

# Síntese e caracterização espectroscópica de líquido iônico derivado de Oxocarbono

Carolina N.C. Cardoso<sup>1\*</sup> (IC), Mauro Carlos Costa Ribeiro<sup>2</sup> (PQ) e Luiz Fernando C. de Oliveira<sup>1</sup> (PQ).  
[carolzinha\\_neves@yahoo.com.br](mailto:carolzinha_neves@yahoo.com.br)

<sup>1</sup> Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF, Departamento de Química, Juiz de Fora, MG, 36036-900; <sup>2</sup> Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

Palavras Chave: Oxocarbono, Líquidos Iônicos, Espectroscopia Raman.

## Introdução

Líquidos iônicos são sais que apresentam baixa temperatura de fusão e, em geral, em temperatura ambiente possuem estado de agregação líquido. Tais líquidos com propriedades iônicas têm sido estudados em função de suas características físico-químicas, que permitem sua manipulação em pressão e temperatura ambiente. Devido a sua baixa volatilidade podem ser utilizados como solventes em reações orgânicas e inorgânicas, sendo recuperados com facilidade<sup>1</sup>. Uma característica destes LIs, é a formação de estruturas supramoleculares de elevada organização no estado líquido<sup>2</sup>. Oxocarbons são compostos formados essencialmente por carbono e oxigênio, organizados em estruturas altamente simétricas na forma de planos cíclicos, apresentam sistemas  $\pi$ -deslocalizados com espectros eletrônicos característicos em função do efeito Jahn-Teller<sup>3</sup>.

Este trabalho envolve íon imidazólio, na forma do seu cátion 1-butil-3-metilimidazol (**1**, Figura 1). Suas propriedades físico-químicas são influenciadas pela variação do contra-íon; neste estudo será utilizado o ânion oxocarbono divalente croconato (**2**, Figura 1), que assim como os derivados do anel imidazólio, são espécies importantes na formação de arranjos supramoleculares, em função da variedade de forças intermoleculares e de sítios para coordenação<sup>3</sup>.

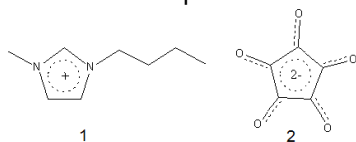


Figura 1. Representação molecular do cátion 1-Butil-3-Metilimidazol **1** e diânion croconato **2**

## Resultados e discussão

A síntese do LI ocorreu através de reação entre nitrato de prata e croconato de potássio, obtendo o croconato de prata; a este foi adicionado cloreto de 1-butil-3-metilimidazol. Formou-se o sólido de cloreto de prata que foi filtrado, obtendo em solução o líquido iônico, que foi seco sob vácuo para retirar o excesso de solvente. O composto iônico foi caracterizado por espectroscopia vibracional e termogravimetria (TG e DSC).

Observa-se no espectro Raman para o LI, bandas marcadoras do ânion croconato que ocorrem em 1708 e 623  $\text{cm}^{-1}$ , sendo atribuídas ao  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e ao modo de respiração do anel, respectivamente. Tais bandas se encontram deslocadas em 16 e 8  $\text{cm}^{-1}$  em relação ao precursor, sugerindo uma alteração do ambiente químico. Estes deslocamentos devem estar associados a uma mudança de tipo de interação intramolecular

existente na estrutura macroscópica do íon croconato, uma vez que no caso do sal de potássio tais forças são do tipo ligações de hidrogênio com as moléculas de água, e no caso do LI devem estar associadas a interações do tipo coulombicas.

A banda em 1024  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao modo de deformação do anel imidazol, sofreu um deslocamento de 35  $\text{cm}^{-1}$  em relação ao íon livre, observado em 989  $\text{cm}^{-1}$ <sup>4</sup>. Esta modificação do número de onda pode estar associada à presença de um ânion volumoso como o íon croconato. A banda em 1118  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao  $\nu(\text{CN})$ , que para o precursor ocorre em 1124  $\text{cm}^{-1}$ . Bandas na região de 2900  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao  $\nu(\text{CH}_2)$ , e referem-se à interação de ânions maiores e flexíveis, que tornam o sistema mais livre e formam pares iônicos fracos<sup>5</sup>.

No espectro infravermelho do LI salienta-se a ocorrência de bandas em 2958 e 2873  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento do grupo  $\text{CH}_2$  e relacionadas ao cátion que constitui o LI. A presença do íon croconato é evidenciada pela ocorrência da banda em 1650  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao modo acoplado [ $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$  anel].

Através da curva TG é possível observar que o LI apresenta considerável estabilidade térmica; a decomposição inicia-se em temperatura alta, próxima a 300°C. O processo de degradação ocorre em duas etapas, a primeira em que 86% de perda de massa é observada, e uma segunda relacionada à degradação dos produtos da primeira etapa. O resultado da análise de DSC, mostra que a temperatura de transição vítrea (Tg) do líquido iônico em estudo ocorre próximo a 10°C.

## Conclusão

A utilização de um ânion maior como o croconato possivelmente conferiu ao sistema maior fluidez, em função da formação de pares iônicos mais fracos. A síntese do LI ocorreu de maneira simples, em poucas etapas, obtendo bons rendimentos e sendo de fácil reprodutibilidade. A Tg em ca. 10°C mostra que o LI deve se comportar como um líquido padrão, em termos de características térmicas. A principal força que rege a interação entre os íons é a coulombica, conforme os dados de espectroscopia Raman.

## Agradecimentos

CNPq, PROBIC/Fapemig, CNPq e Fapemig

### Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> R.A.F. de Mattos, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2007.
- <sup>2</sup> D. Thiele, Dissertação de Mestrado, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- <sup>3</sup> L.F.C. de Oliveira, S.R. Mutarelli, N.S. Gonçalves e P.S. Santos; Química Nova 15(1)(1992)
- <sup>4</sup> M. Markham, L.C. Mayne, B. S. Hudson, J. Phys. Chem., **1993**, 97, 10319.
- <sup>5</sup> F. Rodrigues, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2010.