líquido e puro na região de $4000 - 800 \text{ cm}^{-1}$, obtido em condições normais do aparelho espectrofotômetro 180, de Perkin Elmer, ou seja, nas mesmas condições em que foram obtidos os espectros do TFE da figura IV.1 e IV.2 .

Na tabela IV.3 mostramos os números de ondas (cm^{-1}) , do espectro do etanol, (ver figura IV.3 e as atribuições de bandas obtidas da literatura.

Perchard e Josien ^(36,38) fizeram estudos dos espectros vibracionais de doze espécies isotópicas do etanol líquido, gasoso e sólido, abrangendo a faixa espectral de $3000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, as atribuições de bandas foram baseadas nas substituições isotópica em comparação com espectro de monoméricos. Barnes e Hallam ⁽³⁹⁾ fizeram estudos do etanol em matriz de argônio, na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, a uma temperatura de 20K.

No espectro da figura IV.3 na região de $4000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, pode-se observar uma larga e intensa banda assimétrica, centrada aproximadamente em 3350 cm^{-1} , característica de $\nu(\text{OH})$ associado. Barnes e Hallam ⁽³⁹⁾, observaram uma absorção por volta de 3368 cm^{-1} , entre outras observadas nesta região, a qual atribuíram ao $\nu(\text{OH})$ associado, possivelmente um tetrâmero cíclico; por sinal foram encontradas inúmeras bandas situadas na faixa de $3670 - 3210 \text{ cm}^{-1}$, as quais foram feitas atribuições que vão desde simples monômeros até altos polímeros. Por analogia possivelmente a banda situada por volta de 3350 cm^{-1} , pode representar $\nu(\text{OH})$ associado.

Na região de $3000 - 800 \text{ cm}^{-1}$, do espectro do etanol líquido, as atribuições de bandas foram feitas de acordo com os estudos de Perchard e Josien ⁽³⁸⁾, os resultados estão con-

NÚMERO DE ONDA E ATRIBUIÇÕES DE BANDAS DE ABSORÇÃO INFRA-VERMELHO DO ETANOL LÍQUIDO

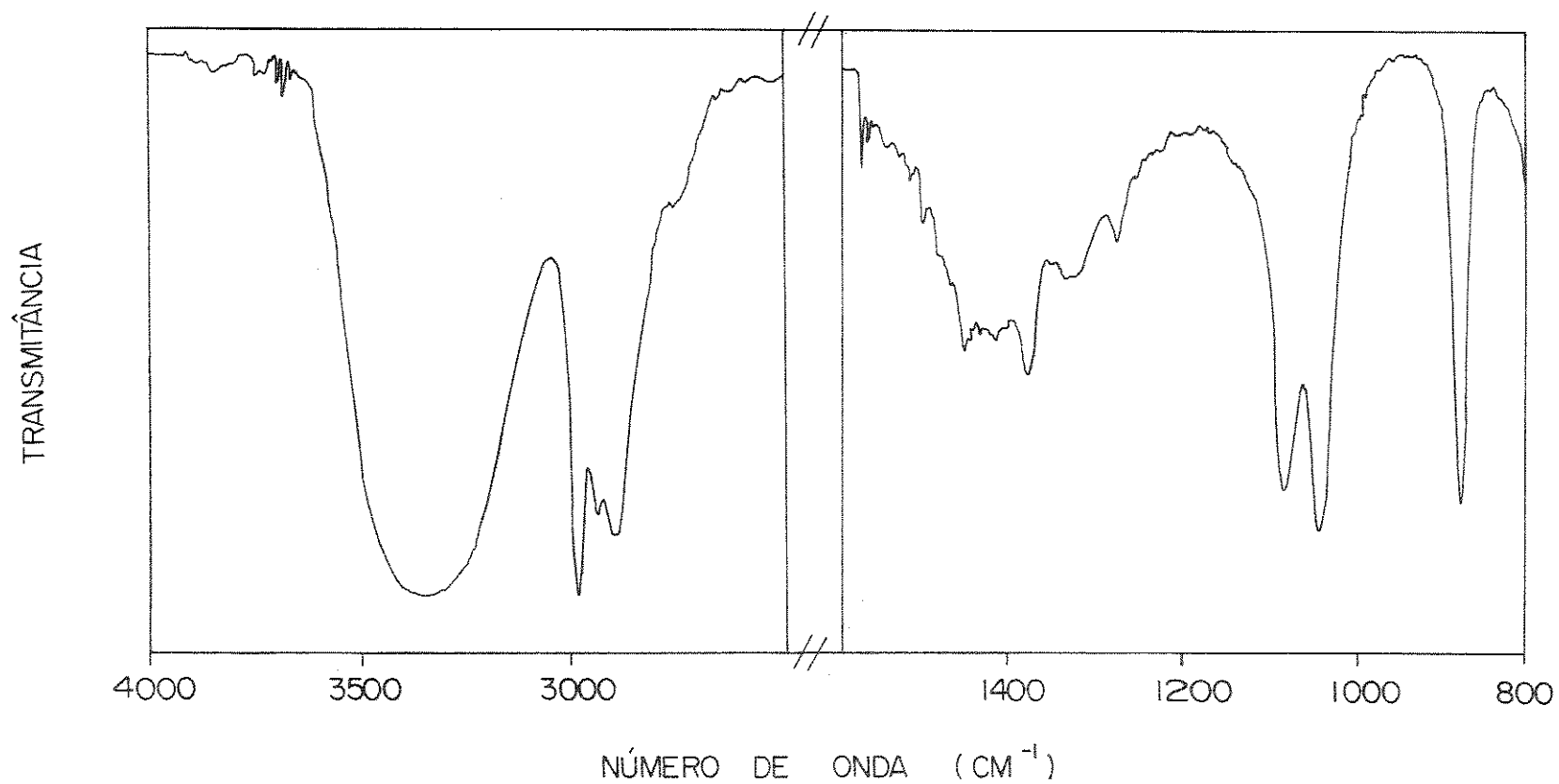
(1) *	(2) +	(3) †
3368 (a)	3350	$\nu(\text{OH})$ associado (a)
2975,5	2988	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2927,5	2938	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2886	2899	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1484	1485	$\delta(\text{CH}_2)$
1455	1455	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1446,5	1446	$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_3)$
1420	1419	$\delta(\text{COH}) + w(\text{CH}_2)$
1380,5	1378	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1331	1330	$\delta(\text{COH}) + w(\text{CH}_2)$
1274,5	1270	$t(\text{CH}_2) + \delta(\text{COH})$
1090	1089	$\nu(\text{CO}) + r(\text{CH}_3) + \delta(\text{COH})$
1049,5	1048	$\nu_{\text{a}}(\text{CC})$
881,5	879	$\nu_{\text{s}}(\text{CC})$
803	-	$r(\text{CH}_2) + r_{\perp}(\text{CH}_3)$
606		$t(\text{COH})$
433		$\delta(\text{CCO})$

* Na coluna (1) temos os resultados obtidos da literatura: (a) referência 51; sem indicação 36.

+ Na coluna (2) encontra-se os números de onda (cm^{-1}) do espectro da figura IV.3.

† Na coluna (3) estão contidos as atribuições de acordo com as referências citadas.

FIGURA IV.3 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO ETANOL LÍQUIDO



tidos na tabela IV.3.

d) Espectro Infravermelho do Etanol Gasoso.

O espectro infravermelho do etanol no estado gasoso, foi obtido a uma pressão de 20 mm de Hg, a região mostrada no espectro vai de $4000 - 800 \text{ cm}^{-1}$, o espectro é mostrado na figura IV.4. Os números de onda (cm^{-1}) e as atribuições de bandas estão contidas na tabela IV.4.

Perchard e Josien⁽³⁸⁾ fizeram estudos com etanol no estado gasoso, no qual determinaram os números de onda (cm^{-1}), das vibrações do espectro e fizeram atribuições de bandas; a região estudada por estes pesquisadores $3000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, além de um estudo à parte na região de $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. As atribuições de bandas e a posição das bandas no espectro destes pesquisadores, estão em correlação com as posições das bandas do nosso espectro na tabela IV.4.

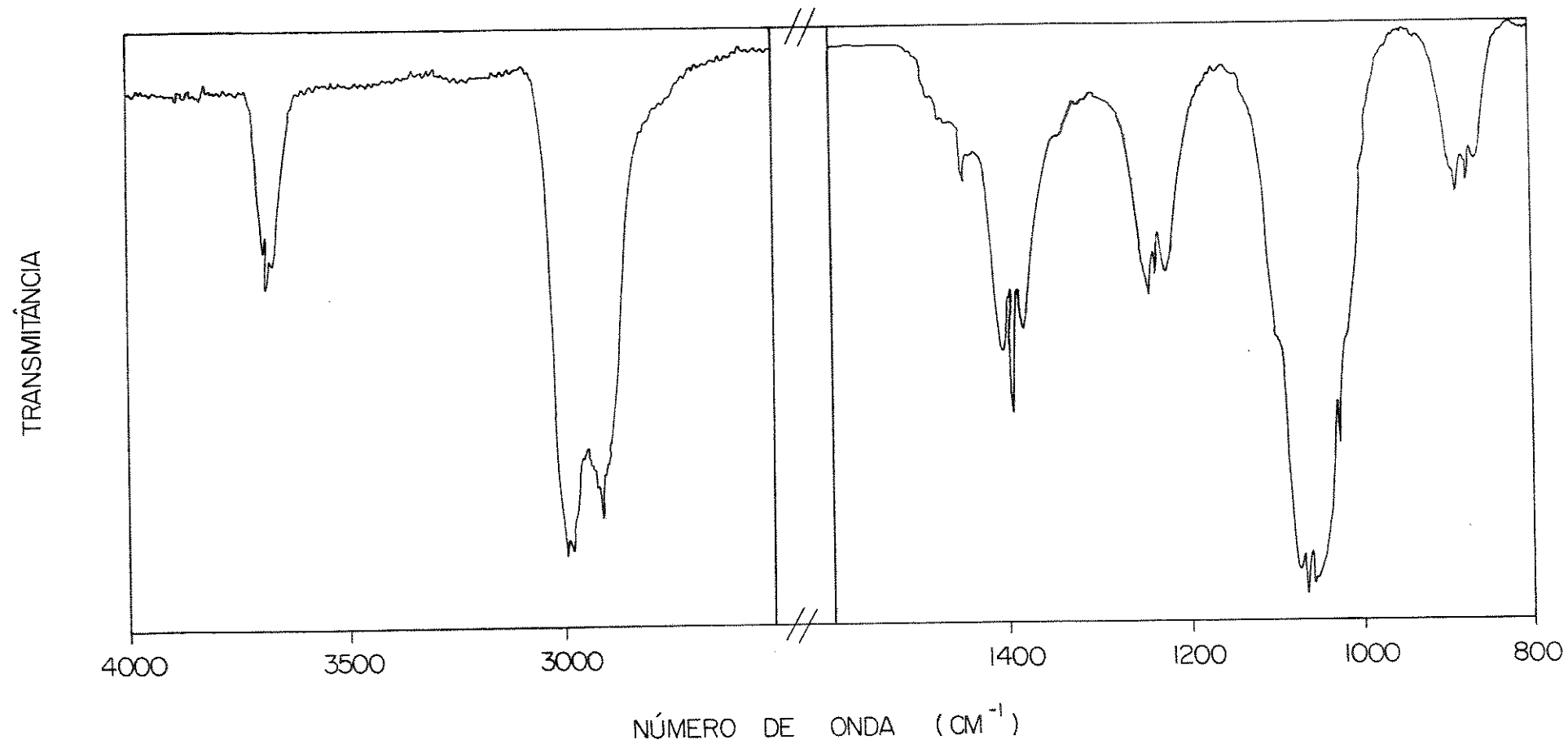
e) Estudo do TFE no Estado Líquido Usando o Infravermelho.

Este estudo é restrito somente a região espectral $4000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, deste álcool. O espectro do TFE, é mostrado na figura IV.1; na figura IV.5, encontra-se o espectro do TFE/tetracloreto de carbono, a uma concentração de 3% volume de TFE, obtido nas mesmas condições experimentais que a do espectro do TFE puro. Neste espectro encontramos uma acentuada banda de absorção por volta de 3640 cm^{-1} , característica de $\nu(\text{OH})$ ⁽¹²⁾ e uma larga banda ainda em formação, centrada entre 3400 a 3460 cm^{-1} aproximadamente, com todas as características de $\nu(\text{OH})$ associado⁽¹²⁾.

Muitos estudos foram realizados com o TFE, em solução de tetracloreto de carbono e podem ser encontrados na literatura^(9,11,12), e algumas conclusões foram feitas nestes estudos, de grande interesse para o nosso trabalho.

Krueger e Mettee⁽¹¹⁾ estudando o TFE/tetracloreto de carbono, a uma temperatura de 20°C , determinaram a existência de formas *gauche* e *trans* neste álcool a diferença de entalpia,

FIGURA IV.4 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO ETANOL GASOSO:



NÚMERO DE ONDA (cm^{-1}) E ATRIBUIÇÕES DE BANDAS DE ABSORÇÃO INFRA - VERMELHO DO ETANOL GASOSO:

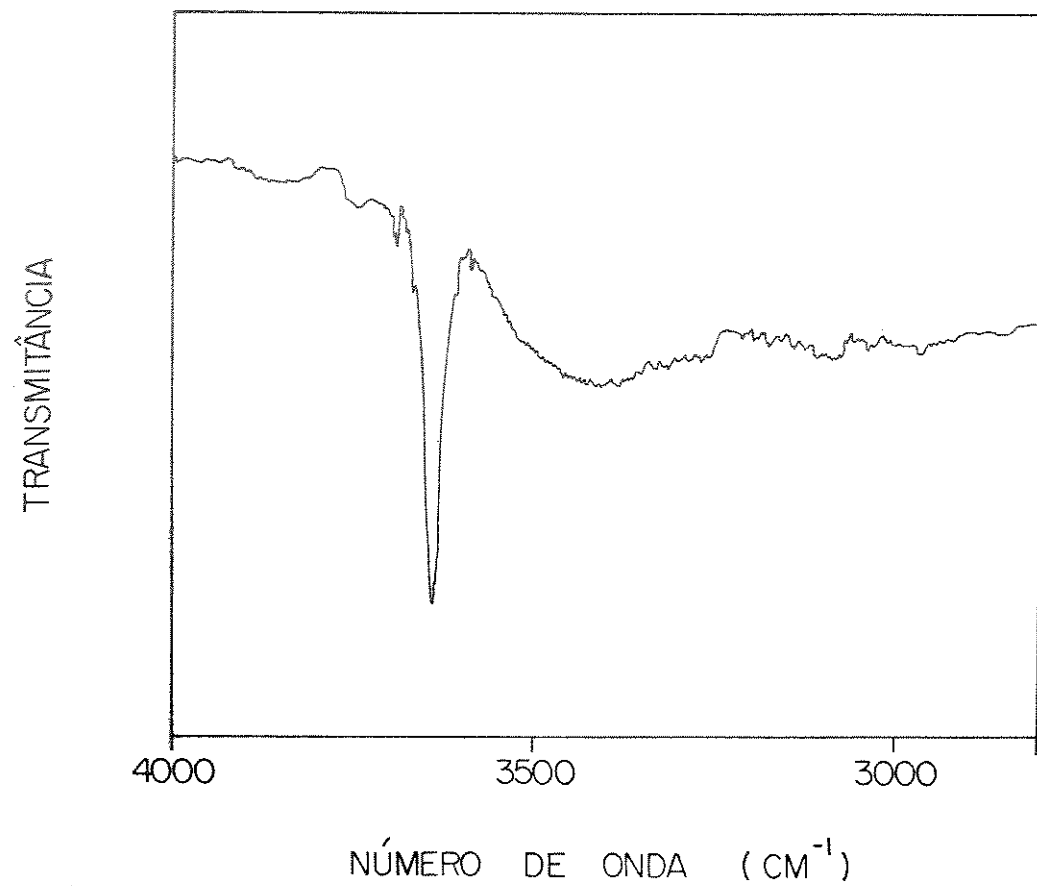
(1)	(2)+	(3)+
Q 3676,1	Q 3701	
3667,1	Q' 3693	
Q' 3658,6	3680	$\nu(\text{OH})$
3656,2		
R 2994	R 3003	
Q 2989	Q 3000	$\nu_s(\text{CH}_3)$ e $\nu's(\text{VH}_3)$
P 2972	P 2980	
Q 2900,2	Q 2911	$\nu_s(\text{CH}_2)$
Q 1453 ; 1449,9	1454, 1449	$\delta a(\text{CH}_3)$
R 1405	R 1405	
Q 1393,7	Q 1393	
P 1382	P 1380	$w(\text{CH}_2)$ e $\delta s(\text{CH}_3)$
R 1251	R 1249	
Q 1241,3	Q 1240	$\delta(\text{COH})$ e $t(\text{CH}_2)$
P 1230	P 1229	
R 1099	R 1099	
Q 1089,2	Q 1089	$r(\text{CH}_3) + \delta(\text{COH})$
R 1074	R 1075	
Q 1066,2 ; 1057,9	Q 1065	$\nu a(\text{CC})$
P 1052	P 1057	
Q 1037,6 ; 1027,6	Q 1028	$r_1(\text{CH}_3) + \delta(\text{COH})$
R 899	R 899	
Q 891,5	Q 890	
883,0 ; 879,4	878	$\nu s(\text{CC})$
P 878	P 868	
Q 801,0	-	$r_{\perp}(\text{CH}_2) + r_1(\text{CH}_3)$
R 432	-	
Q 419,0	-	$\delta(\text{CC})$
P 406,0	-	

* Na coluna (1) temos os resultados obtidos da literatura referência 38

+ Na coluna (2) encontram-se os números de onda (cm^{-1}) do espectro da figura IV.4.

+ Na coluna (3) está contido as atribuições de bandas de acordo com a referência citada.

FIGURA IV.5 - ESPECTRO INFRAVERMELHO LÍQUIDO DO SISTEMA 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL/TETRACLORETO DE CARBONO



entre as duas espécies foi ($\Delta H = 3,32$ K cal/mol) (ou $-13,89$ KJ/mol) a forma gauche sendo a espécie em maior abundância.

Foi explicado em termos de fatores que demonstram a força da ponte de hidrogênio, intramolecular ($O-H \cdots F$), (a) o aumento do tamanho dos halogênios na ordem $F < Cl < Br$ faz com que o hidrogênio do grupo (OH), se ligue mais facilmente com o menor átomo fornecido no caso ($O-H \cdots F$), (b) a repulsão halogênio/halogênio aumenta com o tamanho do halogênio, quanto maior for, mais ele se aproxima do grupo (OH), causando deformações angulares na molécula, (c) o aumento da polarizabilidade na ordem $F < Cl < Br$ resulta na repulsão entre os átomos halogênios e par de orbitais solitários do oxigênio do grupo (OH) que aumentará também na ordem de $F < Cl < Br$ favorecendo a ligação do átomo de hidrogênio numa forma cuja acessibilidade aos orbitais dos halogênios, pelo próton, aumentará também na ordem $F < Cl < Br$. O TFE apresenta também formas trans devido ao pequeno tamanho do átomo de fluor que ficam a uma certa distância do grupo (OH), fazendo com que algumas moléculas não fiquem ligadas por pontes de hidrogênio intramolecular.

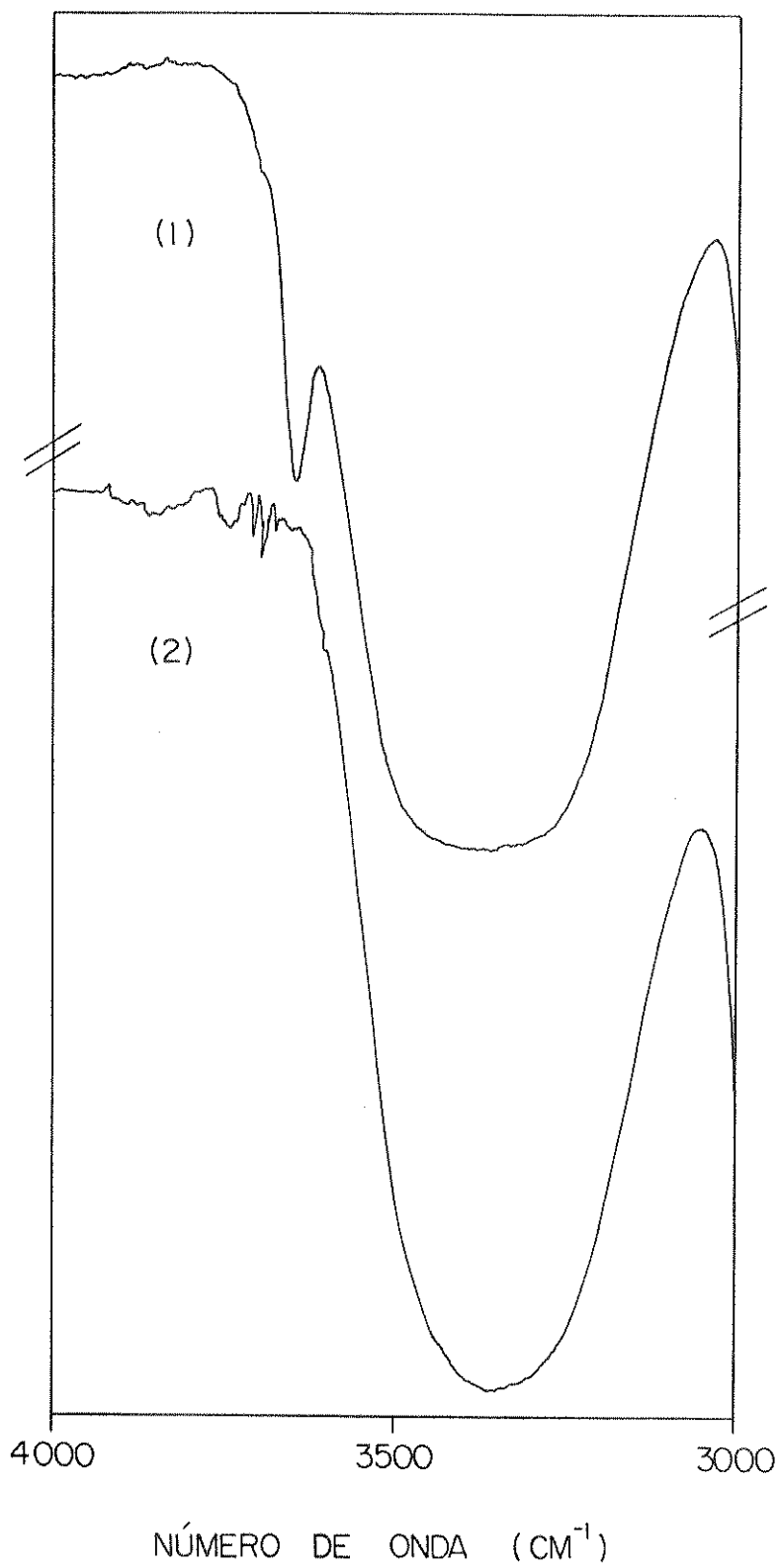
Murto e Kivinen^[12] estudaram o TFE/tetracloreto de carbono comparando com o etanol, determinaram o constante de equilíbrio entre o monômero e o dímero cíclico (K_c) a $25^\circ C$; $K_c(\text{etanol}) 0,89$ l/mol; $K_c(\text{TFE}) 0,65$ l/mol. Concluíram que o TFE tem menos possibilidade de associação própria intermolecular que o etanol. No espectro do TFE/tetracloreto de carbono foi atribuída a banda situada em 3619 cm^{-1} a $\nu(\text{OH})$ monômero (TFE); a banda situada em 3512 cm^{-1} é atribuída $\nu(\text{OH})$ associado (TFE dímero) e, finalmente a banda 3375 cm^{-1} é atribuída $\nu(\text{OH})$ associado (TFE polimérico).

Murto e Kivinen estudando o espectro do TFE líquido e puro, encontraram uma banda por volta de 3650 cm^{-1} inexistente no espectro do etanol (ver figura IV.6 onde comparamos esses espectros), atribuída ao (OH) livre, concluíram também, que o TFE é menos associado que o etanol confirmando assim a conclusão anterior.

Em resumo, no espectro do TFE em tetracloreto de carbono, (ver figura IV.5) foram encontradas duas bandas, uma por volta de 3640 cm^{-1} e outra centrada entre $3400-3460\text{ cm}^{-1}$. Na literatura, o TFE em tetracloreto de carbono^[12] apresenta uma banda em 3619 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{OH})$ monômero, que provavelmente é análoga à banda de 3640 cm^{-1} , de nosso espectro. Há também duas outras bandas em 3512 cm^{-1} e 3375 cm^{-1} atribuídas respectivamente a dímeros e polímeros do TFE estas duas bandas devem estar sobrepostas em nosso espectro exatamente na região da banda centrada por volta de $3400-3460\text{ cm}^{-1}$, sendo possível devido à associação polimérica do TFE.

O TFE líquido e puro, de acordo com a tabela IV.1 possui

FIGURA IV.6 - ESPECTRO INFRA VERMELHO: (1) 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL LÍ-
QUIDO E PURO
(2) ETANOL LÍQUIDO E PURO



uma banda por volta de 3650 cm^{-1} , atribuída a $\nu(\text{OH})$ livre⁽¹²⁾ e uma larga banda assimétrica centrada por volta de 3370 cm^{-1} , atribuída a $\nu(\text{OH})$ associado⁽¹²⁾, possivelmente devido a associações poliméricas; se compararmos com a banda 3375 cm^{-1} encontrada para o TFE/tetracloreto de carbono⁽¹²⁾. Em vista do exposto nessa seção, podemos dizer que no estado líquido o TFE deve possuir dois isômeros conformacionais, *trans* e *gauche*⁽¹¹⁾ (ver figura IV.7), respectivamente as formas I e II; a forma *gauche* é encontrada na literatura como sendo a mais estável que o conformero *trans*, por $13,80\text{ KJ/mol}$ ⁽¹¹⁾ devido a interação ($\text{O-H}\cdots\text{F}$) característica dessa espécie. Devemos enfatizar que tal estudo foi feito em soluções de tetracloreto de carbono.

O TFE líquido e puro é menos associado que o etanol líquido e puro, de acordo com o valor de (K_c) obtido por Murto e Kivinen⁽¹²⁾. Na figura IV.6 a banda de associação polimérica do TFE é menos larga que a do etanol. Por outro lado, o TFE possui dímeros com $\Delta H = 5,3\text{ k cal/mol}$ (ou $-22,174\text{ KJ/mol}$); $\Delta G^\circ = +0,24\text{ K cal/mol}$ (ou $1,004\text{ KJ/mol}$) e $\Delta S^\circ = -18,7\text{ k cal/mol}$ (ou $-0,004\text{ KJ/mol}$), medidas obtidas a 25°C ⁽¹²⁾.

No estado líquido, o TFE apresenta-se possivelmente nas formas *trans* e *gauche*, sendo que a forma *gauche* provavelmente deve ser mais abundante; há evidências de formas diméricas e de associações poliméricas.

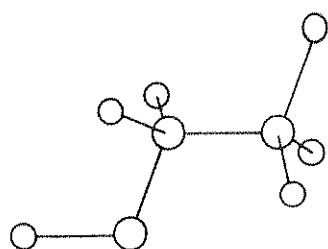
f) Estudo do comportamento de TFE no estado gasoso usando espectroscopia infravermelha

Este estudo será semelhante ao feito para o TFE líquido ou seja, abrangendo apenas a região espectral de $4000 - 3100\text{ cm}^{-1}$. O espectro do TFE gasoso encontra-se na figura IV.2 por volta de 3668 cm^{-1} , há uma acentuada banda atribuída a (tabela IV.2).

Barnes e colaboradores⁽⁴⁰⁾ estudaram o TFE na região de estiramento (OH), no estado gasoso, na faixa de pressão ($2,03 - 60,15\text{ mm de Hg}$) e encontraram três bandas, a menores frequências que a absorção monomérica. As três bandas estão situadas em 3373 cm^{-1} , 3427 cm^{-1} e 3548 cm^{-1} , a banda 3548 cm^{-1} aumenta linearmente com o aumento da pressão, e o centro da banda tem sua posição movida para maiores frequências. Estes efeitos foram atribuídos a uma banda de dímeros. O calor de associação dos dímeros foi calculado $\Delta H = -24 \pm 5\text{ KJ/mol}$. Barnes concluiu que há para o TFE, na fase vapor, um $\nu(\text{OH})$ monômero a 3655 cm^{-1} e um $\nu(\text{OH})$ associado de dímeros, em 3560 cm^{-1} , o

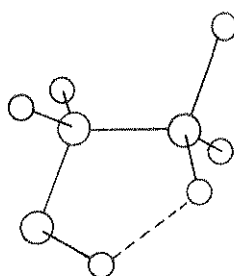
FIGURA IV.7 - ISÔMEROS CONFORMACIONAIS: (I) 2,2,2 - TRIFLUORO ETANOL (trans)
(II) 2,2,2 - TRIFLUORO ETANOL (gauche)
(III) 1,1,1,3,3,3, - HEXAFLUORO-2-
PROPANOL
(IV) 1,1,1,3,3,3 - HEXAFLUORO-2- PRO-
PANOL

I



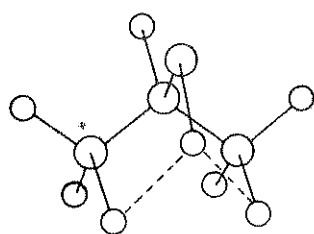
TRANS

II



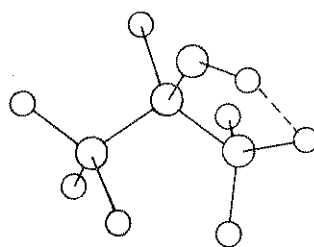
GAUCHE

III



3578 cm^{-1}

IV



3615 cm^{-1}

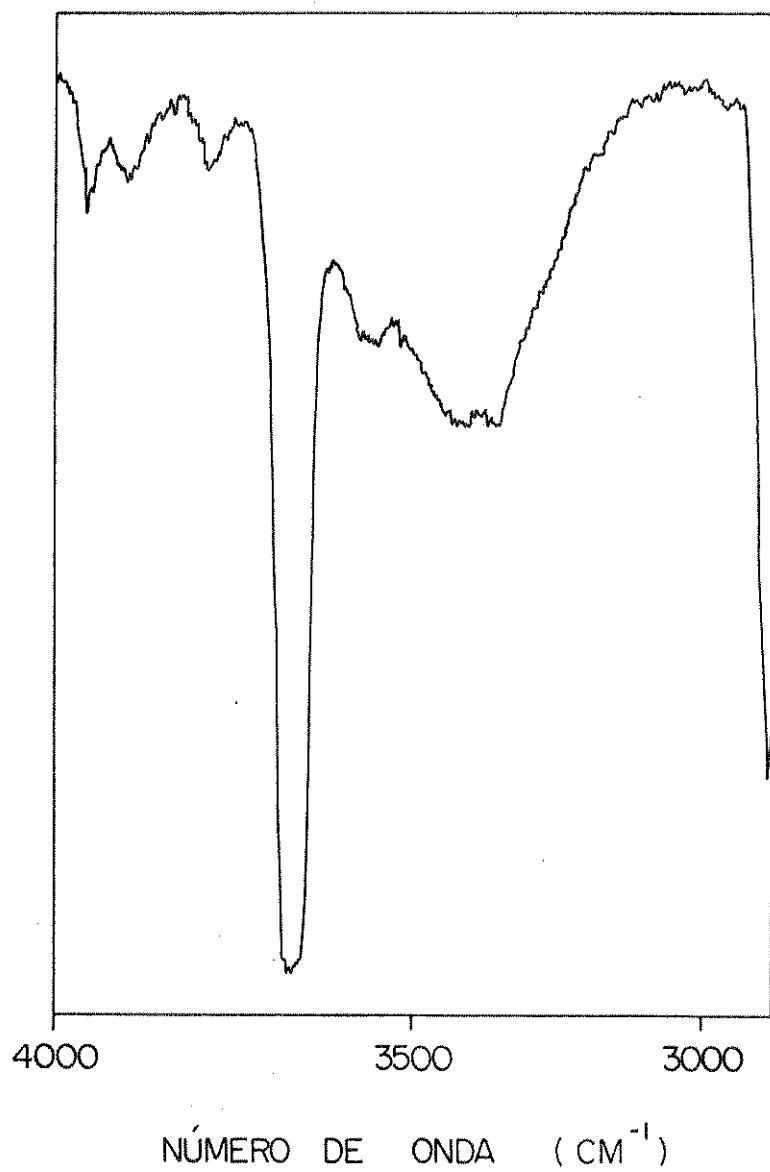
Δv é 95 cm^{-1} e o $\Delta H = -24\text{ KJ/mol}$ de formação de dímero. Os espectros de Barnes foram obtidos em espectrômetro Perkin-Elmer 21C, com uma precisão no número de ondas de $\pm 5\text{ cm}^{-1}$. Barnes verificou que, no estado gasoso, a banda do dímero do TFE centrada em 3548 cm^{-1} , tem um deslocamento de 95 cm^{-1} , da banda do monômero. Através de estudos com matriz de argônio, ocorre o aparecimento de bandas de multímeros. A absorção do dímero neste caso, está centrada em 3530 cm^{-1} , (um deslocamento de aproximadamente 110 cm^{-1}), com uma absorção de estiramento (OH) livre indicando que a estrutura do dímero é de cadeia aberta.

Curtiss e colaboradores⁽⁴⁴⁾ estudaram o TFE por condutividade térmica no estado gasoso, nas temperaturas de 338 e 385 K, e pressão na faixa de (100 - 1300 mm de Hg). A análise dos dados indicou que a associação molecular de maior abundância, são dímeros; a entalpia de associação dos dímeros do TFE é -4753 Kcal/mol ou $-19,887\text{ KJ/mol}$, a entropia de associação é $-18,73\text{ cal/mol}$ ou $(0,078\text{ KJ/mol})$, foram feitos cálculos ab initio, e o dímero mais estável envolve estrutura gauche-escalonado, cuja energia de ligação é $(-6,46\text{ Kcal/mol})$ ou $(27,028\text{ KJ/mol})$, a ponte é do tipo $(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$, com uma adicional interação $(\text{O}-\text{H}\cdots\text{F})$ devido as moléculas estarem na forma gauche. O outro dímero mais provável cuja energia de ligação foi $-5,84\text{ Kcal/mol}$ ou $(-24,434\text{ KJ/mol})$ onde a única interação é do tipo $(\text{O}-\text{H}\cdots\text{F})$ e as moléculas estão na forma trans. Como conclusão, estes autores enfatizaram que, a presença de ponte intramolecular no TFE monomérico pode ser a razão da não existência de associação polimérica, detectável no estado gasoso, justamente o contrário do metanol e etanol que, de acordo com Barnes⁽⁴⁰⁾ mostrou evidências desde formas diméricas até tetraméricas.

Em nosso espectro, como já foi enfatizado, observou-se apenas uma banda de $v(\text{OH})$ livre, por volta de 3668 cm^{-1} ⁽⁴⁰⁾, considerando as conclusões da literatura, deve provavelmente existir formas diméricas detectáveis, através de espectros infravermelhos. Na figura IV.8, temos um espectro do TFE a pressão de 87 mm de Hg; podemos observar a região mostrada de $4000 - 3000\text{ cm}^{-1}$ a banda atribuída a $v(\text{OH})$ livre, e uma banda larga, com três picos um tanto visíveis, o primeiro por volta de 3548 cm^{-1} ,

FIGURA IV.8 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL GASOSO
NA PRESSÃO DE 87 mm DE Hg

TRANSMITÂNCIA



que em correlação com Barnes⁽⁴⁰⁾, deve ser uma banda de dímeros enquanto que as outras duas bandas situadas a frequências menores 3373 cm^{-1} , 3427 cm^{-1} , também de acordo com Barnes⁽⁴⁰⁾, são atribuídas a bandas de combinação do estiramento do monômero(OH).

Curtiss e colaboradores⁽⁴⁴⁾ concluíram também, que as pontes de hidrogênio nos dímeros do TFE são do tipo $(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$, em correlação com Lin⁽⁵⁴⁾ e colaboradores.

IV.2. ESTUDOS DE PONTES DE HIDROGÊNIO COM 1,1,1,3,3,3-HEXAFLUOROISOPROPANOL (HFIP) USANDO A ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO.

a) Espectro infravermelho do HFIP líquido e gasoso.

Os espectros do HFIP no estado líquido e no gasoso, foram obtidos no espectrofotômetro infravermelho 180 da Perkin Elmer, à temperatura ambiente. Na figura IV.9 encontra-se o espectro infravermelho do HFIP, abrangendo a região de $4000-600\text{ cm}^{-1}$.

Murto, Kivinen^(12, 14, 17, 18) e colaboradores publicaram uma série de trabalhos onde estudaram o HFIP no estado líquido puro, em vários solventes e no estado gasoso, verificando as possibilidades de sua associação por ponte de hidrogênio, usando o infravermelho. Estes pesquisadores fizeram também, um estudo do HFIP⁽¹⁸⁾, onde foram feitas as designações e atribuições de bandas desse álcool, nos estados líquido, sólido e gasoso.

Na tabela IV.5, encontramos as designações das bandas do HFIP líquido e puro, obtidas do espectro da figura IV.9, contrastadas com as designações e atribuições de bandas feitas por Murto, Kivinen e colaboradores⁽¹⁸⁾.

Na figura IV.10 temos o espectro gasoso do HFIP que abrange a região de $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$. Na tabela IV.6, estão contidas as designações das bandas e suas respectivas atribuições, que foram obtidas na literatura⁽¹⁸⁾, inclusive com as designações dos números de onda (cm^{-1}), do espectro da figura IV.10 em contraste com as da literatura.

Os espectros infravermelhos de Murto, Kivinen e colaboradores⁽¹⁸⁾ foram obtidos em um espectrômetro da Perkin Elmer

FIGURA IV.9 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO 1,1,1,3,3,3 - HEXAFLUORO-2-
PROPANOL LÍQUIDO

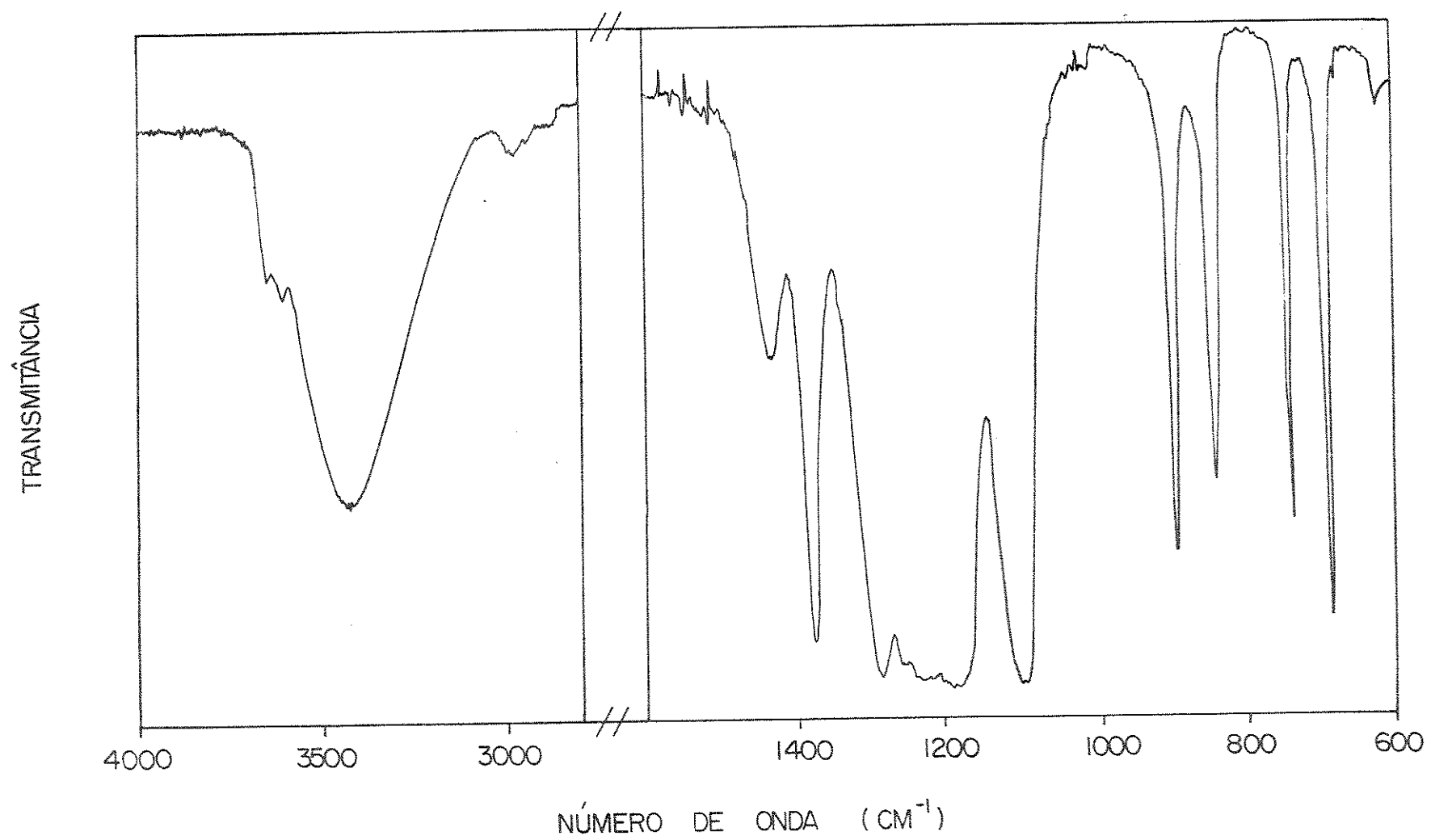


Tabela IV.5

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1}) E ATRIBUIÇÕES DE BANDAS DE ABSORÇÃO INFRAVERMELHO DO HFIP LÍQUIDO E PURO.

(1) *	(2) +	(3) ‡
3630	3635	$\nu(\text{OH})$ confômero C_1 /terminal
3592	3592	$\nu(\text{OH})$ confômero C_s /terminal
3430	3420	$\nu(\text{OH})$ associado
2965	2960	$\nu(\text{CH})$ C_s confômero
		$\nu(\text{CH})$ C_1 confômero
2875	2922	2 x 1427
2750	2750	2 x 1379
2615		2 x 1310
1427	1427	$\delta(\text{OH})$ associado
1379	1375	$\delta(\text{CH})$
1350		2 x 688
1310		$\delta(\text{OH})$ associado
1289	1285	$\delta(\text{OH})$, (CF_3)
1258	1258	$\nu(\text{CF}_3)$
1233	1230	
1220	1215	
1188	1190, 1178	$\nu(\text{CF}_3)$
1108	1108	$\nu(\text{CF}_3)$
895	895	$\nu(\text{CC})$
841	840	$\nu(\text{CO})$ associado
737	737	$\nu(\text{CC})$
686	685	$\delta(\text{CF}_3)$
610	610	$\delta(\text{CH}_3)$
552		$\delta(\text{CF}_3)$
536		$\delta(\text{CF}_3)$
517		$\delta(\text{CF}_3)$
460		$\delta(\text{CO})$

* Na coluna (1) temos os números de onda (cm^{-1}) obtidos da referência (18).

+ Na coluna (2) encontram-se os números de onda: (cm^{-1}) do espectro da figura IV.9.

‡ Na coluna (3) estão contidas as atribuições das bandas obtidas da referência (18).

FIGURA IV.10 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO 1,1,1,3,3,3 - HEXAFLUORO-2-
PROPANOL GASOSO

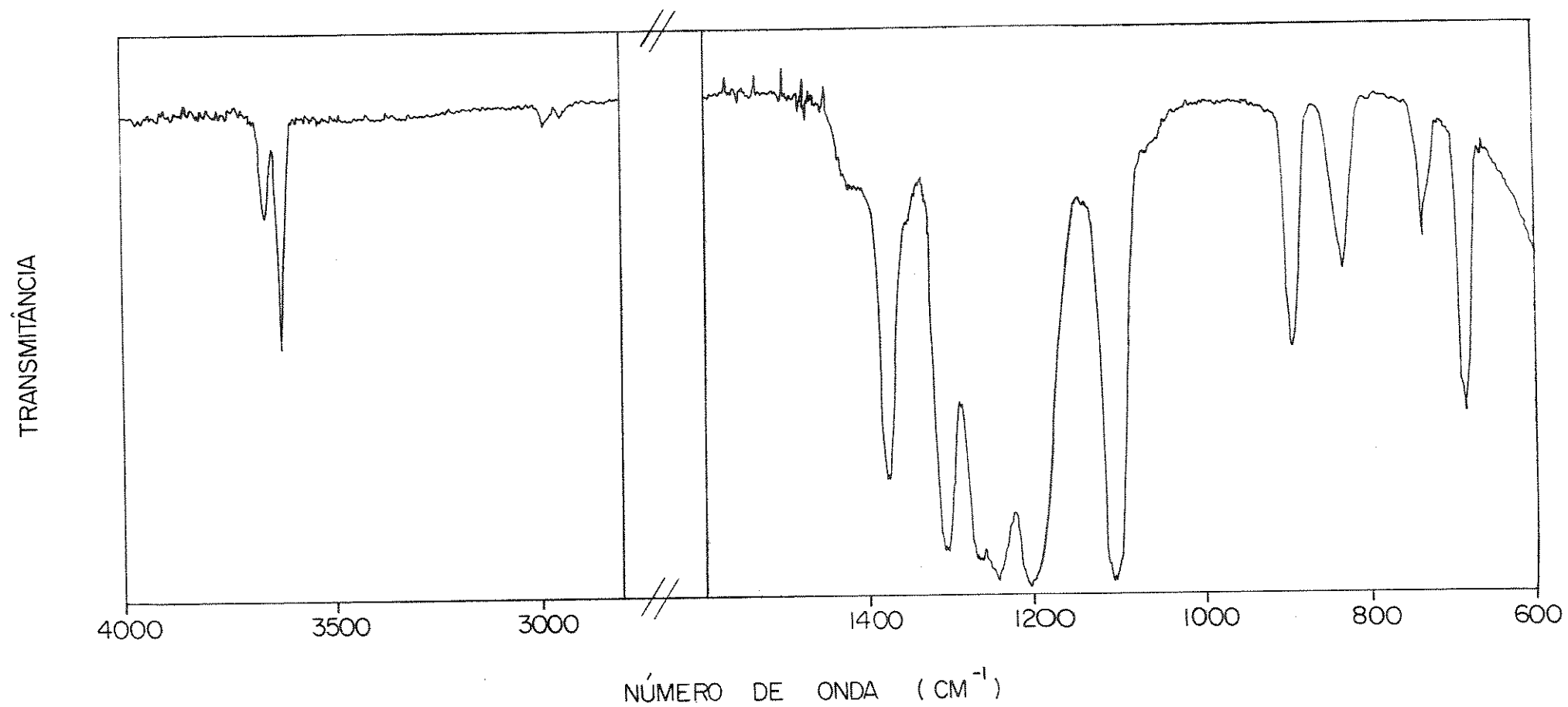


Tabela - IV.6

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1}) E ATRIBUIÇÕES DE BANDAS DE ABSORÇÃO INFRA-VERMELHO DO HFIP GASOSO		
(1) *	(2) +	(3) †
3666	3667	$\nu(\text{OH})$, conformero C_1
3630	3629	$\nu(\text{OH})$, conformero Cs
3626	-	
3377	-	3626 - ~ 248
3336	-	3626 - 287
3296	-	3626 - 327
2984	2987	$a'\nu(\text{CH})$; conformero Cs
2943	2943	$a'\nu(\text{CH})$; conformero C_1
2670	-	1268 + 1379
2603	-	2 x 1310
1415	-	2 x 738
1379	1375	$a''\delta(\text{CH})$
1350	1350	2 x 688
1308	1308	$a'\delta(\text{OH})$, $a'(\text{CF}_3)$
1273	-	$\left[\begin{array}{l} a'\delta(\text{CH}) \\ a''\nu(\text{CF}_3) \\ a'\nu(\text{CF}_3) \end{array} \right.$
1263	1265	
1244	1240	
1227	-	
1205	1205	$a''\nu(\text{CF}_3)$
~1135	-	$a'\nu(\text{CF}_3)$
1122	-	$\left[\begin{array}{l} a''\nu(\text{CF}_3) \end{array} \right.$
1117	-	
1113	1110	
1070		327 + 738
1015		2 x 514
983		460 + 514
894	894	$a''\nu(\text{CC})$
833	832	$a'\nu(\text{CO})$
738	737	$a'\nu(\text{CC})$
693	-	$\left[\begin{array}{l} a''\delta(\text{CF}_3) \end{array} \right.$
689	-	
684	685	
610	-	$a'\delta(\text{CF}_3)$

* Na coluna (1) encontram-se os números de onda obtidos da referência (18).

+ Na coluna (2) temos os números de ondas obtidos do espectro da figura IV.10.

† Na coluna (3) estão contidas as atribuições de bandas obtidas da referência (18).

(a') modo planar de vibração ; (a'') modo não planar de vibração

180, para os espectros gasosos, foram usadas celas para gás de 10 cm com janelas de KBr, uma cela para gás de 1 m com janelas de CsI ou uma cela para gases com temperatura variável e janelas de KBr. As celas foram preenchidas com uma determinada pressão, através de uma linha de vácuo. Os espectros líquidos foram gravados empregando-se uma cela lacrada FH-01K (da RIIC). Concluiu-se que a molécula do HFIP possui 30 modos fundamentais de vibração, dos quais, 11 são estiramentos, 16 deformações e três vibrações de torção. Se as rotações ao redor das ligações (C-C) e (C-O), livres são relativamente livres o grupo pontual é C_s . Das vibrações, 17 representações são da espécie a' e 13 da espécie a'' . Todas as vibrações são ativas no infravermelho.

b) Espectro infravermelho do isopropanol líquido e gasoso

A molécula isopropanol foi submetida a radiação infravermelho nos estados líquido e gasoso, seus dois espectros vibracionais estão expostos nas figuras IV.11 e IV.12 respectivamente. Os espectros foram obtidos de maneira semelhante ao do HFIP, apenas o espectro gasoso foi obtido a uma pressão de 20 mm de Hg. As tabelas IV.7 e IV.8 apresentam as designações de bandas obtidas da literatura e suas respectivas atribuições, assim como os números de onda (cm^{-1}) obtidos do espectro das figuras IV.12 e IV.13 respectivamente.

Tanaka⁽⁴²⁾ e Green fizeram estudos com isopropanol, fazendo as designações e atribuições de bandas. Tanaka⁽⁴²⁾ usou um espectrofotômetro da Pekin Elmer 321 para as suas medidas.

Green⁽⁴¹⁾ afirma que o álcool isopropil, tem trinta graus de liberdade vibracional, três dos quais são modos torsionais. A molécula tem um plano de simetria e as vibrações estão divididas em 16 representações irredutíveis da espécie a' (planar) e 11 a'' (não planar), fato esse comprovado em nosso espectro.

c) Estudo do comportamento do HFIP no estado líquido.

O estudo aqui realizado foi semelhante ao feito ante-

FIGURA IV.11 - ESPECTRO INFRA VERMELHO DO ISOPROPANOL LÍQUIDO

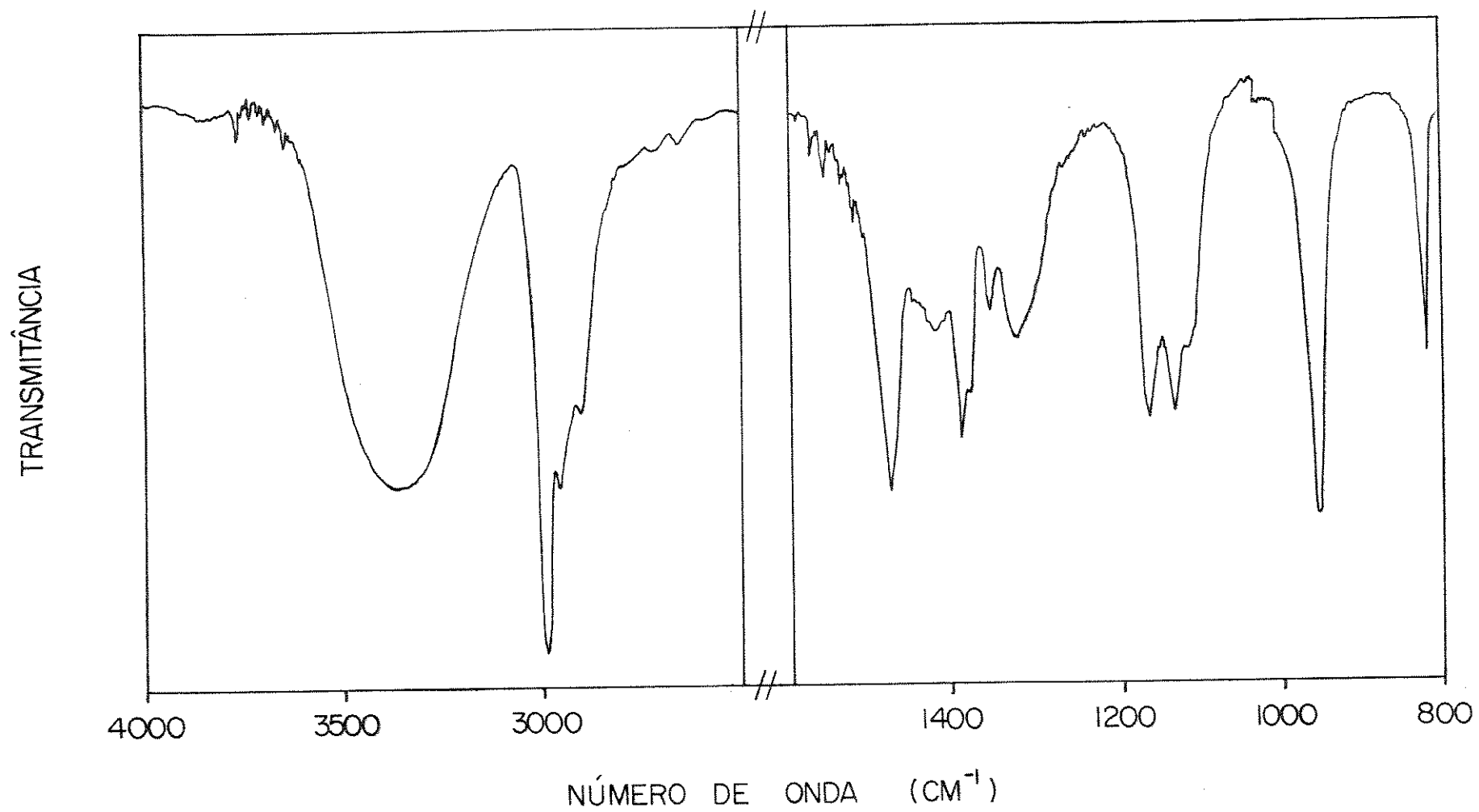
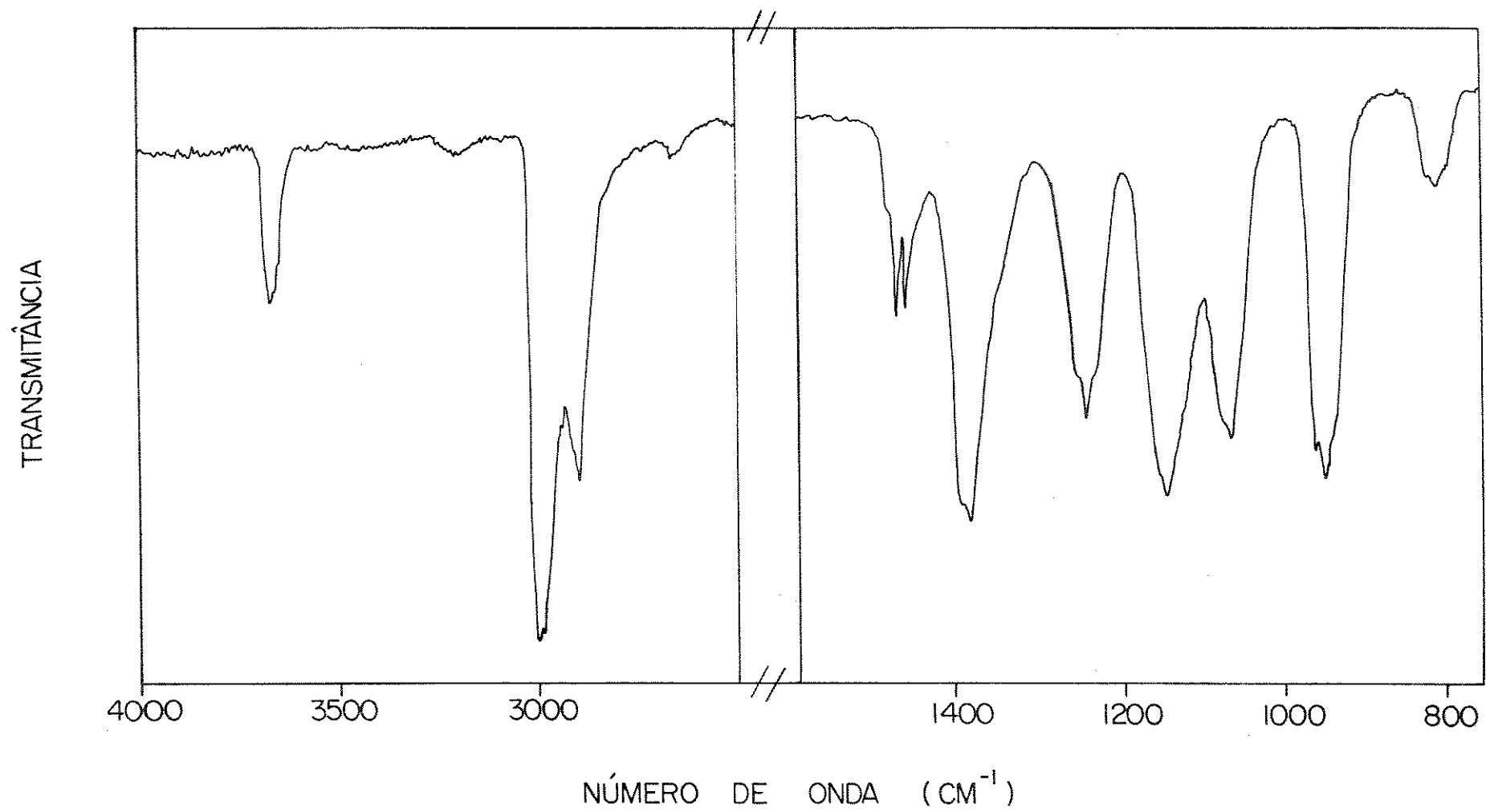


FIGURA IV.12 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DO ISOPROPANOL GASOSO



NÚMERO DE ONDA (cm^{-1}) E ATRIBUIÇÕES DE BANDAS DE ABSORÇÃO INFRA-VERMELHO DO ISOPROPANOL LÍQUIDO

(1) *	(2) +	(3) †
3345 ^(a)	3360	a' v(OH) associado ^(a)
2976	2985	[(3a' + 3a'') v(CH)
2933	2950	
-	2900	
1470	1470	(2a' + 2a'') $\delta(\text{CH}_3)_a$
1410	1410	associação de banda
1380	1383	(a' + a'') $\delta(\text{CH}_3)_s$
1369	1370	
1346	1344	a'' $\omega(\text{CH})$
1312	1310	associação de bandas
1256	-	a' banda (OH) e a' $\omega(\text{CH})$
1162	1163	a'v(C-C) e a' r(CH ₃)
-	1135	-
1108	1113	associação de bandas
1069	-	a'v(C-O)
952	955	a' e a'' r(CH ₃)
940	-	-
818	819	a' v(C-C)

* Na coluna (1) temos os números de onda (cm^{-1}) obtidos da referência (41) e (a) da referência (42).

+ Na coluna (2) temos os números de onda (cm^{-1}) referentes ao espectro da figura IV.11

†

+ Na coluna (3) temos as atribuições de banda obtidas da referência (41) e (a) da referência (42).

Tabela - IV.8

NÚMERO DE ONDAS (cm^{-1}) E ATRIBUIÇÕES DE BANDAS DE ABSORÇÃO INFRA
VERMELHO DO ISOPROPANOL GASOSO

(1)*	(2) +	(3)
3650	3668	$a' \nu(\text{OH})$
2940	2998	$(3a' + 3a'') \nu(\text{CH})$
2875	2900	$[a' \nu(\text{CH})$
1475	1472	$(2a' + 2a'') \delta(\text{CH}_3)_a$
1460	1462	
1387	1380	$[(a' + a'') \delta(\text{CH}_3)_5$
1367	1370	
1340	1359	$a' \omega(\text{CH})$
1266	1260	
1256	1250	$[a' \text{ banda } (\text{OH}) \text{ e}$
1246	1240	$a' \omega(\text{CH})$
1153	1150	$a' \nu(\text{C-C}) \text{ e}$
1130	-	$a' r(\text{CH}_3)$
1072	1070	$a' \nu(\text{C-O})$
955	962	$a' \text{ e } a'' r(\text{CH}_3)$
-	950	-
830	825	
820	812	$a' \nu(\text{C-C})$

*Na coluna (1) temos os números de onda obtidos da referência (41).

+Na coluna (2) temos os números de onda obtidos da figura 4.12.

Na coluna (3) encontra-se as atribuições das bandas obtidas da referência (41).

riormente, com o TFE, foi abrangida somente a região do espectro que vai de $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. O espectro do HFIP no estado líquido e puro, encontra-se na figura IV.9. Nesta região observa-se uma absorção dublete cujo os picos, estão situados em 3635 cm^{-1} e 3592 cm^{-1} , atribuídas respectivamente a $\nu(\text{OH})$ conformero C_1 e $\nu(\text{OH})$ conformero C_s ⁽¹⁸⁾, e uma banda larga assimétrica, centrada por volta de 3420 cm^{-1} , atribuída a $\nu(\text{OH})$ associado⁽¹⁸⁾.

Murto e Kivinen⁽¹⁵⁾ verificando o espectro de HFIP líquido e puro, encontraram absorção de $\nu(\text{OH})$ livre, dublete, fato este não verificado nos álcoois não fluorados como o isopropanol e etanol, ver figura IV.14.

Murto, Kivinen e colaboradores⁽¹⁸⁾, estudaram o HFIP no estado líquido e puro, verificaram uma larga banda de estiramento (OH) associado, embora a tendência do HFIP, para associar-se, seja consideravelmente pequena^(12,13). A banda dublete encontrada no espectro, estava situada por volta de 3630 cm^{-1} e 3592 cm^{-1} , atribuídas respectivamente a C_1 e $C_s \nu(\text{OH})$, e a banda larga estava centrada por volta de 3430 cm^{-1} e foi atribuída a $\nu(\text{OH})$ associado.

Na figura IV.13, encontramos três espectros infravermelho do HFIP em tetracloreto de carbono, a várias concentrações, obtidos nas mesmas condições experimentais que a do HFIP líquido e puro. No espectro (1), a concentração é 4% volume de HFIP, o espectro (2), a concentração é 20% volume de HFIP e finalmente no espectro (3), 70% volume de HFIP. No espectro (1) há apenas uma banda de absorção dublete monomérica, com os picos situados por volta de 3580 cm^{-1} e 3618 cm^{-1} ; no espectro (2), há a formação de uma banda larga e arredondada, característica de $\nu(\text{OH})$ associado, centrada por volta de 3418 cm^{-1} ; finalmente o espectro (3), mostra uma banda $\nu(\text{OH})$ monomérica completamente deformada, devido ao alargamento da banda de $\nu(\text{OH})$ associado (polimérica), que abrange a região de $3540 - 3020 \text{ cm}^{-1}$.

Murto e Kivinen⁽¹²⁾ estudaram o HFIP em soluções de tetracloreto de carbono e determinaram a constante de equilíbrio, monômero - dímero cíclico, ($K_c = 0,13 \text{ l/mol}$ a 25°C), que comparando com os valores encontrados para o TFE etanol (vistos

FIGURA IV.13 - ESPECTRO INFRA VERMELHO DO SISTEMA 1,1,1,3,3,3 -
- HEXAFLUORO-2-PROPANOL/TETRACLORETO DE CARBONO:
(1) SOLUÇÃO (4% volume de HFIP)
(2) SOLUÇÃO (20% volume de HFIP)
(3) SOLUÇÃO (70% volume de HFIP)

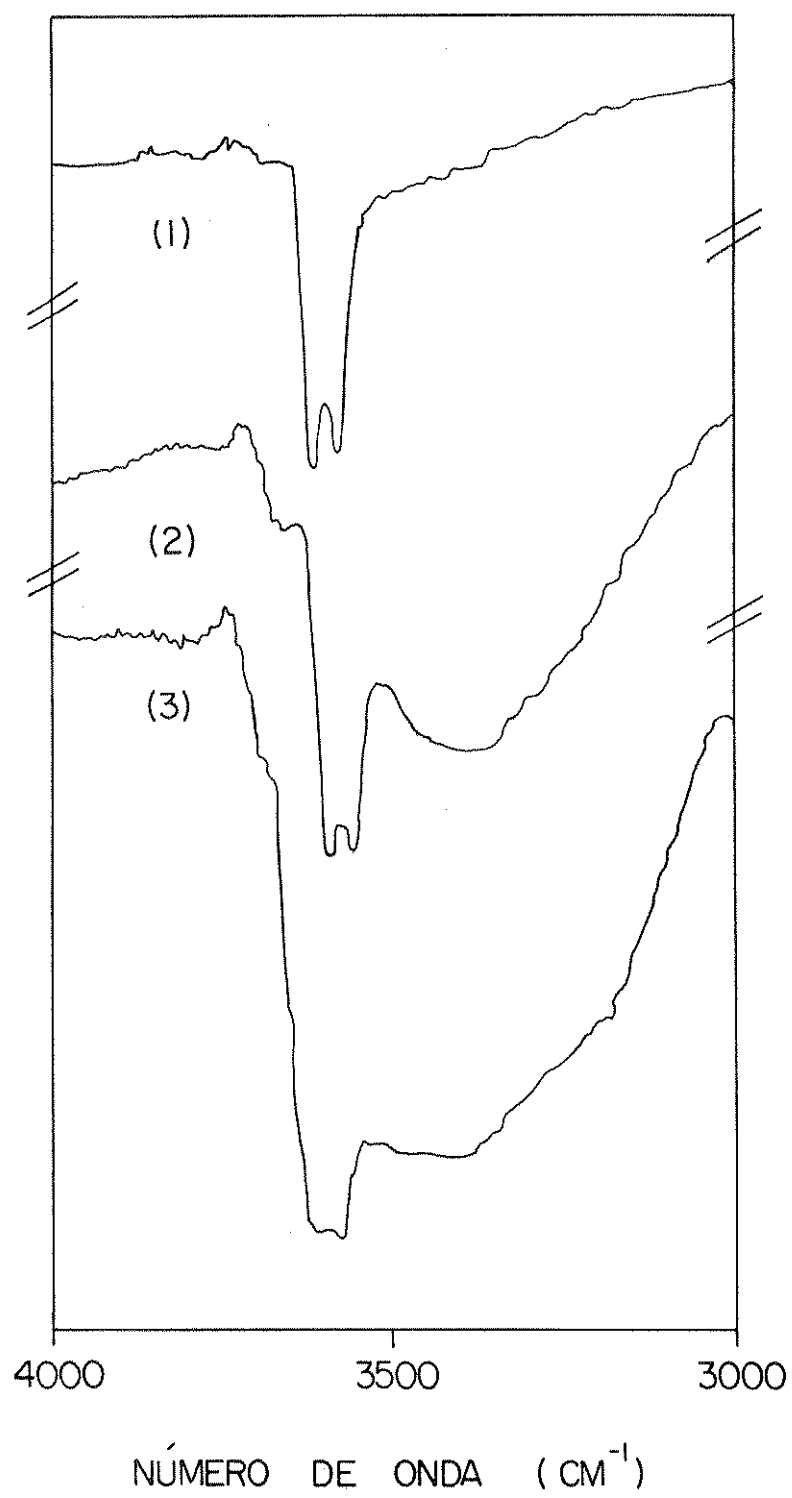
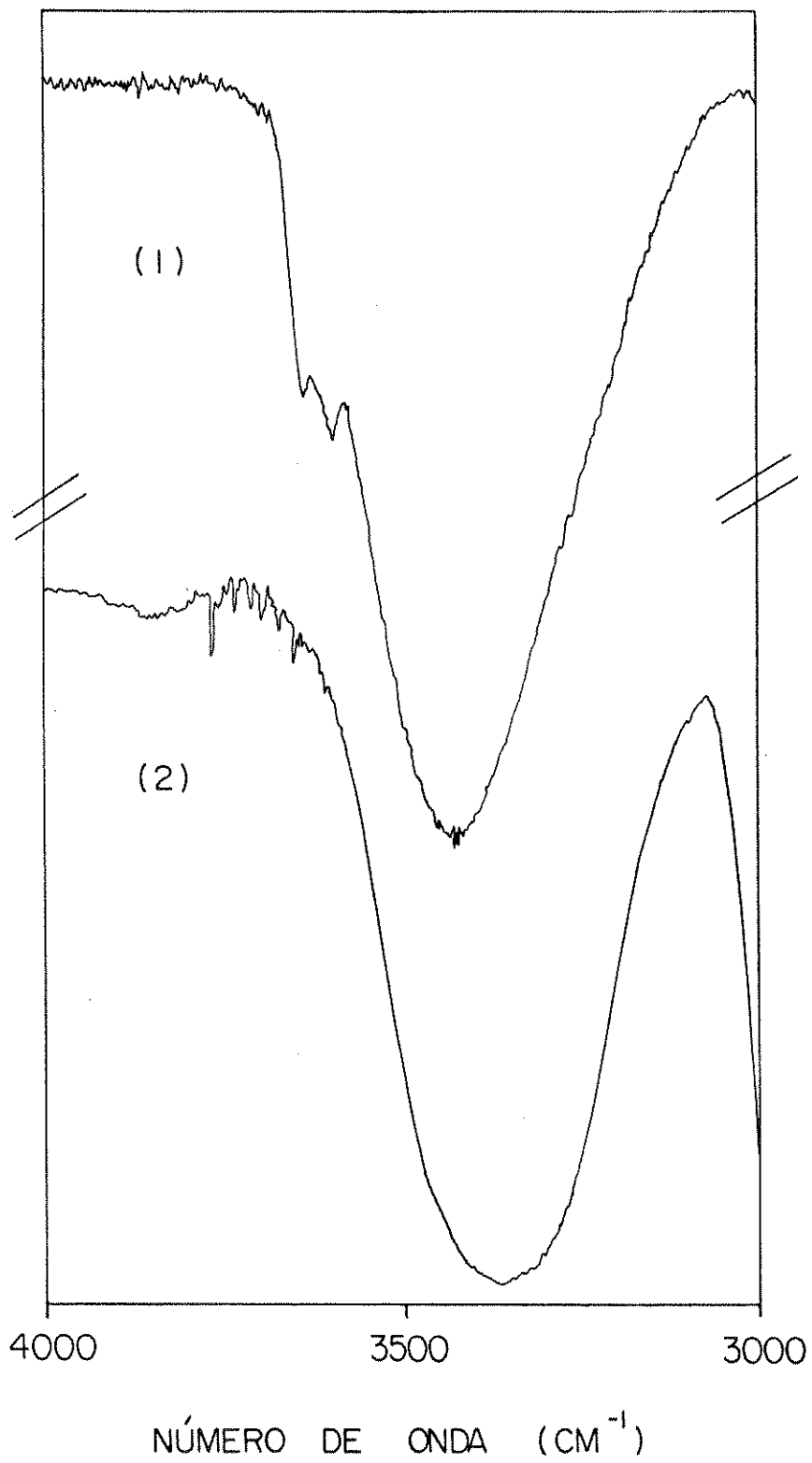


FIGURA IV.14 - ESPECTRO INFRAVERMELHO : (1) 1,1,1,3,3,3 - HEXAFLUORO-2-
PROPANÓL LÍQUIDO
(2) ISOPROPANOL LÍQUIDO



em seção (IV.1.E) e isopropanol ($K_c = 0,82$ l/mol), concluíram que o HFIP é menos associado que os demais álcoois. A absorção do monômero tem o máximo em 3578 cm^{-1} e 3615 cm^{-1} a 25°C ; a banda atribuída aos dímeros, está em 3497 cm^{-1} e finalmente em 3380 cm^{-1} a banda polimérica.

Murto e Kivinen⁽¹³⁾ em outros estudos com HFIP, e, soluções de tetracloreto de carbono, concluíram que a espécie que dá origem a banda situada em 3578 cm^{-1} , tem menor energia devido ao grupo (CF_3) da estrutura IV, girar 60°C em relação a sua posição na estrutura III dando origem a uma espécie mais energética, ver figura IV.7, que a espécie que dá origem a banda 3615 cm^{-1} , logo aquela espécie é mais estável; foi calculada a diferença de entalpia entre as duas espécies, o valor encontrado foi $0,1\text{ Kcal/mol}$ ou $(0,418\text{ KJ/mol})$. Estes pesquisadores concluíram que o HFIP, apresenta dois isômeros conformacionais, com as estruturas III e IV, relacionados respectivamente com os picos 3578 cm^{-1} e 3615 cm^{-1} , (ver figura IV.7; na estrutura III o hidrogênio da hidroxila, está interagindo com dois fluor, um de cada grupo CF_3 , que por sua vez estão dispostos de forma eclipsada; na estrutura IV, o hidrogênio da hidroxila, interage apenas com um fluor, de um dos grupos CF_3 , que desta vez estão dispostos na forma escalonada.

Murto e colaboradores⁽¹²⁾ determinaram para o HFIP em solução de tetracloreto de carbono o calor de dimerização $\Delta H = -5,5\text{ Kcal/mol}$ ou $-23,011\text{ KJ/mol}$, $\Delta G^\circ = +1,23\text{ Kcal/mol}$ ou $+5,146\text{ KJ/mol}$ e $\Delta S^\circ = -22,7\text{ cal/mol}$ ou $-0,094\text{ KJ/mol}$; com todas as medidas obtidas a 25°C . O método de obtenção destes parâmetros foi descrito no capítulo (III) seção (III.4.a).

Em vista do exposto podemos concluir que o HFIP no estado líquido, provavelmente é encontrado nas formas mostradas pelas estruturas III e IV, da figura IV.7, ou seja, confôrmeros com interações (O-H---F), sendo que provavelmente o mais estável é o da estrutura III. No estado líquido puro e em soluções de tetracloreto de carbono, há evidências de formação de dímeros e polímeros; na figura IV.9, a banda $\nu(\text{OH})$ associada, é menos larga que a do isopropanol (figura IV.11), talvez seja uma evidência de que o HFIP seja menos associado, que os demais álcoois citados, evidência correlata com as conclusões de Murto e Kivinen^(12,13).

d) Estudo do comportamento do HFIP no estado gasoso.

O estudo com o HFIP gasoso, será semelhante ao feito com o HFIP líquido; o espectro do álcool está na figura IV.10, a uma pressão de 5 mm de Hg, a região espectral de $4000-3000\text{ cm}^{-1}$. Nesta região há uma absorção característica de $\nu(\text{OH})$ livre, é uma absorção dublete, com os dois picos situados respectivamente em 3667 cm^{-1} e 3629 cm^{-1} .

Murto e colaboradores⁽¹⁸⁾, estudaram o HFIP no estado gasoso e fizeram atribuições de bandas; eles observaram uma banda $\nu(\text{OH})$ dublete, cujos picos estão situados em 3666 e 3626 cm^{-1} , foram atribuídas aos conformeros mostrados na figura IV.7, estruturas III e IV; em estudos do espectro do HFIP de isolamento em matriz, foi encontrado que a banda é realmente um dublete, devido aos dois conformeros observados em matrizes de nitrogênio e monóxido de carbono⁽⁸⁰⁾, a diferença de entalpia entre os dois conformeros na fase gasosa é $4,6\text{ KJ/mol}$. Foi concluído que a banda 3666 cm^{-1} , é atribuída a $\nu(\text{OH})$ do conformero de simetria C_1 , e a banda 3626 cm^{-1} , é atribuída a $\nu(\text{OH})$ do conformero de simetria C_s ⁽²⁶⁾.

Barnes e colaboradores⁽³⁹⁾, fizeram estudos com o HFIP, no estado gasoso, para detecção de pontes intermoleculares, os espectros foram obtidos a uma temperatura de 300 K . Foi observada uma banda dublete atribuída a monômeros; os picos estão situados em 3666 cm^{-1} e 3626 cm^{-1} ; os espectros foram obtidos em pressões relativamente altas e muitas bandas foram observadas na região de estiramento (OH) ; além das já citadas, ocorrem muitas outras bandas como por exemplo as por volta de 3460 cm^{-1} , 3871 cm^{-1} e 3384 cm^{-1} . Nenhuma absorção, foi definitivamente atribuída como característica de dímeros. Embora saiba-se que ocorreram absorções características de dímeros em soluções de HFIP em tetracloreto de carbono, neste caso por volta de 3497 cm^{-1} (12,13), em estudos de matrizes de argônio esta banda (dímero), está situada por volta de 3474 cm^{-1} (39), ainda neste estudo foi concluído que a estrutura dos dímeros é de cadeia aberta. Barnes concluiu talvez, que no estudo do HFIP gás, não foram encontradas evidências de dímeros, ou qualquer associação intermolecular, devido a pouca capacidade de associação

intermolecular, característica dos álcoois fluorados.

Em resumo no estado gasoso, o HFIP apresenta-se provavelmente como é mostrado na figura IV.7, pelas estruturas III e IV. Sendo que os conformeros gasosos, são menos estáveis que os líquidos⁽¹⁸⁾ devido a diferença de entalpia entre os dois conformeros, em tetracloreto de carbono, ser 0,6 KJ/mol⁽¹⁸⁾, por outro lado no estado gasoso é 4,6 KJ/mol⁽¹⁸⁾. Entretanto não foi possível detectar evidências de associação (dímeros), usando-se a espectroscopia infravermelho.

IV.3. EVIDÊNCIAS DE PONTE DE HIDROGÊNIO EM SISTEMAS BINÁRIOS USANDO A ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO.

a) Estudo dos sistemas TFE/acetona, TFE/metanol, TFE/água.

Nos estudos realizados com o TFE no estado líquido, visto anteriormente, concluiu-se que este álcool, deve apresentar dois isômeros conformacionais, um trans e o outro gauche, sendo que provavelmente deve haver maior abundância de isômeros gauche. Foi também constatado nos espectros infravermelho deste álcool, picos atribuídos a associações de dímeros e polímeros.

O sistema TFE/acetona, como os demais, foram estudados através de espectros infravermelho, de várias concentrações do álcool, exatamente em proporções análogas, aquelas que este sistema foi submetido, nos estudos de índice de refração. A finalidade do estudo é a de obter evidências de formação de complexos, através de pontes de hidrogênio intermolecular, tipo associação mista, em correlação com os resultados obtidos nas medidas do índice de refração (cap. III).

Os espectros infravermelho foram estudados apenas na região atribuída a $\nu(\text{OH})$ associado, que vai de $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, no sistema TFE/acetona, esta banda apresenta-se assimétrica e larga situada por volta de $3,380 \text{ cm}^{-1}$, o aumento de sua largura para menores frequências, é proporcional ao aumento da concentração de TFE no sistema; na concentração de 80% volume de TFE, ela apresenta-se também com sua extremidade arredondada. Este

TABELA IV.9 (TFE / ACETONA)

% VOLUME DE TFE	LARGURA DA BANDA (CM) ($\nu(\text{OH})$ associado)	LARGURA RELATIVA
0	-	-
20	2,70	0,79
40	3,10	0,91
60	3,90	1,15
80	4,70	1,38
100	3,40	1,00

TABELA IV.10 (TFE / METANOL)

% VOLUME DE TFE	LARGURA DA BANDA (CM) ($\nu(\text{OH})$ associado)	LARGURA RELATIVA
0	3,80	1,12
20	5,00 $\pm$ 0,40	1,47 $\pm$ 0,12
40	5,36 $\pm$ 0,40	1,57 $\pm$ 0,12
60	5,80 $\pm$ 0,45	1,70 $\pm$ 0,13
80	5,53 $\pm$ 0,50	1,63 $\pm$ 0,15
100	3,40	1,00

TABELA IV.11 (TFE / ÁGUA)*

% VOLUME DE TFE	LARGURA DA BANDA (CM) ($\nu(\text{OH})$ associado)	LARGURA RELATIVA
0	7,53 $\pm$ 0,45	2,21 $\pm$ 0,15
20	8,30 $\pm$ 0,35	2,44 $\pm$ 0,13
40	8,36 $\pm$ 0,35	2,45 $\pm$ 0,13
60	8,40 $\pm$ 0,35	2,47 $\pm$ 0,13
80	8,00 $\pm$ 0,35	2,35 $\pm$ 0,13
100	3,40	1,00

* Nesta tabela os espectros infravermelho foram obtidos em células com janelas de Irtran.

aumento gradual da banda $\nu(\text{OH})$ associado, proporcional ao aumento da concentração de TFE no sistema; pode ser atribuída a formação de complexos, provavelmente estáveis, entre os componentes do sistema. Na bela IV.9, está resumido este aumento da largura relativa da banda, em estudo.

Murto e Kivinen (14), fizeram estudos de pontes de hidrogênio no sistema TFE/acetona; foram determinadas as constantes de equilíbrio para a formação de um complexo 1:1, ($K_{11} = 8,91 \text{ l/mol}$), o ΔH_{11} de formação ($-3,72 \text{ Kcal/mol}$) ou ($-15,564 \text{ KJ/mol}$), estas medidas foram obtidas a 25° C . Estes pesquisadores, compararam estas medidas do TFE com o sistema etanol/acetona, onde para um complexo 1:1, ($K_{11} = 1,143 \text{ l/mol}$, e ($\Delta H_{11} = -2,90 \text{ Kcal/mol}$) ou ($-12,133 \text{ KJ/mol}$). Foi concluído que a tendência de formar complexos intermoleculares, do tipo associação mista, aumenta com alcoóis que contem fluor. O aumento da tendência de complexação dos alcoóis fluorados, está relacionado com a maior acidez destes alcoóis. O deslocamento de frequência $\Delta\nu$, em relação ao TFE líquido e puro, para o sistema TFE/acetona, foi 172 cm^{-1} e para o sistema etanol/acetona, em relação ao etanol líquido e puro, foi 117 cm^{-1} . Foram obtidos valores de ΔS° e ΔG° para os dois sistemas, no caso do TFE/acetona ($\Delta G^\circ = -1,30 \text{ Kcal/mol}$ ou $-5,38 \text{ KJ/mol}$ e $\Delta S^\circ = -8,12 \text{ cal/mol deg}$ ou $-0,033 \text{ KJ/mol}$), para o sistema etanol/acetona ($\Delta G^\circ = -0,08 \text{ Kcal/mol}$ ou $-0,334 \text{ KJ/mol}$ e $\Delta S^\circ = -9,46 \text{ cal/mol deg}$ ou $-0,039 \text{ KJ/mol}$). Finalmente foi concluído, que a formação de complexos, dos compostos carbonílicos (acetona), deve ser através de ligação do tipo ($\text{C} = \text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$), que envolve os orbitais π , do grupo carbonila.

Em vista do exposto o sistema TFE/acetona, nos mostra claras evidências experimentais, e de estudos realizados com o sistema na literatura, que a formação de complexos intermoleculares, ocorre através de fortes pontes de hidrogênio, possivelmente dímero 1:1 (14). Fato este também comprovado na tabela IV.9, onde o aumento relativo da banda do $\nu(\text{OH})$ associado, nos dá mais uma confirmação da forte tendência deste álcool, em associar-se.

O sistema TFE/metanol apresenta uma larga banda assimétrica um tanto arredondada, abrangendo a região de $3700\text{--}3050 \text{ cm}^{-1}$, centrada por volta de 3550 cm^{-1} . Foi observado um alarga-

mento gradual da banda de $\nu(\text{OH})$ associado, proporcional ao aumento da concentração de TFE no sistema. Este alargamento de banda é mostrado na tabela IV.10.

Na concentração 80% volume de TFE, a tabela IV.10 nos mostra, uma diminuição no alargamento da banda; verificando o espectro infra vermelho do sistema a esta concentração, observamos o aparecimento de fraco pico por volta de 3650 cm^{-1} se verificarmos o espectro do TFE líquido na figura IV.1, vamos observar uma banda atribuída a $\nu(\text{OH})$, nesta região; que por analogia, provavelmente o espectro do sistema TFE/metanol, nos mostra o mesmo pico de $\nu(\text{OH})$, do TFE monomérico. A explicação para a ocorrência, é que de acordo com a literatura, o metanol forma dímeros, trímeros e tetrâmeros no estado líquido⁽⁴⁰⁾, o TFE por sua vez apresenta-se na forma trans e gauche havendo evidências de dímeros e polímeros. Na concentração de 80% volume de TFE a proporção de metanol no sistema é de 20% volume de metanol, logo provavelmente o metanol deve-se encontrar totalmente associado ao TFE, mas como este álcool está em maior proporção, parte dele possivelmente, não estará associado, sendo a estas espécies não associados, atribuída a fraca banda por volta de 3650 cm^{-1} , assim como o decréscimo no alargamento da banda $\nu(\text{OH})$ associado, do sistema, registrado na tabela IV.10.

Na literatura, nenhum estudo foi observado com o sistema TFE/metanol. Em vista dos resultados obtidos e resumidos na tabela IV.10, as evidências de formações de complexos intermoleculares, tipo associação mixta, através de pontes de hidrogênio, entre TFE/metanol, são claras estão correlatas com os estudos desenvolvidos com as medidas do índice de refração.

Finalmente o sistema TFE/água, apresenta os espectros infra vermelho com largas bandas de $\nu(\text{OH})$ associado, são assimétricas, arredondadas e centradas por volta de 3350 cm^{-1} . Na tabela IV.11, a largura relativa da banda $\nu(\text{OH})$ associado, aumenta gradualmente. Na concentração de 80% volume de TFE, ocorre uma diminuição no alargamento da banda $\nu(\text{OH})$ associado, fato verificável, no espectro infra vermelho do sistema nesta concentração, nenhuma evidência de banda de monômero foi observada, é crível que esta diminuição no alargamento da banda se de

va, a maior proporção no sistema, de TFE e as prováveis espécies não associadas com a água, deste álcool.

O alargamento relativo da banda de $\nu(\text{OH})$ associado, mostra na tabela IV.11, é uma clara evidência de formação de complexos intermoleculares, tipo associação mista, através de ponte de hidrogênio entre TFE/água, esta conclusão está correlata com os estudos do índice de refração, neste sistema.

b) Estudo dos sistemas HFIP/acetona, HFIP/metanol, HFIP/água.

Em estudos realizados com o HFIP, no estado líquido, em seções anteriores, concluiu-se que este álcool, deve apresentar-se na forma monomérica, de acordo com as estruturas III e IV da figura IV.7, ou seja, confôrmeros com interações ($\text{O-H} \cdots \text{F}$), havendo também evidências espectrais de existência, dímeros e polímeros; o ΔH formação do dímero foi obtido ($-5,5 \text{ Kcal/mol}$ ou $-23,011 \text{ KJ/mol}$).

O sistema HFIP/acetona, como todos os outros dois que se segue, foram estudados através de espectroscopia infravermelho, a diferentes concentrações do álcool, porém nas mesmas concentrações, nas quais os sistemas com o HFIP, foram estudados, para medidas do índice de refração (ver capítulo III, seção III.4.b). A finalidade do estudo é semelhante a dos sistemas vistos anteriormente, ou seja; obter evidências de formação de complexos intermoleculares, de associação mista, através de pontes de hidrogênio.

O espectro infra-vermelho estudado, restringe-se a região de $4000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$, para o sistema HFIP/acetona a banda de $\nu(\text{OH})$ associado, apresenta-se larga, assimétrica e um tanto arredondada, a largura desta banda é aumentada gradualmente, de forma proporcional ao aumento da concentração do HFIP. Na tabela IV.12, podemos observar este aumento relativo da largura da banda $\nu(\text{OH})$ associado.

Murto e Kivinen (14), fizeram estudos observando a capacidade de associação, através de pontes de hidrogênio, dos álcoois fluorados, incluindo o HFIP, usando várias bases, um dos sistemas estudados foi o HFIP/acetona, foram feitas também al-

TABELA IV.12 (HFIP / ACETONA)

% VOLUME DE HFIP	LARGURA DA BANDA (CM) ($\nu(\text{OH})$ associado)	LARGURA RELATIVA
0	-	-
20	$4,96 \pm 0,30$	$1,55 \pm 0,09$
40	$5,66 \pm 0,30$	$1,76 \pm 0,09$
60	$6,06 \pm 0,45$	$1,90 \pm 0,14$
80	$7,30 \pm 0,40$	$2,30 \pm 0,12$
100	3,20	1,00

TABELA IV.13 (HFIP / METANOL)

% VOLUME DE HFIP	LARGURA DA BANDA (CM) ($\nu(\text{OH})$ associado)	LARGURA RELATIVA
0	3,10	0,97
20	$3,93 \pm 0,10$	$1,23 \pm 0,03$
40	$5,00 \pm 0,35$	$1,57 \pm 0,11$
60	$5,93 \pm 0,50$	$1,85 \pm 0,16$
80	$6,40 \pm 0,30$	$2,00 \pm 0,09$
100	3,20	1,00

TABELA IV.14 (HFIP / ÁGUA)

% VOLUME DE HFIP	LARGURA DA BANDA (CM) ($\nu(\text{OH})$ associado)	LARGURA RELATIVA
0	$+ 7,53 \pm 0,45$	$2,35 \pm 0,14$
20	$8,20 \pm 0,40$	$2,56 \pm 0,13$
40	$9,23 \pm 0,30$	$2,80 \pm 0,09$
60	$9,30 \pm 0,40$	$2,90 \pm 0,13$
80	$11,00 \pm 0,30$	$3,44 \pm 0,09$
100	3,20	1,00

gumas medidas termodinâmicas, na temperatura de 25°C . A constante de equilíbrio da associação, para o complexo de maior abundância 1:1, foi calculada, ($K_{11} = 49,0$ l/mol) e também ($\Delta H_{11} = -5,94$ Kcal/mol ou $-24,852$ KJ/mol) . Estes pesquisadores fizeram comparações, com os valores obtidos, dos sistemas envolvendo o etanol e TFE. Os valores de K_{11} (l/mol) , para (etanol/acetona) 1,14 ; (TFE/acetona) 8,91 e para o (HFIP/acetona) 49,0 . Os valores correspondentes de (ΔH_{11}) são -12,133; -15,564 e -24,852 KJ/mol , respectivamente. Concluíram que a tendência de formar complexos, aumenta com a quantidade de fluor no álcool. O aumento da tendência de complexidade dos álcoois fluorados, está relacionado a considerável acidez destes álcoois. Semelhante tendência é observada também, nos deslocamentos de frequência $\Delta\nu$, em relação as bandas do $\nu(\text{OH})$ associado dos álcoois puros, os deslocamentos observados foram 117, 172 e 297 cm^{-1} para o etanol, TFE e HFIP respectivamente. Foi determinado também para o sistema HFIP/acetona os valores de $\Delta G^0 = -2,30$ Kcal/mol ou $-9,623$ KJ/mol , $\Delta S^0 = -12,21$ cal/mol ou $-0,051$ KJ/mol, todas as medidas feitas a 25°C. Finalmente foi concluído que a formação do complexo seria através da ligação ($\text{C} = \text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$), ligação que envolve elétrons π , do grupo carbonila. De acordo com o exposto o sistema HFIP/acetona, deve formar complexos através de pontes de hidrogênio, as evidências mostradas pela largura da banda na tabela IV.12, em correlação com os parâmetros termodinâmicos obtidos por Murto e Kivinen ⁽¹⁷⁾, torna provável esta conclusão.

O complexo formado mais provavelmente poderá estar na proporção 1:1 ⁽¹⁴⁾. Estas conclusões estão em concordância, com aquelas obtidas no capítulo III deste trabalho, resultado de estudos feitos com medidas do índice de refração.

No sistema HFIP/metanol os espectros apresentam uma larga banda $\nu(\text{OH})$ associado, pode ser observado. Nenhum estudo sobre o sistema foi feito na literatura.

O alargamento da banda de $\nu(\text{OH})$ associado, é uma evidência de associação entre os componentes do sistema formando complexos estáveis, através de fortes pontes de hidrogênio. Esta conclusão está de acordo com os resultados obtidos com as medidas do índice de refração.

Finalmente no sistema HFIP/água, o espectro apresenta-

se com a banda atribuída a $\nu(\text{OH})$ associado, larga e arredondada; conforme o aumento da concentração de álcool; há um aumento gradual na largura da banda. Isto pode ser constatado na tabela IV.14, através da largura relativa da banda. Nenhum estudo foi encontrado na literatura para o sistema.

O aumento da largura da banda $\nu(\text{OH})$ associado, é uma evidência de formação de complexos estáveis, através da associação intermolecular, por pontes de hidrogênio, entre os dois componentes do sistema. Esta conclusão, esta correlata com os resultados obtidos pelas medidas de índice de refração, realizados neste trabalho (capítulo III)

c) Estudo dos sistemas acetona/água; metanol/água; acetona/metanol.

Estes sistemas foram estudados de maneira semelhante aos sistemas com álcoois fluorados. Tem por finalidade obter evidências de formação de complexos, através de pontes de hidrogênio e correlacionar os resultados espectroscópicos, com os obtidos pelas medidas do índice de refração.

O sistema acetona/água, apresenta uma larga banda de $\nu(\text{OH})$ associado, na região de $4000-3000 \text{ cm}^{-1}$, do espectro infravermelho que, está centrada por volta de 3350 cm^{-1} e tem característica de associação polimérica, as medidas de largura relativa da banda $\nu(\text{OH})$ associado, podem ser observadas na tabela IV.15, os resultados mostrados não nos dão claras evidências de alargamento de banda, deixando dúvidas quanto a capacidade de associação dos componentes. Possivelmente, deve haver associação entre os componentes, porém através de fracas pontes de hidrogênio; a constante de equilíbrio de formação, de um suposto complexo 1:1, não deve ser muito favorável as formas dímeras, em comparação com as formas monoméricas.

O sistema metanol/água (tabela IV.16), tem alargura relativa da banda do infravermelho, de $\nu(\text{OH})$ associado do sistema apresenta um aumento irregular, esta banda no espectro infravermelho, está situada por volta de 3400 cm^{-1} , a largura relativa da banda de $\nu(\text{OH})$ associado, não demonstra qualquer alargamento desta banda, que nos dê segurança, para afirmação de que há for-

Tabela - IV.15 (ACETONA/ÁGUA)*

% VOLUME DE ÁGUA	LARGURA DA BANDA (CM) (ν (OH) associado)	LARGURA RELATIVA
0	-	-
20	7,40 $\pm$ 0,30	0,99 $\pm$ 0,09
40	7,33 $\pm$ 0,33	0,98 $\pm$ 0,10
60	7,66 $\pm$ 0,35	1,02 $\pm$ 0,11
80	7,56 $\pm$ 0,40	1,01 $\pm$ 0,11
100	7,53 $\pm$ 0,45	1,00 $\pm$ 0,12

Tabela - IV.16 (METANOL/ÁGUA)*

% VOLUME DE METANOL	LARGURA DA BANDA (CM) (ν (OH) associado)	LARGURA RELATIVA
0	7,53 $\pm$ 0,45	1,36 $\pm$ 0,18
20	8,23 $\pm$ 0,33	1,51 $\pm$ 0,14
40	7,40 $\pm$ 0,40	1,33 $\pm$ 0,17
60	7,43 $\pm$ 0,35	1,34 $\pm$ 0,16
80	8,26 $\pm$ 0,25	1,48 $\pm$ 0,15
100	5,60 $\pm$ 0,40	1,00 $\pm$ 0,14

Tabela - IV.17 (ACETONA/METANOL)

% VOLUME DE METANOL	LARGURA DA BANDA (CM) (ν (OH) associado)	LARGURA RELATIVA
0	-	-
20	2,60	0,62
40	3,10	0,74
60	3,50	0,83
80	3,50	0,83
100	4,20	1,00

(*) Os espectros infravermelho foram obtidos em celas com janelas de Irtran.

mação de complexos, através de pontes de hidrogênio, neste caso a constante de equilíbrio, deve tender um pouco para as formas monoméricas dos componentes do sistema, do que para uma suposta forma dimérica 1:1, ligada por pontes de hidrogênio. No capítulo III, há evidências para os dois sistemas, de formação de pontes de hidrogênio fracas, detectadas pelas curvas do índice de refração, cujos complexos formados provavelmente são dissociáveis.

Finalmente o sistema metanol/acetona os resultados mostrados na tabela IV.17, das medidas da largura relativa de banda, do infravermelho de $\nu(\text{OH})$ associado, demonstram um crescimento da largura relativa da banda, porém inferior a largura da banda padrão, de $\nu(\text{OH})$ associado do metanol. Como no capítulo III, as medidas do índice de refração não foram capazes, de detectar associações entre os componentes este sistema, neste método mostra a viabilidade da conclusão do capítulo III. É possível haver interação entre os componentes do sistema, devido a polaridade da moléculas, porém as pontes de hidrogênio formadas, devem ser muito fracas e a constante de equilíbrio, deve tender mais para as formas monoméricas do sistema, que para um suposto complexo 1:1, logo a abundância de complexos deve ser pequena para a detecção pelo índice de refração.

Concluindo, podemos observar, que há boa correlação entre os resultados obtidos, nos estudos desenvolvidos com espectroscopia infravermelho, e os resultados obtidos com os estudos de índice de refração (capítulo III).

d) Estudo comparativo entre os sistemas binários que envolvem o HFIP, TFE, acetona, água e metanol.

Nas tabelas IV.12-IV.14, estão contidos as larguras relativas da banda de estiramento da (OH) associado, para os sistemas binários entre o HFIP e acetona, metanol e água respectivamente. Podemos observar que há um aumento gradual na largura da banda relativa de infravermelho de $\nu(\text{OH})$ associado, em todos os três sistemas. No sistema HFIP/acetona, o aumento da largura relativa da banda do infravermelho de $\nu(\text{OH})$ associado é da ordem em média de $\{0,25 \text{ cm}^{-1}$. No sistema HFIP/metanol, o aumen

to da largura relativa da banda, é em média da ordem de 0,25cm, aproximadamente. No sistema HFIP/água, o aumento da largura relativa da banda de $\nu(\text{OH})$ associado, é em média da ordem de 0,27 cm. Em suma, ocorre um aumento médio, na largura relativa da banda de estiramento (OH) associado, em todos os sistemas do HFIP aqui estudados, de aproximadamente 0,25 cm.

Nas tabelas IV.9-IV.11, encontramos as larguras relativas da banda de $\nu(\text{OH})$ associado, para os sistemas envolvendo o TFE. No sistema TFE/acetona, há um aumento na largura relativa da banda de $\nu(\text{OH})$ associado do sistema, na ordem de aproximadamente 0,2 cm. No sistema entre TFE/metanol, o aumento relativo da banda de $\nu(\text{OH})$ associado, é da ordem de aproximadamente 0,2 cm, ocorrendo um decréscimo na largura relativa, na concentração entre (60 - 100% volume de TFE), a diminuição na largura relativa de (60% - 80% volume de TFE) é de aproximadamente 0,07 cm. No sistema TFE/água, há um pequeno aumento na largura relativa da banda, em média por volta de 0,08 cm; por outro lado, há também uma diminuição acentuada na faixa de (60 - 100% volume de TFE), entre (60% - 80% volume de TFE) o decréscimo no aumento da largura relativa da banda é por volta de 0,12 cm.

Finalmente nas tabelas de IV.15-IV.17, temos as larguras relativas da banda $\nu(\text{OH})$ associado, dos sistemas binários acetona/água; metanol/água e metanol/acetona. No primeiro sistema, o aumento da largura relativa, é tão irrisório, que possivelmente pode ser considerado erro experimental da ordem de resolução do aparelho. No sistema metanol/água, o aumento é insignificante e irregular; e no último sistema metanol/acetona há um aumento um tanto gradual, com o aumento da concentração do metanol, porém o aumento é muito pequeno, na largura relativa da banda de (OH). No sistema metanol/água, podemos observar na tabela IV.16, inicialmente, com a água em maior concentração, há um aumento na largura relativa da banda de $\nu(\text{OH})$ associado e na faixa de (40 - 60% volume de metanol), este aumento está praticamente paralizado, e em 80% volume de metanol, há um novo aumento da largura relativa, em função da maior concentração do metanol. Podemos tentar explicar este comportamento, em termos de polaridade, as duas moléculas tem polaridades próximas, em

vista disto, quando a concentração de ambas são semelhantes, (40 - 60% metanol), há uma competição no sistema de modo que a capacidade de associação das moléculas, ficam equilibradas, devido as polaridades serem semelhantes (μ água = 1,85 D e μ metanol = 1,69 D)⁽⁶⁾.

No geral, estas observações podem ser explicadas, em termos de polaridades dos componentes de cada sistema. O momento dipolar calculado a 25°C em ciclohexano, tem seus valores em Debye (D): HFIP(2,05), TFE(2,03), Água (1,85), metanol (1,69) e acetona (2,70)⁽⁶⁾. Em vista dos valores dos momentos dipolares, dos componentes dos sistemas, podemos observar que o HFIP, é o mais polar em relação aos outros álcoois.

Murto, e Kivinen⁽¹³⁾ e colaboradores observando os momentos dipolares dos álcoois fluorados, concluíram que estes álcoois (HFIP e TFE), apresentam grandes momentos dipolares, devido a tendência destes compostos em formarem pontes de hidrogênio intramolecular, embora o efeito eletrônico dos átomos de fluor, provavelmente tenham uma decisiva influência nos valores dos momentos dipolares.

Os sistemas com o HFIP, ocorrem sempre um aumento gradual na largura relativa da banda do infravermelho, de $\nu(\text{OH})$ associado, retirados nas tabelas IV.12 - IV.14, porém inicialmente nas menores concentrações do HFIP, pode-se observar que há um aumento mais lento, nas larguras relativas e nas maiores concentrações o aumento é mais acentuado, isto pode ser explicado, supondo que possivelmente, devido nas menores concentrações o HFIP está em menor proporção, que o seu outro componente, impedimentos estéricos no HFIP, provavelmente dificultam a associação. Nenhuma diminuição na largura relativa da banda, é observada nas tabelas, estas provavelmente devem ocorrer na faixa de (80%-100% volume de HFIP). Devido a acetona apresentar o maior momento dipolar, o sistema HFIP/acetona, provavelmente é o mais favorável para a associação através de ponte de hidrogênio, intermoleculares, tipo associação mista.

Os sistemas com o TFE nas tabelas IV.9 - IV.11, mostram uma diminuição, no aumento da largura relativa da banda de $\nu(\text{OH})$ associado, por volta de (60 - 100% volume de TFE),

nos sistemas com metanol e água, por outro lado com a acetona, o decréscimo no aumento da largura relativa da banda não é mostrado na tabela IV.9, este provavelmente deve ocorrer entre (80% - 100% volume de TFE). O fenômeno ocorrido nos dois primeiros sistemas, podemos tentar explicar, levando em conta a polaridade das moléculas do sistema, ou seja, a água e o metanol são os menos polares de todos os compostos envolvidos nos sistemas estudados, então provavelmente são menos favoráveis à formação de ponte de hidrogênio que a acetona, que por sua vez tem maior polaridade e demonstra ser mais favorável à formação de ponte de hidrogênio com o TFE.

Finalmente, os sistemas binários envolvendo acetona, água e metanol podemos explicar também em termos da polaridade dos compostos dos sistemas binários, com respeito às irregularidades já dissertadas anteriormente, os compostos de maior polaridade são: acetona e água, (de acordo com seus momentos dipolares), sendo provavelmente o sistema onde a formação de ponte de hidrogênio intermolecular é a mais provável. Os outros sistemas, por outro lado, também tendem a associarem-se, devido aos seus componentes serem moléculas polares, porém menos polares que os álcoois fluorados, mas pelos resultados apresentados nas tabelas IV.15 e IV.17, nenhuma evidência definitiva pôde ser observada.

Concluindo, podemos confirmar pelas evidências mostradas nesse estudo, que o HFIP é tanto polar quanto o TFE, e estes mais polares que o metanol, água. A acetona é mais polar que os álcoois fluorados, os quais devem formar fortes pontes de hidrogênio com moléculas polares, principalmente com a acetona.

Um outro estudo comparativo pode ser desenvolvido com os sistemas binários em estudo, com respeito a acidez dos álcoois fluorados e as outras moléculas que constituem os sistemas aqui estudados. Se compararmos inicialmente os sistemas HFIP/acetona IV.12, TFE/acetona tabela IV.9, água/acetona tabela IV.15, metanol/acetona tabela IV.17., é evidente que o HFIP é mais ácido que o TFE, confirmando as afirmações de Murto e Kivinen⁽¹⁾, através de estudo com pK_a destes álcoois, eles também demonstraram que eles são melhores proton-doadores que os álcoois não fluorados, como o metanol (tabela IV.17). É

evidente a maior acidez do HFIP em relação aos outros alcoóis devido a apresentação de maior alargamento da banda, seguido TFE e do metanol sendo que este demonstra menos evidência de as associação, mostrando inclusive provavelmente menos associação que o sistema água/acetona, devido a água ser mais polar que o metanol. Comparando os sistemas HFIP/metanol (tabela IV.13), TFE/metanol (tabela IV.10), metanol/água (tabela IV.16) e acetona/metanol (tabela IV.17); o sistema envolvendo os álcoois fluorados apresenta claros alargamentos da banda de $\nu(\text{OH})$ associado, sendo que o HFIP mostra maior alargamento que o TFE, demonstrando ser mais ácido e provavelmente forma mais fortes pontes de hidrogênio, enquanto que os sistemas acetona/metanol, metano/água, não mostram evidências concretas de associação pelo método espectroscópico usado, neste estudo. Finalmente comparando os sistemas HFIP/água (tabela IV.14), TFE/água (tabela IV.11), metanol/água (tabela IV.16) e acetona/água (tabela IV.15), nos confirmam pelo alargamento da banda de $\nu(\text{OH})$ associado, do sistema HFIP/água, ser este álcool o mais ácido em relação ao TFE e ao metanol.

Podemos concluir que o HFIP, é polar e provavelmente o mais ácido em relação aos álcoois aqui estudados, seguido do TFE; com respeito aos alcoóis comuns, como o metanol; os alcoóis fluorados provavelmente formam fortes pontes de hidrogênio, intermoleculares, tipo associação mista, sendo que em vista de sua maior polaridade e acidez, o HFIP, mostra maiores possibilidades de formar pontes de hidrogênio tipo associação mista que os demais. É evidente que o HFIP/acetona, por serem mais polares, poderão formar as mais fortes pontes de hidrogênio, porém temos que levar em conta, que ambas moléculas são grandes e possivelmente haverá influência de efeito estérico, na formação do complexo. No caso do TFE, este efeito deve ser menos acentuado, devido ser uma molécula menor; a maior estabilidade do sistema do HFIP, pode ser constatada também, se compararmos os parâmetros termodinâmicos, para o sistema com o HFIP e TFE com a acetona.

sociado que o sistema do TFE. A entropia dos sistemas HFIP/acetona ($-0,051$ KJ/mol) e TFE/acetona ($-0,033$ KJ/mol), logo no sistema do HFIP, há mais ordem. Finalmete, o ΔH_{11} de formação para o sistema do HFIP, é ($-24,852$ KJ/mol), enquanto que para o TFE é ($-15,564$ KJ/mol); logo o complexo formado no caso na proporção 1:1, dos componentes do HFIP, é mais estável. Em suma considerando este estudo, é possível que aconteça o que propomos quanto a possibilidade de formação de complexo mais estável, que os demais, no sistema HFIP/acetona.

IV.4. EVIDÊNCIA ESPECTRAL DE LIBRAÇÃO MOLECULAR EM LÍQUIDOS ASSOCIADOS, ATRAVÉS DE PONTES DE HIDROGÊNIO.

Os estudos desenvolvidos usando a espectroscopia infravermelho, para a detecção de pontes de hidrogênio em líquidos, se restringem geralmente a região do $\nu(\text{OH})$ associado, por volta de $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, como foi mostrado em seções anteriores.

Estudando o espectro infravermelho, líquido e gasoso, dos álcoois TFE e HFIP, figura IV.15 e IV.16, e observando a região entre $1400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, notou-se que as bandas assinaladas com "setas", nos espectros de ambos os álcoois, aparentemente sofriam um estreitamento, quando as moléculas na fase gasosa, passaram para a fase líquida.

As bandas marcadas, no espectro do TFE líquido e gasoso respectivamente, são atribuídas a: $\delta(\text{CF}_3)$, (665 cm^{-1} , 660 cm^{-1}); $\nu(\text{CC})$, (830 cm^{-1} , 829 cm^{-1}); $\nu(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{OH})$, (948 cm^{-1} , 940 cm^{-1}). No espectro do HFIP, líquido e gasoso respectivamente, as bandas são atribuídas a: $\delta(\text{CF}_3)$, (685 cm^{-1} , 685 cm^{-1}); $\nu(\text{CC})$, (737 cm^{-1} , 737 cm^{-1}); $\nu(\text{CO})$, (840 cm^{-1} , 832 cm^{-1}) e $\nu(\text{CC})$ (895 cm^{-1} , 894 cm^{-1}). Estas bandas foram melhor resolvidas, nas figuras IV.17 e IV.18, nas quais podemos constatar, que no TFE, as bandas $\delta(\text{CF}_3)$, (665 cm^{-1} , 660 cm^{-1}) e $\nu(\text{CC})$, (830 cm^{-1} , 829 cm^{-1}), mostram um estreitamento no espectro líquido, em relação ao espectro gasoso. e que também no HFIP, as bandas $\delta(\text{CF}_3)$ (685 cm^{-1} , 685 cm^{-1}) e $\nu(\text{CC})$, (737 cm^{-1} , 737 cm^{-1})

FIGURA IV.15 - ESPECTROS INFRAVERMELHO DO 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL:
(superior) - GASOSO
(inferior) - LÍQUIDO

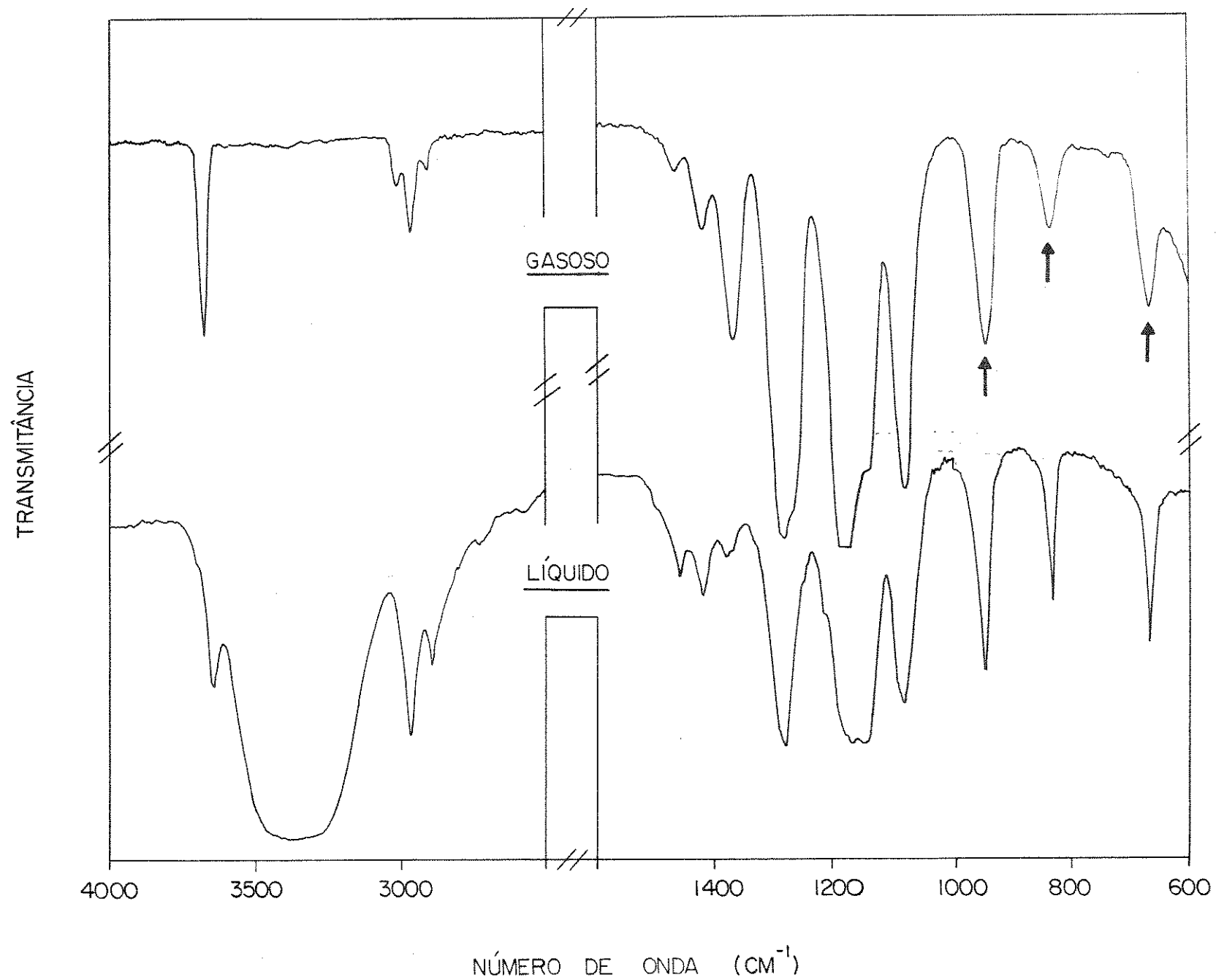
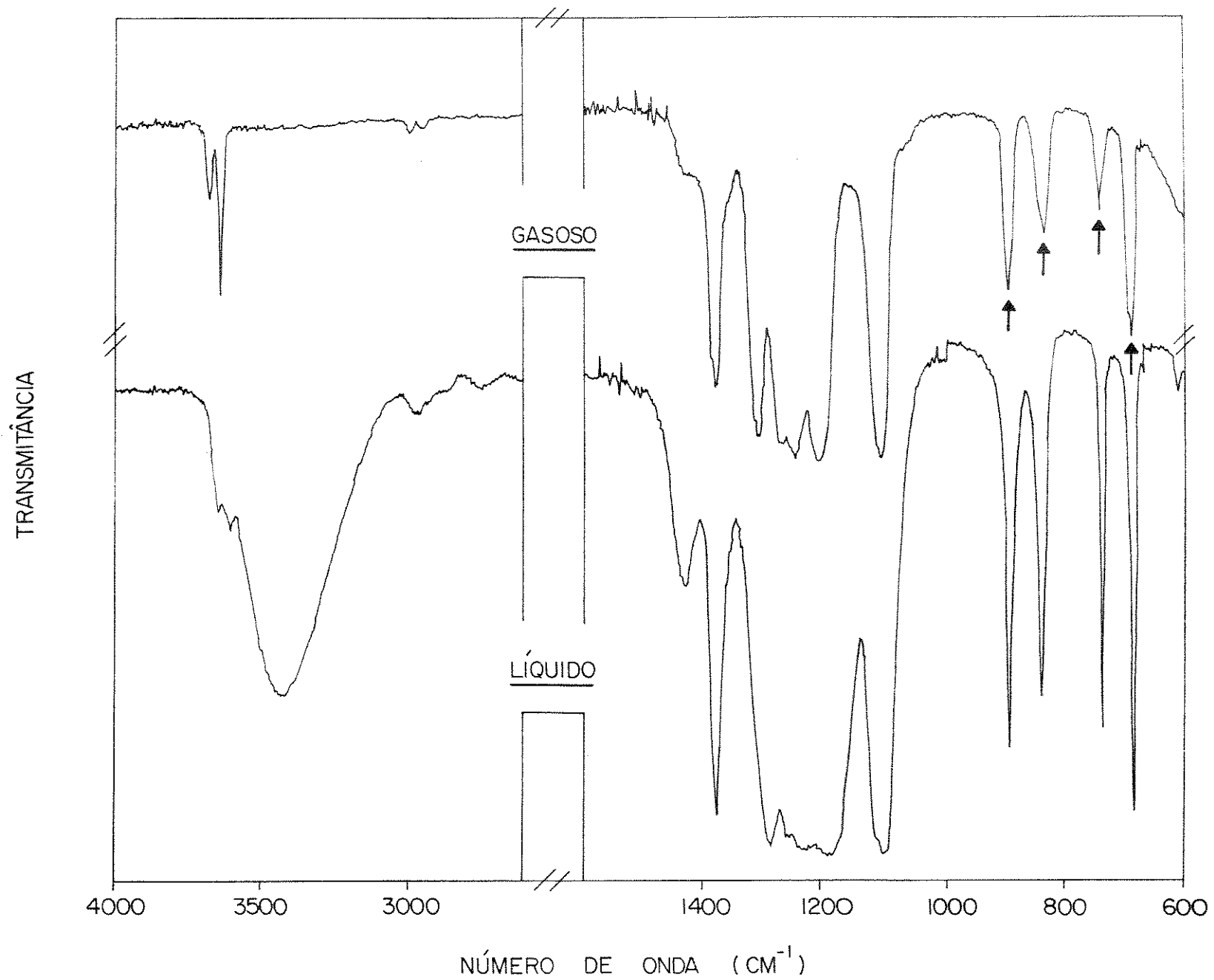


FIGURA IV.16 - ESPECTROS INFRAVERMELHO DO 1,1,1,3,3,3 - HEXAFLUORO-2-
PROPANOL: (superior) - GASOSO
(inferior) - LÍQUIDO



demonstram estreitamento. Ainda nestas figuras, há respectivamente, bandas do etanol e isopropanol, nos estados líquido e gasoso. Para o etanol temos a banda atribuída a $\nu(\text{CC})$, (879 cm^{-1} e $\text{P } 878 \text{ cm}^{-1}$) respectivamente, enquanto que o isopropanol, mostra duas bandas atribuídas a $\nu(\text{CC})$, (819 cm^{-1} , 825 cm^{-1}) e $\text{r}(\text{CH}_3)$, (955 cm^{-1} , 962 cm^{-1}).

Os espectros gasosos, dos quatro alcoois mostrados figuras IV.17 e IV.18, nos dão evidências que no estado gasoso, há rotação livre das moléculas, ou seja, a existência de dímeros gasosos constatados por Barnes⁽⁴⁰⁾, nos dois alcoois comuns e no TFE, não interferem aparentemente, nos movimentos rotacionais, das moléculas; evidências de contribuições rotacionais, são claramente visíveis nas bandas dos alcoois não fluorados, e menos claramente, nas bandas dos alcoois fluorados.

No estado líquido, as bandas de todos os alcoois em estudo, não mostram contornos rotacionais. Ramsay⁽⁴³⁾, estudou vários compostos orgânicos, nos estados gasoso e líquido, usando a espectroscopia infravermelho. Comparou bandas dos dois espectros e concluiu, que as contribuições rotacionais presentes, nas bandas do espectro gasoso, estavam ausentes no espectro da fase líquida.

Estudos realizados e relatados em seções anteriores, com alcoois fluorados, através da espectroscopia infravermelho^(18,12,13), foi comprovada a existência de dímeros ou polímeros no estado líquido e puro. Curtiss e colaboradores⁽⁴⁴⁾, demonstraram as possibilidades de associação do TFE, por pontes de hidrogênio intermolecular, tipo associação própria, via hidroxila do álcool e também via grupo (CF_3) , de dímeros do TFE. Provavelmente por analogia, podemos supor como viáveis estas possibilidades de associações para o HFIP.

Ewing⁽⁴⁵⁾, estudando o monóxido de carbono líquido, usando espectroscopia infravermelho, verificou que esta molécula apresentava impedimento de rotação, devido a comparação entre as bandas do espectro gasoso (tipo envelope) e do espectro líquido (tipo asa), no qual os ramos P e R sofrem um colapso em função de um intenso ramo Q. Este pesquisador propôs uma nova regra de seleção para explicar o fenômeno. As moléculas com energia maior que a barreira de potencial, mostram banda tipo en

FIGURA IV.17 - ESPECTROS INFRAVERMELHO DO 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL
(vapor e líquido) E ETANOL (vapor e líquido) COM
BANDAS RESOLVIDAS

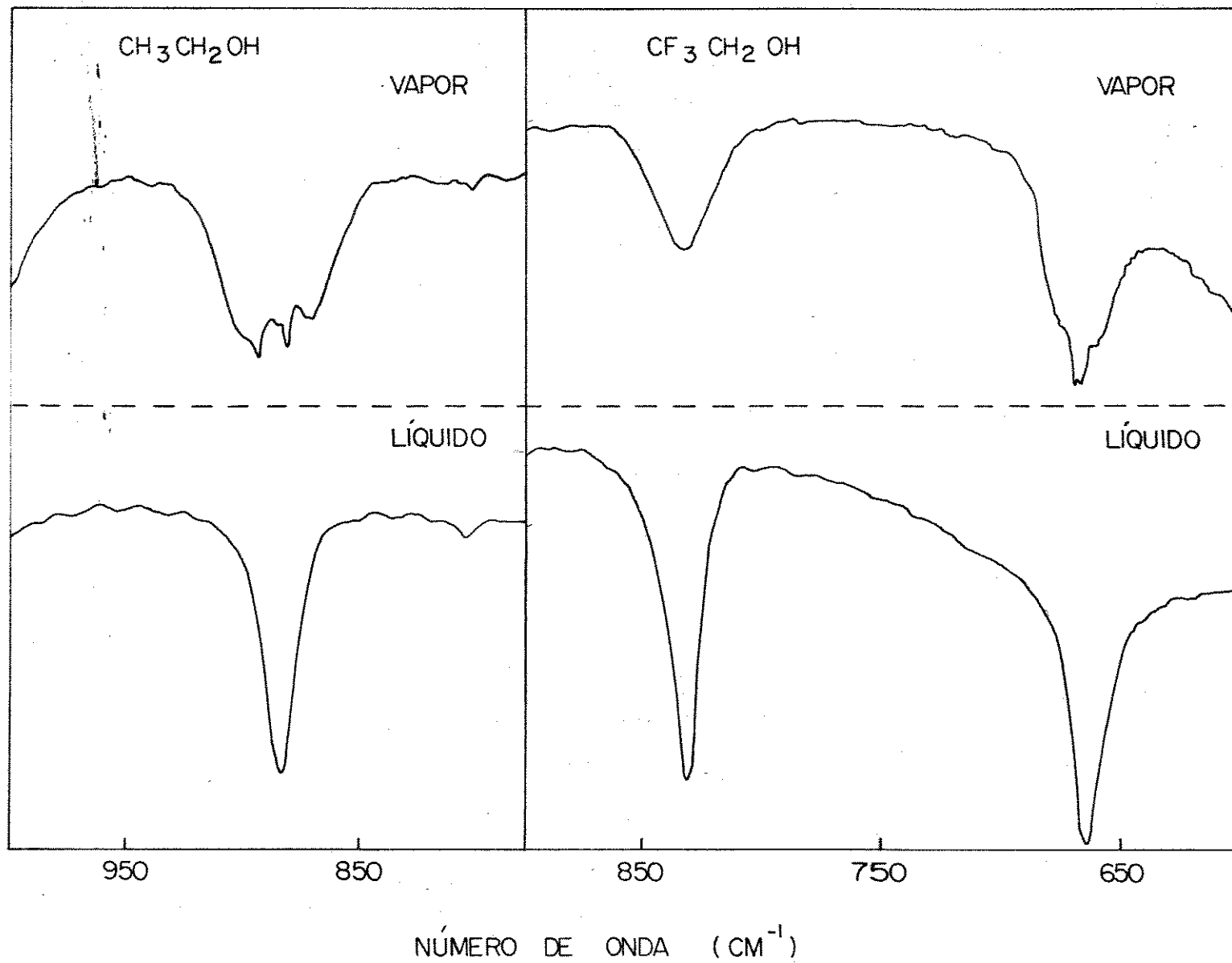
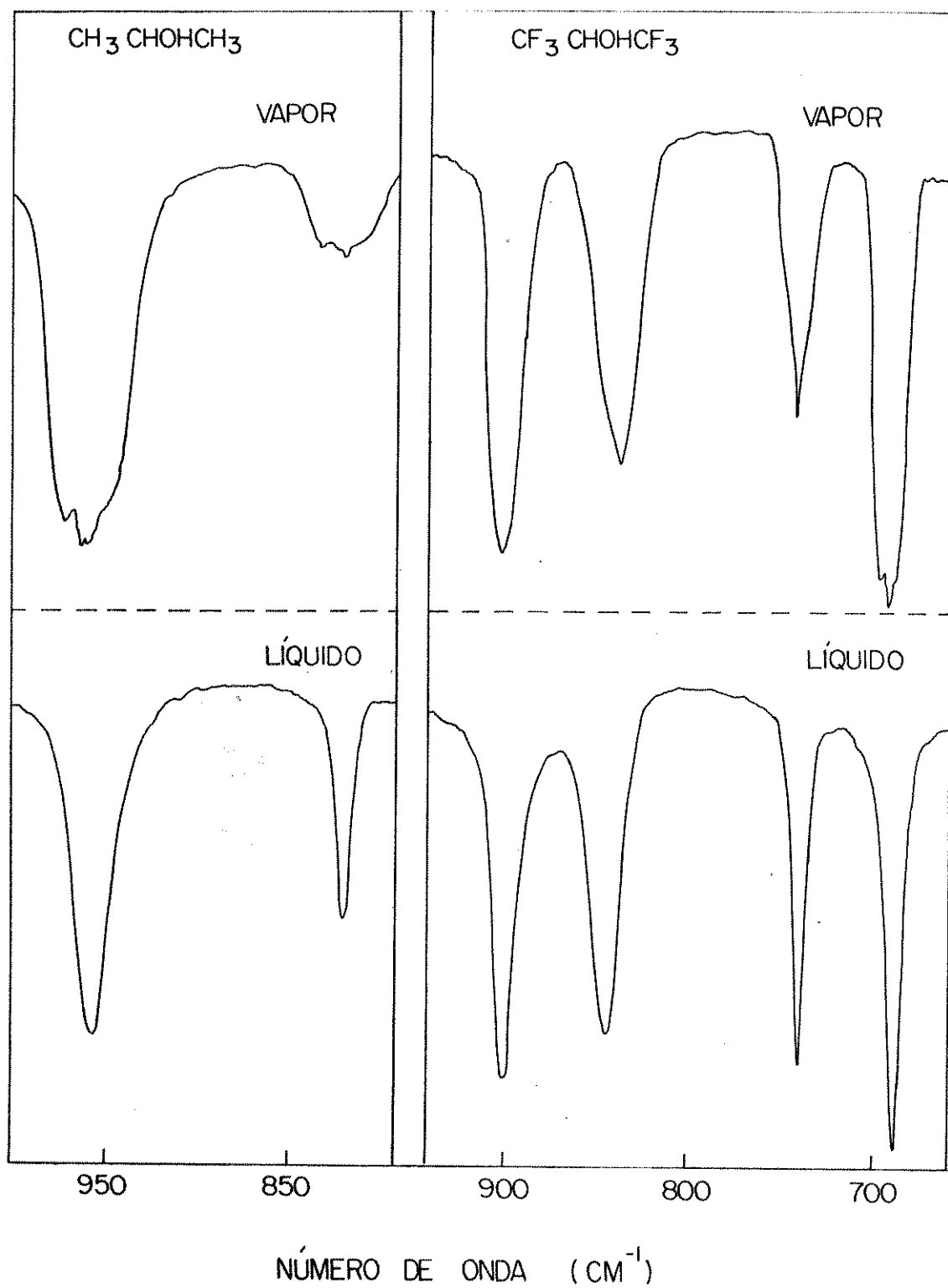


FIGURA IV.18 - ESPECTROS INFRAVERMELHO DO 1,1,1,3,3,3 - HEXAFLUORO-2-PROPANOL (vapor e líquido) E ISOPROPANOL (vapor e líquido) COM BANDAS RESOLVIDAS



velope (gasoso), com nítidos ramos P e R. As moléculas com energia menor, que o topo da barreira potencial de rotação, mostrará um intenso ramo Q, fracos ramos P e R. O potencial proposto para este caso foi:

$$V = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 2 \theta)$$

onde (V_0) é o topo da barreira de rotação. Estes argumentos de Ewing foram baseados na proposição de Pauling, sobre o movimento libracional. "Se a barreira de rotação impedida é (V_0), então o movimento libracional será esperado se, $V_0 > kT$ ". Para o monóxido de carbono líquido, o ângulo polar (θ), tem com limites $(0 - \frac{\pi}{2})$, enquanto que ϕ , limita-se a pequenos deslocamentos. Foi concluído que a intensidade do centro da banda do monóxido de carbono líquido, é explicada assumindo-se um movimento libracional, para moléculas com energia menor que $J = 4$ (topo de sua barreira de rotação).

O estreitamento das bandas dos alcoois fluorados, mostrados nas figuras IV.17 e IV. 18, podem ser explicados, se fizermos uma analogia com a proposição de Ewing. Os alcoois fluorados provavelmente formam dímeros ou (polímeros), através de pontes de hidrogênio, sendo que em uma molécula, pode aparentemente ocorrer, pontes de hidrogênio via hidroxila e via fluor, do grupo (CF_3), de modo que longas cadeias lineares seriam formadas, devido ao seu tamanho, estas cadeias tem sua rotação impedida, ou seja, não há componentes do momento angular, neste caso, há mudança nas regras de seleção, tornando possível a transição ($v''=0 \rightarrow v'=0$), mostrado no espectro infravermelho, através de um intenso ramo Q, em detrimento dos ramos P e R, em suma uma vibração pura. Provavelmente apenas um tipo de movimento de rotação é possível, que é em torno da ligação intermolecular (C-C), que vem a ser um tipo de libração, devido a formação de pontes de hidrogênio. Provavelmente a relaxação molecular neste caso é anisotrópica e não isotrópica como tem sido encontrado na literatura, para outras moléculas. Por outro lado, no estado líquido, o etanol e o isopropanol, formam pontes de hidrogênio intermolecular, tipo associação própria, porém bem mais fracas que no caso dos alcoois fluorados, seus comple-

xos provavelmente terão a barreira potencial, de impedimento de rotação, bem menor que dos alcoois fluorados, daí o estreitamento da banda dos alcoois comuns, serem menos evidentes que dos alcoois fluorados além do mais é pouco provável, pontes de hidrogênio via o grupo (CH_3); logo complexos provavelmente não são de cadeias longas e as pontes de hidrogênio tão fortes, possivelmente os complexos podem ser pouco estáveis.

Podemos propor, que provavelmente a barreira potencial de rotação impedida, para os dímeros dos alcoois fluorados, será do tipo ao proposto para o monóxido de carbono⁽⁴⁵⁾, se admitirmos que a ligação intermolecular (C-C) dos complexos dos alcoois fluorados, é semelhante a ligação (C-O), do monóxido de carbono líquido.

IV.5. CONCLUSÕES.

1) Estudos desenvolvidos, com espectroscopia infravermelho com o TFE no estado líquido, foi concluído que na forma de monômero, ele apresenta dois isômeros conformacionais, um na forma trans, outro na forma gauche, devido as interações ($\text{O-H} \cdots \text{F}$)⁽¹¹⁾. Foi detectado evidências de dímeros em soluções diluídas de TFE/tetracloreto de carbono e de polímeros⁽¹²⁾. O espectro infravermelho do TFE/líquido e puro, apresenta banda de $\nu(\text{OH})$ associado característica de formas poliméricas do TFE, apesar das evidências mostradas de sua pouca capacidade de associação própria, através de pontes intermoleculares⁽¹⁸⁾.

2) Estudos feitos com espectroscopia infravermelho, com o TFE gasoso, foi observddo uma banda de monômero por volta de 3668 cm^{-1} (52). Há evidências da existência de dímeros de cadeia aberta obtida de estudos com espectros infravermelho⁽⁴⁰⁾. Há também estudos teóricos com cálculos ab initio, que confirmam a possibilidade de formação de dímeros, sendo que o mais provável é aquele cuja as moléculas do TFE estão na forma gauche, devido as interações ($\text{O-H} \cdots \text{F}$) que estabilizarem o dímero⁽⁴⁴⁾.

3) O HFIP, no estado líquido, foi estudado através de espectroscopia infravermelho, foi obtido evidências de dois isômeros conformacionais, com prováveis interações (O-H...F)⁽¹⁸⁾, há evidências de dímeros nas soluções diluídas de HFIP/tetracloreto de carbono e a maiores concentrações há evidências de polímeros⁽¹²⁾. No estado líquido e puro, o HFIP, apresenta em seu espectro infravermelho, uma larga banda de $\nu(\text{OH})$ associado, devido a formação de altos polímeros⁽¹⁸⁾.

4) Estudos com o HFIP gasoso, usando espectroscopia infravermelho, foi obtido evidências de dois isômeros conformacionais, com interações (O-H---F)⁽¹⁸⁾. Não foi obtido evidências de formação de dímeros, no estado gasoso⁽⁴⁰⁾.

5) Os alcoois fluorados HFIP e TFE, foram estudados em sistemas binários, de forma com arativa, com acetona, água e metanol, através da espectroscopia infravermelho. Foi obtido evidências através de estudos, com a largura relativa da banda, do infravermelho, do $\nu(\text{OH})$ associado, dos sistemas binários, de fortes pontes de hidrogênio nos sistemas com os alcoois fluorados, e fracas interações, através de pontes de hidrogênio, nos sistemas binários entre acetona, água e metanol. Provavelmente o HFIP forma pontes de hidrogênio intermoleculares tipo associação mista, mais fortes que o TFE, devido apresentar aumentos mais acentuados na largura relativa da banda $\nu(\text{OH})$ associado, em seus e sistemas com respeito ao TFE.

6) Os alcoois fluorados HFIP e TFE, tem momentos dipolo pares maiores que as demais moléculas, que com eles formam os os sistemas binários, exceto a acetona que é mais ácido que todos. O HFIP é mais polar que o TFE e estes são mais ácidos, que o metanol e a água. Os sistemas binários do HFIP, provevelmente formam as pontes de hidrogênio fortes, intermoleculares, tipo associação mista, com a constante de equilíbrio favorecendo a formação de supostos complexos 1:1, em relação as formas monoméricas dos componentes dos sistemas, por exemplo os cálculos termodinâmicos para o sistema HFIP/acetona⁽¹⁴⁾. O TFE, forma também fortes pontes de hidrogênio, intermoleculares, tipo associação mista, porém possivelmente menos fortes que as dos sistemas com o HFIP. de acordo com os cálculos termodinâmicos para o sistema TFE/acetona⁽¹⁴⁾.

7) Um estudo comparativo entre os espectros infravermelho do HFIP, TFE, isopropanol e etanol, nos estados líquido e gasoso, foi desenvolvido e sendo verificado um estreitamento, atribuídos a $\nu(\text{C-C})$ e $\delta(\text{CF}_3)$, dos álcoois fluorados, ao passarem do estado gasoso para o estado líquido. O estreitamento das bandas, é devido ao desaparecimento dos ramos P e R, acompanhado de um intenso ramo Q, no centro da banda. Foi concluído que os álcoois fluorados, no estado gasoso, possuem movimento de rotação livre e que na fase líquida, a rotação em torno da ligação (C-C) intermolecular, vem a ser um tipo de libração, devido a formação da ponte de hidrogênio.

CAPÍTULO V

ESTUDOS DE PONTES DE HIDROGÊNIO USANDO UM MÉTODO SEMIEMPÍRICO SCF-DM MINDO/3

V.1 INTRODUÇÃO

Os estudos das moléculas poliatômicas, feito com cálculo ab initio, nos dariam todas as informações que procuramos, porém a equação de Schrodinger, só tem solução para a molécula (H_2). Este problema de cálculo ab initio, é bastante conhecido e está refletido na impossibilidade de resolução das integrais de muitos centros.

Foram desenvolvidas teorias de aproximação para o cálculo ab initio, através da introdução de parâmetros observáveis, de modo a simplificar os cálculos; surgiram então os cálculos semi-empíricos de orbitais moleculares. Houve muito progresso no aprimoramento destes métodos semi-empíricos e eles podem ser divididos em duas classes: (1) teoria de um elétron, comumente conhecida como uma extensão do método de Huckel. (2) teoria de dois elétrons, na qual a repulsão elétron-elétron é considerada.

Pople⁽⁴⁶⁾ e colaboradores, baseados nas equações de Roothaan e Hall (RH) deduziram as equações que deram origem aos métodos CNDO (complete neglect of differential overlap), INDO (intermediate neglect of differential overlap), e NDDO (neglect of diatomic differential overlap); o objetivo principal da parametrização de seus tratamentos, é a de obter resultados simulados dos cálculos (RH), usando um mínimo de funções. Os dois primeiros métodos estão contidos na classes (2), dos métodos semi empíricos.

O método CNDO, apresenta duas versões CNDO/1 e CNDO/2; as aproximações CNDO e INDO diferem somente, pela inclusão no último, de integrais de um centro de troca. O método NDDO, mostra-se razoável, sendo uma boa aproximação, enquanto que as simplificações feitas no CNDO e INDO, são suspeitas⁽²⁸⁾. Os cálculos feitos usando esses métodos, são vagarosos e surgem problemas com estocagem, de grande número de integrais de repulsão envolvidas nos cálculos. Particularmente o método CNDO apresenta problemas de resultados um tanto imprecisos e no cálculo de desdobramento, singlete-triplete.

Dewar e colaboradores^(28, 31), fizeram uma combinação

entre o método PNDDO e o método de Pople INDO e foi criado o MINDO (modified intermediate neglect of differential overlap) enquadrado na classe (2) dos métodos semi-empíricos; o objetivo específico desta nova parametrização foi a de designar um método que reproduzisse com maior precisão as propriedades físicas. Três sucessivas reparametrizações foram feitas, sendo cada uma superior a anterior. O resultado final foi o MINDO/3, que é o melhor de todos os métodos semi-empíricos SCF (self consistency field) até hoje conhecido⁽³²⁾.

O programa MINDO, foi originalmente parametrizado sendo assumido para todas as ligações envolvidas, na parametrização, comprimentos experimentais. As energias foram desta forma, adaptadas para estruturas, na qual, a maior parte dos comprimentos de ligação tinha valores experimentais. Dewar adaptou adequados calores de atomização, geometrias e ângulos de ligação, de um conjunto de moléculas padrão, as funções escolhidas foram testadas com o objetivo de os seus resultados se aproximarem dos valores experimentais das medidas, tomando-se como base os aspectos químicos.

Depois da parametrização inicial, as geometrias de todas as moléculas padrão, são calculadas para minimização da energia, a parametrização é repetida, usando o comprimento de ligação e ângulos de ligação calculados, em vez de seus valores experimentais. A geometria é então recalculada com novos parâmetros, se eles desviam daqueles encontrados no primeiro ciclo, o processo é repetido até ser alcançada a auto consistência.

Com o MINDO/1, Dewar e colaboradores⁽²⁸⁾, foram capazes de calcular calores de formação, com resultados excelentes, em relação aos valores obtidos experimentalmente, porém encontraram fracos resultados para os cálculos das energias relativas, de isômeros rotacionais. Com o intuito de melhorar os cálculos de geometria e constantes de força, Dewar e colaboradores reparametrizaram o MINDO, (passando a ser chamado MINDO/1) e batizaram a nova versão de MINDO/2. Os resultados destas modificações, culminaram com o melhoramento nos cálculos de geometria; os valores para energias e constantes de força, mostraram-se mais razoáveis. O programa MINDO/2, apresentou dois problemas,

um relacionado com a "super-estimação", do comprimento da ligação (CH) e a subestimação, das energias de tensão, em sistemas de pequenos anéis; Dewar e colaboradores, encontraram um esquema de parametrização, que aparentemente corrigiu esses defeitos, este novo modelo do MINDO foi chamado MINDO/3.

O método foi parametrizado para permitir cálculos de moléculas de dez diferentes átomos, para isto é necessário, a determinação de um total de 159 parâmetros. Contudo, os resulta dos superiores obtidos pelo MINDO/3, justificam tais extensivas parametrizações. Os problemas associados com energia de tensão e comprimento da ligação (CH), foram resolvidos.

O programa MINDO/3, calcula automaticamente a geometria, usando como método, as coordenadas internas da molécula, (comprimento de ligação, ângulo de ligação e ângulo diedral), e a energia de uma molécula, através da minimização da energia, com respeito a todos os parâmetros geométricos. O calor de atomização, é encontrado pela subtração das energias, dos átomos componentes da molécula. Por conveniência, os calores de atomização são então convertidos em calores de formação, usando valores experimentais de calores de formação de átomos gasosos. Como foi mencionado, as energias das moléculas, em termos dos calores de formação, dos seus elementos, em seus estados padrão a 25°C, os desvios do experimental representam erros no calor de atomização calculado e não no calor de formação.

A geometria dada pelo MINDO/3 é geralmente satisfatória, o comprimento de ligação é geralmente corrigido para 0,02⁰Å e os ângulos de ligação, são corrigidos para poucos graus. As ligações (CH), tendem a ser também alongadas de 0,01Å e as ligações (C-C), tendem a ser encurtadas de 0,015⁰Å. Se tais correções são feitas, os resultados são muitos favoráveis, se comparados com aqueles do ab initio⁽²⁸⁾. A concordância dos momentos dipolares, entre os calculados e os observados, geralmente é boa. Foram feitos cálculos com cinquenta reações e as energias de ativação, tiveram excelente concordância, com os experimentos dentro ± 5 Kcal/mol⁽²⁸⁾. Houve também boas estimativas, de uma variedade de outras propriedades, no estado fundamental das moléculas, incluindo o primeiro potencial de ionização, polarizabilidade molecular, deslocamento químico, estruturas eletrôni

cas da banda em polímeros, próton afinidade na fase gasosa, foram obtidos resultados satisfatórios de íons carbônio não clássicos e finalmente recentes estudos indicam que o MINDO/3, pode também dar boas estimativas das energias dos estados excitados singlete e triplete mais baixa ⁽²⁸⁾.

O MINDO/3 desta forma, demonstra ser um método de cálculo semi-empírico, com extraordinária versatilidade, dando bons resultados, para todas as propriedades do estado fundamental, e trazendo esperança de igual sucesso nos estudos de moléculas no estado excitado e na fotoquímica. Por outro lado, não foi ainda alcançada uma precisão química, para o erro médio dos calores de atomização calculados, sendo 6 Kcal/mol em vez de < 1 Kcal/mol ⁽²⁸⁾. Os erros dos calores de atomização da aproximação MINDO, são em qualquer caso, de menor ordem de grandeza, que aqueles dados pelos cálculos (RH), ou outro procedimento semi-empírico de orbital molecular. Entretanto, os resultados para energias de ativação de reações e dos calores de formação de íons não clássicos, são definitivamente superiores, aos dos cálculos RH, embora haja ainda, poucos exemplos para a comparação. O MINDO/3, nos dá resultados, procurando ser um guia quantitativo do comportamento químico, em vez de tentar obter melhores resultados, para os cálculos (RH). O MINDO/3 é também mais barato que os outros métodos ⁽²⁸⁾.

Considerando os argumentos expostos, nesta seção, com respeito a conveniência do método MINDO/3, em relação aos demais, para os cálculos de moléculas; fomos levados a escolhê-lo, para desenvolvermos estudos de pontes de hidrogênio, complementando nossos estudos experimentais desenvolvidos neste trabalho, usando os álcoois fluorados. O objetivo principal é em primeiro lugar, obter evidências da estrutura mais estável dos álcoois fluorados, em relação aos álcoois comuns, na sua forma de monômero; em segundo lugar, obter evidências de como estes álcoois fluorados estão associados através de pontes de hidrogênio, ou seja; qual a viabilidade de pontes de hidrogênio, via hidroxila do álcool ou via os átomos de fluor. Estes estudos foram feitos somente com o TFE (monômero) e com o sistema TFE/água.

O projeto inicial, era o de fazer estudos com o TFE e HFIP, na forma de monômeros, formando dímeros, tipo associação própria, para depois fazermos estudos com sistemas binários, entre os álcoois fluorados e a água. Infelizmente, com a molécula do HFIP na forma monomérica, o programa MINDO/3, apresentou problemas de auto consistência, dando-nos resultados de otimização de geometria completamente improváveis. Por outro lado, cálculos com dímeros do TFE, para a formação de pontes de hidrogênio intermolecular, tipo associação própria, também foram obtidos resultados anormais, devido a não obtenção de consistência própria.

Dewar e colaboradores⁽²⁸⁾ detectaram erros grosseiros de calor de formação do (CF_2) e (CF_3) e consideraram ser devido a uma escolha insatisfatória dos parâmetros FF, para moléculas fluoradas. Dewar e colaboradores⁽³¹⁾, encontraram outro problema com dois compostos, o conformero eclipsado do hexafluoroetano e tetrafluoroetileno. Cada uma destas moléculas, apresentaram uma geometria improvável, com distâncias muito pequenas (FF) e longas ligações (CC). Isto foi atribuído como possível reflexo da subestimação, pelo programa, das repulsões par solitário-par solitário, e o mesmo efeito, foi provavelmente responsável, para um muito pequeno valor do ângulo de ligação (OF_2) . Estes pesquisadores sugerem, que as dificuldades podem ser tolhidas, por uma modificação na função de repulsão do caroço FF. Mas de um modo geral, os resultados com as moléculas fluoradas foram excelentes.

Considerando-se o exposto, fomos obrigados a ficar confinados aos cálculos com o TFE, nos quais obtivemos interessantes resultados que serão expostos a seguir.

V.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As moléculas TFE, etanol e isopropanol, tiveram sua geometria calculada e otimizada pelo MINDO/3, assim como foram calculados, o momento dipolar, potencial de ionização, ΔH de formação e a energia total da molécula. Os monômeros das moléculas, foram estudados como dois isômeros conformacionais, um na

forma trans se considerarmos o diedro (CCOH), formando um ângulo de 180° e outro na forma eclipsada, se considerarmos o diedro (CCOH), com ângulo de 0° , isto para o caso do etanol e TFE. Por outro lado, o isopropanol foi estudado através dos isômeros conformacionais trans, considerando o diedro (HCOH), formando um ângulo de 0° e eclipsado se considerarmos o mesmo diedro, formando um ângulo de 180° . As geometrias otimizadas para os três álcoois e seus isômeros conformacionais, estão nas figuras 5,1 - 5,3 em (1) o isômero trans e em (2) o isômero eclipsado, encontra-se também, o comprimento da ponte de hidrogênio e o ângulo de ligação. Na tabela V.1, estão contidos os parâmetros calculados para as formas monoméricas dos álcoois em estudo. Se observarmos inicialmente o H de formação dos dois isômeros do TFE, poderemos constatar pela tabela V.1, que o TFE (trans) é mais estável que o TFE (eclipsado); o mesmo acontecendo com os outros dois álcoois, o etanol (trans) e isopropanol (trans). O momento dipolar calculado para o TFE (trans) e eclipsado (ver tabela V.1), demonstram que a forma trans é mais polar que a forma eclipsada; por outro lado, o etanol e o isopropanol (eclipsado), são mais polares que a forma (trans). Finalmente ainda, na tabela V.1 estão contidos parâmetros calculados pelo MINDO/3, para água monômero; o ΔH de formação calculado foi (-224, 300 KJ/mol), momento dipolar (2,11D), potencial de ionização (12,76 eV) e a energia total (-341,51 eV).

Na tabela V.3, contrastamos os momentos dipolares calculados e experimentais, para os monômeros do etanol, isopropanol, TFE e água; a molécula mais polar é a do TFE, seguido respectivamente da água, etanol e isopropanol. O erro entre o valor do momento dipolar calculado e o experimental, ambos a 25°C , é mais acentuado para o TFE seguido de água.

Na tabela V.4, contrastamos o calor de formação calculado e observado para os monômeros do etanol, isopropanol, água e TFE. Para o etanol e isopropanol, o erro entre as duas formas de medição é respectivamente (14,98 KJ/mol) e (20,92 KJ/mol), para água o erro é (17,53 KJ/mol); finalmente para o TFE a diferença entre o valor calculado e o experimental é fora do normal, o calor de formação para o TFE experimental é (-922, 973 KJ/mol), enquanto que o calor de formação calculado

TABELA V.1 - ISÔMEROS CONFORMACIONAIS DO 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL:

- (1) TRANS
- (2) ECLIPSADO

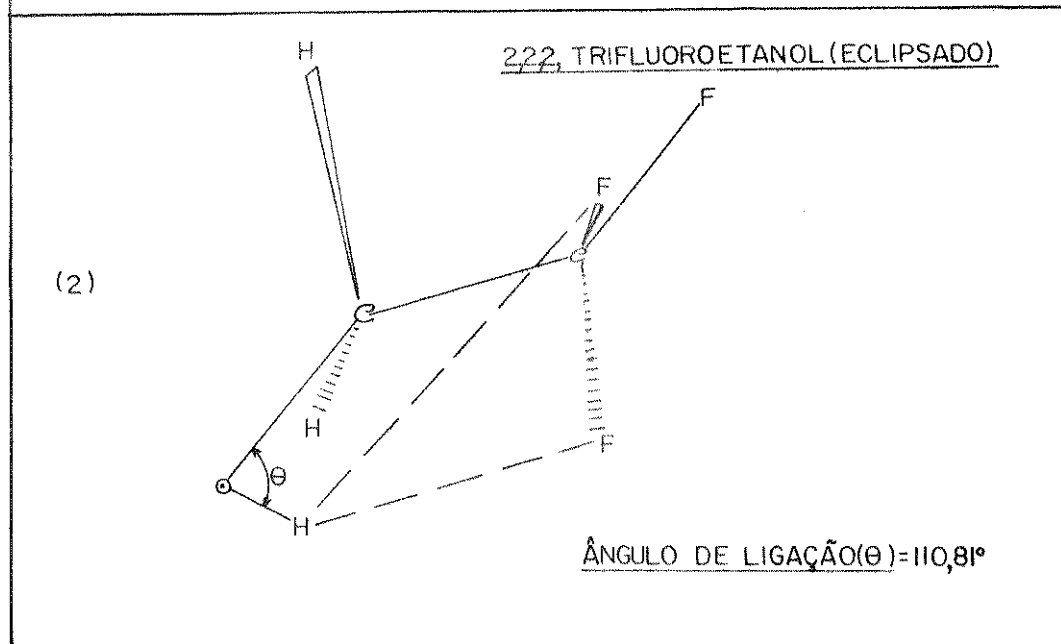
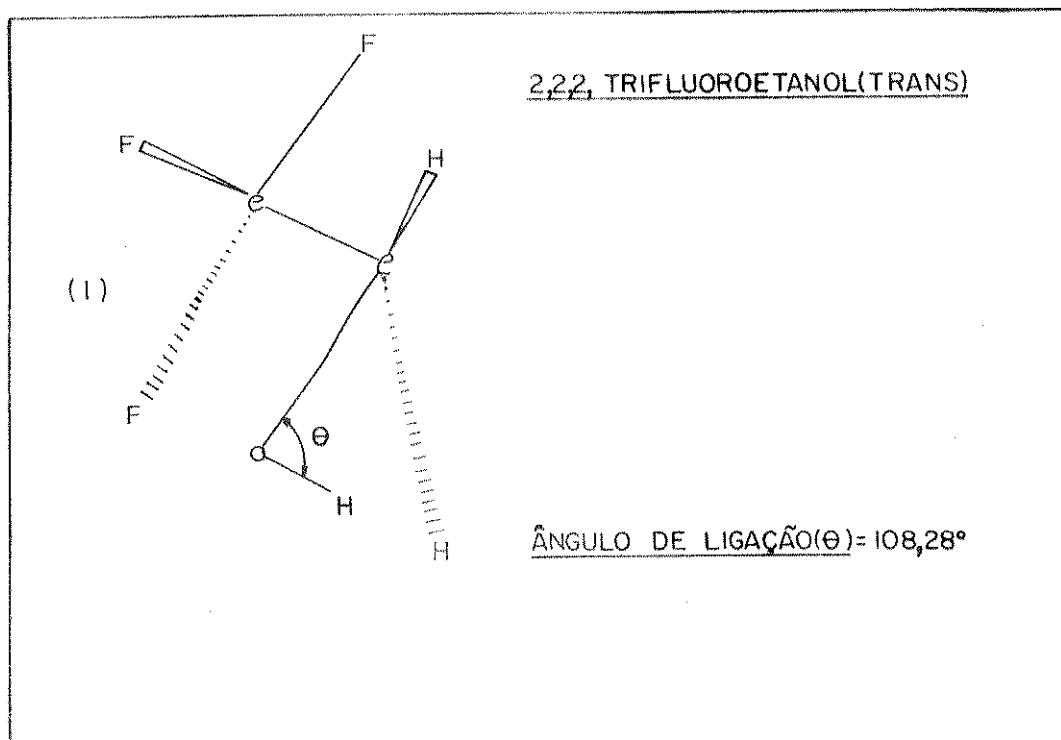
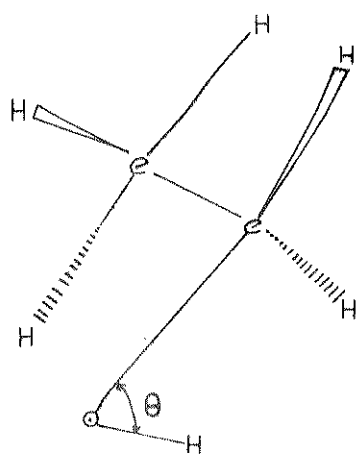


FIGURA V.2 - ISÔMEROS CONFORMACIONAIS DO ETANOL : (1) TRANS
(2) ECLIPSADO

ETANOL (TRANS)

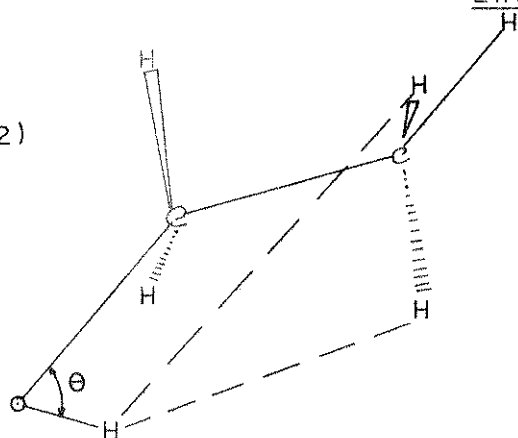
(1)



ÂNGULO DE LIGAÇÃO(θ)=105,74°

ETANOL (ECLIPSADO)

(2)

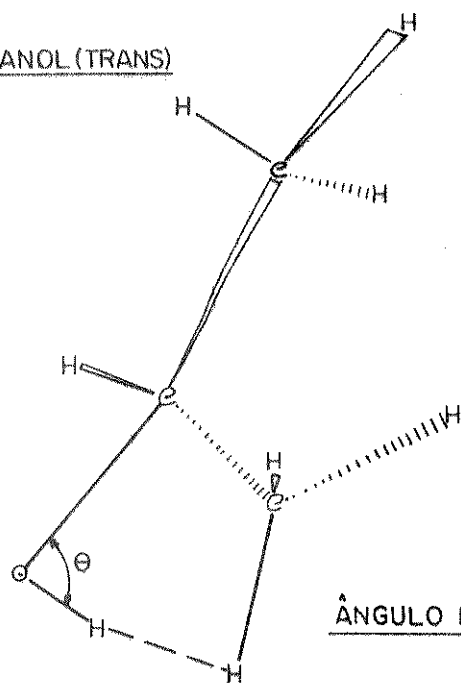


ÂNGULO DE LIGAÇÃO(θ)=107,91°

FIGURA V.3 - ISÔMEROS CONFORMACIONAIS DO ISOPROPANOL : (1) TRANS
(2) ECLIPSADO

ISOPROPANOL (TRANS)

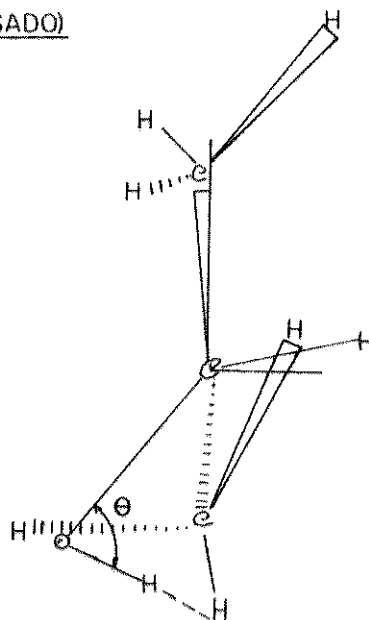
(1)



ÂNGULO DE LIGAÇÃO(θ)=108,36°

ISOPROPANOL (ECLIPSADO)

(2)



ÂNGULO DE LIGAÇÃO(θ)=108,06°

T A B E L A - V. 1

RESULTADOS DE CÁLCULOS COM O MINDO/3 PARA MONÔMEROS

MOLECULAS	ΔH FORMAÇÃO (KJ/mol)	POTENCIAL DE IONIZAÇÃO (Ev)	MOMENTO DIPOLAR (DEBYE)	ENERGIA TOTAL (Ev)
ETANOL (trans)	-220,158	11,17	1,78	-654,28
ETANOL (eclipsado)	-208,192	11,17	2,13	-654,16
ISOPROPANOL (trans)	-251,453	10,51	1,71	-811,01
ISOPROPANOL (eclipsado)	-244,424	10,58	2,01	-810,94
TFE (trans)	-204,978	10,04	2,75	-2037,28
TFE (eclipsada)	-190,075	9,99	0,97	-2837,13
ÁGUA	-224,300	12,76	2,11	-341,51

T A B E L A - V 3

MOMENTO DIPOLAR

MOLECULAS	MOMENTO DIPOLAR (DEBYE)		<u>ERRO</u>
	EXPERIMENTAL ^(a) (25°C)	MOMENTO DIPOLAR (DEBYE) CALCULADO (MINDO/3) ^(c)	
ETANOL	1,69	1,78	0,09
ISOPROPANOL	1,66	1,71	0,05
ÁGUA	1,85	2,11	0,26
TFE	2,03 ^(b)	2,75	0,72

(a) referência (52)

(b) referência (6)

(c) Todas moléculas estão na forma trans. exceto a molécula da água.

T A B E L A - V. 4

CALOR DE FORMAÇÃO

MOLECULAS	ΔH DE FORMAÇÃO OBSERVADO	ΔH DE FORMAÇÃO CALCULADO	ERRO
	(KJ/mol) - 25°C (a)	(KJ/mol) - 25°C (c)	
ETANOL	-235,136	-220,158	14,98
ISOPROPANOL	-272,373	-251,453	20,92
ÁGUA	-241,830	-224,300	17,53
TFE	-922,973 ^(b)	-204,970	718,003

(a) Os calores de formação observado foram obtidos da referência (30)

(b) referência (47)

(c) Os calores de formação calculados foram obtidos das moléculas na forma trans.

é (-204,970 KJ / mol); provavelmente devido a problemas de parametrização do MINDO/3, para moléculas com fluor. Por outro lado Dewar e colaboradores ⁽⁴⁸⁾, admitindo o colapso de programa do MINDO/3 para algumas moléculas fluoradas, nos cálculos de geometria e calores de formação; desenvolveram um novo método MNDO; baseado na aproximação NDDO, para suprir essa falha na parametrização do MINDO/3; foram feitos cálculos, para uma larga faixa de moléculas fluoradas de calor de formação, geometrias moleculares, primeiro potencial de ionização e momentos dipolares; bons resultados, em comparação com as medidas experimentais, foram obtidos. Com este programa, Dewar fez medidas de calor de formação, para o TFE e obteve o valor de (-871,9 KJ/mol), se compararmos com o valor do experimental, o erro é de (51,0 KJ/mol), evidentemente neste caso houve uma sensível melhora, comparado com o erro para o TFE de (718,0 / mol).

Cálculos para obtenção de evidências de pontes de hidrogênio intermolecular, tipo associação mista, foram feitos com o MINDO/3, para os sistemas TFE/água; o TFE apresenta-se nas formas trans e eclipsada, as pontes de hidrogênio propostas são: via hidrogênio do álcool, via oxigênio do álcool e via fluor do grupo (CF₃) do álcool. Nas figuras V.4 - V.6 encontram-se as geometrias otimizadas dos complexos propostos, cada figura é constituída da parte (1), onde encontramos complexo com TFE na forma trans e da parte (2), onde temos o complexo com TFE na forma eclipsada, as linhas tracejadas indicam as possibilidades de interação das moléculas componentes do complexo; é mostrado também o comprimento da ponte de hidrogênio e o ângulo de ligação.

Os critérios para detectar e existência de pontes de hidrogênio, são um tanto razoáveis. Porém nem sempre com apenas um simples critério, ou simples manifestações físicas, se pode estabelecer a presença de ponte de hidrogênio em um dado sistema, sem que haja razoável dúvida ⁽⁴⁹⁾. Um dos critérios para a existência de ponte de hidrogênio $R(A...H-B)$, é que o comprimento total da ponte de hidrogênio $R(A...B)$, seja igual ou menor, que a soma dos raios de Van der Waals, dos átomos A e B, isto é, o comprimento total da ligação, causado pela contração,

FIGURA V.4 - SISTEMA 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL/ÁGUA COM GEOMETRIA OTIMIZADA PELO PROGRAMA MINDO/3 - PONTE DE HIDROGÊNIO - VIA
HIDROGÊNIO DO ÁLCOOL: (1) 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL (TRANS)
(2) 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL (ECLIPSADO)

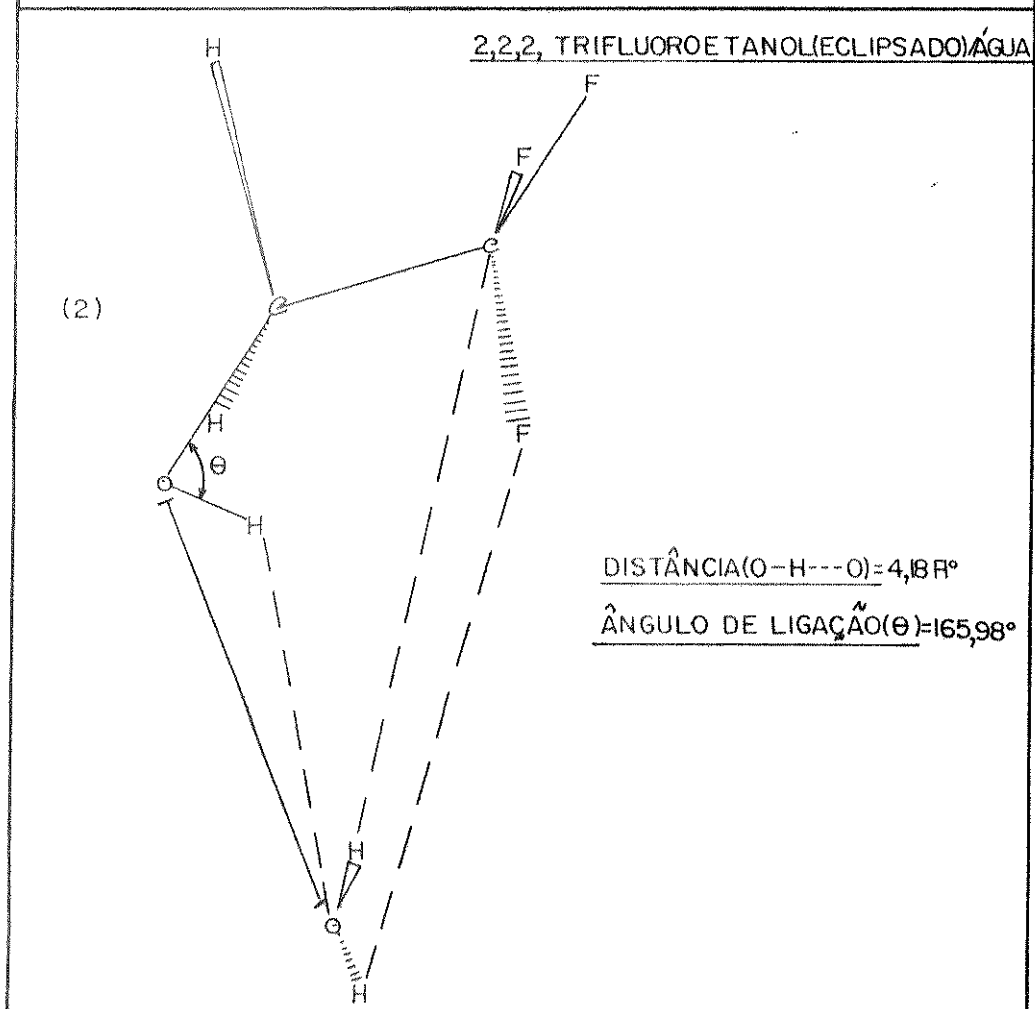
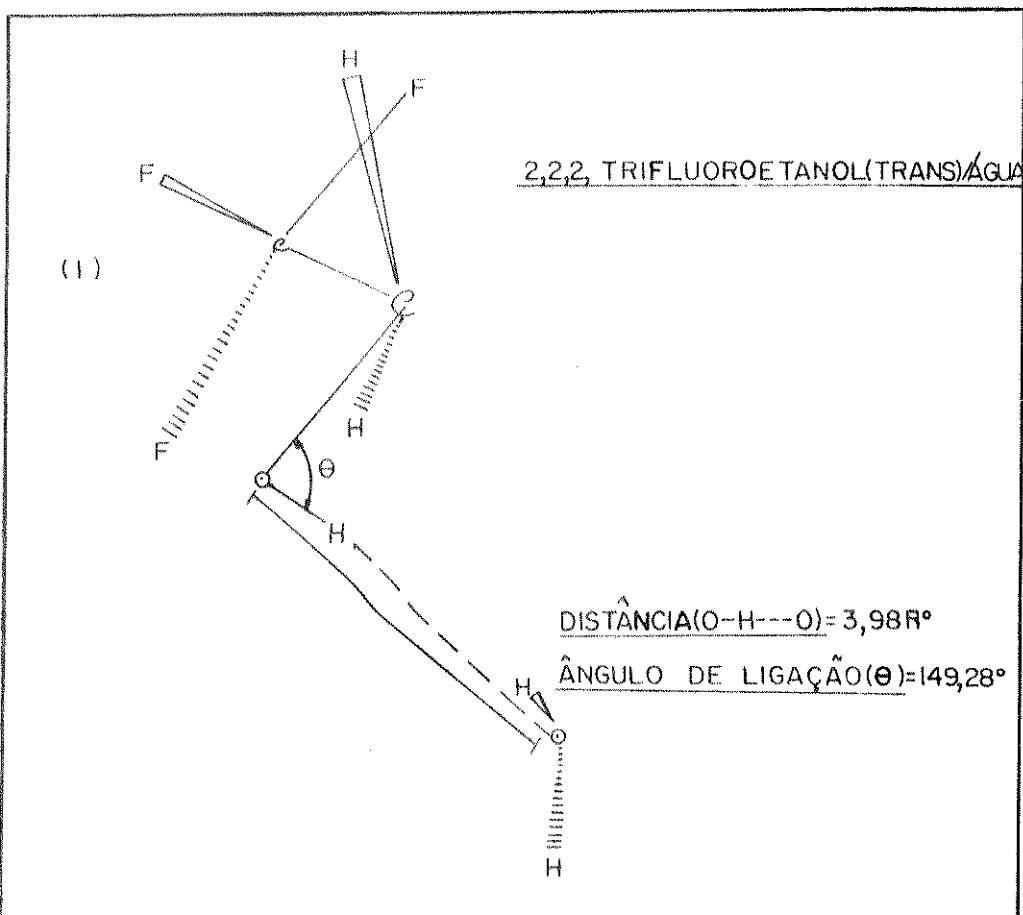
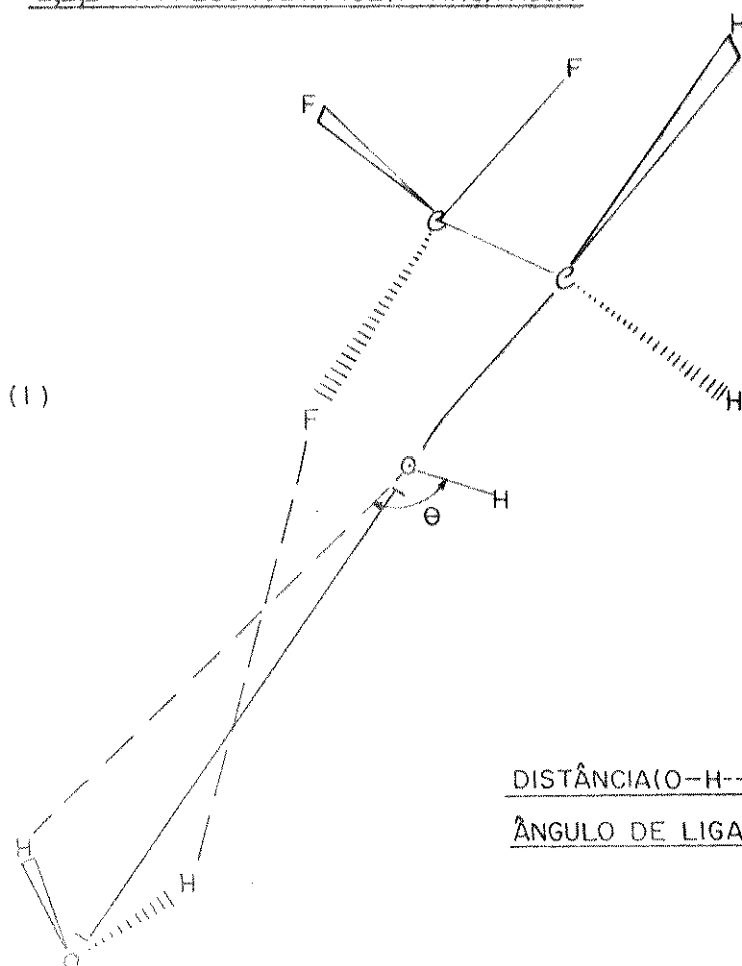


FIGURA V.5 - SISTEMA 2,2,2 TRIFLUOROETANOL/ÁGUA COM GEOMETRIA OTIMIZADA PELO PROGRAMA MINDO/3 - PONTE DE HIDROGÊNIO - VIA OXIGÊNIO DO ALCÓOL: (1) 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL (TRANS)
(2) 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL (ECLIPSADO)

2,2,2 - TRIFLUOROETANOL (TRANS) / ÁGUA



2,2,2 - TRIFLUOROETANOL (ECLIPSADO) / ÁGUA

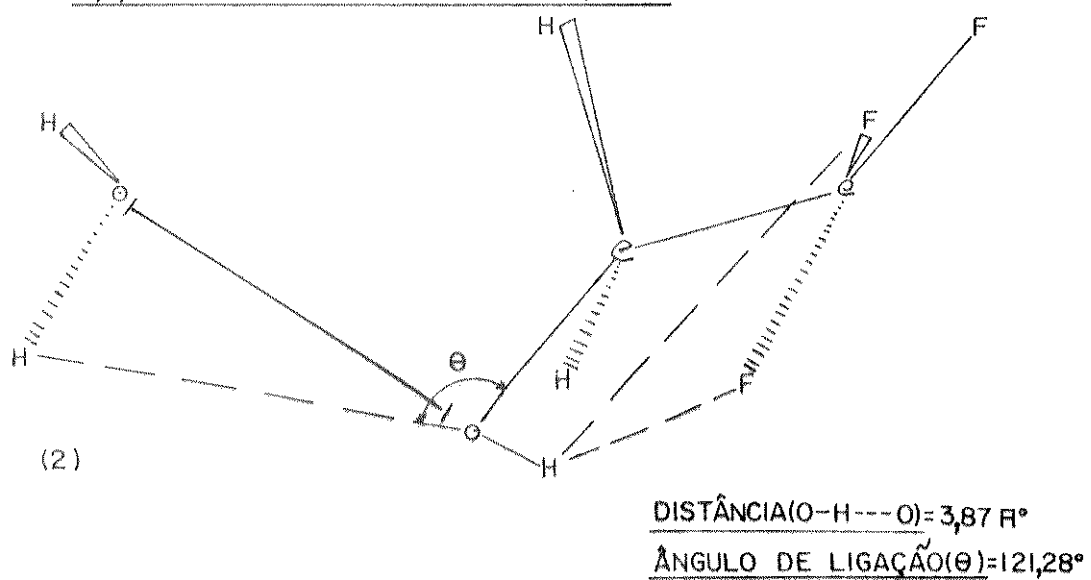
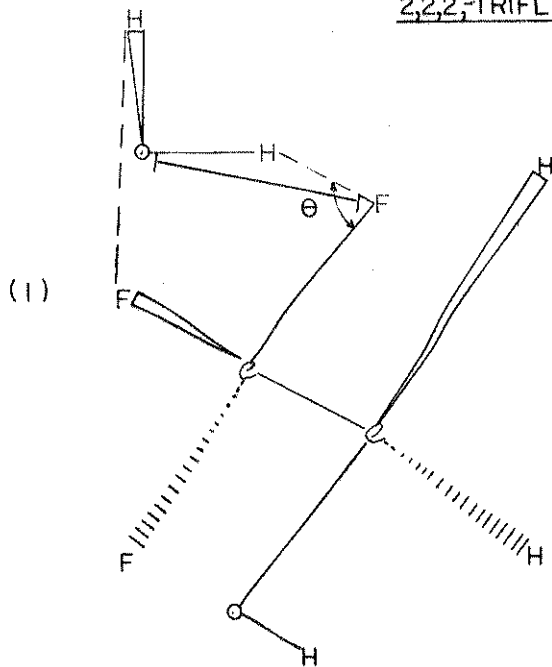


Figura V.6 - SISTEMA 2,2,2 TRIFLUOROETANO/ÁGUA COM GEOMETRIA OTIMIZADA PELO PROGRAMA MINDO/3 - PONTE DE HIDROGÊNIO -VIA FLUOR DO ÁLCOOL: (1) 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL(TRANS)
(2) 2,2,2 - TRIFLUOROETANOL(ECLIPSADO)

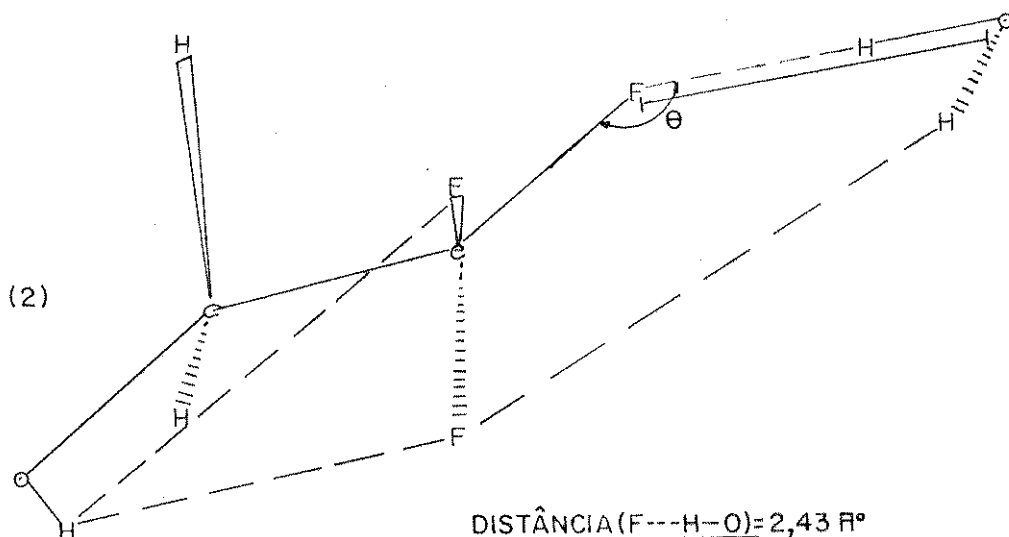
2,2,2-TRIFLUOROETANOL (TRANS) / ÁGUA



DISTÂNCIA(O-H...F)=2,31 Å

ÂNGULO DE LIGAÇÃO(θ)=113,09°

2,2,2-TRIFLUOROETANOL (ECLIPSADO) / ÁGUA



DISTÂNCIA(F...H-O)=2,43 Å

ÂNGULO DE LIGAÇÃO(θ)=105,45°

devido a formação de ponte de hidrogênio, é igual ou é maior que duas vezes o raio de van der Waals, do átomo de hidrogênio⁽⁴⁹⁾. O raio de van der Waals em um cristal molecular, onde interações direcionais específicas entre moléculas, estão ausentes; as moléculas são empacotadas, de modo que as distâncias, de aproximação mais razoável, para um determinado par de átomos, são aproximadamente constantes, se se compara um cristal com outro. As características do raio do empacotamento de cada átomo, conhecido como raios de van der Waals, é a média obtida de dados cristalográficos, em uma variedade de compostos contendo o mesmo átomo.

Na tabela V.5, vamos encontrar uma comparação entre a soma dos raios de van der Waals, dos átomos extremos das pontes de hidrogênio e o comprimento da ponte de hidrogênio obtida pelos cálculos com MINDO/3. De acordo com a proposição de Vinogradov⁽⁴⁹⁾, enfatizada no parágrafo anterior, as mais prováveis pontes de hidrogênio no TFE, são via fluor (ver tabela 5.5), cujos comprimentos das pontes calculados, são nos dois casos, inferiores a soma do raio de van der Waals, em seguida as pontes mais prováveis são via oxigênio do álcool, embora os valores estejam um pouco maiores, que a soma dos raios de van der Waals, finalmente a ponte menos provável é via hidrogênio do álcool, cujo os valores são bem maiores que a soma dos raios. Por outro lado podemos constatar também que o TFE (trans), nos sistemas propostos, apresentam maior possibilidade de formação de ponte de hidrogênio, em relação ao seu outro isômero eclipsado, fato este também constatado nos estudos feitos anteriormente com este álcool em forma monomérica.

Vinogradov⁽⁴⁹⁾ enfatiza também que geralmente, em pontes de hidrogênio, o comprimento da ligação $R(A\cdots B)$, é igual ou menor, que a soma dos raios de van der Waals, do átomo doador A e do átomo receptor B. Como este critério negligencia o tamanho do átomo de hidrogênio, um critério melhor para a presença de uma ponte de hidrogênio, é aquele cuja a distância $R(H\cdots B)$, é menor que a soma do raio de van der Waals, do H(hidrogênio) e o átomo B. Experimentalmente a diferença entre $R(A\cdots B)$ e $R(H\cdots B)$, varia de 0,7 a 1,0 Å⁰. Somente medidas de difração de neutron, podem dar valores precisos de $R(H\cdots B)$, em

bora algumas estimativas possam ser feitas, através de diferença de mapas de densidades de elétrons, obtidas através de medidas de difração de raio X.

Na tabela (.5 , podemos observar nas colunas (4 e 5) respectivamente, a soma dos raios de van der Waals, para a distância ($H \cdots B$), de acordo com a ponte de hidrogênio proposta⁽⁴⁹⁾, e a distância calculada e otimizada pelo MINDO/3. Está claro mais uma vez, que a mais provável ponte de hidrogênio entre o sistema TFE/água, é via átomo de fluor; por outro lado, há também alguma possibilidade de ponte via oxigênio do álcool, finalmente a menos provável ponte de hidrogênio, é via hidrogênio do álcool. Podemos concluir, de acordo com os cálculos, que o TFE (trans), forma pontes de hidrogênio intermoleculares, tipo associação mista, mais estável que TFE na forma eclipsada.

Curtiss e colaboradores⁽⁴⁴⁾, fizeram estudos com o TFE em suas formas monoméricas possíveis, usando cálculo ab initio; as energias totais, para o monômero TFE (trans) escalonado, (-12111,223 eV) e para o monômero eclipsado, (-12111,156 eV). A energia total para estas moléculas calculadas pelo MINDO/3 estão na tabela (V.1). Estes pesquisadores fizeram estudos com dímeros do TFE, sendo que os isômeros na forma trans, apresentam distância da ponte ($O-H \cdots O$) de ($2,71A^0$), enquanto que a ponte ($O-H \cdots F$), sua distância é ($2,72A^0$); na forma gauche, a distância da ponte ($O-H \cdots O$) é de ($2,67A^0$) e a distância ($O-H \cdots F$) é de ($2,814A^0$). Foi concluído que o mais estável dímero, vem a ser, o de estrutura cíclica, envolvendo o isômero gauche - escalonado do TFE. A maior estabilidade deste dímero, foi atribuída a ponte de hidrogênio extra, tipo ($H \cdots F$), possibilitada pela presença do grupo (CF_3).

Em nossos cálculos com MINDO/3, outros parâmetros foram calculados para os complexos envolvendo TFE/água, e estão contidos na tabela (V.2). Se observarmos o ΔH de formação, poderemos constatar que o complexo mais estável, é o do TFE (trans)/água, componente via fluor; por outro lado o complexo TFE (trans)/água, com ponte via hidrogênio do álcool, mostra-se como o segundo mais estável complexo, juntamente com o complexo (TFE (eclipsado)/água, com ponte via fluor, o terceiro mais provável e o TFE (trans)/água, com ponte via oxigênio do

T A B E L A - V. 5

COMPRIMENTO DAS PONTES DE HIDROGÊNIO

PONTES DE HIDROGÊNIO	$r_A + r_B^{(a)}$ (A°)	$R(A---B)^{(b)}$ Calculado (A°)	$r_H + r_B^{(a)}$ (A°) 1	$R(H---B)^{(b)}$ Calculado (A°)
TFE (trans) / água (O-H ---O)	3,04	3,98	2,72	4,18
TFE (eclipsado)/água (O-H---O)	3,04	4,18	2,72	3,98
TFE (trans) / água (O---H-O)	3,04	3,64	2,72	3,30
TFE (eclipsado)/água (O---H-O)	3,04	3,87	2,72	3,80
TFE (trans) / água (F---H-O)	2,87	2,31	2,55	1,38
TFE (eclipsado)/água (F---H-O)	2,87	2,43	2,55	1,45

(a) usando raios de Van der Waals $r_O = 1,52 \text{ A}^\circ$, $r_H = 1,20 \text{ A}^\circ$ e $r_F = 1,35 \text{ A}^\circ$ (49)

(b) distância calculada e otimizada para complexos através do programa MINDO/3.

T A B E L A - V. 2

RESULTADOS DE CÁLCULOS COM O MINDO/3 PARA SISTEMAS BINÁRIOS

MOLECULAS	ΔH FORMAÇÃO (KJ/mol)	POTENCIAL DE INONIZAÇÃO(EV)	MOMENTO DIPOLAR (DEBYE)	ENERGIA TOTAL(EV)
TFE (trans) / água (ponte via hidrogênio)	-430,860	9,92	4,91	-2378,81
TFE (eclipsada)/ água (ponte via hidrogênio)	-414,794	9,89	3,05	-2378,64
TFE (trans) / água (ponte via oxigênio)	-427,555	10,11	1,74	-2378,77
TFE (eclipsada) /água (ponte via oxigênio)	-411,196	9,84	3,02	-2378,60
TFE (trans) / água (ponte via fluor)	-448,265	10,18	4,64	-2378,99
TFE (eclipsada) /água (ponte via fluor)	-429,689	10,20	3,27	-2378,79

álcool. Porém devemos enfatizar, os problemas com cálculos do ΔH de formação, verificado no programa MINDO/3, para moléculas fluoradas, constatados também neste trabalho, nos estudos com as formas monoméricas do TFE. Estão listados na tabela (5,2), o momento dipolar, potencial de ionização e energia total dos complexos propostos. O complexo com TFE (trans)/água, com ponte via fluor, mostra-se com grande polaridade (4,64 D), o complexo mais polar é o TFE (trans)/água, com ponte de hidrogênio, via hidrogênio da hidroxila do álcool (4,91 D). Por outro lado, o potencial de ionização dos complexos calculados, mostram que os complexos cuja as pontes de hidrogênio são via fluor, tem maiores potenciais de ionização, seguido do complexo com TFE (trans)/água, com ponte via oxigênio.

Resumindo os cálculos feitos pelo MINDO/3, com os complexos propostos para o TFE/água, podemos concluir que o TFE, provavelmente forma complexos intermoleculares, através de pontes de hidrogênio, tipo associação mista, sendo que em nosso estudo, a ponte mais provável é via átomo de fluor do grupo (CF_3) do TFE. Por outro lado, foi mostrado também, alguma possibilidade de formação de ponte de hidrogênio via oxigênio do TFE.

Estudos realizados no capítulo IV deste trabalho, usando espectroscopia infravermelho, para sistemas binários envolvendo o TFE e HFIP, foram encontradas evidências de formação de fortes pontes de hidrogênio, anteriormente também denunciadas, por estudos com índice de refração, são neste capítulo complementados, através da aprovação das proposições, envolvendo associação entre os componentes dos sistemas enfocados, através de cálculos teóricos com o MINDO/3, embora este estudo tenha se limitado apenas ao sistema TFE/água, devido a problemas de parametrização do programa. Por outro lado, foram feitos estudos no capítulo IV, usando-se espectroscopia infravermelho com o TFE e HFIP, nos estados líquido e gasoso, puros; os quais nos levaram a concluir, que devido a evidências espectrais, provavelmente esses álcoois no estado líquido, estão associados de tal forma, que a cadeia polimérica resultante, realize um movimento tipo libração através da ligação intermolecular. As conclusões obtidas através dos cálculos realizados com o TFE no MINDO/3, nos levam a crer na viabilidade de correlacionar

tais conclusões, com aquelas oriundas de estudos de formação de polímeros do TFE. Curtiss e colaboradores⁽⁴⁴⁾ aprovaram a formação de dímeros do TFE, através de cálculos ab initio, sendo que a ponte de hidrogênio mais provável seria do tipo (O-H...O), porém, admitiram também a possibilidade de ponte de hidrogênio via átomo de fluor. Considerando que em nossos cálculos, ter-se usado o programa MINDO/3, cuja parametrização tem por objetivo aproximar os resultados de seus cálculos aos resultados experimentais. Seria exequível propor que os resultados obtidos com o sistema TFE/água, talvez seja válido para a formação de polímeros do TFE, ou seja, provavelmente as pontes de hidrogênio sejam formadas de preferência via fluor, havendo também alguma possibilidade de existirem pontes de hidrogênio via hidroxila do álcool. Se associarmos as evidências espectrais com os cálculos teóricos, podemos concluir que, provavelmente os polímeros do TFE, existem formando longas cadeias lineares, tais que provavelmente, em uma molécula de TFE, existam simultaneamente duas pontes de hidrogênio, uma via o átomo de fluor do (CF₃), e uma outra via hidroxila do álcool. Estas conclusões provavelmente seriam extensivas ao HFIP, se levássemos em conta que este álcool mostra evidências espectrais do fenômeno bem mais acentuadas. Em vista disso, possivelmente as pontes de hidrogênio envolvendo os alcoois fluorados parecem ser lineares do tipo (O-H...O), e não do tipo (O-H...O) o mesmo ocorrendo para pontes de hidrogênio via fluor^(44,54).

V.3 CONCLUSÕES

1.- Cálculos feitos com as formas monoméricas do TFE (trans e eclipsada), foi concluído que a forma trans é mais estável. Por outro lado, cálculos feitos com o etanol e o isopropanol mostram também que o isômero trans é mais estável que o eclipsado. Estas conclusões basearam-se nos valores do ΔH de formação.

2.- Considerando o momento dipolar calculado, foi concluído que o TFE (trans) é mais polar que o eclipsado. Porém, os cálculos com o etanol e isopropanol, mostram que a forma e-

clipsada, é mais polar que a forma trans.

3.- Foram comparados os valores dos momentos dipolares experimentais com os calculados pelo MINDO/3, para moléculas monoméricas; observou-se que o erro mais acentuado foi para o TFE.

4.- Foram contrastados os valores do calor de formação, para cada molécula na forma de monômero, calculado pelo MINDO/3, e os valores obtidos experimentalmente, verificou-se que o ΔH de formação, para o TFE é incoerente, devido a problemas de parametrização do programa, especificamente para moléculas fluoradas.

5.- Os cálculos desenvolvidos para a obtenção de evidências de formação de complexos intermoleculares, tipo associação mista, através de pontes de hidrogênio no TFE, foram feitos, usando-se o sistema TFE/. Conclui-se que a ponte de hidrogênio mais provável é aquela que envolve o átomo de fluor, tipo (O-H...F). Foi proposto também, uma extrapolação destes resultados para explicar a associação própria intermolecular, através de ponte de hidrogênio do TFE, com formação de cadeias poliméricas de acordo com evidências experimentais. foi sugerido que nesse caso, cada molécula do TFE, admite provavelmente duas associações simultâneas, através de pontes de hidrogênio; uma via átomo de fluor e outra via hidroxila. Neste caso então, é possível um impedimento de rotação do polímero e, torna-se viável a proposição da existência de apenas um movimento tipo libração em torno da ligação intermolecular (C-C) do polímero.

6.- Provavelmente, as pontes de hidrogênio do sistema TFE/água, são lineares, do tipo (O-H...O) e não do tipo (O-H...O), esta proposição é extensiva às pontes via fluor^(44,54).

7.- Foram feitas comparações entre as distâncias calculadas e otimizadas, das pontes de hidrogênio, para os sistemas TFE/água, com os raios de van der Waals⁽⁴⁹⁾, para estas pontes de hidrogênio. Foi confirmado que a ponte de hidrogênio provável neste caso é via átomo de fluor.

B I B L I O G R A F I A

01. MURTO, J.; HEINO, F.L.; Suomen Kemistilehti, B39, 263, (1966).
02. MUKHERJEE, L.M.; GRUNWALD, E.; J. Phys. Chem.; 62, 1311, (1958).
03. PURCELL, K.F.; STIKELEATHER, J.A. e BRUNK, S.D.; J. Mol. Spectros., 32, 202, (1969).
04. MIDDLETON, W.J. e LINDSEY, Jr. R.V.; J. Am. Chem. Soc. 86, 4948, (1964)
05. MURTO, J.; KIVINEN, A.; KIVIMAA, S. e LAAKSO, R.; Suomen Kemistilehti; B40, 250, (1967).
06. KIVINEN, A.; MURTO, J. e LEHTONEN, M.; Suomen Kemistilehti; B41 359, (1968).
07. HARZELDINE, R.N.; J. Chem. Soc.; 1757, (1953).
08. CANNON, C.G. e STACE, B.C.; Spectrochim. Acta; 13, 253, (1958).
09. OKI, M. e IWAMURA, H.; Bull. Chem. Soc. Japan; 35, 1744, (1962).
10. OKI, M. e IWAMURA, H.; Tetrahedron Letters, 13, 4, (1959).
11. KRUEGER, P.J. e METTEE, H.D.; Can. J. Chem.; 42, 340, (1963).
12. KIVINEN, A.; MURTO, J.; Suomen Kemistilehti; B40, 6, (1967).
13. KIVINEN, A.; MURTO, J.; Suomen Kemistilehti; B40, 14, (1967).
14. KIVINEN, A.; MURTO, J. e KILPI, L.; Suomen Kimistilehti, B40, 301, (1967).
15. TUCKER, E.E.; CHRISTIAN, S.D.; J. Am. Chem. Soc. 98, 6109, (1976)
16. PLANCKAERT, A. e SANDORFY C.; Can. J. Chem; 50, 296, (1972).
17. MURTO, J.; KIVINEN, A.; NASAKKALA, M.; VIITALA, R.; HYOMAKI, J.; Suomen Kemistilehti, B46, 76, (1973).
18. MURTO, J.; KIVINEN, A.; VIITALA, R.; HYOMAKI, J.; Spectrochim. Acta, 29A, 1121, (1973).
19. HUSSEIN, M.A.; MILLEN, D.J.; MINES, G.W.; J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 72 (3), 686, (1976).
20. ARSHID, F.M.; GILES, C.H.; MAC LURE, E.C.; OGILVIE, A. e ROSE, T. J.; J. Chem. Soc. 67, (1955).
21. IOFFE, B.V.; Russian Chem. Reviews, 29(2), 53, (1960).
22. YOSHIDA, ZEN-ICHI; e USAWA EIJI; Bull. Chem. Soc. Japan; 38, 140, (1965).
23. GILES, C.H.; GALLAGHER, J.; MAC INTOSH, A.; e NAKHAWA, S.N.; J. Soc. Dyers Colour, 88, 360, (1972).
24. CHANDRA, A. . e BASU, S.; Trans. Faraday Soc., 56, 632, (1960).
25. IOFFE, B.V.; Jen. Rev., 17, 170, (1972).
26. BARCZA, L.; J. Phys. Chem. 80, 821, (1976).

27. KOLLNAN, P.A.; ALLEN, L.C.; Chem. Rev., 72, 283, (1972).
28. BINHAM, R.C.; DEWAR, M.J.S.; LO, D.H.; J. Am. Chem. Soc., 97, 1285, (1975).
29. BINHAM, R.C.; DEWAR, M.J.S.; LO, D.H.; J. Am. Chem. Soc.; 97, 1294, (1975).
30. BINHAM, R.C.; DEWAR, M.J.S.; LO, D.H.; J. Am. Chem. Soc.; 97, 1302, (1975).
31. BINHAM, R.C.; DEWAR, M.J.S.; LO, D.H.; J. Am. Chem. Soc.; 97, 1307, (1975).
32. KLOPMAN, G. e EVANS, R.C.; 'Semiempirical Methods of Eletromic Structure Calculation". Part A; Plenum Press, New York; p. 220, (1977).
33. FEYNMAN, RICHARD P.; LEIGHTON, ROBERT B.; SANDS, M.; "The Feynman Lectures on Physics"; Addison-Wesley Publishing Company; 32(2), (1963).
34. SHOEMAKER, D.P.; GARLAND, C.W.; STEINFELD, J.I.; "Experiments in Physical Chemistry"; 3a ed., Macgrew-Hill Book Company; capi tulo 18, p. 651, (1974).
35. BAUER, N.; "Physical Methods of Organic Chemistry", Interscience Publishing Inc. New York, 16 (1), 653, (1945).
36. PERCHARD, J.P.; JOSIEN, M.L.; J. Chim. Phys., 65, 1856, (1968).
37. TRAVERT, J.; LAVALLEY, J.C.; Spectrochim. Acta, 32A, 637, (1976).
38. PERCHARD, J.P.; JOSIEN, M.L.; J. Chim. Phys., 65, 1834, (1968).
39. BARNES, A.J.; HALLAM, H.E.; Trans Faraday Soc., 66, 1932, (1970).
40. BARNES, A.J.; HALLAM, H.E.; JONES, D.; Proc. R. Soc. Lond. A, 335 97, 1973.
41. GREEN, J.H.S.; Trans. Faraday Soc., 59, 1559, (1973).
42. TANAKA, C.; Nippon Kagaku Zasshi, 83, 521 e 661, (1962).
43. RAMSAY, D.A.; J. Am. Chem. Soc., 74, 72, (1952).
44. CURTISS, A.L.; FRURIP, D.J.; BLANDER, M.; J. Am. Chem. Soc. 100 (1), 79, (1978).
45. EWING, G.F.; J. Chem. Phys., 37(10), 2250, (1962).
46. POPL, J.A.; BEVERIDGE, D.L.; "Approximate Molecular Orbital Theory". MacGraw - Hill Book Company, New Yosk, 3, 57, (1970).
47. KOLESOV, V.P.; ISANOV, L.S.; SKURATOV, S.M.S.; Zh. Fiz. Khim., 7, 176, (1971).
48. DEWAR, M.J.S. e RZEPA, H.S.; J. Am. Chem. Soc., 100(1), 58, (1978).
49. VINOGRADOV, S.N.; LINNELL, R.H.; "Hydrogen Bonding", Van Nostrand Reinhold Company, New Yosk.
50. ALLEN, A.C.; J. Am. Chem. Soc.; 97, 6921, (1975).

51. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 51a ed. The Chemical Rubber Co., (1970 - 1971).
52. ALLEN, A.C.; Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 72(12), 4701, (1975).
53. C. T. LIN; F.B.T. PESSINE e W.O.N. GUIMARÃES; Comunicação apresentada na 28.^a Reunião Anual da SBPC, (1976).

ADENDO À BIBLIOGRAFIA :

Programa MINDO/3, nº 279 obtido do Quantum Chemistry Program Exchange da Universidade de Indiana (EUA) e adaptado à máquina PDP-10 do Centro de Computação da UNICAMP, por F.B. T. Pessine do Instituto de Química da UNICAMP.