

# Estudo Teórico-Experimental de uma Mistura de Solventes de Interesse para Acumuladores de Energia.

Renato V. da Silva\* (IC), Clarissa O. da Silva (PQ), Wagner A. Alves (PQ).

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Km 07 da Rodovia BR 465, Seropédica – RJ – Caixa Postal 74583 – CEP 23890-000.

\* e-mail: renvisil@hotmail.com

Palavras-Chave: Cálculos ab-initio, Raman, Mistura de Solventes.

## Introdução

Nesta primeira etapa de nosso trabalho, investigaremos, através de cálculos ab-initio de frequências vibracionais, a mistura de solventes entre formamida (FA) e acetonitrila (ACN), cujas propriedades físicas são de interesse para o preparo de soluções eletrolíticas usadas em acumuladores de energia. Para os adutos formados na mistura FA-ACN, serão calculadas as respectivas frequências vibracionais do grupamento nitrila ( $\nu_{CN}$ ). Estes valores serão comparados com aqueles observados para o solvente puro e, desta diferença, serão obtidos os valores teóricos dos deslocamentos das frequências vibracionais ( $\Delta\nu$ ). A partir da comparação dos valores destes deslocamentos, com os respectivos dados experimentais, pretende-se concluir qual a estrutura mais provável do aduto FA-ACN, pois espera-se que seja aquela cujos valores de  $\Delta\nu$  mais se aproximem do resultado experimental.

## Resultados e Discussão

### - Investigação do Solvente Puro

Nesta investigação foram propostos quatro modelos, cujos valores de frequências vibracionais são apresentados na Tabela 1. Os valores teóricos dos deslocamentos de frequências vibracionais foram obtidos com base na equação 1.

$$\Delta\nu_{CN}^{(teórico)} = \nu_{CN}(n) - \nu_{CN}(I) \quad (1)$$

onde n = I, II, III e IV.

Tabela 1. Valores de  $\nu_{CN}$  e  $\Delta\nu_{CN}$  em  $cm^{-1}$ .

Modelo	$\nu_{CN}$	$\Delta\nu_{CN}^{(teórico)}$
I	2380,0	0,0
II	2371,8	-8,2
III	2373,6	-6,4
IV	2358,5	-21,5
Experimental [1]	-	-12,9

No modelo I, a molécula de ACN encontra-se no vácuo. No modelo II, esta molécula foi imersa num contínuo polarizável (Polarizable Continuum Model

[2]), simulando assim o solvente. Nos modelos III e IV, o monômero de ACN foi substituído pelo dímero no vácuo e no contínuo, respectivamente.

Baseado na Tabela 1, pode-se concluir que o modelo II descreve melhor a acetonitrila líquida.

### - Investigação do Aduto FA-ACN

Foram propostos quatro diferentes adutos, cujas frequências vibracionais do grupo nitrila são apresentadas na Tabela 2. Os valores teóricos dos deslocamentos de frequências vibracionais foram obtidos com base na equação 2.

$$\Delta\nu_{CN}^{teórico} = \nu_{CN}^{Aduto} - \nu_{CN}^{ACN(ModeloI)} \quad (2)$$

Tabela 1. Valores de  $\nu_{CN}$  e  $\Delta\nu_{CN}$  em  $cm^{-1}$ .

Aduto	$\nu_{CN}$	$\Delta\nu_{CN}^{(teórico)}$
1	2349,99	-21,81
2	2372,37	0,57
3	2370,14	-1,66
4	2361,72	-10,08
Experimental [3]	-	4,0

A estrutura do aduto 1 é cíclica [1]. No aduto 2, a ligação hidrogênio ocorre com os elétrons livres do nitrogênio da ACN. No aduto 3, ambas ligações hidrogênio ocorrem com os elétrons  $\pi$  ( $\pi$ ) da nitrila. No aduto 4, uma ligação hidrogênio ocorre com os elétrons livres do nitrogênio da ACN e a outra ligação hidrogênio, ocorre com os elétrons  $\pi$  ( $\pi$ ) da nitrila.

Pode-se concluir que o aduto 2 apresenta a melhor descrição do sistema.

## Conclusões

Nossos resultados demonstram que a melhor descrição para a acetonitrila, como solvente puro, corresponde ao monômero. Adicionalmente, um aduto (1)FA:(1)ACN foi observado na mistura de solventes, em total acordo com o experimental [3].

Uma discussão sobre a natureza dimérica da acetonitrila pode ser vista na literatura [1]. Assim, investigações neste sentido estão em andamento.

<sup>1</sup> Reimers, J. R.; Hall, L. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3731.

<sup>2</sup> Miertus S.; Scrocco E.; Tomasi J. *J Phys Chem* **1981**, *55*, 117.

<sup>3</sup>Alves, W. A.; Antunes, O. A. C.; Hollauer, E. *Vibrational Spectroscopy*, **2006** (in press).