

UFMG-ICEx/DQ. 871^a

T. 372^a

FERNANDO CASTRO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA INTERAÇÃO PÓSITRON-MATÉRIA EM SÓLIDOS
SUPRAMOLECULARES ORGÂNICOS E SISTEMAS
AROMÁTICOS SUBSTITUÍDOS**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS – UFMG

Belo Horizonte

2011

Oliveira, Fernando Castro de,
048e Estudo da interação pósitron-matéria em sólidos
2011 supramoleculares orgânicos e sistemas aromáticos
T substituídos / Fernando Castro de Oliveira. 2011.
 172 f.: il.

Orientador: José Caetano Machado.
Co-orientador: Dario Windmöller.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.

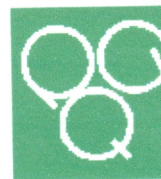
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Positrônio - Teses 3.
Compostos aromáticos - Teses 4. Sólidos - Teses 5.
Compostos complexos - Teses I. Machado, José Caetano,
Orientador II. Windmöller, Dario, Co-orientador III.
Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Estudo da Interação Pósitron-Matéria em Sólidos Supramoleculares Orgânicos
e Sistemas Aromáticos Substituídos"**

Fernando Castro de Oliveira

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Dario Windmüller
UFMG

Prof. Leonardo Sioufi Fagundes dos Santos
UNIFESP

Prof. Marcelo Moreira Britto
UFVJM

Prof. Maria Irene Yoshida
UFMG

Prof. Arilza de Oliveira Porto
UFMG

Belo Horizonte, 24 de agosto de 2011.

Trabalho desenvolvido sob orientação do Professor Dr. José Caetano Machado, Professor Emérito do Departamento de Química – ICEX – UFMG e co-orientação do Professor Dr. Dario Windmüller, Professor Associado do Departamento de Química – ICEX – UFMG.

*À minha esposa, Naiara, e minha
filha, Julia, pelos momentos de
carinho, amor e descontração, e por
ter feito seus os meus objetivos,
caminhando sempre comigo.*

Aos meus pais, Antônio e Nair, pela criação e amor, e à minha irmã, Fabiana, pela relação de amizade e respeito que sempre nos manteve unidos.

Aos meus familiares e amigos, que apesar da distância têm me incentivado na busca dos meus objetivos.

*Ao Prof. Dr. José Caetano Machado
pela orientação, ajuda, amizade,
valiosos ensinamentos e exemplo de
dedicação à pesquisa.*

SUMÁRIO

Capítulo I.....	24
I.1 Introdução	25
I.1.i Engenharia de Cristais: Complexos Supramoleculares	26
I.1.ii Compostos Aromáticos Substituídos: Equação de Hammett.....	30
I.2 Pósitrons e Positrônio.....	32
I.2.i Pósitrons (e^+).....	32
I.2.ii Positrônio (Ps).....	33
I.2.iii Modelos de Formação do Positrônio	36
I.2.iv Efeito da Temperatura na Formação de Positrônio em Sólidos Orgânicos:	39
I.3 Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons - EVMP.....	40
Capítulo II.....	43
II.1 Estudo dos Reagentes:	44
II.1.i Complexos Supramoleculares	44
II.1.ii Compostos Aromáticos Substituídos	47
II.2 Metodologia:	48
II.2.i Preparação dos Complexos Supramoleculares:	48
II.2.ii Sistemas Aromáticos Substituídos:.....	48
II.2.iii Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	48
II.2.iv Análise Térmica	48
II.2.v Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada	49
II.2.vi Difração de Raios X de pó (DRX - pó).....	49
II.2.vii Difração de Raios X monocristal (DRX).....	49
II.2.viii Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP)	49
II.2.ix Teoria do Funcional de Densidade (DFT):	50
Capítulo III.....	51
III.1 Complexos Supramoleculares Cristalinos	52
III.1.i [TPPO _(1-X) ·TFNM _X].....	62
III.1.i.a Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).....	62

III.1.i.b	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC:.....	64
III.1.i.c	Análise Térmica	67
III.1.i.d	Espectros de absorção molecular na região do infravermelho.....	76
III.1.i.e	Difração de Raios X – monocristal e pó	80
III.1.i.f	Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP):.....	83
III.1.i.g	Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP) / Criostato:	87
III.1.ii	[TPPO _(1-X) ·ACTL _X]	91
III.1.ii.a	Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).....	91
III.1.ii.b	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC:	92
III.1.ii.c	Análise Térmica	96
III.1.ii.d	Espectros de absorção molecular na região do infravermelho	104
III.1.ii.e	Difração de Raios X de monocristal	107
III.1.ii.f	Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP):.....	109
III.1.ii.g	Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP) / Criostato:	114
III.2	Compostos Aromáticos Substituídos	117
Capítulo IV	124
IV.1	Conclusões	125
	Referências:.....	132
ANEXO I:	140
A.1	Artigo	140
ANEXO II:	146
A.2	Sistema Aromáticos Substituídos: Análise Elementar (CHN).....	146
ANEXO III:	148
A.3	Sistema Aromáticos Substituídos: FTIR - ATR	148
ANEXO IV:	156
A.4	Sistema Aromáticos Substituídos: RMN de ¹ H	156

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas propriedades do átomo de positrônio, comparativamente às do átomo de hidrogênio.	34
Tabela 2 – Dados cristalográficos do TPPO	44
Tabela 3 – Dados cristalográficos do TFNM.....	45
Tabela 4 – Dados Cristalográficos da ACTL obtidos por difração de Raios X e de Nêutrons.....	46
Tabela 5 – Parâmetros de aniquilação obtidos para conjunto de substâncias potencialmente formadoras de complexos supramoleculares cristalinos.....	53
Tabela 6 – Valores de eletronegatividade de Mulliken (χ_M) para os elementos do grupo 15	54
Tabela 7 – Resumo dos cálculos teóricos (DFT) obtido para composto do tipo $(C_6H_5)_3X=O$ ($X = N, P, As, Sb$)	55
Tabela 8 – Resumo dos cálculos teóricos (DFT) obtido para as amidas: ACTL, BZMD e BZND...	58
Tabela 9 – Resultado de Análise Elementar (CHN) para sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot TFNM_X]$	63
Tabela 10 – Resumo dos resultados obtidos para o sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot TFNM_X]$ através de HPLC.	67
Tabela 11 – Síntese dos resultados obtidos através da análise térmica	71
Tabela 12 – Resumo comparativo das bandas de IV para sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot TFNM_X]$	80
Tabela 13 - Dados de DRX para TPPO, TFNM e complexo $[TPPO_{0,5} \cdot TFNM_{0,5}]$	80
Tabela 14 – Comprimento da ligação de hidrogênio, $O \cdots O$, do TFNM num tetrâmero.....	81
Tabela 15 – Dados experimentais obtidos por EVMP para sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot TFNM_X]$ (293 K)....	83
Tabela 16 – Resultados obtidos por EVMP para sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot TFNM_X]$ a 294 K e 80 K.....	89
Tabela 17 – Resultado de Análise Elementar (CHN) para sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot ACTL_X]$	91
Tabela 18 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot ACTL_X]$ através de HPLC.	95
Tabela 19 – Síntese dos resultados obtidos através da análise térmica	102
Tabela 20 – Resumo das Bandas de Absorção Molecular na região do IV para TPPO, ACTL e complexo $[TPPO_{0,5} \cdot ACTL_{0,5}]$	107
Tabela 21 – Dados cristalográficos obtidos para complexo $[TPPO_{0,5} \cdot ACTL_{0,5}]$	108
Tabela 22 – Dados experimentais obtidos por EVMP para sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot ACTL_X]$ (293 K) ..	110
Tabela 23 – Resultados obtidos por EVMP para sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot ACTL_X]$ a 294 K e 80 K.....	115
Tabela 24 - Vida média do <i>o</i> -Ps (τ_3) e intensidade de formação (I_3) para os isômeros substituídos.	117
Tabela 25 – Efeito dos substituintes na densidade eletrônica do anel.	118
Tabela 26 - Valores de ρ e coeficiente de correlação, obtidos graficamente.....	122
Tabela 27 – Resultados da Análise Elementar Obtidos para Sistema Aromático Substituídos.....	147

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	30
Equação 2.....	31
Equação 3.....	32
Equação 4.....	33
Equação 5.....	33
Equação 6.....	33
Equação 7.....	34
Equação 8.....	35
Equação 9.....	36
Equação 10.....	38
Equação 11.....	41
Equação 12.....	41
Equação 13.....	53
Equação 14.....	65
Equação 15.....	66
Equação 16.....	72
Equação 17.....	72
Equação 18.....	72
Equação 19.....	84
Equação 20.....	94
Equação 21.....	100
Equação 22.....	100
Equação 23.....	100
Equação 24.....	121

ÍNDICE DE REAÇÕES

Reação 1 – Síntese do TPPO via oxidação da TPP por H ₂ O ₂	44
Reação 2 – Síntese do TFNM a partir da benzofenona e reagente Grignard.....	45
Reação 3 – Lei de Hess para sistema [TPPO _{0,5} ·TFNM _{0,5}].....	74
Reação 4 – Lei de Hess para sistema [TPPO _{0,5} ·ACTL _{0,5}].....	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Histograma do crescente número de publicações envolvendo o termo: Engenharia de Cristais.	27
Figura 2 – Fluxograma para classificação de sólidos orgânicos.....	28
Figura 3 – Histograma do número de publicações envolvendo o termo: Cocrystal.....	28
Figura 4 – Homosíntons (a) e (b), Heterosíntons (c), (d) e (e) supramoleculares.	29
Figura 5 – Aumento de I_3 com tempo de medida a baixas temperaturas obtidas para polietileno de baixa densidade.....	39
Figura 6 – Aumento de I_3 com o tempo de medida para <i>n</i> -heptadecano: (♦) 130 K, (●) 213 K e (■) 273 K.....	40
Figura 7 – Esquema de uma montagem EVMP.....	40
Figura 8 – Espectro de aniquilação* típico, Al(dpm) ₃ , a 294 K (EVMP).	41
Figura 9 – Estrutura Molecular do TPPO.....	44
Figura 10 – Estrutura a) Molecular e b) tetrâmero do TFNM.....	45
Figura 11 – Estrutura molecular da anilina, acetanilida e acetamida.....	46
Figura 12 – Derivados benzênicos e naftalênicos onde R = -NH ₂ / -OH / -CN / -NO ₂	47
Figura 13 – Precursores potencialmente formadores de complexos supramoleculares cristalinos: (a) TPPO, (b) TPAO, (c) BZFN, (d) DBZC, (e) BZND, (f) BZMD, (g) ACTL e (h) TFNM.....	52
Figura 14 – Eletronegatividade de Mulliken (χ_M) como função do n ^o atômico dos elementos do grupo 15.....	54
Figura 15 – Estrutura (plana) do composto (C ₆ H ₅) ₃ X=O.....	54
Figura 16 – Resultados DFT para composto (C ₆ H ₅) ₃ X=O (X = N, P, As, Sb): (a) carga sobre átomo X, (b) carga sobre átomo O e (c) carga média sobre os anéis fenil.....	55
Figura 17 – Efeito mesomérico gerado pela presença do grupo carbonila.....	56
Figura 18 – Orbitais Moleculares Ocupados Mais Altos (HOMO) para (C ₆ H ₅) ₃ X=O onde X: (a) N, (b) P, (c) As e (d) Sb.....	57
Figura 19 – Mecanismo de ressonância na benzofenona (BZFN).....	57
Figura 20 – Mecanismo de ressonância na dibenzalacetona (DBZC).....	58
Figura 21 – Molécula da benzanilida (BZND) obtida através de cálculos DFT.....	59
Figura 22 – Mecanismos de ressonância possíveis para benzanilida (BZND): (a) entre os grupos NH e C=O e (b) entre os grupos NH e fenil.....	59
Figura 23 – Molécula da benzamida (BZMD) obtida através de cálculos DFT.....	59
Figura 24 – Mecanismos de ressonância possíveis para benzamida (BZMD): (a) via grupo fenil e (b) via NH ₂	60

Figura 25 – Mecanismo de ressonância para acetanilida (ACTL): (a) entre os grupos NH e C=O e (b) entre os grupos NH e fenil.....	60
Figura 26 – Orbitais Moleculares Ocupados Mais Altos (HOMOs): (a) BZND, (b) BZMD e (c) ACTL.....	61
Figura 27 – Resultado análise elementar (CHN) teor de C: (■) experimental e (.....) calculado.....	63
Figura 28 – Espectros na região do UV/VIS obtidos para (a) TPPO e (b) TFNM.....	64
Figura 29 – Cromatograma [TPPO _{0,5} ·TFNM _{0,5}] obtido em 240 nm e 254 nm.....	64
Figura 30 – Curvas de Calibração obtidas para TPPO: (a) Área e 240 nm, (b) Área e 254 nm, (c) Altura e 240 nm e (d) Altura e 254 nm.....	65
Figura 31 – Curvas de calibração obtidas para TFNM: (a) Área e 240 nm, (b) Área e 254 nm, (c) Altura e 240 nm e (d) Altura e 254 nm.....	66
Figura 32 – Análise Térmica para TPPO: (a) TG e DTG, (b) DTA e (c) DSC.....	68
Figura 33 – Análise Térmica para TFNM: (a) TG e DTG, (b) DTA e (c) DSC.....	69
Figura 34 – Análise Térmica para [TPPO _{0,5} ·TFNM _{0,5}]: (a) TG e DTG, (b) DTA e (c) DSC.....	71
Figura 35 – Variação de C_p com a temperatura obtida para TPPO e fase sólida e líquida.....	72
Figura 36 – Variação de C_p com a temperatura obtida para TFNM na fase sólida.....	72
Figura 37 – Curvas [TPPO _(1-X) ·TFNM _X] com $X = 0,250$: (a) TG e DTG, (b) DTA / $X = 0,750$: (c) TG e DTG, (d) DTA.....	75
Figura 38 - Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para TPPO isolado.....	77
Figura 39 – Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para TFNM.....	77
Figura 40 – Espectro de absorção molecular na região do IV obtido para complexo [TPPO _{0,5} ·TFNM _{0,5}].....	78
Figura 41 – Espectros de absorção molecular na região do IV: (a) TPPO, (b) [TPPO _{0,5} ·TFNM _{0,5}] e (c) TFNM.....	78
Figura 42 – Espectros de IV obtidos para sistema [TPPO _(1-X) ·TFNM _X]: (a) $X = 0,250$ e (b) $X = 0,750$	79
Figura 43 – TFNM organizado num tetrâmero: uma única molécula “apical” e três “basal”.....	81
Figura 44 – Estrutura do complexo [TPPO _{0,5} ·TFNM _{0,5}] organizada pela ligações de hidrogênio e as interações entre os grupos fenil.....	81
Figura 45 - Difratogramas obtidos para o sistema [TPPO _(1-X) ·TFNM _X]: (a) TPPO, (b) $X = 0,125$, (c) $X = 0,250$, (d) $X = 0,375$, (e) $X = 0,500$, (f) $X = 0,625$, (g) $X = 0,750$, (h) $X = 0,875$ e (i) TFNM....	82
Figura 46 – Diagrama de composição obtido para sistema [TPPO _(1-X) ·TFNM _X] como função de I_3 a 293 K: (.....) calculado e (■) experimental.....	85

Figura 47 – Vida Média do <i>o</i> -Ps como função da concentração de TFNM em sistema [TPPO _(1-X) ·TFNM _X].....	85
Figura 48 – Volume livre ■ (EVMP) e volume da célula unitária normalizada ◇ (DRX).....	86
Figura 49 – Resultados de EVMP (293 K) para mistura física TPPO + TFNM: ○ <i>I</i> ₃ e ■ <i>τ</i> ₃	87
Figura 50 – Variação dos parâmetros de aniquilação <i>τ</i> ₃ e <i>I</i> ₃ em função do tempo de exposição do material á fonte de pósitrons: (a) e (b) TPPO isolado, (c) e (d) TFNM, (e) e (f) [TPPO _{0,5} ·TFNM _{0,5}] (T=80 K).	88
Figura 51 – Diagrama de composição obtido para sistema [TPPO _(1-X) ·TFNM _X] como função de <i>I</i> ₃ : (□) 294 K e (●) 80 K.....	90
Figura 52 – Diagrama de composição obtido para sistema [TPPO _(1-X) ·TFNM _X] como função de <i>τ</i> ₃ : (□) 294 K e (●) 80 K.....	90
Figura 53 – Resultado análise elementar (CHN) teor de C: (■) experimental e (.....) calculado.....	92
Figura 54 – Resultado análise elementar (CHN) teor de N: (■) experimental e (.....) calculado.....	92
Figura 55 – Espectros na região do UV/VIS obtidos para (a) TPPO e (b) ACTL.....	93
Figura 56 – Cromatograma [TPPO _{0,5} ·ACTL _{0,5}] obtido em 225 nm e 254 nm.....	93
Figura 57 – Curvas de Calibração obtidas para TPPO: (a) Área e 225 nm, (b) Área e 254 nm, (c) Altura e 225 nm e (d) Altura e 254 nm	94
Figura 58 – Curvas de Calibração obtidas para ACTL: (a) Área e 225 nm, (b) Área e 254 nm, (c) Altura e 225 nm e (d) Altura e 254 nm	95
Figura 59 – Análise Térmica para ACTL: (a) TG e DTG, (b) DTA e (c) DSC.....	97
Figura 60 – Análise Térmica para complexo [TPPO _{0,5} ·ACTL _{0,5}]: (a) TG e DTG, (b) DTA e (c) DSC	98
Figura 61 – Variação de <i>C_p</i> com a temperatura para TPPO em fase sólida e líquida.....	99
Figura 62 – Variação de <i>C_p</i> com a temperatura para TFNM em fase sólida	100
Figura 63 – Análise Térmica para sistema [TPPO _{0,75} ·ACTL _{0,25}]: (a) TG e DTG, (b) DTA.....	102
Figura 64 – Análise Térmica para sistema [TPPO _{0,25} ·ACTL _{0,75}]: (a) TG e DTG, (b) DTA.....	103
Figura 65 – Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para TPPO isolado.....	104
Figura 66 – Acetanilida (a) dímero em conformação <i>s</i> -cis e (b) polímero em conformação <i>s</i> -trans	104
Figura 67 – Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para ACTL isolada	105
Figura 68 – Espectro de absorção molecular na região do IV obtido para complexo [TPPO _{0,5} ·ACTL _{0,5}].....	106

Figura 69 - Espectros de absorção molecular na região do IV: (a) TPPO, (b) [TPPO _{0,5} ·ACTL _{0,5}] e (c) ACTL.....	106
Figura 70 – Espectros de Absorção Molecular na Região do IV obtidos para sistema [TPPO _(1-X) ·ACTL _X] com X= (a) 0,250 e (b) 0,750	107
Figura 71 – Representação ORTEP para estrutura do complexo [TPPO _{0,5} ·ACTL _{0,5}] obtida por DRX monocristal.....	108
Figura 72 – Representação Mercury 2.2 para empacotamento cristalino do complexo [TPPO _{0,5} ·ACTL _{0,5}].....	109
Figura 73 - Correlação entre I ₃ (%) com a fração molar de ACTL no sistema [TPPO _(1-X) ·ACTL _X] (293 K).....	111
Figura 74 – Vida Média do <i>o</i> -Ps como função da concentração de ACTL no sistema [TPPO _(1-X) ·ACTL _X].....	112
Figura 75 – Volume Livre ■ (EVMP) e Volume da célula unitária normalizada ◇ (DRX)	112
Figura 76 – Resultados de EVMP (294 K) obtidos para mistura física TPPO + ACTL: (■) τ_3 e (○) I ₃	113
Figura 77 – Variação dos parâmetros de aniquilação τ_3 e I ₃ em função do tempo de exposição do material à fonte de pósitrons: (a) e (b) TPPO isolado, (c) e (d) ACTL isolada e (e) e (f) complexo [TPPO _{0,5} ·ACTL _{0,5}].....	114
Figura 78 – Diagrama de composição obtido para sistema [TPPO _(1-X) ·ACTL _X] como função de I ₃ : (□) 294 K e (●) 80 K.....	115
Figura 79 – Diagrama de composição obtido para sistema [TPPO _(1-X) ·ACTL _X] como função de τ_3 : (□) 294 K e (●) 80 K.....	116
Figura 80 - Estruturas de ressonância dos isômeros do DHB.....	118
Figura 81 - Representação esquemática do mecanismo de formação do Ps, envolvendo efeito doador de elétrons (a) e inibição da formação do Ps envolvendo efeito retirador de elétrons (b). As setas procuram representar o efeito eletrônico combinado (indutivo + ressonância).....	119
Figura 82 – Análise do vetor momento dipolo obtido (DFT): (a) <i>m</i> -PDA e (b) <i>m</i> -DHB	120
Figura 83 – Cálculos DFT para cargas parciais: (a) <i>m</i> -PDA e (b) <i>m</i> -DHB	121
Figura 84 – Cálculos DFT para cargas parciais: (a) 1-NPA e (b) 1-NOL	121
Figura 85 - Correlação entre $\log \frac{I_3}{I_3^\phi}$ e σ de Hammett e σ_p^+ de Brown-Okamoto	122
Figura 86 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) <i>orto</i> -, (b) <i>meta</i> - e (c) <i>para</i> -dihidroxibenzeno.....	149

Figura 87 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) <i>orto</i> -, (b) <i>meta</i> - e (c) <i>para</i> -fenilenodiamina.....	150
Figura 88 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) <i>orto</i> -, (b) <i>meta</i> - e (c) <i>para</i> -ftalonitrilas	151
Figura 89 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) <i>1</i> - e (b) <i>2</i> - Naftol.....	152
Figura 90 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) <i>1</i> - e (b) <i>2</i> - Naftilamina.....	153
Figura 91 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) <i>1</i> - e (b) <i>2</i> - Naftonitrila	154
Figura 92 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) <i>1</i> - Nitronaftaleno	155
Figura 93 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>o</i> -PDA.....	157
Figura 94 – Estrutura molecular da <i>o</i> -PDA ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	157
Figura 95 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>m</i> -PDA	158
Figura 96 – Estrutura molecular da <i>m</i> -PDA ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	158
Figura 97 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>p</i> -PDA.....	159
Figura 98 – Estrutura molecular da <i>p</i> -PDA ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	159
Figura 99 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>o</i> -DHB	160
Figura 100 – Estrutura molecular da <i>o</i> -DHB ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	160
Figura 101 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>m</i> -DHB.....	161
Figura 102 – Estrutura molecular da <i>m</i> -DHB ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	161
Figura 103 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>p</i> -DHB	162
Figura 104 – Estrutura molecular da <i>p</i> -DHB ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	162
Figura 105 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>o</i> -PTN	163
Figura 106 – Estrutura molecular da <i>o</i> -PTN ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	163
Figura 107 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>m</i> -PTN	164
Figura 108 – Estrutura molecular da <i>m</i> -PTN ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	164
Figura 109 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>p</i> -PTN	165

Figura 110 – Estrutura molecular da <i>p</i> -PTN ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	165
Figura 111 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>l</i> -NPA.....	166
Figura 112 – Estrutura molecular da <i>l</i> -NPA ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	166
Figura 113 – Espectro de RMN de ^1H obtido para 2-NPA.....	167
Figura 114 – Estrutura molecular da 2-NPA ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	167
Figura 115 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>l</i> -NOL.....	168
Figura 116 – Estrutura molecular da <i>l</i> -NOL ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	168
Figura 117 – Espectro de RMN de ^1H obtido para 2-NOL.....	169
Figura 118 – Estrutura molecular da 2-NOL ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	169
Figura 119 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>l</i> -NPN.....	170
Figura 120 – Estrutura molecular da <i>l</i> -NPN ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	170
Figura 121 – Espectro de RMN de ^1H obtido para 2-NPN.....	171
Figura 122 – Estrutura molecular da 2-NPN ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	171
Figura 123 – Espectro de RMN de ^1H obtido para <i>l</i> -NTN.....	172
Figura 124 – Estrutura molecular da <i>l</i> -NTN ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H	172

SIGLAS

ADCAM	analisador multicanal		pósitrons
CHN	análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio	FAT	fonte de alta tensão
DTA	análise térmica diferencial	FM	fotomultiplicador
Bas	Base	FTIR-ATR	infravermelho com transformada de Fourier – reflectância total atenuada
DSC	calorimetria exploratória diferencial	RMN	ressonância magnética nuclear
CTA	conversor tempo amplitude	TG	termogravimetria
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência	DTG	termogravimetria derivada
DRX	difração de raios X	UV-VIS	Ultravioleta / Visível
DFCD	discriminadores diferenciais à fração constante	At	unidade de atraso
EVMP	espectroscopia de vida média de	VL	volume livre
<i>1</i> -NOL	<i>1</i> -Naftol	<i>1</i> -NFA	<i>1</i> -Naftilamina
<i>1</i> -NFN	<i>1</i> -Naftonitrila	<i>p</i> -DHB	Hidroquinona (<i>para</i> - dihidroxibenzeno)
<i>1</i> -NTN	<i>1</i> -Nitronaftaleno	<i>m</i> -FDA	<i>meta</i> -Fenilenodiamina
2-NFA	2-Naftilamina	<i>m</i> -FTN	<i>meta</i> -Ftalonitrila
2-NOL	2-Naftol	<i>o</i> -FDA	<i>orto</i> -Fenilenodiamina
2-NFN	2-Naftonitrila	<i>o</i> -FTN	<i>orto</i> -Ftalonitrila
BZMD	benzamida	TPAO	óxido de trifenilarsina
BZND	benzanilida	<i>p</i> -FDA	<i>para</i> -Fenilenodiamina
BZFN	benzofenona	<i>p</i> -FTN	<i>para</i> -Ftalonitrila
<i>o</i> -DHB	Catecol (<i>orto</i> -dihidroxibenzeno)	<i>m</i> -DHB	Resorcinol (<i>meta</i> - dihidroxibenzeno)
DBZC	dibenzalocetona		

SÍMBOLOS

π	3,14...	$V^{\text{Normalizada}}$ Cel. Unit.	volume normalizado da célula unitária
$\lambda_{2\gamma}$	constante de aniquilação para pósitrons livres na matéria	ΔR	0,166 nm
σ_p^+	constante de Brown-Okamoto	e	carga do elétron
ρ	constante rô de Hammett	λ_3	constante de aniquilação do <i>o</i> -Ps
σ	constante sigma de Hammett	λ_i	constante de decaimento de determinada espécie positrônica
σ_m	constante sigma de Hammett para posição <i>meta</i> -	h	constante de Planck
σ_p	constante sigma de Hammett para posição <i>para</i> -	ρ_{e^+}	densidade positrônica
β^+	decaimento com emissão de pósitron	V	energia de ionização das moléculas do meio
ρ_{e^-}	densidade de elétrons do meio	V_{Ps}	energia de ionização do positrônio
e^-	elétron	X_A^{HPLC}	fração molar determinada por HPLC de uma espécie A
2γ	emissão de dois fótons gama	X_A^{Nominal}	fração molar nominal de uma espécie A
3γ	emissão de três fótons gama	π	ligação <i>e</i> /ou elétrons pi
1S_0	estado simpleto	σ	ligação <i>e</i> /ou elétrons sigma
3S_1	estado tripleto	m_0	massa reduzida
$X_{\text{compl.}}$	fração molar do complexo no sistema bifásico	I_3	probabilidade de formação de <i>o</i> -Ps
ν	neutrino	$I_3^{\text{Compl.}}$	probabilidade de formação de <i>o</i> -Ps no complexo
m_s	número quântico magnético	I_i	quantidade relativa de uma determinada espécie positrônica
<i>o</i> -Ps	<i>orto</i> -positrônio	R_0	raio do potencial esférico infinito
<i>p</i> -Ps	<i>para</i> -positrônio	R	raio do volume livre
e^+	pósitron	$R(t)$	resolução temporal
Ps	positrônio	RF	ruído de fundo
$I_3^{\text{Exc.}}$	probabilidade de formação de <i>o</i> -Ps no precursor em excesso	Td	temperatura de decomposição
r_0	raio clássico do elétron ou pósitron	TF	temperatura de fusão
$\sigma_{2\gamma}$	seção de choque para aniquilação do par pósitron-elétron, com emissão de 2γ	$\Delta_{\text{fusão}}H$	variação da entalpia de fusão
S	spin total	$\Delta\bar{V}$	variação no número de onda
v	velocidade	τ_i	vida média de uma determinada espécie positrônica
c	velocidade da luz	τ_3	vida média do <i>o</i> -Ps
τ_2	vida média do pósitron		

Abstract

This work reports the preparation, characterization and investigation of intermolecular interactions in [TPPO_(1-x)·TFNM_x] and [TPPO_(1-x)·ACTL_x] supramolecular complexes and especially the use of EVMP in the investigation of the effect of the formation and/or the structural properties of these complexes on positron-matter interaction sensitivity at a temperature of 294 K and 80 K. Additionally, we conducted an investigation of the electronic effect and the substitution pattern (*ortho*-, *meta*- and *para*-, with -OH, -NH₂, -CN and -NO₂ groups) in the formation of positronium (Ps) in molecular organic crystals derived from benzene and naphthalene at a temperature of 294 K.

The supramolecular systems were characterized by CHN, HPLC, thermal analysis (TGA, DTA and DSC), FTIR-ATR, XRD and EVMP.

The results obtained by elemental analysis for [TPPO_(1-x)·TFNM_x] exhibited good agreement with those calculated, and the composition of the system were determined by HPLC. The values of melting temperature and enthalpy of fusion for the complex [TPPO_{0.5}·TFNM_{0.5}] are significantly higher than those obtained for the isolated precursors, TPPO and TFNM. These results suggest that the interactions in the supramolecular complex [TPPO_{0.5}·TFNM_{0.5}] are stronger than those in the isolated precursors. The establishment of hydrogen bonding (C₆H₅)₃P=O...H-OC(C₆H₅)₃ was confirmed by FTIR-ATR through the displacement of the phosphoryl (P=O) and hydroxyl (O-H) bands to lower energy region. The X-ray crystallography results obtained from the literature show the shortening of the hydrogen bond in the complex [TPPO_{0.5}·TFNM_{0.5}] in relation to TFNM isolated as well as the existence of an "sixfold phenyl embrace" interaction among the phenyl groups. XRD confirmed the existence of two phases. The results of the *o*-Ps annihilation parameters as furnished by EVMP at 294 K for TPPO and TFNM are quite similar when the measurements uncertainties are considered. However, the same parameters for the complex [TPPO_(1-x)·TFNM_x] are significantly affected. The low value of the parameter on the probability of positronium formation in the complex [TPPO_{0.5}·TFNM_{0.5}] when compared to their isolated precursors was associated with strong interactions formed. The parameter on the lifetime of the *o*-Ps, which can be associated with the mean free volume in the material, showed a pattern similar to that obtained for the *I*₃ parameter in the system [TPPO_(1-x)·TFNM_x]: similar values for the isolated precursors and a linear decreasing until the [TPPO_{0.5}·TFNM_{0.5}] complex formation. The analysis of free-volume values obtained for TPPO, TFNM and complex [TPPO_{0.5}·TFNM_{0.5}] suggests a correlation with the normalized unit cell volume. During the measurement of the positron lifetime in the system [TPPO_(1-x)·TFNM_x] at low temperature (80 K), no significant changes were observed in the annihilation parameters throughout exposure time to the source of positrons. Notwithstanding, these parameters were sensitive to the effect of low temperature. The whole system presented τ_3 and *I*₃ values significantly lower than those obtained at 294 K, except for TPPO. These results suggest that at low temperatures the interactions are favored due to the decrease in the rotational and vibrational energies.

The preparation and investigation of the system [TPPO_(1-x)·ACTL_x] was pursued just as described for [TPPO_(1-x)·TFNM_x]. The single crystal diffraction results obtained for the complex [TPPO_{0.5}·ACTL_{0.5}] confirms the bonding between TPPO and ACTL (1:1). The melting temperature of the complex [TPPO_{0.5}·ACTL_{0.5}] is smaller than those obtained for the isolated precursors, TPPO and ACTL. These results suggest that the interactions established in the supramolecular complex [TPPO_{0.5}·ACTL_{0.5}] are weaker than those existing in the isolated precursors. FTIR-ATR confirmed the formation of hydrogen bonding (C₆H₅)₃P=O-H . . .NC₈H₈O through the displacement of P=O band to the lower energy region and N-H and C=O to a higher energy region. The results obtained by EVMP at 294 K for ACTL and TPPO are quite similar when we consider the uncertainties in the measurements. However, in the complex [TPPO_{0.5}·ACTL_{0.5}] these parameters are significantly affected. These results confirm that the phenomenon of positron-matter interaction is very sensitive to complex formation. The relatively higher value obtained for the probability of positronium formation parameter in the complex [TPPO_{0.5}·ACTL_{0.5}], when compared to their isolated precursors, was associated with relatively weaker interactions formed, according to the results of the previously mentioned techniques. The analysis of free volume values obtained for TPPO, ACTL and complex [TPPO_{0.5}·ACTL_{0.5}] suggest a correlation with the normalized unit cell volume. The positron lifetime measurements at low temperature (80 K) for the [TPPO_(1-x)·ACTL_x] shows that no significant changes are observed in annihilation parameters, with the variation of exposure time to the material source of positrons. The annihilation parameters were sensitive to the effect of low temperature. The I₃ parameter particularly had its values significantly changed when compared to values obtained at 294 K. In an opposite trend, a linear decrease of I₃ was observed as the complex [TPPO_{0.5}·ACTL_{0.5}] is formed. This result corroborates the understanding that at low temperatures the interactions are favored by the decrease of the rotational and vibrational energies.

Positron lifetime studies on substituted aromatic compounds were also conducted in this work. We used benzene and naphthalene derivatives substituted in the *ortho*-, *meta*- and *para*- by -NH₂, -OH, -CN and -NO₂ groups. In compounds containing electron donor groups attached to the aromatic ring a high probability of positronium formation was observed and in compounds containing electron withdrawing groups, a low probability of positronium formation was observed. The parameters on the probability of positronium formation obtained for the *meta*- and *para*- substituted aromatic compounds were correlated with Hammett sigma constants (σ_m , σ_p) and compared with Brown-Okamoto constant (σ_p^+). The correlation curves obtained allowed to re-write the Hammett equation in terms of ratio I_3^ϕ and I_3 .

All results detailed herein show that EVMP is a very promising technique to study supramolecular complexes, especially in what concerns the electronic effects arising from intermolecular interactions, as well as the crystallographic packing profile that arises. Beside intermolecular effects, the annihilation parameters (mainly *o*-Ps probability) are also sensitive to the intramolecular effects, as the donating or withdrawing electron density ability through inductive or mesomeric effect.

RESUMO:

Este trabalho relata a preparação, caracterização e investigação das interações intermoleculares presentes em complexos supramoleculares do tipo [TPPO_(1-X)·TFNM_X] e [TPPO_(1-X)·ACTL_X] e, principalmente, a utilização da técnica EVMP na investigação da sensibilidade da interação pósitron/matéria com a formação e/ou das propriedades estruturais destes complexos, à temperatura de 294 K e 80 K. Adicionalmente, realizou-se uma investigação do efeito eletrônico e do padrão substitucional *orto*-, *meta*- e *para*- dos grupos substituintes hidroxila (-OH), amina (-NH₂), nitrila (-CN) e nitro (-NO₂), na formação de positrônio (Ps) em cristais moleculares orgânicos derivados do benzeno e naftaleno, à temperatura de 294 K.

Os sistemas supramoleculares preparados foram caracterizados por CHN, HPLC, análise térmica (TG, DTA e DSC), FTIR-ATR, DRX e EVMP.

Para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X] os resultados obtidos por CHN apresentaram boa concordância com aqueles calculados, e as composições do sistema foram determinadas por HPLC (X_{TFNM}^{HPLC}). Os valores de temperatura de fusão e da variação da entalpia molar de fusão obtidos para o complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}], apontam no sentido de que as interações formadas no complexo supramolecular [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] são mais fortes do que aquelas existentes nos precursores isolados. A formação da ligação de hidrogênio (C₆H₅)₃P=O...H-OC(C₆H₅)₃ foi confirmada por FTIR-ATR através dos deslocamentos das bandas fosforila (P=O) e hidroxila (H-O) para região de menor energia. Os resultados de DRX de monocristal, revelam que, além do encurtamento da ligação de hidrogênio no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}], em relação ao TFNM isolado, a existência de uma interação entre os grupos fenil “sixfold phenyl embrace”. Através do DRX de pó foi confirmada a existência de duas fases cristalinas distintas. Os resultados relativos aos parâmetros de aniquilação da espécie *o*-Ps obtidos por EVMP (294 K) para TPPO, TFNM e [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] revelam que o fenômeno de interação pósitron-matéria é bastante sensível à formação do complexo. O baixo valor do parâmetro relativo à probabilidade de formação de positrônio no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}], quando comparado ao seus precursores isolados, foi associado às fortes interações formadas de acordo com os resultados das técnicas citadas previamente. O parâmetro relativo à vida média do *o*-Ps, ou seu correlato volume livre médio, apresentou comportamento linear com a formação do complexo. A análise dos valores de volume livre obtidos sugere a existência de correlação com o volume normalizado da célula unitária. Para as medidas de aniquilação de pósitrons no sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X] a 80 K não foram observadas variações significativas nos parâmetros de aniquilação com o tempo de exposição do material à fonte de pósitrons. No entanto, os valores de τ_3 e I_3 são significativamente menores que aqueles obtidos à temperatura de 294 K, a exceção do TPPO isolado. Estes resultados apontam no sentido de que a baixas temperaturas as interações são favorecidas em função da diminuição das energias rotacionais e vibracionais.

A preparação e investigação do sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] foi conduzida da mesma forma como relatado para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X]. Os resultados de difração de monocristal obtido para o

complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] confirma a ligação entre o TPPO e a ACTL na proporção de 1:1. O resultados de TF e $\Delta_{\text{fusão}}H$ apontam no sentido de que as interações formadas no complexo supramolecular [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] são mais fracas do que aquelas existentes nos precursores isolados. Por FTIR-ATR foi confirmada a formação da ligação de hidrogênio (C₆H₅)₃P=O···H-NC₃H₈O, através dos deslocamentos da banda P=O para região de menor energia e das bandas N-H e C=O para região de maior energia. Os resultados obtidos por EVMP (294 K) para TPPO e ACTL são bastante semelhantes. No entanto, para o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] tais parâmetros são significativamente afetados. O valor relativamente mais alto obtido para o parâmetro relativo à probabilidade de formação de positrônio no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}], quando comparado ao seus precursores isolados, foi associado às interações relativamente mais fracas formadas de acordo com os resultados das técnicas citadas previamente. A análise dos valores de volume livre obtidos para TPPO, ACTL e [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] sugerem a existência de correlação com o volume normalizado da célula unitária. As medidas de aniquilação de pósitrons a 80 K para o sistema [TPPO_(1-x)·ACTL_x] revela que os parâmetros de aniquilação são sensíveis ao efeito da baixa temperatura. Em especial o parâmetro I_3 teve seus valores significativamente alterados quando comparado aos valores obtidos à temperatura de 294 K. No sentido contrário aos resultados obtidos à temperatura de 294 K foi observado decréscimo linear de I_3 à medida que o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] é formado. Este resultado vem corroborar no sentido de que a baixas temperaturas as interações são favorecidas em função da diminuição das energias rotacionais e vibracionais.

Estudos de aniquilação de pósitrons em compostos aromáticos substituídos também foram conduzidos neste trabalho. Foram utilizados derivados benzênicos e naftalênicos substituídos nas posições *orto*-, *meta*- e *para*- por grupos -NH₂, -OH, -CN e -NO₂. Para os compostos contendo grupos doadores de elétrons para o anel aromático foi observado grande probabilidade de formação de positrônio e, para compostos contendo grupos retiradores de elétrons baixa probabilidade de formação de positrônio foi observada. Os parâmetros relativos à probabilidade de formação de positrônio obtidos para os compostos aromáticos substituídos em posição *meta*- e *para*- foram correlacionados com as constantes sigmas de Hammett (σ_m e σ_p) e comparados com a constante de Brown-Okamoto (σ_p^+). Através das curvas de correlação obtidas, foi possível re-escrever a equação de Hammett em termos da razão entre I_3 e I_3^ϕ .

Os resultados obtidos e apresentados neste trabalho apontam no sentido de que a EVMP é uma técnica bastante promissora no estudo complexos supramoleculares, principalmente no que tange aos efeitos eletrônicos oriundos das interações intermoleculares e no que tange ao empacotamento cristalográfico. Além desses efeitos a nível intermoleculares foi constatado também que os parâmetros de aniquilação, em especial o parâmetro relativo à probabilidade de formação de *o*-Ps, são sensíveis aos efeitos intramoleculares, principalmente aqueles referentes à capacidade de doar ou retirar densidade eletrônica seja por efeito indutivo ou mesomérico.

Capítulo I

I.1 Introdução

I.1.i Engenharia de Cristais: Complexos Supramoleculares

I.1.ii Compostos Aromáticos Substituídos: Equação de Hammett

I.2 Pósitrons e Positrônio

I.2.i Pósitrons (e^+)

I.2.ii Positrônio (Ps)

I.2.iii Modelos de Formação do Positrônio

I.2.iv Efeito da Temperatura na Formação de Positrônio em Sólidos Orgânicos:

I.3 Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons - EVMP:

I.1 Introdução

A previsão e descoberta do pósitron (anti-partícula do elétron)¹⁻⁴ e do positrônio (estado ligado de um elétron e um pósitron)⁵⁻¹⁰, levou rapidamente ao desenvolvimento de uma nova técnica espectroscópica. A técnica expandiu-se da física para a química, metalurgia, bioquímica¹¹, etc.

A química do pósitron e do positrônio é usualmente considerada uma vertente da química nuclear tradicional¹², entretanto, no campo da química, devido à riqueza dos processos de aniquilação em meios moleculares, sua aplicação vem se desenvolvendo dentro das quatro grandes áreas: Química Inorgânica, Química Orgânica, Físico-Química e Química Analítica¹³.

Equipamentos em que são utilizados pósitrons como sonda, vêm sendo desenvolvidos em várias áreas, tais como: tomografia (ex. positron emission tomography – PET)¹⁴ e microscopia¹⁵. Logo, o avanço na compreensão e racionalização da interação pósitron-matéria é de extrema relevância. Tendo em vista as conseqüências, tanto no âmbito científico quanto no tecnológico, deste entendimento almejado, qualquer avanço nesta direção é, sem dúvida, muito bem-vindo.

Nosso grupo (Laboratório de Espectroscopia de Aniquilação de Pósitrons – *LEAP*) tem, desde o ano 1980, estudado a química do positrônio (Ps) em sólidos complexos, especialmente os complexos metálicos $3d^{16-19}$. Estudos prévios relatam sobre a importância das propriedades químicas tanto do ligante quanto do íon central na formação do Ps em complexos metálicos moleculares²⁰⁻²⁴ e iônicos²⁵. Recentemente, nosso grupo publicou um trabalho²⁶ onde foi ressaltada a necessidade de estudos da formação do Ps em complexos de caráter predominantemente molecular. Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo principal avaliar os possíveis fatores estruturais e eletrônicos que afetam a probabilidade de formação do Ps em complexos supramoleculares cristalinos. Apesar dos recentes trabalhos de Goworek²⁷⁻³¹ envolvendo o estudo da formação de positrônio em hidrocarbonetos em fase sólida, nenhum trabalho foi encontrado na literatura envolvendo aniquilação de pósitrons em complexos supramoleculares cristalinos. Neste contexto o presente trabalho é pioneiro.

Para tais fins, foram utilizadas substâncias moleculares no estado sólido às condições ambiente e capazes de formar complexos supramoleculares cristalinos, através de ligação de hidrogênio, entre um ácido e uma base de Lewis.

Neste mesmo trabalho, publicado por nosso grupo, o qual envolve a trifenilfosfina ($P(Ph)_3$) e o óxido de trifenilfosfina ($O=P(Ph)_3$)²⁶, os resultados obtidos indicavam que o sítio de formação do

positrônio, em ambos os compostos, eram os anéis aromáticos. Logo, torna-se bastante razoável propor que o rendimento na formação do positrônio em sistemas aromáticos deve ser fortemente influenciado pela presença de grupos substituintes ligados a estes. A magnitude dos efeitos eletrônicos gerados pelos grupos substituintes em sistemas aromáticos pode ser avaliada através de parâmetros físico-químicos, quais sejam, σ de Hammett^{32, 33} e/ou σ_p^+ de Brown-Okamoto³⁴. De fato, nas décadas de 70 e 80 vários trabalhos foram desenvolvidos na tentativa de correlacionar a velocidade de reação de complexação do Ps com derivados do nitrobenzeno substituídos, em solução, com σ de Hammett³⁵⁻³⁸. Em 1971 Singh *et al*³⁹ estudando a formação de positrônio em sistemas aromáticos e derivados, relata, qualitativamente, uma possível existência de correlação entre o parâmetro associado à probabilidade de formação de Ps (I_3) e σ de Hammett. Em 1985, Marques-Netto *et al*⁴⁰ estudando uma série de derivados da aminopiridina (2, 3 e 4 APY) e aminopirimidina (APYM) relataram, ineditamente, a influência do efeito doador de elétrons, quantificado através do pKa, na formação do Ps em sistemas orgânicos sólidos. Desde então este campo permaneceu inexplorado.

Logo, uma investigação do efeito eletrônico e do padrão substitucional: *orto-*, *meta-* e *para-*, de grupos substituintes: hidroxila (-OH), amina (-NH₂), nitrila (-CN) e nitro (-NO₂), na formação de positrônio em cristais moleculares orgânicos derivados do benzeno e naftaleno também foram conduzidos neste trabalho. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo adicional avaliar a existência da correlação entre σ de Hammett e/ou σ_p^+ de Brown-Okamoto com o parâmetro associado à probabilidade de formação de Ps (I_3) em compostos aromáticos substituídos.

I.1.i Engenharia de Cristais: Complexos Supramoleculares

Engenharia de cristal, termo sugerido por R. Pepinsky em 1955 e implantado por G. M. J. Schmidt em 1971, no contexto de reações topoquímicas, se tornou sinônimo de síntese supramolecular no estado sólido⁴¹ (a química supramolecular é a química das ligações não covalentes e interações intermoleculares). Um aspecto importante da engenharia de cristal é que ela oferece oportunidade de gerar novos compostos através do processo de automontagem, ou seja, sem a necessidade de invocar as tradicionais sínteses covalentes, que muitas vezes demandam de várias e trabalhosas etapas⁴²⁻⁴⁵. Além disso, a diversidade de propriedades físico-químicas que estão associadas aos materiais da engenharia de cristal permite que estes sejam explorados em muitas áreas: química “*host-guest*”, desenvolvimento de compostos orgânicos semicondutores, preparação de compostos com propriedades ópticas não-lineares, desenvolvimento de produtos farmacêuticos

com propriedades físico-químicas melhoradas (“*active pharmaceutical ingredients*”, APIs), na química orgânica do estado sólido, bem como em polímeros de coordenação⁴⁵⁻⁵⁷. Como consequência natural a engenharia de cristais tem se mostrado um campo sob intensa investigação nos últimos anos. A Figura 1 mostra um crescimento exponencial nos números de publicações, envolvendo o termo engenharia de cristais, nos últimos anos.

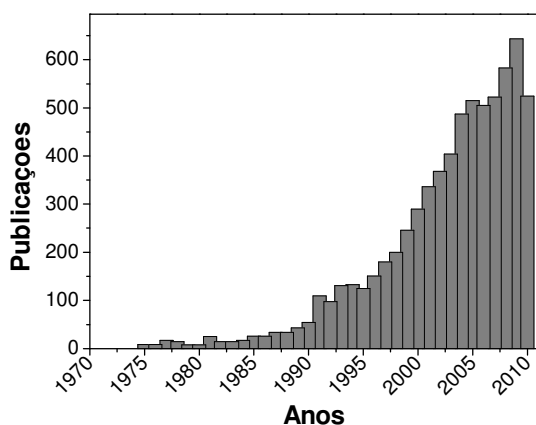


Figura 1 – Histograma do crescente número de publicações envolvendo o termo: Engenharia de Cristais. Pesquisa realizada em dezembro de 2010 na “Web of Science”.

Atualmente, existe uma controvérsia na literatura sobre convenções de nomenclatura para os cristais que contêm mais de um componente (cristais multicomponentes). Neste trabalho adotaremos o esquema de classificação proposto por Stahly em 2007⁵⁸, uma vez que esta classificação abrange a maioria das estruturas relacionadas a cristais multicomponentes e, além de ser bastante didático, Figura 2.

Recente pesquisa na “*Web of Science*” revela que o número de publicações envolvendo cocristais (complexos supramoleculares) permanece notavelmente baixo quando comparado às publicações envolvendo outros sólidos orgânicos (78669 entradas para sólidos orgânicos contra 925 entradas para cocristais, ou seja, menor que 1,18 %). No entanto, a pesquisa na área de desenvolvimento e estudo de novos complexos supramoleculares tem crescido significativamente nos últimos anos, como mostrado na Figura 3.

A chave para entender e projetar complexos supramoleculares está nas unidades estruturais da molécula que estão relacionadas a possíveis operações sintéticas, denominadas síntons.

Uma das principais preocupações na química supramolecular é a interação entre duas moléculas ou duas partes de uma molécula (síntons), que pode geralmente ser entendido em termos da teoria das atrações intermoleculares. É comum que uma determinada interação específica entre dois fragmentos moleculares seja observada em uma variedade de sistemas supramoleculares. Isto sugere que ela seja relativamente robusta e, portanto, susceptível de ser encontrada em outros

sistemas que contenham estes mesmos dois fragmentos. Esta associação entre os dois fragmentos é denominada sítions supramolecular, a qual permite aos pesquisadores arquitetar novas estruturas supramoleculares, com propriedades físico-químicas específicas de acordo com seus interesses, aplicações ou necessidades.

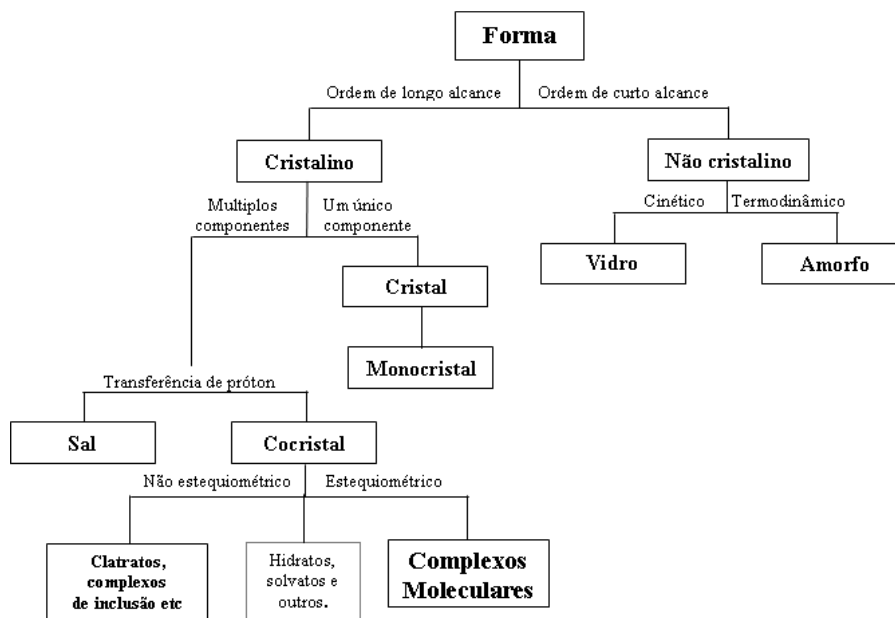


Figura 2 – Fluxograma para classificação de sólidos orgânicos

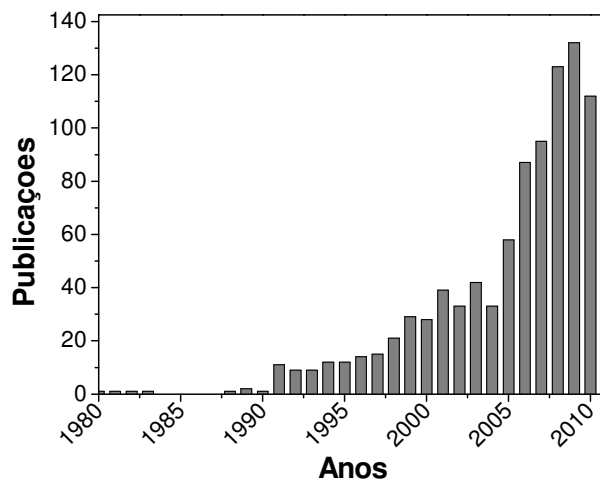


Figura 3 – Histograma do número de publicações envolvendo o termo: Cocrystal. Pesquisa realizada em dezembro de 2010 na “Web of Science”.

As síntons supramoleculares existem em duas categorias distintas:

Homosíntons supramoleculares – são constituídos de grupos funcionais idênticos e complementares, também são conhecidos como auto-associação (dímeros, cadeias, etc), como por exemplo, os ácidos carboxílicos e amidas, Figura 4 (a) e (b).

Heterosíntons supramoleculares – são constituídos por grupos funcionais distintos, mas complementares, como por exemplo, um ácido com nitrogênio aromático, um ácido com amida, uma hidroxila com nitrogênio aromático, Figura 4 (c–e).

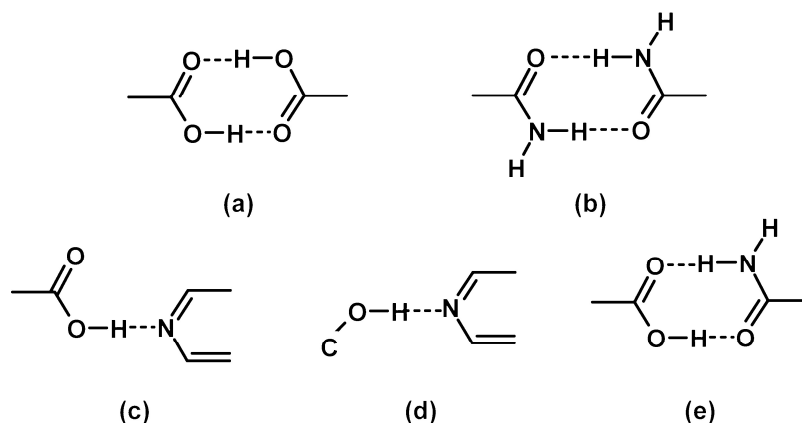


Figura 4 – Homosíntons (a) e (b), Heterosíntons (c), (d) e (e) supramoleculares.

É bem relatado na literatura que a maioria dos complexos supramoleculares heterosíntons são obtidos a partir de sistemas homosíntons. Isto é, sistemas heterosíntons formam-se preferencialmente em detrimento à sistemas homosíntons⁵⁹.

Infantes *et al*^{60, 61} estudando a probabilidade de formação de ligações de hidrogênio observou que, por exemplo, as interações nos ácidos carboxílicos homosíntons supramoleculares podem ser rompidas quando algum outro grupo químico está presente no meio. No entanto, as interações nas amidas homosíntons supramoleculares são, relativamente, mais robustas. De acordo com estes estudos podemos classificar os grupos químicos (ácido carboxílico, álcool e amida), formadores de homosíntons supramoleculares, de acordo com sua força relativa: **amida > ácido carboxílico > álcool**.

No âmbito do que foi discutido anteriormente, vale ressaltar que os complexos supramoleculares heterosíntons preparados neste trabalho foram obtidos a partir de precursores homosíntons. Acresce-se a isso que a natureza da base de Lewis (óxido de trifetilfosfina) foi mantida constante em todos os sistemas preparados, ao passo que variou-se apenas o ácido de Lewis (trifenilmetanol ou acetanilida). Observe que, de acordo com o trabalho de Infantes *et al*^{60, 61}, o ácido de Lewis trifetilmetanol se enquadra dentro do grupo de homosíntons que forma heterosíntons relativamente fortes, enquanto o ácido de Lewis acetanilida se enquadra dentro do

grupo de homosíntons que não forma heterosíntons ou, quando os forma, estes são relativamente mais fracos. Desta forma, os sistemas preparados neste trabalho foram “projetados” com o intuito de se obter complexos supramoleculares com interações intermoleculares significativamente distintas (no que tange a sua força), a ponto de serem mensuráveis através das técnicas convencionais de caracterização de complexos supramoleculares.

Schultheiss em recente artigo de revisão⁶² relata que as técnicas mais utilizadas na caracterização de complexos supramoleculares são: Raios X de monocristal, Raman, Infravermelho, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e RMN no estado sólido. Oliveira *et al*⁶³ mostrou que a Difração de Raios X de Pó também pode ser aplicada na distinção entre um complexo supramolecular e uma mistura física constituída pelos componentes do complexo supramolecular.

A Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP) têm, nos últimos anos, se mostrado uma poderosa técnica na investigação de soluções líquidas⁶⁴, soluções sólidas²⁵, materiais poliméricos⁶⁵, materiais cerâmicos⁶⁶, defeitos estruturais em compostos moleculares^{67, 68} e estrutura molecular de compostos orgânicos e inorgânicos^{16, 17}. Apesar de ser uma técnica bastante promissora no campo da investigação da estrutura da matéria, a EVMP até então nunca foi empregada no estudo da formação de complexos supramoleculares em fase sólida e/ou de suas propriedades. Portanto, neste trabalho estamos propondo, pela primeira vez, o uso da técnica de EVMP com o intuito de se obter informações sobre a formação de complexos supramoleculares e buscar correlações entre os parâmetros de aniquilação e as propriedades físico-químicas destes complexos.

I.1.ii Compostos Aromáticos Substituídos: Equação de Hammett

Na década de 30, Louis Plack Hammett^{32, 33}, baseado nos estudos de reações envolvendo ácido benzóico e derivados substituídos correspondentes, quantificou o efeito eletrônico dos substituintes no sítio de reação através da conhecida equação de Hammett (Equação 1).

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \cdot \rho$$

Equação 1

onde k é a constante de equilíbrio ou constante de velocidade da reação com o substituinte R; k_0 é a constante de referência (de equilíbrio ou velocidade), em que R = H; σ é uma constante característica do substituinte e ρ é uma constante específica para cada tipo de reação, sob uma série de condições.

A constante σ de Hammett é considerada como uma medida global do efeito doador ou retirador de elétrons exercido pelo substituinte no sítio de reação. Naturalmente, trata-se de uma

medida relativa ao efeito eletrônico exercido pelo substituinte em relação ao H. O seu sinal indica a direção do efeito eletrônico: sinal negativo (-) indica que o efeito doador de elétrons para o anel aromático prevalece, enquanto que, sinal positivo (+) indica que o efeito retirador é o mais pronunciado. A magnitude de σ mede a extensão do efeito exercido pelo substituinte⁶⁹.

A constante ρ é uma medida da susceptibilidade de uma dada reação ao efeito doador/retirador de elétrons exercido pelo substituinte. O sinal de ρ é de valor diagnóstico, em que um valor negativo indica o desenvolvimento de carga positiva (ou desaparecimento de carga negativa) no sítio de reação durante a formação do estado de transição, na etapa de velocidade limitante da reação total. Enquanto que, inversamente, um valor positivo indica que o desenvolvimento de carga negativa (ou desaparecimento de carga positiva) no sítio de reação. A magnitude de ρ pode ser considerada, portanto, como a medida da variação da densidade de carga no sítio de reação durante a formação do estado de transição⁶⁹.

A equação de Hammett, Equação 1, através da constante de equilíbrio ou constante de velocidade prevê uma relação linear entre a constante σ e a energia livre de reação ou energia livre de ativação, respectivamente (Equação 2).

$$\Delta G = \Delta G_0 - 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \sigma \cdot \rho$$

Equação 2

onde ΔG é a energia livre de reação ou de ativação, ΔG_0 é a energia livre de reação ou de ativação com R=H, R é a constante dos gases e T é temperatura termodinâmica.

Para uma dada reação sob uma série de condições, ρ , R , T e ΔG_0 são todos constantes, logo σ é linear com ΔG . A equação de Hammett, Equação 1, é, portanto, uma relação linear de energia livre (“linear free energy relationship”).

O efeito do grupo substituinte observado por Hammett é uma soma dos efeitos de ressonância e indutivo. Mas para reações nas quais uma carga positiva é gerada sobre o carbono benzílico (como nas reações S_N1 de certos haletos benzílicos ou tosilatos) ou diretamente sobre o anel aromático (como em substituições eletrofílicas aromáticas), o efeito de ressonância dos substituintes é fortemente aumentado. Experimentalmente podemos observar que a taxa de reação de substratos contendo grupos elétron-doadores na posição *para-*, em sistemas catiônicos, são muito maiores do que poderia ser predito pelos valores de σ de Hammett.

Este aumento no efeito de ressonância aparentemente ocorre como consequência da interação direta do sítio de reação positivamente carregada com o grupo elétron-doador em posição *para-* via forma de ressonância quinoidal. As constantes σ_p de Hammett ainda são válidas quando

estas interações mencionadas não ocorrem. Isto é, quando o substituinte está ligado na posição *meta*-, ou o grupo substituinte ligado na posição *para*- é fortemente elétron-retirador como os grupos nitro, ciano ou acetil.

Brown e Okamoto³⁴, vinte anos depois, plotando dados de solvólise dos cloretos de *t*-cumil substituídos desenvolveram uma nova série de constantes sigmas, específicas para grupos doadores de elétrons quando ligados na posição *para*-. Esta nova constante foi denominada de Brown-Okamoto, σ_p^+ , e pode ser obtida através da equação de Hammett-Brown, Equação 3.

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho^+ \cdot \sigma_p^+$$

Equação 3

É digno de nota que a equação de Hammett e de Hammett-Brown tem mostrado aplicações em outras áreas de pesquisa como estudos espectrométricos no infravermelho e RMN^{70, 71} e principalmente em estudos de modelagem molecular e planejamento de fármacos⁷².

Uma vez que os processos de aniquilação dependem fortemente das propriedades, eletrônicas e estruturais, do meio em que eles se processam, logo, o pósitron apresenta-se como uma sonda ímpar, particularmente no que tange aos estudos dos efeitos eletrônicos gerados por grupos substituintes ligados diretamente a sistemas aromáticos.

I.2 Pósitrons e Positrônio

I.2.i Pósitrons (e^+)

A existência do pósitron (e^+), prevista por Dirac¹ em 1928, a partir do tratamento quântico relativístico, foi confirmada pelo estudo da radiação cósmica, realizado por Anderson²⁻⁴ em 1932. Neste estudo, foi detectada uma partícula de massa igual a do elétron, mas com carga e momento magnético de mesmo módulo e sinal oposto. Este fato confere ao pósitron o caráter de antipartícula que resulta na possibilidade de aniquilação com o elétron.

O pósitron é uma partícula estável na ausência de elétrons. Mas ao interagir com a matéria, após ser termalizado (perda de energia para suas vizinhanças até atingir a energia térmica), ele se chocará com um elétron do meio e se aniquilará com emissão de radiação gama. Pode ocorrer que, após a colisão, se forme um estado ligado ($e^+ \cdots e^-$), o positrônio (Ps), que também se aniquila posteriormente.

O número de fótons emitidos depende das diversas leis de conservação, isto é, conservação da energia cinética, momento angular e paridade de carga. A aniquilação do pósitron pode se

processar com emissão de dois fótons gama (2γ) e, raramente, com a emissão de três fótons gama (3γ).

Para a aniquilação do par pósitron-elétron, com emissão de 2γ , Dirac calculou a seção de choque ($\sigma_{2\gamma}$), para um elétron livre movendo-se com velocidade (v) muito menor que a velocidade da luz (c), $v \ll c$:

$$\sigma_{2\gamma} = \pi \cdot r_0^2 \cdot \frac{c}{v}$$

Equação 4

onde, r_0 = raio clássico de elétron ou do pósitron.

Da Equação 4 conclui-se que a probabilidade de aniquilação aumenta com o decréscimo da velocidade da partícula. A constante de aniquilação para pósitrons livres na matéria ($\lambda_{2\gamma}$) e seu tempo de vida (τ_2) são dados pela Equação 5.

$$\lambda_{2\gamma} = \frac{1}{\tau_2} = \sigma_{2\gamma} \cdot v \cdot \rho_{e^-}$$

Equação 5

onde, ρ_{e^-} = densidade de elétrons do meio.

Das Equação 4 e Equação 5 conclui-se que a probabilidade de aniquilação depende da densidade eletrônica do meio (ρ_{e^-}), Equação 6.

$$\lambda_{2\gamma} = \frac{1}{\tau_2} = \pi \cdot r_0^2 \cdot c \cdot \rho_{e^-}$$

Equação 6

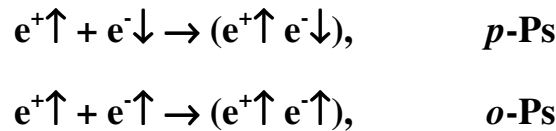
I.2.ii Positrônio (Ps)

As primeiras especulações sobre a possibilidade da existência do positrônio foram feitas por A. E. Ruark⁵ em 1945:

“In 1937 I conceived the Idea that an unstable atom composed of a positron and a negative electron may exist in quantities sufficient for spectroscopic detection. The name positronium is suggested. The spectrum of positronium would have lines at wavelengths twice as great as the hydrogen lines. The first line of the Lyman series would lie at 2430 Å and the Balmer series would run as follows: 13126 Å, 9722 Å, 8680 Å, and so on, to the limit at 7290 Å. It is possible that cosmic-ray positrons passing through a great thickness of nebulous matter might excite this spectrum.”

A confirmação experimental da existência do positrônio coube a Deutsch⁷⁻⁹ em 1949-51.

Dependendo dos spins do pósitron e do elétron, o positrônio pode ser formado em dois estados: um simpleto, se os spins envolvidos são antiparalelos (1S_0), que é o *para*-positrônio, representado pelo símbolo *p*-Ps e um tripleto, se seus spins são paralelos (3S_1), o *orto*-positrônio, representado pelo símbolo *o*-Ps.



Em virtude do *o*-Ps possuir três possíveis números quânticos magnéticos ($m_l = +1, 0, -1$), enquanto que o *p*-Ps possui apenas um ($m_l = 0$), a probabilidade de formação do primeiro, é três vezes maior do que o segundo. Ou seja, a multiplicidade ($2S + 1$) define o peso estatístico de cada estado, assim de todos os átomos de Ps formados, 75% são de *o*-Ps e 25% de *p*-Ps.

A interação magnética spin-spin e a interação de troca elétron-pósitron provocam o desdobramento hiperfino dos estados do Ps. Logo, o positrônio apresenta uma diferença de energia entre as duas formas^{73,74} de acordo com a Equação 7.

$$\Delta E = E_{o\text{-Ps}} - E_{p\text{-Ps}} = 8,4 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

Equação 7

A Tabela 1 mostra algumas propriedades do positrônio, comparativamente às do átomo de hidrogênio.

Tabela 1 – Algumas propriedades do átomo de positrônio, comparativamente às do átomo de hidrogênio.

Propriedades	Ps	H
Massa atômica (u.m.a)	0,00110	1,0080
Massa reduzida	1/2	0,99946
Raio de Bohr (nm)	0,106	0,053
Carga	0	0
Potencial de ionização (eV)	6,803	13,598
Afinidade eletrônica (eV)	0,2	0,75
Coefficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^5$)	30	4,5
Magnetismo	diamagnético	Paramagnético

Para o estado simpleto, de spin total $S = (+1/2) + (-1/2) = 0$ e com $L = 0$, tem-se que $J = 0$, caracterizando o estado inicial do sistema (antes da aniquilação). Como um fóton não pode possuir mais que uma unidade de momento angular ($L = 1$), o estado final envolve necessariamente, como um processo mais provável, um número par de fótons. Estes dois fótons são polarizados, à direita e

à esquerda, o que corresponde aos momentos angulares +1 e -1; se o p -Ps está em repouso, as energias são iguais a 511 keV e em direções opostas.

O tempo de vida do p -Ps pode ser deduzido a partir da combinação da Equação 5 com a função de onda do positrônio. Tal tratamento fornece o tempo de vida do p -Ps no vácuo igual a 0,125 ns.

No caso do o -Ps, tem-se $S = 1$ e $J = 1$ (para o caso mais simples, em que $L = 0$) para definir o estado inicial. O número de fótons emitidos será necessariamente ímpar. Desta forma, tem-se a emissão de três fótons. A relação entre as constantes de decaimento, para a aniquilação do Ps, com emissão de 2γ (p -Ps) e 3γ (o -Ps) é mostrada através da Equação 8.

$$\frac{\lambda_{2\gamma}}{\lambda_{3\gamma}} = 1115$$

Equação 8

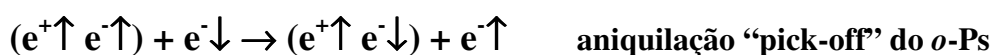
E, conseqüentemente, temos que o tempo de vida do o -Ps, no vácuo, é igual a 140 ns.

Conforme descrito anteriormente, o *para*-positrônio (p -Ps) tem um tempo de vida menor que a do *orto*-positrônio (o -Ps) e aniquila-se via dois gama, enquanto o o -Ps aniquila-se via três gamas. Os tempos de vidas intrínsecos (no vácuo) são 0,125 ns e 142 ns para o p -Ps e o -Ps, respectivamente.

Em um meio material de caráter predominantemente molecular, a densidade eletrônica é suficientemente baixa para que o -Ps possa ter sua função de onda alterada com um dos elétrons do meio, de spin anti-paralelo em relação ao do pósitron, o que culmina com a aniquilação do o -Ps ocorrendo via dois gamas. Este fenômeno é denominado aniquilação “pick off” do positrônio.

A aniquilação “pick off”, que também depende das propriedades físico-químicas do meio, não altera somente a via de aniquilação (3 gamas para 2 gamas), ela também diminui significativamente a vida média do o -Ps de 142 ns (no vácuo) para algumas unidades de nanosegundos.

No processo “pick off”, o pósitron do o -Ps se aniquila com um elétron externo, de spin oposto ao seu^{75, 76}:



Brandt *et al*⁷⁵, empregando o modelo do poço de potencial do volume livre sugere que a constante de decaimento de “pick-off” do o -Ps é proporcional da densidade eletrônica (ρ_e) do meio.

A determinação experimental da vida média do o -Ps é um dos métodos mais eficientes no estudo da química do pósitron e positrônio. Isto se deve ao fato de que a vida média do o -Ps fornece

informações sobre a densidade eletrônica do meio, a qual governa as propriedades básicas das ligações químicas nos materiais, e também da estrutura física das moléculas que constituem o material.

Como o processo de aniquilação depende fortemente das propriedades eletrônicas e estruturais do meio em que ele se processa, logo, apresenta-se como uma técnica analítica extremamente poderosa, particularmente no que se refere às informações estruturais sub-nanométricas das moléculas constituintes do meio condensado. O processo de aniquilação é sensível ao estado físico do meio (se sólido, líquido ou gasoso), mudanças de fase (se sistemas cristalinos ou amorfos), sendo ainda sensível a propriedades físico-químicas, tais como: tensão superficial, viscosidade, densidade, densidade eletrônica, presença de vacâncias/defeitos, volume livre, buracos, poros e voides, fenômenos de superfície, etc.

I.2.iii Modelos de Formação do Positrônio

Os pósitrons, formados pelo decaimento β^+ , possuem energia de algumas centenas de eV até algumas unidades de MeV. Quando estes pósitrons são injetados em um meio qualquer, perdem energia para as espécies do meio, ionizando, excitando os níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais, bem como transferindo quantidade de momento.

Durante este processo, menos de 5% dos pósitrons são aniquilados, até que a faixa de energia se situe entre 5 e 10 eV. Este processo de desaceleração ocorre em alguns picos segundos. Após a desaceleração do pósitron, há a probabilidade de formação do positrônio e, para explicar a sua formação, atualmente existem quatro modelos: Modelo do Ore⁷⁷, Modelo do “*Spur*”^{78, 79}, Modelo Ressonante⁸⁰ e Modelo do Volume Livre^{81, 82}.

O Modelo do Ore⁷⁷ é o mais antigo, de maior aplicação em fase gasosa. Segundo este modelo, a reação de formação do Ps será efetiva apenas em uma dada região energética, onde processos como ionização, excitações eletrônicas e desaceleração sejam menos prováveis de ocorrer. Esta região é denominada de “Ore gap” e é dada pela Equação 9.

$$\mathbf{V - V_{Ps} \leq E \leq V}$$

Equação 9

sendo: \mathbf{V} é a energia de ionização das moléculas do meio e, $\mathbf{V_{Ps}}$ é a energia de ionização do positrônio, Ps (6,8 eV).

As interações interatômicas e intermoleculares não são levadas em consideração neste modelo. Desta forma, poucos sistemas gasosos obedecem ao modelo do “Ore gap”. Nas fases

condensadas, devido a afinidade eletrônica das moléculas do meio, bem como a afinidade por pósitrons e positrônio, tal teoria é inaplicável na forma proposta.

O modelo do do “*spur*” foi proposto por Mogensen⁷⁸ para sistemas líquidos e sólidos. Pósitrons emitidos de um núcleo radioativo, por exemplo, ²²Na (utilizado por nosso grupo), penetram uma distância pequena dentro do meio condensado (por exemplo, 0,2 – 0,5 mm em líquidos), antes de se termalizarem. A termalização ocorre em torno de uma unidade de picosegundo (1 ps), sendo que durante a desaceleração do pósitron, este produz em seu caminho várias espécies reativas, como íons e elétrons. Os últimos efeitos ocorrem a uma curta distância da termalização, e tal região é denominada de “*spur*” (cacho). Logo, “*spur*” é uma micro região da matéria contendo espécies lábeis reativas (elétrons, buracos, moléculas excitadas, cátions e ânions), onde ocorre a formação do Ps.

O pósitron não pode formar positrônio com um dos elétrons comprometidos na ligação da molécula, uma vez que a energia de ligação do Ps é de apenas 6,8 eV, enquanto as energias de ligação nas moléculas é da ordem de 9 a 12 eV. Entretanto, Ps pode ser formado pela reação entre os elétrons gerados durante a termalização, que se encontram dentro do “*spur*”.

A probabilidade de formação do positrônio depende do rendimento de ionização do meio, das interações inter e intramoleculares e dos vários processos que podem ocorrer no “*spur*”, tais como: recombinação elétron-cátion, difusão do elétron e pósitron para fora do “*spur*” e reação do e⁺ com moléculas, íons, radicais e estados excitados. Estes processos dependem das propriedades do meio tais como: viscosidade, tensão superficial, constante dielétrica, volume livre, etc.

Neste modelo, a inibição da formação do positrônio é uma consequência da reação de captura do elétron e/ou do pósitron por espécies ou processos que estejam ocorrendo simultaneamente no meio.

O Modelo Ressonante⁸⁰ de formação do Ps é o mais recente, contém aspectos de ambos os modelos, do “Ore gap” e do “*spur*”. Neste modelo, a formação do positrônio ocorre via reação do pósitron com o elétron em um dado intervalo de energia (similar ao “Ore gap”), e toma lugar no “*spur*” terminal do pósitron (similar ao modelo do “*spur*”). Mas existem várias diferenças entre este modelo e os anteriormente descritos. Enquanto na teoria do “Ore gap” apenas o fator termodinâmico é levado em consideração, no modelo ressonante são ressaltados os aspectos termodinâmicos e cinéticos. Assim, o modelo fornece a probabilidade de formação do positrônio em função do valor da energia do pósitron. Fatores como colisão inelástica, mecanismo de ressonância e contribuição dos estados excitados para formação do Ps são enfatizados neste modelo.

Apesar do modelo ressonante ser o mais recente, sua utilização nos resultados encontrados na literatura específica é praticamente negligenciável. Isto se deve ao fato que o modelo ressonante não consegue ir além do que já era contemplado pelo modelo do “spur”.

De acordo com o modelo do Volume Livre, a região do sólido onde o Ps é formado, e também decai, corresponde a espaços vazios pré-existentes denominados “volume livre”, quer sejam de origem intrínseca ou extrínseca. Logo, técnicas espectroscópicas que utilizam o pósitron como sonda tem se mostrado promissoras no estudo local de volume livre em polímeros e outros materiais. Isto devido ao pequeno tamanho da sonda Ps (1,59 Å) o que a torna sensível a pequenos buracos e/ou volume livre (da ordem de unidades de Å). O curto tempo de “vida” da sonda *o*-Ps em polímeros (1 – 4 ns) também abre possibilidades de se estudar volumes livres oriundo do movimento molecular ($>10^{-10}$ s);

Tao (1972)⁸¹ e Eldrup (1982)⁸² propuseram uma equação para cálculo da dimensão do volume livre, considerando um modelo simples no qual a partícula *o*-Ps reside numa esfera com raio com barreira de potencial infinito.

A velocidade de aniquilação da espécie *o*-Ps (em ns) via “pick-off” é dado pela Equação 10.

$$\frac{1}{\tau_3} = \lambda_{2\gamma} = 2 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \cdot \text{sen} \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]$$

Equação 10

Uma das aplicações de maior sucesso da equação do volume livre, nos últimos anos, está relacionada com sistemas poliméricos.

Esta aproximação semi-empírica assume uma camada homogênea de elétrons de espessura $\Delta R = R_0 - R$. Onde R_0 é o raio do potencial esférico infinito e R é o raio do volume livre.

O valor de $\Delta R = 0,166$ nm foi determinado empiricamente, testando-se a equação do volume livre com vários compostos, para os quais conhecia-se, com segurança, as dimensões dos espaços vazios, determinados por técnicas alternativas.

Uma boa correlação é obtida para “buracos” de dimensões de raio de até 1nm ($\tau_3 \sim 8 - 9$ ns). Esta faixa foi ampliada para volumes livres com raios maiores que 1nm, isto é, vidas médias de *o*-Ps de 20 ns, assim como para cavidades cilíndricas^{83, 84}.

A equação do volume livre originalmente proposta por Tao, além de bastante simples, aplica-se muito bem a materiais poliméricos e cerâmicos, desde que as dimensões dos volumes livres nestes estejam dentro dos limites da sonda.

I.2.iv Efeito da Temperatura na Formação de Positrônio em Sólidos Orgânicos:

Nas décadas de 80 e 90 vários pesquisadores estudando polímeros amorfos e semicristalinos, relataram que a baixas temperaturas (menores que 200 K) observava-se um aumento significativo na formação da espécie *orto*-positrônio em função do tempo de medida (tempo de exposição do material à fonte de pósitrons)^{85, 88}, Figura 5. Por mais de dez anos as explicações para essa dependência quase sempre se concentravam em especulações sobre mudanças nas propriedades físicas dos polímeros a baixas temperaturas^{86, 87 e 89}.

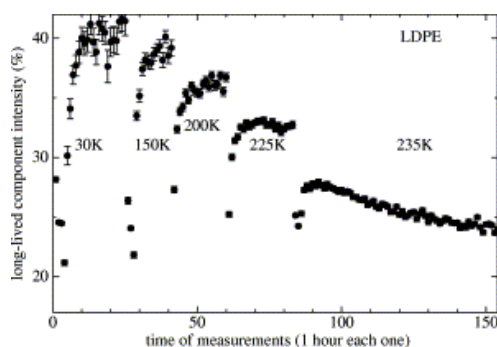


Figura 5 – Aumento de I_3 com tempo de medida a baixas temperaturas obtidas para polietileno de baixa densidade. Figura extraída da referência⁹⁰.

Em 1998, Wang *et al*⁹¹ propuseram que a baixas temperaturas haveria uma dependência de I_3 com a densidade de elétrons armadilhados. Fato que foi confirmado experimentalmente em 2000 por Hirade *et al*⁹².

De acordo com Hirade *et al*⁹², a baixas temperaturas, quando o pósitron interage com a matéria, os elétrons gerados nas ionizações da matéria pelo pósitron com alta energia cinética, acabam ficando armadilhados nas cavidades intermoleculares, tornando-se mais suscetíveis a interagirem com pósitrons posteriores e, conseqüentemente, aumentando o rendimento na formação de Ps. À temperatura ambiente estes elétrons teriam energia suficiente para “escapar” destas cavidades e se difundir pelo material.

Mudanças na probabilidade de formação de positrônio, similares às aquelas relatadas para polímeros, também foram descritas para alguns cristais orgânicos⁹³⁻⁹⁶, Figura 6. No entanto, em sua grande maioria envolvendo apenas hidrocarbonetos de cadeias longas. Logo, estudos do efeito da temperatura na formação de positrônio em sistemas orgânicos sólidos mais complexos que hidrocarbonetos são escassos na literatura e, portanto, uma área de grande interesse no estudo da química do pósitron e do positrônio.

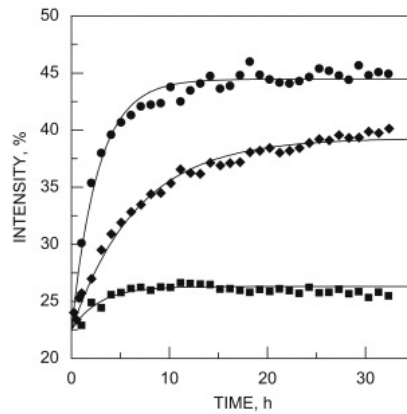
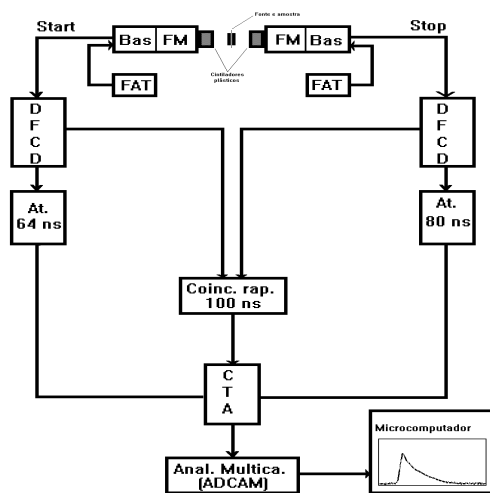


Figura 6 – Aumento de I_3 com o tempo de medida para *n*-heptadecano: (♦) 130 K, (●) 213 K e (■) 273 K. Figura extraída da referência ⁹⁶.

I.3 Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons - EVMP:

O princípio de funcionamento da técnica está ligado ao fato de que as espécies positrônicas possuem diferentes tempos de vida, e que durante a formação do pósitron há emissão, praticamente simultânea, de um fóton de energia igual 1,275 MeV (sinal de “start”) e que no processo de aniquilação há a emissão de fótons com energia igual a 0,511 MeV (sinal de “stop”). Logo, a técnica permite mensurar o tempo de vida das diferentes espécies positrônicas, isso é, medindo o tempo decorrido entre o “nascimento” do pósitron até seu desaparecimento (“morte”) pelo processo de aniquilação.

O equipamento, que grosseiramente pode ser visto como um cronômetro, com capacidade de medir picossegundos (10^{-12} s), mede esse tempo com a utilização de um circuito eletrônico de coincidência, muito comum em Física Nuclear. O esquema simplificado desse equipamento é apresentado na Figura 7.



Onde:

FM	Fotomultiplicadoras + Cintiladores (plástico)
Bas	Base
FAT	Fontes de Alta Tensão
DFCD	Discriminadores Diferenciais à Fração Constante
At.	Unidade de Atraso
CTA	Conversor Amplitude Tempo

Figura 7 – Esquema de uma montagem EVMP

O equipamento, ilustrado na Figura 7, utilizado em medidas de tempo de vida é formado por um circuito de coincidência rápido-rápido constituído de duas fotomultiplicadoras (FM) equipadas com cintiladores plásticos ligados à módulos discriminadores diferenciais à fração constante (DFCD) que selecionam os pulsos situados em uma determinada faixa de energia e alimentam um módulo conversor tempo amplitude (CTA). O CTA encontra-se ligado a um módulo analisador multicanal (ADCAM) que transfere a informação a um computador.

Os espectros de tempo de vida obtidos representam a probabilidade de aniquilação em função do tempo $N(t)$ e é composto de um número limitado de decaimentos exponenciais do tipo $e^{-\lambda_i t}$, sendo λ_i é a constante de decaimento de determinada espécie positrônica, sobrepostos ao ruído de fundo (RF) e convoluído da função resolução $R(t)$. O espectro de tempo de vida é representado pela Equação 11.

$$N(t) = \int_0^{\infty} \left[R(t-t') \sum_{i=1}^n N_i^0 \cdot e^{-\lambda_i t'} \right] \cdot dt' + RF$$

Equação 11

A quantidade relativa de cada espécie (I_i) é dada pela área sob a respectiva componente do espectro, comparada com a área total (Equação 12).

$$I_i = \frac{\int_0^{\infty} N_i^0 \cdot e^{-\lambda_i t} \cdot dt}{\sum_{i=0}^n \int_0^{\infty} N_i^0 \cdot e^{-\lambda_i t} \cdot dt}$$

Equação 12

Os parâmetros de vida média (τ_i) e intensidade (I_i) das espécies positrônicas são obtidos dos espectros experimentais pelo programa POSITRONFIT-EXTENDED^{97,98} após correção de fonte e deconvolução temporal.

Podemos observar na Figura 8 um espectro experimental obtido pela EVMP.

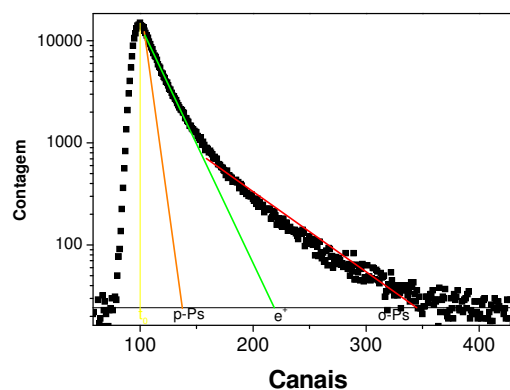


Figura 8 – Espectro de aniquilação* típico, Al(dpm)₃, a 294 K (EVMP).

* - As retas de decaimento mostradas no espectro são de caráter puramente ilustrativo e, portanto, não representam de fato uma deconvolução.

O espectro da água, analisado como discutido anteriormente, leva aos valores abaixo:

$$\tau_i / \text{ns} \quad \tau_1 = 0,12 \quad \tau_2 = 0,35 \quad \tau_3 = 1,63$$

$$I_i / \% \quad I_1 = 24,1 \quad I_2 = 19,9 \quad I_3 = 56,0$$

em que $i = 1, 2, 3$, refere-se a aniquilação das espécies $p\text{-Ps}$, e^+ livre e $o\text{-Ps}$, respectivamente.

Capítulo II

II.1 Estudo dos Reagentes:

II.1.i Complexos Supramoleculares

II.1.ii Compostos Aromáticos Substituídos

II.2 Metodologia:

II.2.iii Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

II.2.ivi Análise Térmica

II.2.viii Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FTIR -ATR)

II.2.vi Difração de Raios X de pó (DRX - pó)

II.2.vii Difração de Raios X monocristal (DRX)

II.2.viii Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP)

II.1 Estudo dos Reagentes:

II.1.i Complexos Supramoleculares

Óxido de Trifenilfosfina – TPPO (Base de Lewis) – O óxido de trifenilfosfina, abreviado como TPPO, é um composto de fórmula $OP(Ph)_3$ em que ($Ph = C_6H_5$). O TPPO, Figura 9, é conhecido na literatura por formar complexos em solução e no estado sólido com uma grande variedade de moléculas orgânicas⁹⁹. Esses complexos são estabilizados por fortes ligações de hidrogênio entre o oxigênio da fosforila ($P=O$) e o hidrogênio ($H-$) do substrato. Sua estrutura cristalina é bem conhecida¹⁰⁰⁻¹⁰¹, veja Tabela 2. Sua aplicação vai desde ligante em vários complexos supramoleculares¹⁰² e metálicos¹⁰³ até como um eficiente “organic light-emitting devices” (OLEDs)¹⁰⁴.

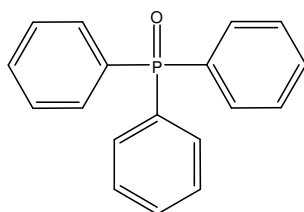
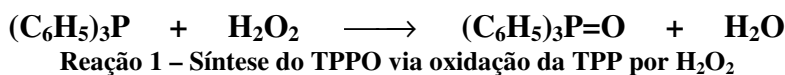


Figura 9 – Estrutura Molecular do TPPO

O óxido de trifenilfosfina pode ser obtido via oxidação da trifenilfosfina com peróxido de hidrogênio, segundo Reação 1.



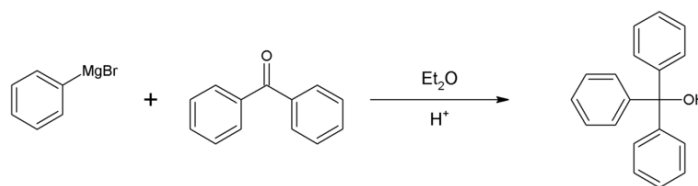
O TPPO também é obtido como subproduto de muitas reações úteis em síntese orgânica, incluindo a Wittig^{105,106}, Staudinger^{107,108} e reações Mitsunobu¹⁰⁹.

Tabela 2 – Dados cristalográficos do TPPO

Sistema Cristalina	Ortorrômico	$D_x / g.cm^{-3}$	1,233
Grupo Espacial	<i>Pbca</i>	Z	8
a (Å)	29,085 (15)	P–O (Å)	1,487 (3)
b (Å)	9,149 (4)	P–C (Å)	1,795 (5)
c (Å)	11,266 (5)	P–C (Å)	1,799 (5)
V (Å ³)	2997,9	P–C (Å)	1,804 (5)

Trifenilmetanol – TFNM (Ácido de Lewis) – também conhecido como trifenilcarbinol, possui três anéis fenila e um grupo hidroxila ligado ao átomo de carbono central. Em solução fortemente ácida, o TFNM, produz uma coloração amarela intensa, devido à formação de um carbocátion estável. Na estrutura cristalina as moléculas de TFNM formam ligações de hidrogênio

ordenadas num tetrâmero¹¹⁰⁻¹¹³, Figura 10. O trifenilmetanol pode ser obtido a partir da benzofenona e reagente de Grignard¹¹⁴, conforme Reação 2.



Reação 2 – Síntese do TFNM a partir da benzofenona e reagente Grignard

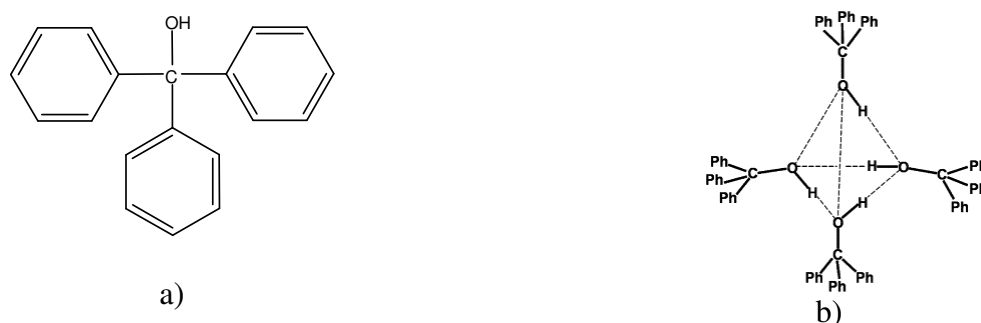


Figura 10 – Estrutura a) Molecular e b) tetrâmero do TFNM

Os parâmetros cristalográficos do TFNM obtidos por Difração de raios X¹¹² e Difração de Nêutrons¹¹² são apresentados de forma resumida na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados cristalográficos do TFNM

	D. Nêutrons	DRX	DRX
Temperatura	100 K	113 K	293 K
Sistema Cristalina	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Grupo Espacial	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
a (Å)	19,089 (6)	19,107 (1)	19,311(1)
c (Å)	26,776 (9)	26,800 (1)	26,875 (1)
V (Å ³)	8450 (5)	8473,1 (8)	8679,5 (7)
Dx / g.cm ⁻³	---	---	1,20*
Z	24	24	24
C–O (Å)	---	---	1,453 (11)*
O _{apical} ...O _{basal} (Å)	2,90 (2)	2,859 (5)	2,905 (4)
O _{basal} ...O _{basal} (Å)	2,90 (2)	2,854 (5)	2,901 (4)

* - Dados extraídos do trabalho de Ferguson (1992)¹¹⁰.

A estrutura cristalina do TFNM complexado com TPPO (1/1) também é encontrada na literatura científica¹¹⁵.

Acetanilida – ACTL (Ácido de Lewis) – A acetanilida é um derivado da acetamida, e possui uma ligação similar à peptídica. É considerada também como um acetil derivado da anilina, Figura 11. Por este último ponto de vista, é interessante ver que tipo de efeito eletrônico será produzido na molécula de anilina quando uma carbonila, um grupo bem conhecido como retirador de elétrons, está diretamente ligado ao átomo de nitrogênio.

Em conexão com a natureza da ligação peptídica, muita atenção tem sido dedicada à estrutura molecular da acetanilida¹¹⁶. Uma variedade de técnicas físico-químicas, incluindo medidas de momento de dipolo¹¹⁷, de pressão de vapor¹¹⁸ e espectroscopias na região do infravermelho^{119, 120} e do ultravioleta¹²¹⁻¹²⁴, tem sido aplicadas no estudo da estrutura desta substância.

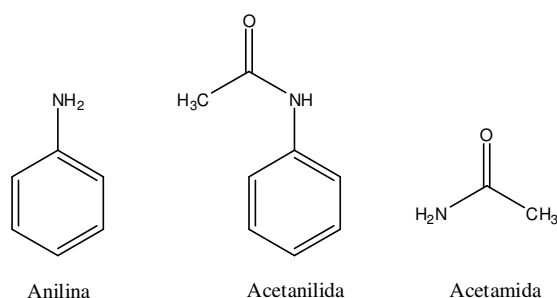


Figura 11 – Estrutura molecular da anilina, acetanilida e acetamida

A estrutura cristalina da ACTL é bem conhecida na literatura científica¹²⁵⁻¹²⁸, Tabela 4. O hidrogênio do grupo amida propicia esta substância a formar fortes ligações de hidrogênio.

Tabela 4 – Dados Cristalográficos da ACTL obtidos por difração de Raios X e de Nêutrons

	DRX ^{126, 127}	D. Nêutrons ¹²⁸	
Temperatura / K	294	15	295
Sistema Cristalina	Ortorrômbica	Ortorrômbica	Ortorrômbica
Grupo Espacial	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
a (Å)	19,640	19,466 (3)	19,615 (3)
b (Å)	9,483	9,332 (1)	9,474 (1)
c (Å)	7,979	7,735 (1)	7,980 (1)
V (Å ³)	1486,1	1405,1 (3)	1482,9 (3)
Dx / g.cm ⁻³	1,207	1,2779 (3)	1,2108 (2)
Z	8	8	8
N–H (Å)	---	1,020 (2)	1,007 (5)
N...O (Å)	2,943 (3)	2,905 (1)	2,935 (3)
C–O (Å)	1,219 (3)	1,233 (1)	1,222 (3)

II.1.ii Compostos Aromáticos Substituídos

Hammett^{32, 33} postulou que o efeito do substituinte na ionização do ácido benzóico podia ser usado como modelo para estimar o efeito eletrônico dos grupos substituintes no anel aromático. A idéia básica é que, para reações que envolvam reagentes aromáticos, onde a diferença entre eles é somente a natureza do grupo substituinte, a mudança na energia livre de ativação é proporcional à mudança na energia livre de Gibbs da reação. Este fato tem apresentado grandes contribuições na elucidação de mecanismos de reações orgânicas e bioquímicas¹²⁹. Os valores das constantes de Hammett (σ_m e σ_p constantes relativas aos substituintes nas posições *meta*- e *para*-, respectivamente) refletem a extensão na qual os substituintes na posição *meta*- ou *para*- do anel fenil interage com o sítio de reação através da combinação dos efeitos de ressonância e de campo (indutivo).

Brown e Okamoto³⁴, através dos dados de solvólise dos derivados do cloreto de *t*-cumil, estabeleceram uma nova série de constantes sigmas, especificamente para grupos doadores de elétrons na posição *-para*. A também chamada constante de Brown-Okamoto, σ_p^+ , leva em conta somente os efeitos de ressonância. Assim, por comparação com Hammett σ_p é possível confirmar qual efeito (indutivo ou mesomérico) é o predominante no sistema estudado.

No presente trabalho foram utilizadas substâncias derivadas do benzeno disubstituído e do naftaleno monosubstituído, nas posições *orto*-, *meta*- e *para*-, para o primeiro e 1- ou (α) e 2- ou (β) para o segundo. Os grupos substituintes selecionados foram: hidroxila (-OH), amina (-NH₂), nitrila (-CN) e nitro (-NO₂), Figura 12.

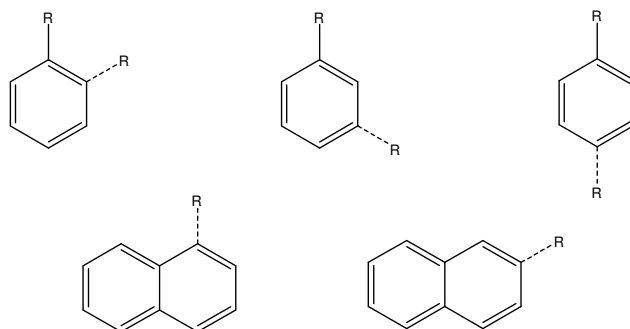


Figura 12 – Derivados benzênicos e naftalênicos onde R = -NH₂ / -OH / -CN / -NO₂

II.2 Metodologia:

II.2.i Preparação dos Complexos Supramoleculares:

Os complexos supramoleculares cristalinos foram preparados através da dissolução da base de Lewis, TPPO (Aldrich, 98% de pureza) e do ácido de Lewis, TFNM (Aldrich, 97% de pureza) ou ACTL (Aldrich, > 98% de pureza) em solventes específicos (benzeno e solução tolueno-diclorometano 1:1, respectivamente), em proporções previamente escolhidas, de tal modo a cobrir a toda a faixa de composição, a saber: 0,125, 0,250, 0,375, 0,500, 0,625, 0,750 e 0,875 em fração molar. A complexação se deu mediante evaporação lenta do solvente e cristalização controlada, à temperatura ambiente.

As misturas físicas foram obtidas pela adição quantitativa do ácido de Lewis em massa conhecida da base de Lewis, ambos previamente pulverizados. Os sistemas foram homogeneizados por agitação lenta e imediatamente analisados (para evitar a formação de complexos na superfície dos cristalitos).

II.2.ii Sistemas Aromáticos Substituídos:

Os compostos que constituem os sistemas aromáticos substituídos foram adquiridos da Aldrich com pureza maior ou igual a 98% e, portanto, após caracterização por FT-IR e RMN de ^1H , foram analisados sem purificação.

II.2.iii Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Os cromatogramas foram obtidos em cromatógrafo a líquido Shimadzu Série 20A com coluna Supelcosil 250 x 4,6 mm (Supelco). Como fase móvel foi utilizada uma solução metanol/água, em proporção específica para cada sistema (ver resultados), em fluxo constante e igual a 1,0 mL/min. Para detecção foi utilizado detector UV a 254 e 280 nm. Volume de injeção da amostra foi de 20 μL por corrida.

II.2.iv Análise Térmica

As curvas de TGA, DTG e DTA foram obtidos em um termoanalisador STA409EP da NETZSCH sob atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL.min $^{-1}$). Amostras em forma de pó e com massa da ordem de 10 mg, em cadinho de alumina (Al_2O_3), foram submetidas ao seguinte programa de temperatura: aquecimento de 30 a 500 $^\circ\text{C}$ numa razão de 10 $^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

As curvas de DSC foram obtidas em equipamento DSC60 da SHIMADZU sob atmosfera dinâmica de N_2 (80 mL.min $^{-1}$). Amostras em forma de pó e com massa da ordem de 10 mg, em

cadinho de alumínio, foram submetidos ao seguinte programa de temperatura: aquecimento de 30 a 200 °C numa razão de 10 °C.min⁻¹.

II.2.v Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FTIR -ATR)

Os espectros de absorção molecular na região do infravermelho foram obtidos em equipamento NICOLET 380 – FTIR-ATR da Thermo Scientific, na região de 4000 a 650 cm⁻¹. As medidas foram realizadas diretamente nas amostras com Reflectância Total Atenuada.

II.2.vi Difração de Raios X de pó (DRX - pó)

As medidas de difração de raios X em Pó (DRXP) foram realizadas em difratômetro Rigaku – Modelo Geigerflex, com amperagem de 25 mA, voltagem de 35kV, e tubo de cobre (CuK α), cujo comprimento de onda é $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$. A difração angular 2θ no intervalo entre 5 e 60° foi realizada com velocidade de varredura de 4° min⁻¹.

II.2.vii Difração de Raios X monocristal (DRX)

A técnica de difração de raios X de monocristal foi utilizada com o objetivo de se determinar as estruturas cristalinas dos complexos supramoleculares que ainda não foram relatadas na literatura específica ou com dados insuficientes para concretização desta tese.

II.2.viii Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP)

As medidas de EVMP foram efetuadas em atmosfera de ar, à temperatura de 294 \pm 1K, em um sistema de coincidência rápido-rápido (ORTEC), com resolução temporal de 260 ps. Como fonte de pósitrons foi utilizado ²²NaCl (Amersham) com atividade de aproximadamente 15 μ Ci, colocado entre duas folhas de Kapton de 7 μ m de espessura. As amostras foram dispostas como um “sanduíche”, introduzindo-se, entre elas, a fonte de pósitrons. Os espectros de tempo de vida foram analisados com três componentes, utilizando-se o programa Pósitron-Fit Extend^{97, 98}, que forneceu os parâmetros tempo de vida (τ_i) e intensidade relativa (I_i), em que $i = 1,2,3$, representam as espécies *p*-Ps, *e*⁺ e *o*-Ps, respectivamente. Para os tempos de vida obtidos, a componente mais curta ($\tau_1 = 0,125 \text{ ns}$) foi associada ao *p*-Ps e foi mantida fixa na análise dos espectros. A análise com esse parâmetro livre forneceu resultados semelhantes, dentro do erro experimental da medida.

As medidas a 80K foram realizadas em criostato OXFORD o qual foi acoplado entre os detectores da EVMP.

II.2.ix Teoria do Funcional de Densidade (DFT):

Os cálculos teóricos foram feitos empregando-se o método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), utilizando-se o modelo RHF (*Restricted Hartree-Fock*) como tipo de campo auto-consistente (apropriado para estruturas eletricamente neutras, como neste caso) e a função de base STO-3G. Inicialmente, as estruturas foram construídas no programa ChemSketch v. 12.0 e otimizadas utilizando-se método semi-empírico, com o hamiltoniano PM6, para em seguida serem submetidas a otimização por meio do método DFT (métodos estes disponíveis no programa GABEDIT). Foram feitos cálculos de cargas eletrônicas, momentos dipolares, ordens de ligação e parâmetros geométricos (comprimentos e ângulos) e orbitais de fronteira (HOMO/LUMO) para comparação entre as estruturas e visualização dos resultados.

Capítulo III

Resultados e Discussão

III.1 Complexos Supramoleculares Cristalinos

III.1.i [TPPO(1-X)·TFNMX]

III.1.i.a Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

III.1.i.b Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC:

Análise Térmica

III.1.i.d Espectros de absorção molecular na região do infravermelho

III.1.i.e Difração de Raios X – monocristal e pó

III.1.i.f Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP):

III.1.i.g Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP) / Criostato:

III.1.ii [TPPO(1-X)·ACTLX]

III.1.ii.a Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

III.1.ii.b Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC:

III.1.ii.c Análise Térmica

III.1.ii.d Espectros de absorção molecular na região do infravermelho

III.1.ii.e Difração de Raios X de monocristal

III.1.ii.f Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP):

III.1.ii.g Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP) / Criostato:

III.2 Compostos Aromáticos Substituídos

III.1 Complexos Supramoleculares Cristalinos

A priori a escolha dos precursores atendeu aos requisitos de serem sólidos e estáveis às condições ambiente; Potencialmente capazes de formarem complexos supramoleculares estáveis através de ligação de hidrogênio; Tenham estrutura relativamente simples para maior controle das variáveis que afetam a formação de positrônio; Os ácidos de Lewis devem ser necessariamente homosíntons do tipo amida ou álcool; Presença de anéis aromáticos de modo que conferisse às substâncias propriedades luminescentes mensuráveis através da espectroscopia de luminescência.

Inicialmente, seja por referências da literatura ou por acessibilidade, foram analisadas as seguintes substâncias: Base de Lewis: óxido de trifenilfosfina (TPPO), óxido de trifenilarsina (TPAO), benzofenona (BZFN), dibenzalacetona ((1E,4E)-1,5-difenilpenta-1,4-dien-3-ona) (DBZC); Ácidos de Lewis: benzanilida (N-fenilbenzamida) (BZND), benzamida (BZMD), acetanilida (ACTL) e trifenilmetanol (TFNM), Figura 13 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) respectivamente.

Os parâmetros de aniquilação obtidos através da EVMP para este conjunto de substâncias são apresentados na Tabela 5.

A análise dos resultados apresentados na Tabela 5 nos permite classificar as substâncias precursoras de acordo com a formação ou não de positrônio: TPPO, BZMD, TFNM e ACTL (formadores de positrônio) e TPAO, BZFN, DBZC e BZND (não formadores de positrônio).

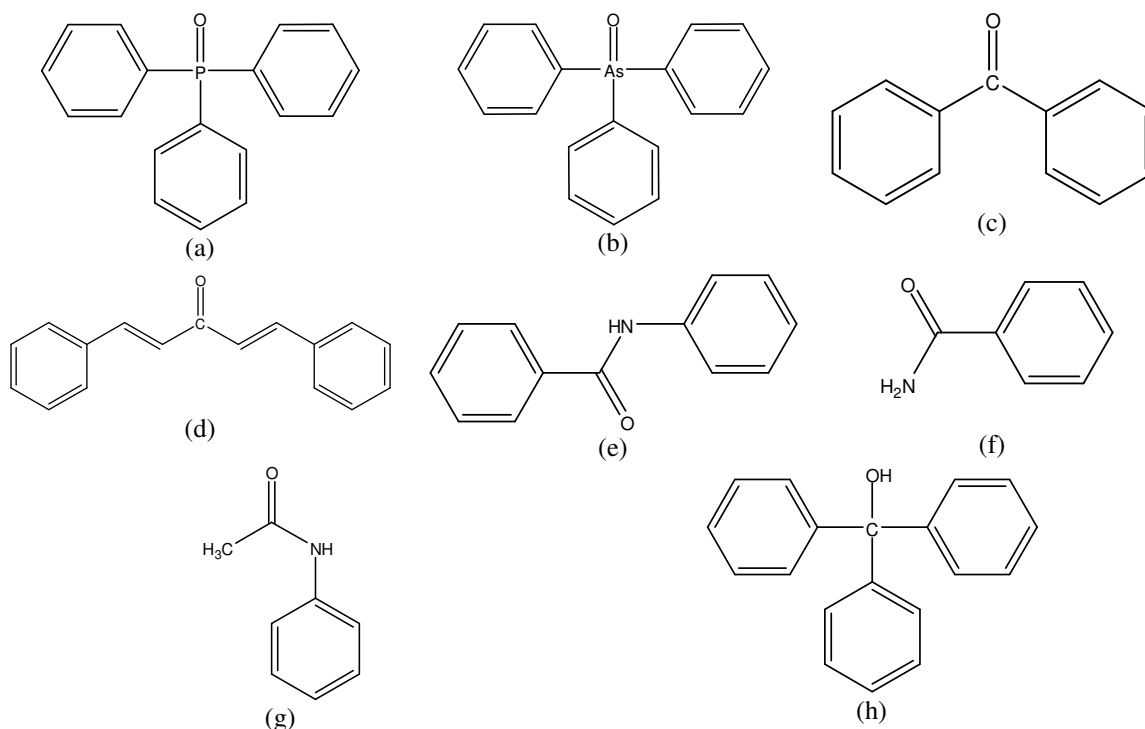


Figura 13 – Precursores potencialmente formadores de complexos supramoleculares cristalinos: (a) TPPO, (b) TPAO, (c) BZFN, (d) DBZC, (e) BZND, (f) BZMD, (g) ACTL e (h) TFNM

Tabela 5 – Parâmetros de aniquilação obtidos para conjunto de substâncias potencialmente formadoras de complexos supramoleculares cristalinos

Composto	Sigla	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$
óxido de trifenilfosfina	TPPO	$1,24 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,02$	$35,0 \pm 1,5$	$36 \pm 1,3$
óxido de trifenilarsina	TPAO	$1,32 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,01$	$10,5 \pm 1,0$	$69 \pm 1,4$
benzofenona	BZFN	$1,94 \pm 0,07$	$0,33 \pm 0,01$	$3,0 \pm 1,0$	$80 \pm 1,2$
dibenzalocetona	DBZC	$1,87 \pm 0,09$	$0,32 \pm 0,01$	$3,0 \pm 1,0$	$80 \pm 1,4$
benzanilida	BZND	$1,84 \pm 0,07$	$0,33 \pm 0,01$	$5,0 \pm 1,0$	$72 \pm 1,2$
benzamida	BZMD	$1,27 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,01$	$33,0 \pm 1,0$	$30 \pm 1,0$
acetanilida	ACTL	$1,08 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,02$	$35,0 \pm 1,5$	$35 \pm 1,3$
trifenilmetanol	TFNM	$1,25 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,02$	$36,0 \pm 1,5$	$40 \pm 1,1$

Um dado bastante interessante pode ser obtido quando comparamos o parâmetro relativo à probabilidade de formação de positrônio do TPPO ($I_3 = 35 \%$) com aquele do TPAO ($I_3 = 10,5 \%$), uma vez que a única diferença entre estas espécies está no átomo central da molécula: fósforo (P) para TPPO e arsênio (As) para TPAO. Logo, a utilização de algum parâmetro que leva em consideração apenas as propriedades atômicas pode ser de grande valia no estudo deste caso. Um parâmetro físico-químico que está baseado nas propriedades do átomo e que, portanto, será aplicado neste trabalho, foi proposto por Robert Mulliken: eletronegatividade de Mulliken χ_M .

De acordo com a definição de Mulliken, a eletronegatividade de um elemento é a média da energia de ionização (E_I) e da afinidade eletrônica (A_E) e conseqüentemente a energia média dos orbitais de fronteira do átomo, Equação 13.

$$\chi_M = \frac{1}{2}(E_I + A_E)$$

Equação 13

sendo:

χ_M = eletronegatividade de Mulliken; E_I = energia de ionização; A_E = afinidade eletrônica.

Do trabalho de Allen¹³⁰ extraímos os valores de eletronegatividade de Mulliken para os elementos do grupo 15 da tabela periódica, Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de eletronegatividade de Mulliken (χ_M) obtidos para os elementos do grupo 15¹³⁰

N ^o Atômico	Elemento	χ_M
7	N	3,08
15	P	2,39
33	As	2,26
51	Sb	2,06

A Figura 14 mostra o comportamento da eletronegatividade de Mulliken em função do número atômico dos elementos do grupo 15 da tabela periódica.

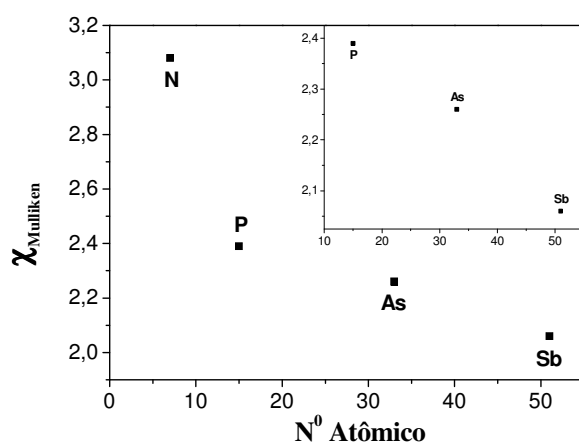


Figura 14 – Eletronegatividade de Mulliken (χ_M) como função do n^o atômico dos elementos do grupo 15

Da Figura 14 observamos diminuição da eletronegatividade de Mulliken em função do número atômico dos elementos do grupo 15. Desta forma, podemos esperar que os átomos (do grupo 15) de maior número atômico, quando ligados em um composto, apresentem efeito indutivo doador de elétrons mais pronunciado do que aqueles de menor número atômico. Assim sendo, espera-se que o efeito indutivo doador de elétrons destes átomos seja sentido nos grupos ligados diretamente a eles.

A fim de confirmarmos estas propostas e entendermos melhor como as propriedades atômicas da espécie central P e As pode afetar a estrutura eletrônica da molécula realizamos um estudo teórico através do método DFT para compostos do tipo $(C_6H_5)_3X=O$, Figura 15.

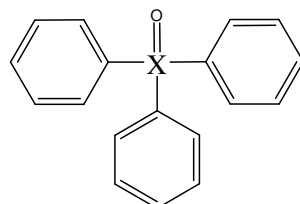


Figura 15 – Estrutura (plana) do composto $(C_6H_5)_3X=O$

onde, X = N, P, As e Sb (grupo 15 da tabela periódica).

Os resultados teóricos obtidos estão resumidos na Tabela 7 e podem ser visualizados através da Figura 16.

Tabela 7 – Resumo dos cálculos teóricos (DFT) obtido para composto do tipo $(C_6H_5)_3X=O$ ($X = N, P, As, Sb$)

	$(C_6H_5)_3N^+-O^-$	$(C_6H_5)_3P=O$	$(C_6H_5)_3As=O$	$(C_6H_5)_3Sb=O$
Carga (X) / u.a.	-0,056254	+0,617565	+0,897652	+1,049015
Carga (O) / u.a.	-0,285271	-0,413395	-0,440025	-0,430862
Carga (anel) / u.a.	-0,0538204	-0,0816241	-0,0937403	-0,0994983
O.L. (X=O)	0,991	1,521	1,491	1,555
O.L. (anel)	$1,416 \pm 0,027$	$1,426 \pm 0,008$	$1,425 \pm 0,011$	$1,425 \pm 0,012$
MD / D	3,471832	2,489333	2,609512	2,366099

Onde: O.L. = Ordem de Ligação MD = Momento de Dipolo

Os resultados apresentados na Figura 16 (a), (b) e (c) mostram que o aumento da carga positiva sobre o átomo X (Figura 16 (a)) no composto genérico $(C_6H_5)_3X=O$ se reflete no aumento da carga negativa sobre os grupos ligados diretamente a ele, ou seja, no oxigênio (Figura 16 (b)) e no grupo fenil (Figura 16 (c)). Sendo que este efeito é mais pronunciado no átomo oxigênio (cargas mais negativas) do que nos grupos fenil.

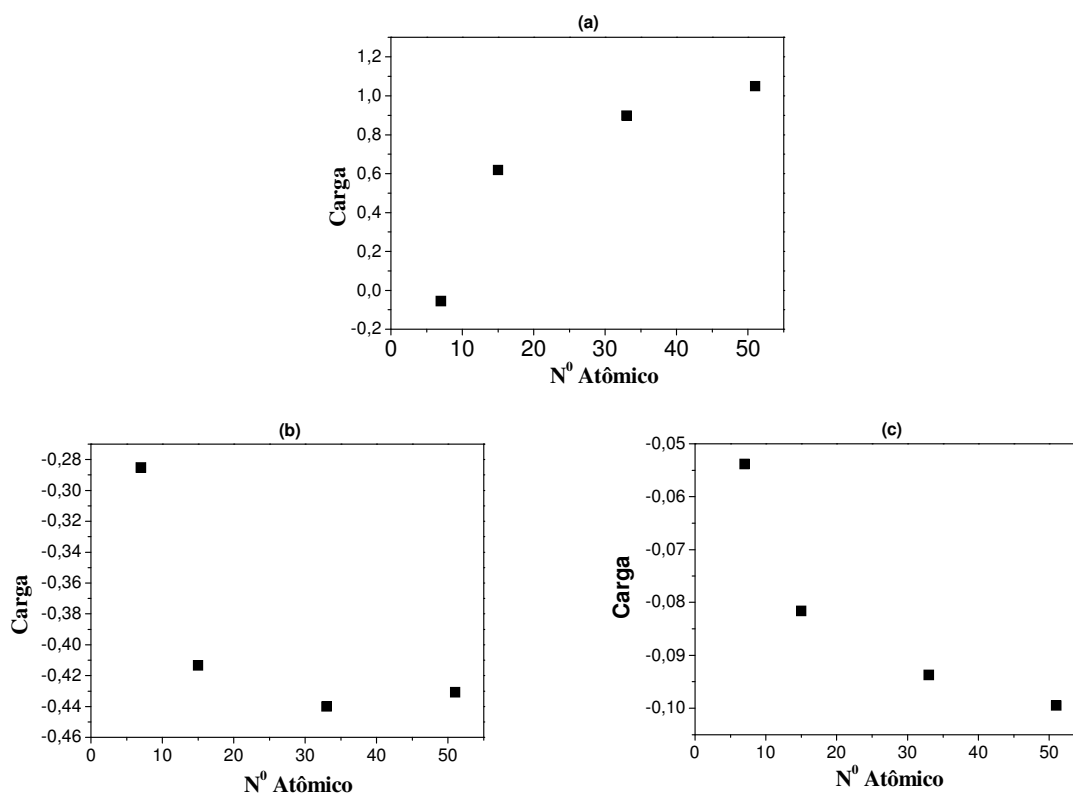


Figura 16 – Resultados DFT para composto $(C_6H_5)_3X=O$ ($X = N, P, As, Sb$): (a) carga sobre átomo X, (b) carga sobre átomo O e (c) carga média sobre os anéis fenil

Os resultados obtidos apontam que, em termos eletrônicos, a carga positiva sobre o átomo X e, conseqüentemente, a carga negativa sobre o oxigênio é o parâmetro mais evidente na distinção entre TPPO e TPAO.

Em 2003, Shantarovich *et al*⁹⁰ publicaram um trabalho onde foi relatado que a formação de positrônio em polímeros é afetada pela presença de grupos polares. De acordo com os autores, a presença de grupos altamente eletrofílicos, como por exemplo a carbonila (C=O), conjugados com elétrons π , por efeito mesomérico (ressonância), gera uma carga negativa relativamente grande sobre o oxigênio carbonílico (Figura 17) e, conseqüentemente, tornando-o um bom capturador de pósitrons e inibindo a formação de positrônio. Este fenômeno foi denominado pelos autores de regra do oxigênio conjugado.

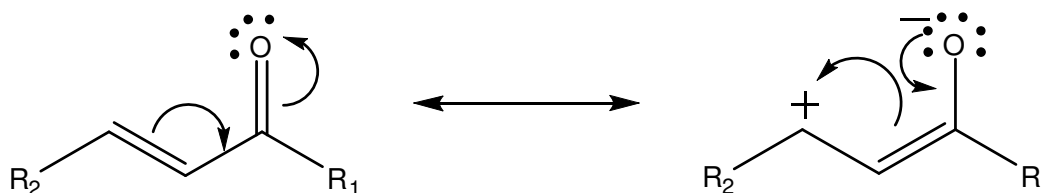


Figura 17 – Efeito mesomérico gerado pela presença do grupo carbonila conjugado com ligação π

Ainda segundo este estudo⁹⁰, grupos altamente eletrofílicos (C=O) não conjugados com elétrons π afetariam a formação de positrônio de forma menos pronunciada do que aqueles conjugados. Os autores denominaram este caso de inibição limitada dos grupos C=O isolados.

Apesar de não haver conjugação (efeito mesomérico) entre os átomos X e os grupos fenil ligados diretamente a eles nos compostos de fórmula genérica $(C_6H_5)_3X=O$, atribuímos à carga mais negativa formada sobre o oxigênio do grupo arsenila (As=O) como a provável causa para a pequena formação de Ps no TPAO. Ou seja, por efeito indutivo doador de elétrons o átomo central de arsênio gera uma carga relativamente grande sobre o oxigênio arsenila capaz de capturar grande parte dos pósitrons que são injetados no meio suprimindo parcialmente a formação da espécie positrônio.

A análise da Figura 18 (a) – (d) mostra também que, para os todos os compostos de fórmula genérica $(C_6H_5)_3X=O$ (X = N, P, As e Sb), os orbitais HOMO encontram-se localizados no átomo de oxigênio e em nenhum caso foi observado conjugação com os grupos fenil.

A regra do oxigênio conjugado proposta inicialmente apenas para grupos altamente eletrofílicos conjugados com elétrons π , tem, neste estudo, se mostrado um pouco mais abrangente. Ou seja, grupos eletrofílicos ligados diretamente a grupos contendo elétrons π podem por conjugação ou por indução gerar sítio com densidade eletrônica suficientemente alta para capturar pósitrons epitérmicos e, conseqüentemente, inibir a formação de Ps.

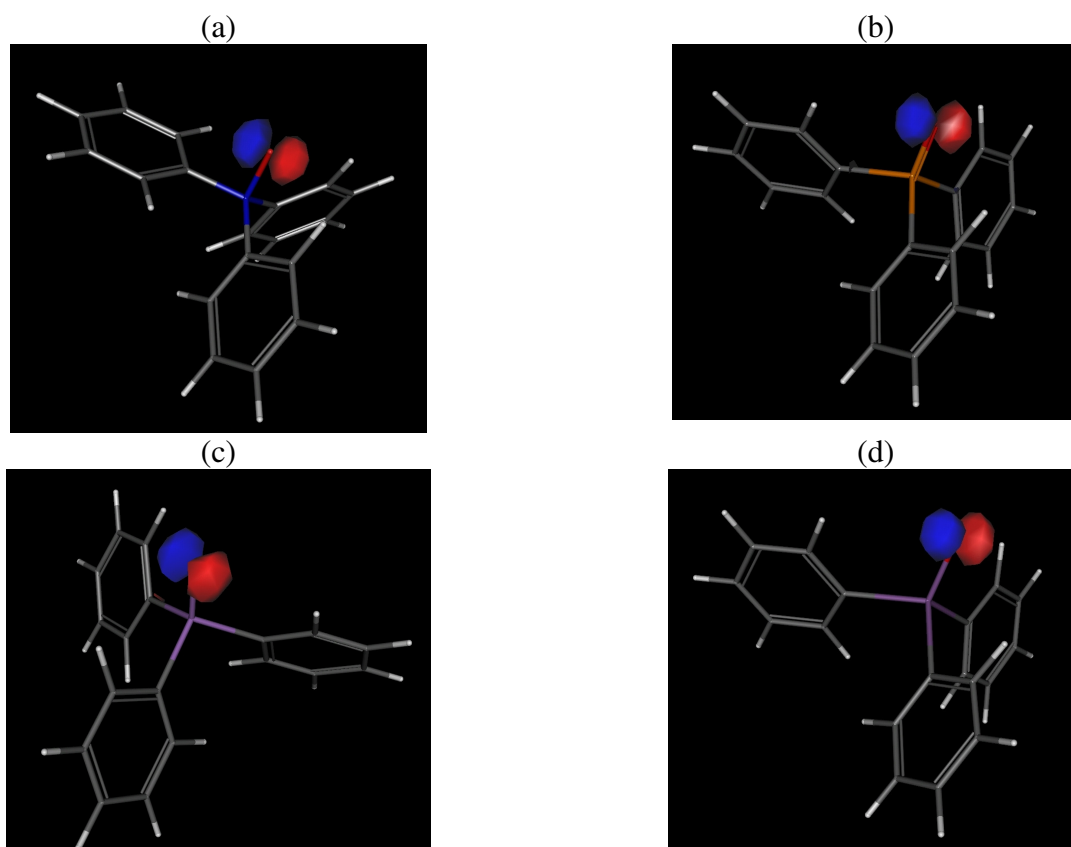


Figura 18 – Orbitais Moleculares Ocupados Mais Altos (HOMO) para $(C_6H_5)_3X=O$ onde X: (a) N, (b) P, (c) As e (d) Sb

Ainda observando os resultados apresentados na Tabela 5, mais especificamente o parâmetro relativo à probabilidade de formação de positrônio, podemos perceber que nos compostos benzofenona (BZFN) e dibenzalocetona (DBZC) não são observadas quantidades significativas de positrônio ($I_3 < 5\%$). De fato, estas substâncias são bem conhecidas pela conjugação estendida entre os anéis fenil e a carbonila (Figura 19 e Figura 20). A conjugação estendida presente na DBZC confere a ela a capacidade de absorver luz na região do visível e se apresentar com uma coloração amarela intensa característica. Estes dados também nos permite racionalizar a supressão da formação de Ps na BZFN e na DBZC no âmbito regra do oxigênio conjugado.

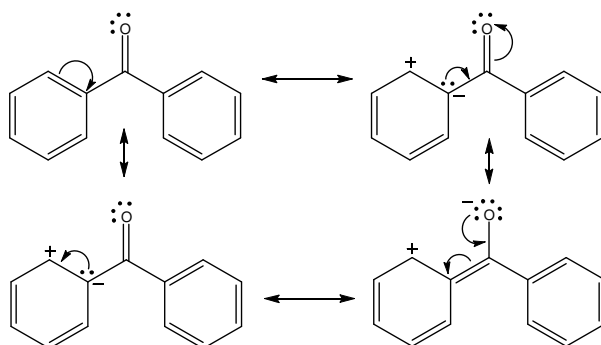


Figura 19 – Mecanismo de ressonância na benzofenona (BZFN): o baixo valor de I_3 (3 %) corrobora com a regra do oxigênio conjugado⁹⁰

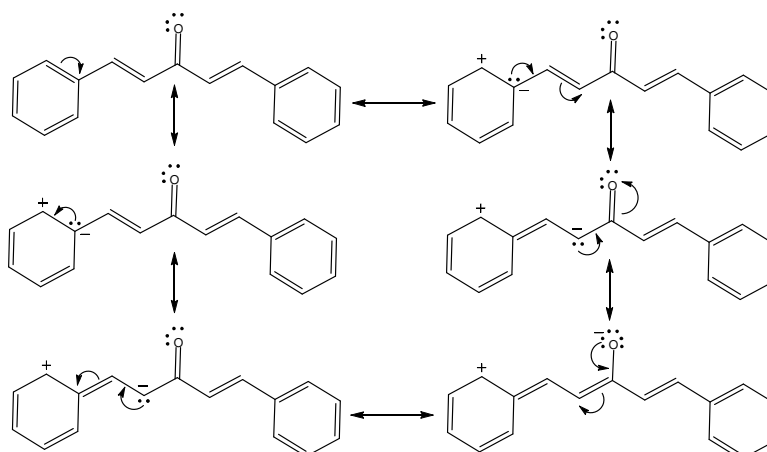


Figura 20 – Mecanismo de ressonância na dibenzalocetona (DBZC): o baixo valor de I_3 (3 %) corrobora com a regra do oxigênio conjugado⁹⁰

Por fim, analisaremos os resultados obtidos para o sistema amida, à luz da regra do oxigênio conjugado, conforme já realizado para os sistemas anteriores. E, mais uma vez, com o objetivo de garantir uma discussão mais meticulosa no que tange à conformação e estrutura eletrônica, foram realizados, para este grupo de substâncias, cálculos teóricos através do método DFT. O resumo dos resultados obtidos é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Resumo dos cálculos teóricos (DFT) obtido para as amidas: ACTL, BZMD e BZND

	ACTL	BZMD	BZND
Carga (N) / u.a.	-0,30393	-0,77438	-0,84374
Carga (O) / u.a.	-0,22341	-0,51192	-0,48648
Carga (C*) / u.a	+0,241348	+0,670637	+0,675385
O.L. (C=O)	1,888	1,763	1,722
O.L. (anel)	1,411	1,383	1,383 / 1,385
MD / D	2,514311	3,515037	3,565326

Onde: C* = carbono carbonílico O.L. = Ordem de Ligação MD = Momento de Dipolo

Na molécula da benzanilida – BZND, (Figura 21), o grupo fenil ligado ao carbono carbonílico (C8) encontra-se distorcido em relação à carbonila (fora do plano C=O) conforme já relatado na literatura¹³¹ e obtido nos cálculos de DFT. Este fato faz com que não haja possibilidade da sobreposição dos orbitais *p* do carbono fenílico (C10) com o do carbono carbonílico (C8) e, conseqüentemente, não se observa o efeito de ressonância entre estes grupos. Logo, na molécula de benzanilida (BZND), as únicas possibilidades de ressonância advêm dos elétrons *n* do grupo –NH–, seja com a carbonila (Figura 22 (a)) ou com o grupo fenil (Figura 22 (b)). Logo, de acordo com a regra do oxigênio conjugado, esperava-se que a probabilidade de formação de positrônio (I_3) na benzanilida (BZND) fosse significativa, no entanto, os resultados experimentais mostram um valor de I_3 praticamente negligenciável (menor que 5%).

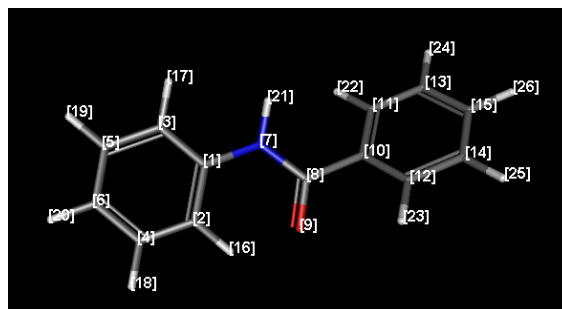


Figura 21 – Molécula da benzanilida (BZND) obtida através de cálculos DFT

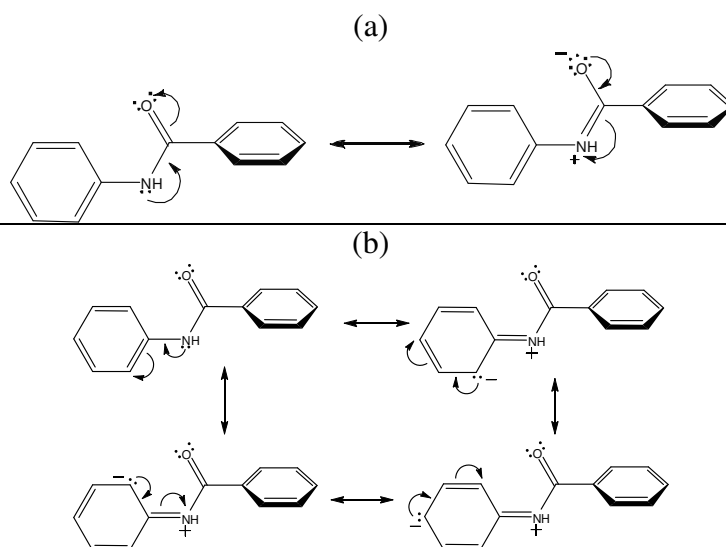


Figura 22 – Mecanismos de ressonância possíveis para benzanilida (BZND): (a) entre os grupos NH e C=O e (b) entre os grupos NH e fenil

Ainda na contramão da regra do oxigênio conjugado temos a benzamida – BZMD (Figura 23), cuja molécula apresenta um grupo fenil conjugado a uma carbonila através dos carbonos C1 e C7, ambos hibridados em sp^2 , o que confere a esta substância a possibilidade de ressonância entre o grupo fenil e a carbonila (Figura 24 (a)). Além disso, também podemos esperar uma contribuição no efeito mesomérico dos elétrons n (não ligantes) do nitrogênio do grupo $-NH_2$ conjugado com a carbonila (Figura 24 (b)). Logo, de acordo com a regra do oxigênio conjugado, a carbonila da benzamida deveria ser um sítio fortemente capturador de pósitrons e conseqüentemente, inibidor da formação do positrônio. No entanto, a benzamida (BZMD) apresenta grande probabilidade de formação do positrônio ($I_3 = 33\%$).

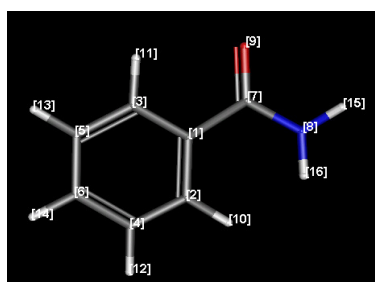


Figura 23 – Molécula da benzamida (BZMD) obtida através de cálculos DFT

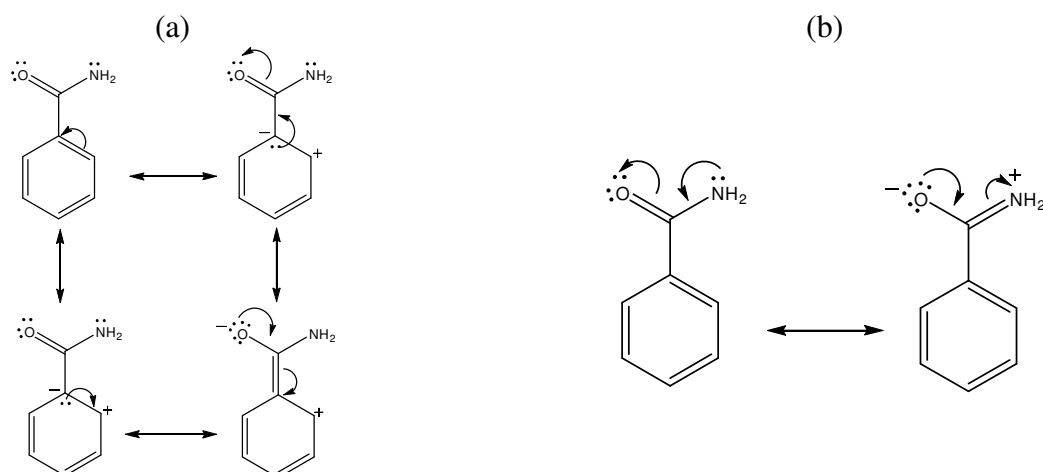


Figura 24 – Mecanismos de ressonância possíveis para benzamida (BZMD): (a) via grupo fenil e (b) via NH_2

Para a acetanilida – ACTL, assim como observado na BZND, as únicas possibilidades de ressonância advêm dos elétrons n do grupo $-\text{NH}-$, seja com a carbonila (Figura 25 (a)) ou com o grupo fenil (Figura 25 (b)). Por outro lado, diferentemente da BZND, a ACTL apresenta grande probabilidade de formação do positrônio ($I_3 = 35\%$).

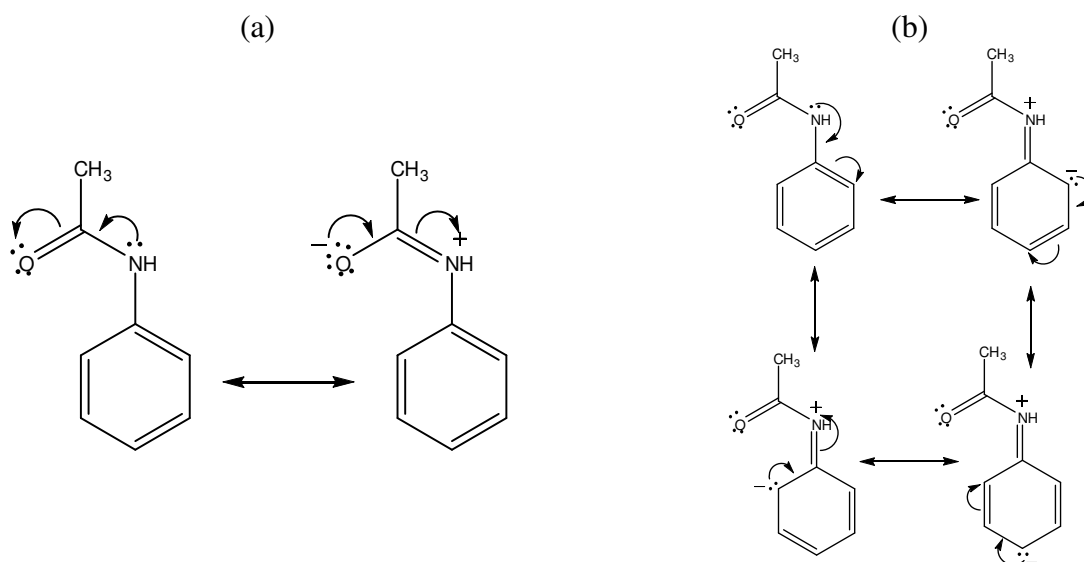


Figura 25 – Mecanismo de ressonância para acetanilida (ACTL): (a) entre os grupos NH e $\text{C}=\text{O}$ e (b) entre os grupos NH e fenil

Uma primeira tentativa de elucidarmos este aparente impasse passa-se pela análise da carga global sobre o grupo amida (soma das cargas atribuídas aos átomos de O, C e N dos grupos amidas). Deve-se ressaltar que tais cargas são obtidas levando-se em consideração todos os efeitos indutivos e mesoméricos possíveis na molécula. A análise das cargas globais sobre o grupo amida revela que a ACTL apresenta a menor carga global negativa ($-0,286$) em concordância com o maior valor de I_3 , enquanto que a BZND apresenta a maior carga global negativa ($-0,655$) em concordância com o menor valor de I_3 . No entanto, para a BZMD encontramos um valor de carga global negativa ($-0,616$) comparável ao da BZND, o que não concorda com o seu alto valor de I_3 .

Análise dos orbitais HOMO (orbital molecular ocupado mais alto) concomitantemente à da carga global parece resolver estes impasses. A molécula de benzanilida (BZND) apresenta maior carga global negativa e seus orbitais HOMO apresentam maior extensão de conjugação do que, por exemplo, a ACTL, Figura 26 (a) e (c). As figuras citadas demonstram que, apesar de o perfil de conjugação ser o mesmo, há maior sobreposição de orbitais no caso (a). Sendo assim, o pósitron ao penetrar em um meio com este perfil, ou seja, que apresenta um sítio altamente negativo e com elétrons deslocalizados, sofre aniquilação livre e não observa-se formação de Ps. Para a BZMD temos que, apesar da carga global negativa sobre o grupo amida ser alta, o orbital HOMO é altamente localizado (Figura 26 (b)), ou seja, a região contendo os elétrons altamente energéticos concentra-se ao redor do oxigênio (não há deslocalização) e por isso nem todo pósitron injetado neste meio estará sujeito ao efeito do campo deste orbital.

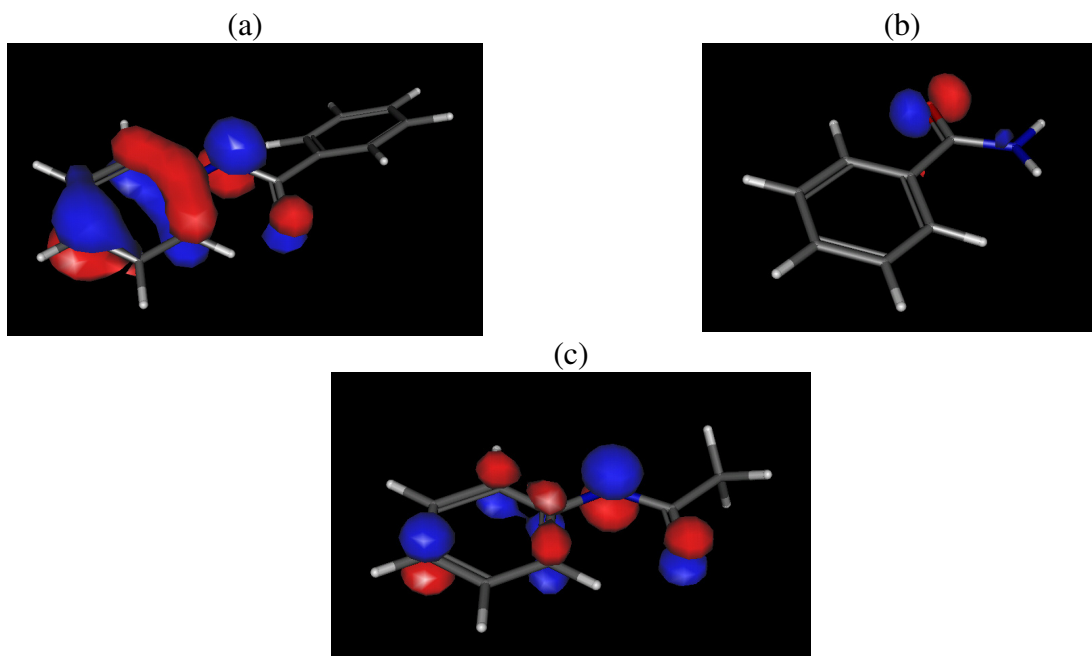


Figura 26 – Orbitais Moleculares Ocupados Mais Altos (HOMOs): (a) BZND, (b) BZMD e (c) ACTL

A racionalização da formação de Ps nestes sistemas à luz da regra do oxigênio conjugado, não faz parte dos objetivos deste trabalho. No entanto, os resultados de I_3 juntamente com os resultados teóricos apontam no sentido de que a regra do oxigênio conjugado deve ser ampliada de forma a abranger os estudos de casos aqui apresentados. Neste contexto, propomos a seguinte modificação no enunciado da regra do oxigênio conjugado:

Em sistemas moleculares contendo grupos altamente eletrofílicos capazes de gerar sítios com alta carga negativa associados à deslocalização dos elétrons pertencentes aos orbitais HOMO podem, por captura de pósitrons epitérmicos, suprimir a formação da espécie positrônio. Esta concentração de carga no grupo eletrofílico pode ser resultante de efeitos indutivos ou de ressonância.

Para um primeiro estudo da formação de positrônio em complexos supramoleculares é de interesse que ambas as espécies envolvidas, base e ácido de Lewis, sejam formadoras de positrônio para que possamos identificar de forma confiável variações que levem a um aumento (*enhancement*) ou diminuição (*inhibition*) no parâmetro relativo à probabilidade de formação de positrônio (I_3). Do grupo apresentado apenas quatro compostos se enquadram neste quesito, são eles: óxido de trifenilfosfina (TPPO), trifenilmetanol (TFNM), acetanilida (ACTL) e benzamida (BZMD).

Deste último grupo, as substâncias foram permutadas de forma a preparar os seguintes sistemas: $[TPPO_{(1-x)} \cdot TFNM_x]$, $[TPPO_{(1-x)} \cdot ACTL_x]$ e $[TPPO_{(1-x)} \cdot BZMD_x]$. Sendo que para este último sistema, $[TPPO_{(1-x)} \cdot BZMD_x]$, houve precipitação fracionada dos componentes e conseqüentemente, não ocorreu a complexação nas condições trabalhadas. A não formação do sistema $[TPPO_{(1-x)} \cdot BZMD_x]$ vem confirmar os resultados relatados por Infantes *et al*^{60, 61}, que observaram que homosíntons do tipo amida dificilmente se rompem para formar complexos supramoleculares heterosíntons.

Frente ao que foi exposto iremos, portanto, desenvolver todo nosso trabalho em cima dos sistemas $[TPPO_{(1-x)} \cdot TFNM_x]$ e $[TPPO_{(1-x)} \cdot ACTL_x]$. Observe que, em concordância com os nossos objetivos, os dois sistemas são constituídos por uma mesma base de Lewis (TPPO) e que os ácidos de Lewis precursores são compostos contendo homosíntons do tipo álcool (TFNM) e amida (ACTL).

III.1.i $[TPPO_{(1-x)} \cdot TFNM_x]$

O sistema cristalino $[TPPO_{(1-x)} \cdot TFNM_x]$ foi preparado pelo processo de evaporação lenta do solvente, a saber, benzeno, à pressão e temperatura ambiente, conforme procedimento descrito na metodologia. Para todos eles: TPPO isolado, TFNM isolado e o complexo $[TPPO_{0,5} \cdot TFNM_{0,5}]$, foram obtidos na forma de monocristais.

Todos os cristais obtidos se apresentaram opticamente transparentes (análise visual), não higroscópicos, e com boa estabilidade ao ar mantendo suas características morfológicas e de cor inalterada por meses.

III.1.i.a Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

O sistema $[TPPO_{(1-x)} \cdot TFNM_x]$ assim como seus precursores isolados (TPPO e TFNM) foram caracterizados por análise elementar (C, H, N). Os resultados dos teores de carbono,

hidrogênio e nitrogênio obtidos experimentalmente são apresentados na Tabela 9 comparativamente aos teores calculados.

Tabela 9 – Resultado de Análise Elemental (CHN) para sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x]

Sistema	C ^{Calc.} / %	C ^{Exp.} / %	H ^{Calc.} / %	H ^{Exp.} / %	N ^{Calc.} / %	N ^{Exp.} / %
TPPO	77,7	78,3	5,4	5,4	0,0	0,0
0,125	78,9	79,9	5,5	5,5	0,0	0,2
0,250	80,0	80,9	5,6	5,8	0,0	0,2
0,375	81,3	83,5	5,7	6,0	0,0	0,1
0,500	82,5	83,7	5,8	6,1	0,0	0,1
0,625	83,8	84,1	5,9	5,9	0,0	0,3
0,750	85,0	85,5	5,9	6,1	0,0	0,2
0,875	86,3	86,2	6,0	6,3	0,0	0,2
TFNM	87,7	87,9	6,2	5,7	0,0	0,1

Uma simples inspeção na Figura 27 pode-se observar que os resultados experimentais apresentam boa concordância com aqueles calculados, a menos de um ponto, a saber: $X_{TFNM} = 0,375$. Esta discordância pode ser uma evidência de que a fração molar real, concentração na qual o sistema tenha de fato se cristalizado, seja diferente daquela esperada. Para confirmarmos tal evidência e, portanto, determinarmos os reais valores das frações molares, foi utilizada a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

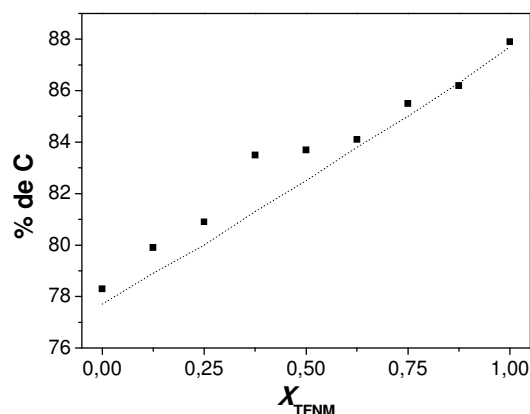


Figura 27 – Resultado análise elemental (CHN) teor de C: (■) experimental e (.....) calculado.

Os resultados obtidos, experimentalmente, para os teores de H aparecem ligeiramente diferentes daqueles valores calculados. Entretanto, esta divergência pode ser oriunda da pequena variação no teor de H de um ponto para outro (aproximadamente 0,09 %) e, portanto, limitada pela precisão do equipamento. Baseado nestas argumentações não será explorado os resultados de teor de H nos demais campos deste trabalho.

III.1.i.b Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC:

Com o objetivo de se determinar os valores experimentais das frações molares em termos de TFNM (X_{TFNM}^{HPLC}) no sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot TFNM_X]$, as amostras foram submetidas à análise quantitativa, utilizando a técnica de HPLC com detector de UV-Vis.

Os espectros de UV-Vis obtidos para o TPPO e TFNM, isolados, podem ser visualizados na Figura 28.

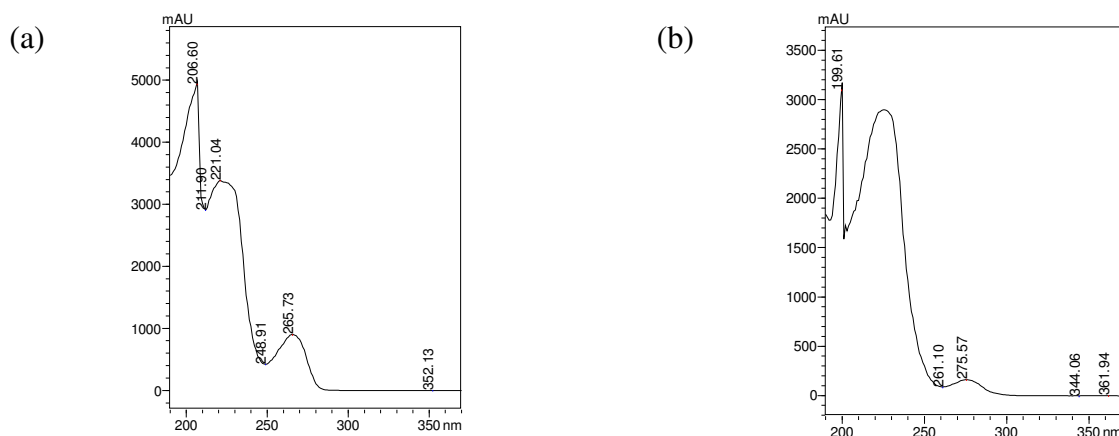


Figura 28 – Espectros na região do UV/VIS obtidos para (a) TPPO e (b) TFNM

Frente a estes espectros de UV-Vis, adotamos dois comprimentos (240 e 254 nm) em que as duas espécies, a serem quantificadas, absorvem razoavelmente bem e, portanto, passíveis de serem detectáveis.

Outro parâmetro ajustado neste experimento foi a escolha da fase móvel. Após estudos, a que apresentou melhor separação das fases, além de não aparecer no espectro de UV-Vis na região das espécies a serem quantificadas, foi solução metanólica contendo 30% v/v de água. Na Figura 29 é apresentado o cromatograma do complexo $[TPPO_{0,5} \cdot TFNM_{0,5}]$ nas condições supracitadas.

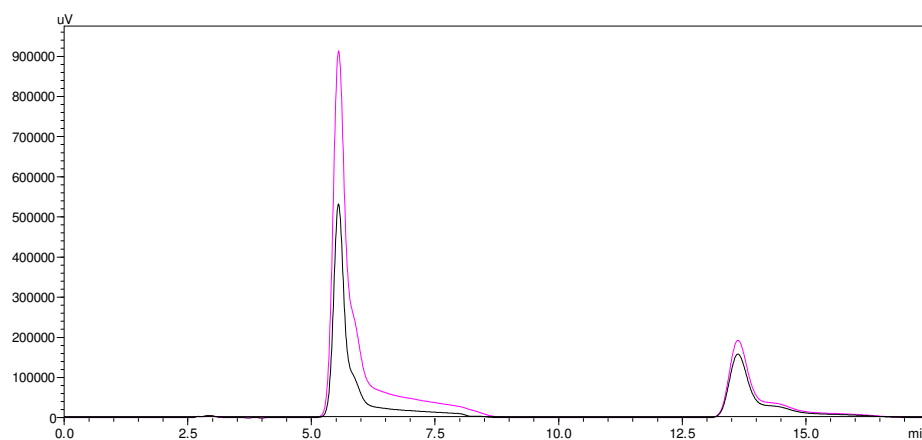


Figura 29 – Cromatograma $[TPPO_{0,5} \cdot TFNM_{0,5}]$ obtido em 240 nm (linha rosa) e 254 nm (linha preta)

Os cromatogramas obtidos revelam dois picos bem separados, um com tempo de retenção médio igual a 5,5 minutos, referente ao TPPO, e outro com tempo de retenção médio igual a 13,5 minutos referente ao TFNM.

Visando encontrar as condições nas quais o equipamento responderia de forma mais linear, foram construídas curvas de calibração monitorando os comprimentos de onda a 240 e 254 nm. Os parâmetros relativos às áreas e alturas dos picos dos cromatogramas foram correlacionados com as respectivas concentrações das soluções padrões. Em todas as condições avaliadas as curvas de calibração obtidas obedeceram de forma satisfatória a lei de Lambert-Beer, Equação 14.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot [c]$$

Equação 14

sendo: A = Absorvância; ε = Absortividade molar; l = caminho óptico; [c] = concentração da substância absorvente.

O comportamento linear de detecção do TPPO e TFNM pelo equipamento de HPLC nas condições analisadas pode ser visualizado nas Figura 30 e Figura 31.

TPPO

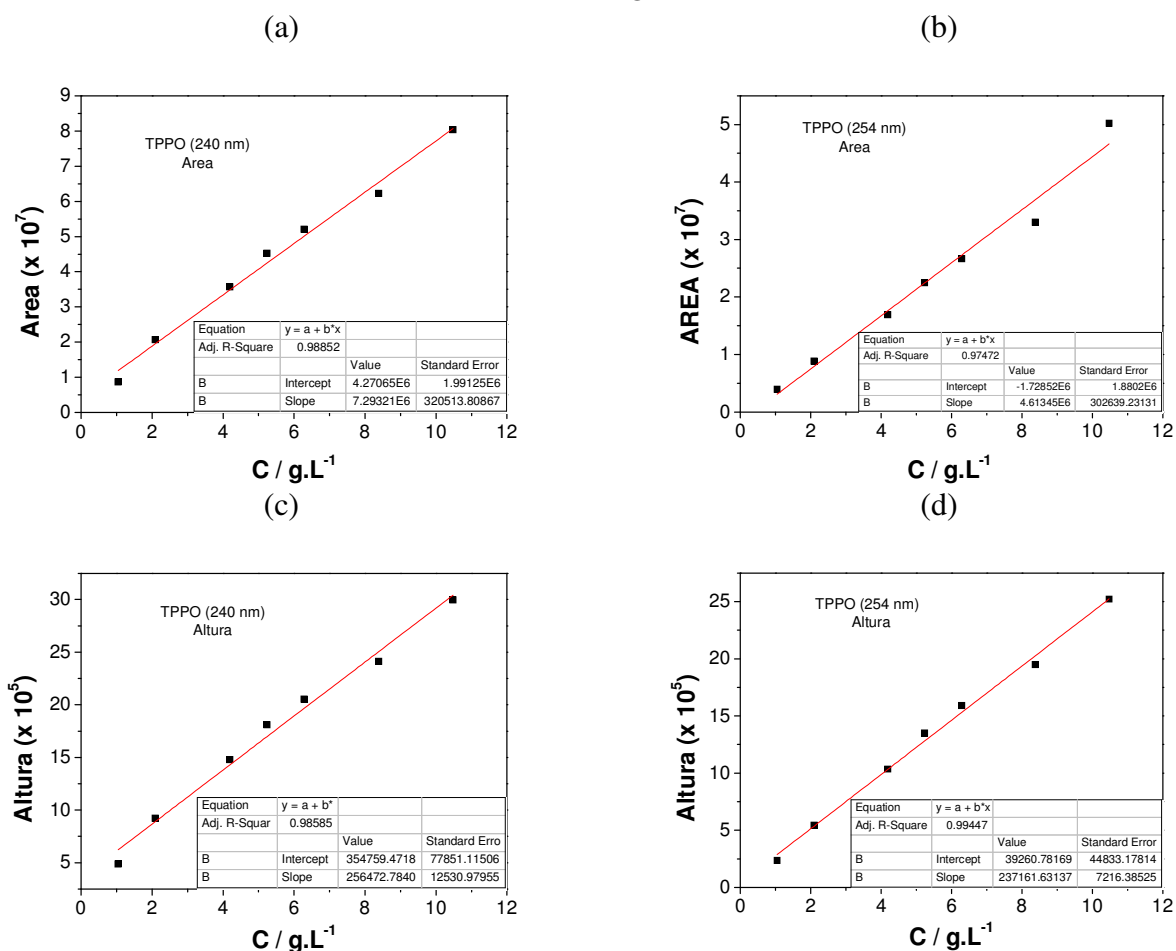


Figura 30 – Curvas de Calibração obtidas para TPPO: (a) Área e 240 nm, (b) Área e 254 nm, (c) Altura e 240 nm e (d) Altura e 254 nm

TFNM

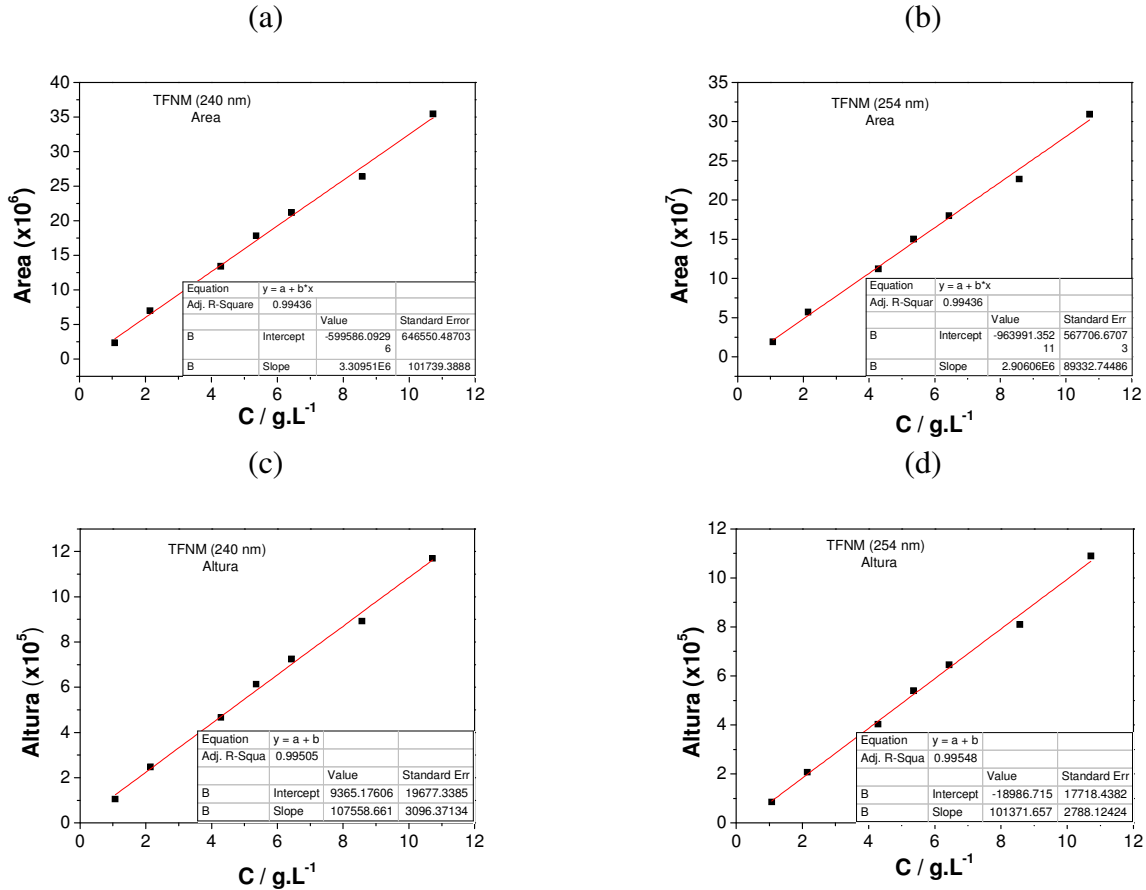


Figura 31 – Curvas de calibração obtidas para TFNM: (a) Área e 240 nm, (b) Área e 254 nm, (c) Altura e 240 nm e (d) Altura e 254 nm

Através da Equação 15 e, utilizando-se dos valores das áreas (A) ou das alturas (h) dos picos dos cromatogramas, determinou-se os valores experimentais das concentrações de TFNM (X_{TFNM}^{HPLC}) no sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x]. Os resultados das frações molares médias assim como de seus respectivos desvios padrão, podem ser visualizados na Tabela 10.

Para facilitar a leitura continuaremos nos referindo aos complexos pela sua fração molar nominal ($X_{TFNM}^{Nominal}$); entretanto, nos estudos quantitativos utilizaremos as frações molares médias determinadas experimentalmente por HPLC ($\overline{X}_{TFNM}^{HPLC}$).

$$X_{TFNM}^{HPLC} = \frac{\frac{A_{TFNM}^{Sistema}}{A_{TFNM}^{isolado}}}{\frac{A_{TFNM}^{Sistema}}{A_{TFNM}^{isolado}} + \frac{A_{TPPO}^{Sistema}}{A_{TPPO}^{isolado}}}$$

Equação 15

Onde: $A_{TPPO}^{Isolado}$ = Área abaixo do pico do TPPO isolado; $A_{TFNM}^{Isolado}$ = Área abaixo do pico do TFNM isolado; $A_{TPPO}^{Sistema}$ = Área abaixo do pico do TPPO no sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x]; $A_{TFNM}^{Sistema}$ = Área abaixo do pico do TFNM no sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x].

Tabela 10 – Resumo dos resultados (áreas e alturas dos picos) obtidos para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X] através de HPLC.

$X_{TFNM}^{Nominal}$	Espécie	240 nm		254 nm		$\overline{X}_{TFNM}^{HPLC}$
		Área	Altura	Área	Altura	
0	TPPO	42442873,0	1431334,0	21981678,0	980141,0	0
0,125	TPPO	41674972,0	1361026,0	21465196,0	917458,6	0,110 ± 0,003
	TFNM	1919447,7	46607,8	1527446,4	37363,1	
0,250	TPPO	36223788,0	1216439,0	18053153,0	786186,6	0,225 ± 0,003
	TFNM	3875913,5	94856,3	3101956,6	76704,2	
0,375	TPPO	26577410,0	951057,8	12068063,0	562252,0	0,438 ± 0,017
	TFNM	7494190,5	184086,0	6051648,3	151185,0	
0,500	TPPO	25443862,0	912909,9	11349849,0	530990,9	0,498 ± 0,020
	TFNM	7890146,8	192484,0	6372467,6	158375,0	
0,625	TPPO	17685242	658641	8484448,7	395291,1	0,623 ± 0,010
	TFNM	11559545	271839	8607709,8	215041,7	
0,750	TPPO	13510952,5	500643,9	6672567,2	301659,3	0,751 ± 0,020
	TFNM	15834778,0	357506,2	13711109,3	295091,5	
0,875	TPPO	4150527,3	188983,8	1895904,3	75684,6	0,907 ± 0,020
	TFNM	15287299,0	365227,0	12539430,0	308227,0	
1	TFNM	15985877,0	381989,0	13126925,0	323068,0	1

III.1.i.c Análise Térmica

Para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X] com $X = 0,250, 0,500$ e $0,750$, e seus respectivos precursores, foram realizadas as seguintes análises: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados obtidos são apresentados nas Figura 32 a Figura 37 e, resumidos na Tabela 11.

✓ TPPO

A curva termogravimétrica (TG) obtida para o TPPO, revela decomposição térmica ocorrendo numa única etapa, iniciando-se em aproximadamente 230 °C e com término em aproximadamente 375 °C. A decomposição foi completa, não apresentando resíduos sólidos. A curva de DTG fornece, através da temperatura no ponto de mínimo, a temperatura onde a

velocidade de decomposição é máxima e para o TPPO (cujo valor é de 342 °C). As curvas de TG e DTG para TPPO podem ser visualizadas na Figura 32 (a).

Através da análise da curva de DTA, obtida para o TPPO isolado, pode-se observar dois picos endotérmicos: um em aproximadamente 157 °C o qual foi atribuído à fusão e outro a 351 °C atribuído ao fenômeno de decomposição do TPPO, (Figura 32 (b)).

A curva de DSC (Figura 32 (c)) fornece, através da temperatura onset do pico endotérmico, a temperatura de fusão que ocorreu em ~ 156 °C, corroborando com aquele valor obtido pela DTA, 157 °C. Estes valores de temperatura de fusão encontram-se dentro da faixa de temperatura fornecida pelo fabricante (150 – 157 °C). Além disso, a integração da área do pico de fusão da curva de DSC nos permite estimar o valor da variação da entalpia de fusão, $\Delta_{\text{fusão}}H$. Para o TPPO o valor encontrado foi de $\Delta_{\text{fusão}}H = +10,34 \text{ kJ/mol}$.

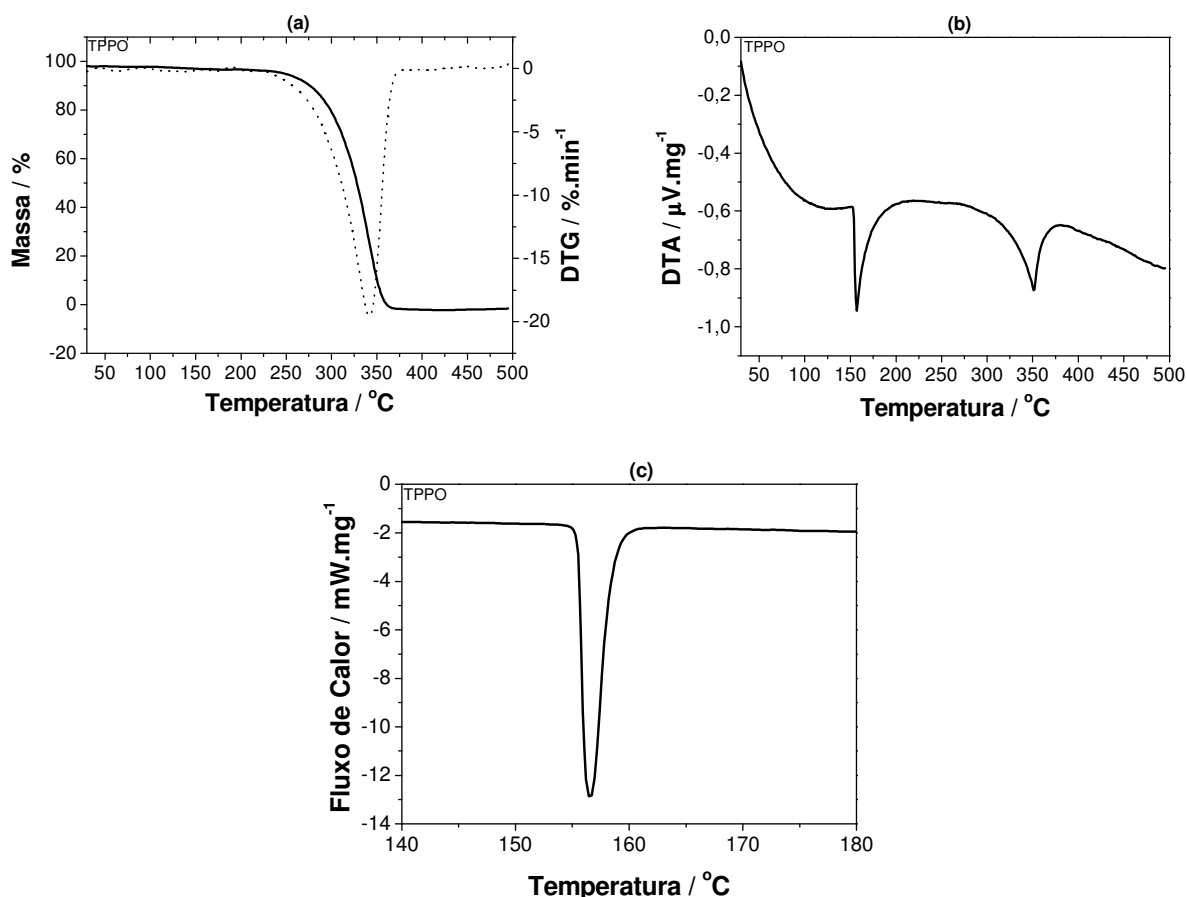


Figura 32 – Análise Térmica para TPPO: (a) TG e DTG, (b) DTA e (c) DSC

✓ TFNM

A curva TG obtida para o TFNM mostra, também, a decomposição ocorrendo numa única etapa, iniciando em aproximadamente 188 °C e com término em aproximadamente 324 °C. A

decomposição foi completa, não apresentando resíduos sólidos. A curva de DTG fornece, através da temperatura no ponto de mínimo, a temperatura onde a velocidade de decomposição do TFNM é máxima e, o valor obtido foi de 299 °C. As curvas TG e DTG, obtidas para TFNM, podem ser visualizadas na Figura 33 (a).

Através da análise da curva de DTA podemos observar dois picos endotérmicos: um em aproximadamente 162 °C que foi atribuído à fusão e outro a 308 °C atribuído à decomposição do TFNM; veja Figura 33 (b).

A curva de DSC, Figura 33 (c), permite estimar, através da temperatura onset do pico endotérmico, a temperatura de fusão que ocorreu em ~ 160 °C, este valor é corroborado com aquele obtido pela DTA, 162 °C. Estes valores de temperatura de fusão encontram-se dentro da faixa de temperatura fornecida pelo fabricante (160 – 163 °C). Através da integração da área do pico de fusão da curva de DSC foi obtida a variação da entalpia de fusão do TFNM, $\Delta_{\text{fusão}}H = +11,08$ kJ/mol.

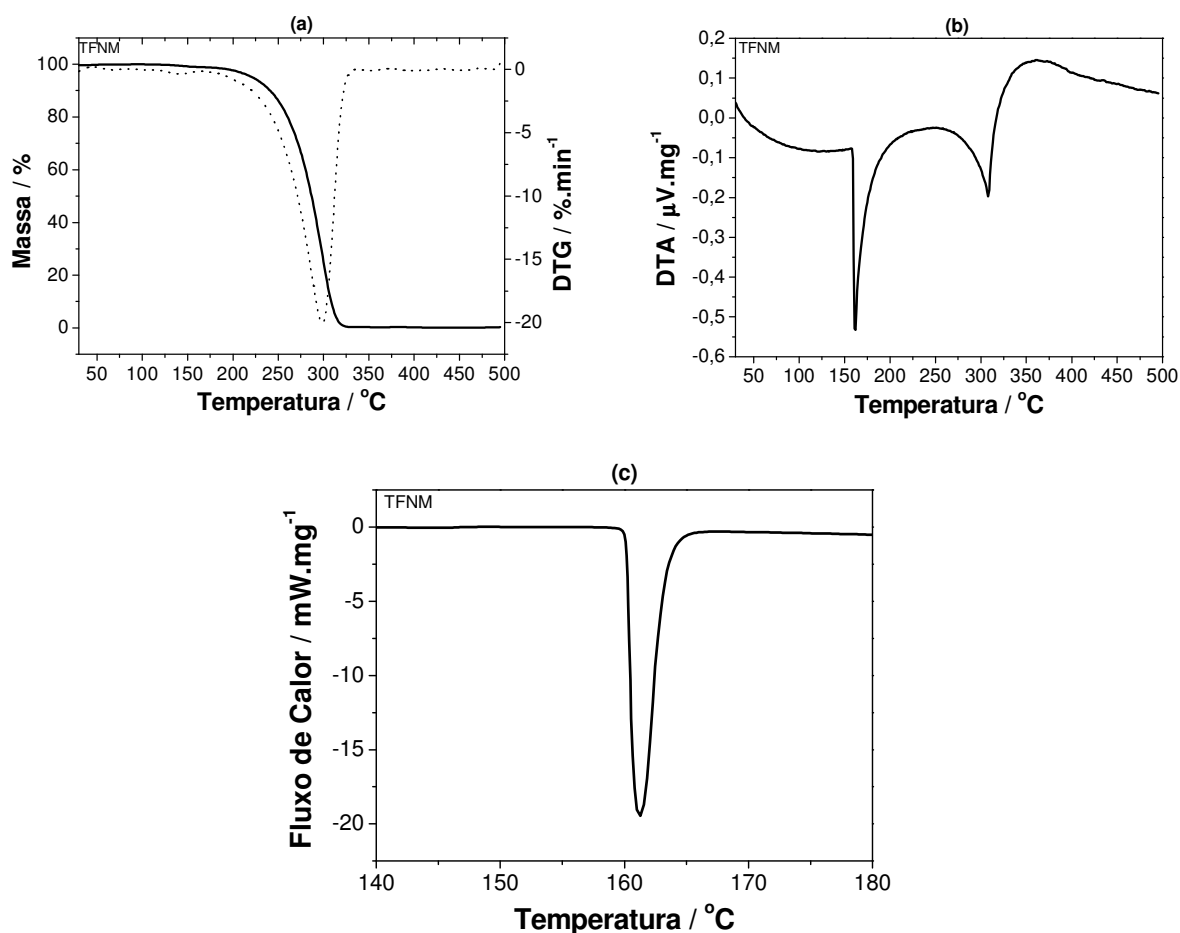


Figura 33 – Análise Térmica para TFNM: (a) TG e DTG, (b) DTA e (c) DSC

✓ [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}]

A curva TG obtida para o complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] revela decomposição ocorrendo numa única etapa, iniciando-se em aproximadamente 212 °C e com término em aproximadamente 345 °C. A decomposição foi completa, não apresentando resíduos sólidos. A curva de DTG fornece, através da temperatura no ponto de mínimo, a temperatura onde a velocidade de decomposição do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] é máxima, e o valor obtido foi de 317 °C. Estas informações podem ser visualizadas na Figura 34 (a).

Uma análise nos valores de temperatura de decomposição (tomando como referência a temperatura onde se inicia a decomposição) dos precursores isolados 230 °C (TPPO) e 188 °C (TFNM) e do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] 212 °C, revela que a temperatura de decomposição do complexo (que está associada à sua estabilidade térmica) é uma média ponderada da temperatura de decomposição dos precursores isolados (≈ 209 °C).

A análise da curva de DTA, Figura 34 (b), nos permite observar dois picos, um em aproximadamente 167 °C o qual foi atribuído à fusão e outro a 331 °C atribuído ao fenômeno decomposição do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}].

A Figura 34 (c) ilustra a curva de DSC obtida para o complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}]. Através da temperatura onset do pico endotérmico de DSC, foi possível estimar a temperatura de fusão do complexo e, o valor obtido foi de ~ 166 °C. Este valor é corroborado por aquele estimado através da DTA. A variação de entalpia de fusão obtida para o complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}], através da integração da área do pico de fusão da curva de DSC, foi de $\Delta_{\text{fusão}}H = +23,12$ kJ/mol.

A análise da magnitude da temperatura de fusão (TF) e da variação da entalpia de fusão ($\Delta_{\text{fusão}}H$) nos permite inferir que as interações presentes no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}], TF = 166 °C e $\Delta_{\text{fusão}}H = +23,12$ kJ/mol, são mais fortes que aquelas existentes nos precursores isolados, TPPO (TF = 156 °C e $\Delta_{\text{fusão}}H = +10,34$ kJ/mol) e TFNM (TF = 160 °C e $\Delta_{\text{fusão}}H = +11,08$ kJ/mol).

Uma vez que a decomposição do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] ocorreu numa única etapa, podemos afirmar que durante a fusão, a ligação de hidrogênio heterosínton P=O···H–O, a qual mantém íntegra a estrutura supramolecular, não foi rompida. Logo, a $\Delta_{\text{fusão}}H$ obtida para o complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] refere-se apenas à “quebra” das interações intermoleculares:



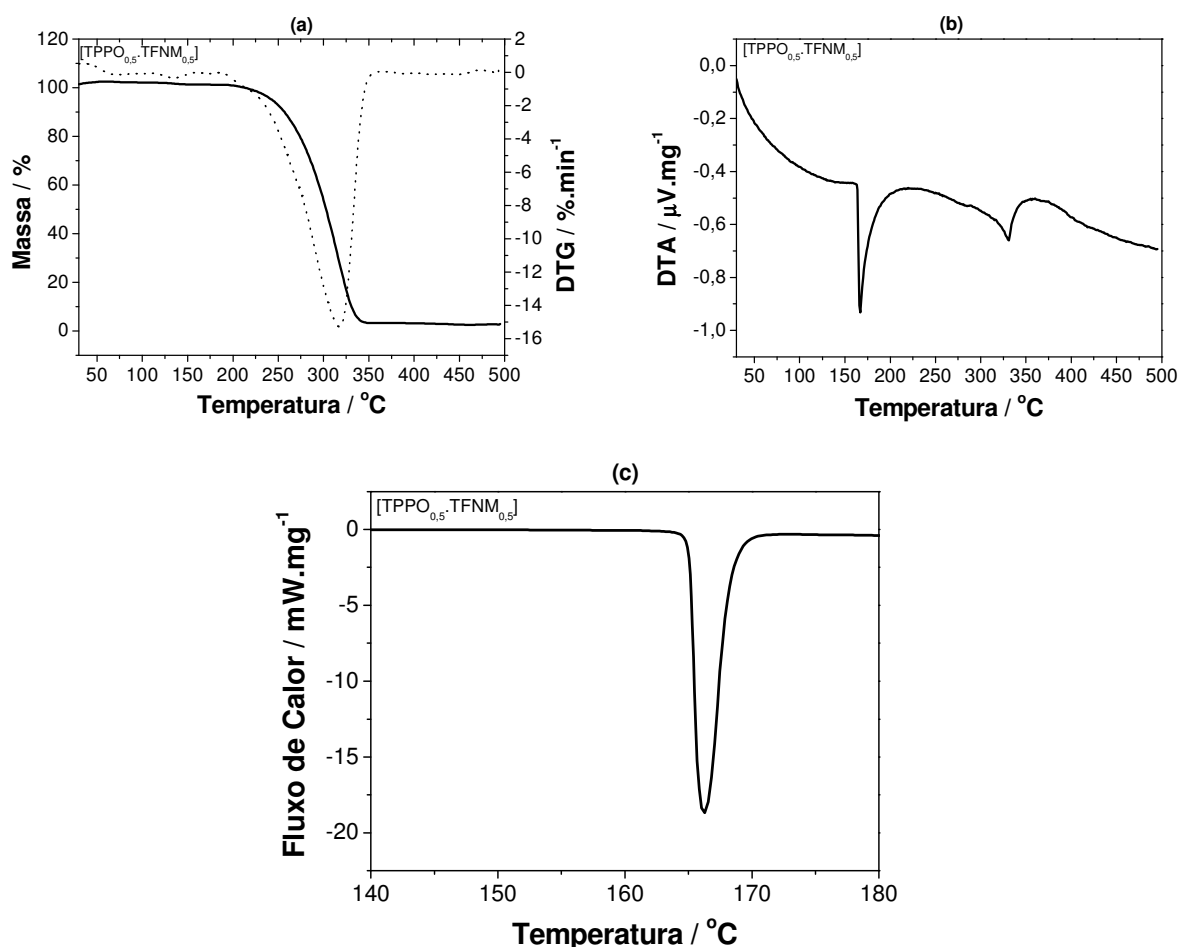


Figura 34 – Análise Térmica para [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}]: (a) TG e DTG, (b) DTA e (c) DSC

Tabela 11 – Síntese dos resultados obtidos através da análise térmica

Sistema	TF* / °C	$\Delta_{\text{fusão}}H / \text{kJ.mol}^{-1}$	Td / °C
TPPO	156	+10,34	230 – 275
[TPPO _{0,5} ·TFNM _{0,5}]	166	+23,12	212 – 345
TFNM	160	+11,08	188 – 324

* Temperaturas onset da curva de DSC

Considerando-se que durante a fusão ocorra também a quebra ligação de hidrogênio heterosínton P=O...H-O, foi possível aplicar a lei de Hess para estimarmos o quanto as interações formadas no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] são mais fortes do que aquelas presentes nos precursores isolados.

Estudos da variação da capacidade calorífica a pressão constante (C_p), para os compostos TPPO e TFNM, em função da temperatura pode ser encontrado na literatura^{132, 133}.

As Figura 35 e Figura 36 mostram a variação de C_p em função da temperatura para o TPPO em fase sólida e líquida e TFNM em fase sólida, respectivamente.

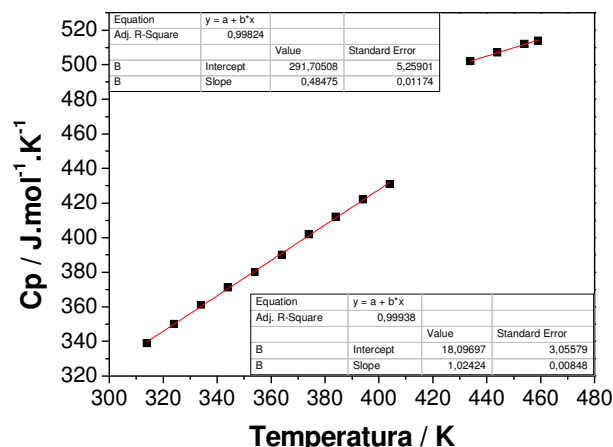


Figura 35 – Variação de C_p com a temperatura obtida para TPPO e fase sólida e líquida

Os dados experimentais de C_p como função da temperatura (T) para o TPPO em fase sólida podem ser ajustados satisfatoriamente ($R=0,999$) pela Equação 16.

$$C_p(T) = 18,10 + 1,024 \cdot T$$

Equação 16

De forma análoga podemos escrever a Equação 17 satisfatoriamente ($R=0,998$) para ajuste dos dados experimentais de C_p como função da temperatura (T) para o TPPO em fase líquida.

$$C_p = 291,71 + 0,485 \cdot T$$

Equação 17

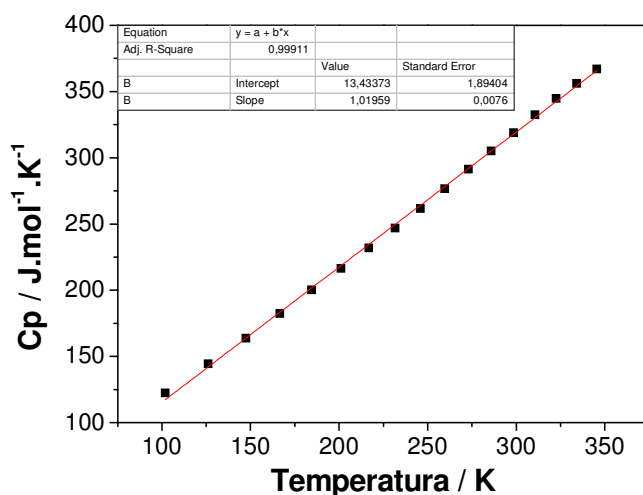


Figura 36 – Variação de C_p com a temperatura obtida para TFNM na fase sólida

Os dados experimentais de C_p em função da temperatura (T) para o TFNM em fase sólida podem ser ajustados satisfatoriamente ($R=0,999$) pela Equação 18.

$$C_p = 13,43 + 1,020 \cdot T$$

Equação 18

Para aplicar a lei de Hess neste sistema foram calculadas as ΔH referentes aos aquecimentos do TPPO (429 K – 439 K) e do TFNM (433 K – 439 K) tanto na fase líquida quanto na fase sólida.

Aquecimento do TPPO (429 K – 439 K) em fase líquida:

$$\int_{H(429K)}^{H(439K)} dH = \int_{T=429K}^{T=439K} (291,71 + 0,485 \cdot T) \cdot dT = 5022 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

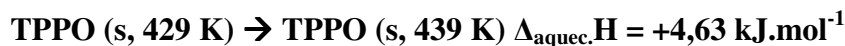
Ou seja,



Aquecimento do TPPO (429 K – 439 K) em fase sólida:

$$\int_{H(429K)}^{H(439K)} dH = \int_{T=429K}^{T=439K} (18,10 + 1,024 \cdot T) \cdot dT = 4625 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ou seja,

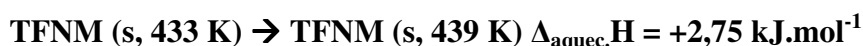


Os resultados obtidos mostram que a ΔH referente ao aquecimento do TPPO (429 K a 439 K) em fase líquida é aproximadamente 1,086 vezes a ΔH referente ao aquecimento do TPPO (429 K a 439 K) em fase sólida.

Aquecimento do TFNM (433 K – 439 K) em fase sólida:

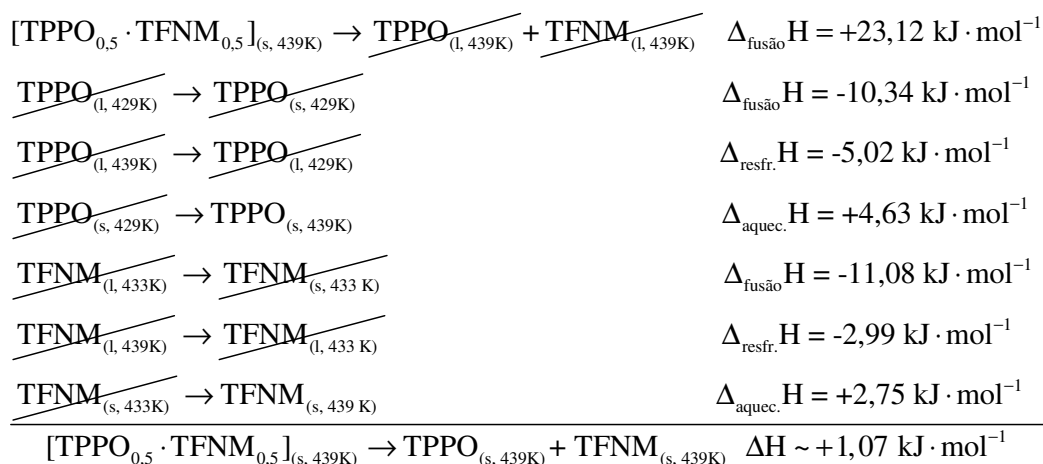
$$\int_{H(433K)}^{H(439K)} dH = \int_{T=433K}^{T=439K} (13,43 + 1,020 \cdot T) \cdot dT = 2749 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ou seja,



Uma vez que não dispomos dos dados da variação de C_p com a temperatura para o composto TFNM, utilizaremos da aproximação de que a ΔH para o aquecimento do TFNM em fase líquida seja aproximadamente igual a 1,086 vezes a ΔH para o aquecimento do TFNM em fase sólida, conforme foi observado para o composto TPPO. Desta forma temos que:





Reação 3 – Lei de Hess para sistema [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}]

A Lei de Hess, Reação 3, vem de fato evidenciar o efeito sinérgico das interações no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] em relação às interações presentes nos precursores isolados. Ou seja, as interações formadas no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] são aproximadamente 1,07 kJ·mol⁻¹ mais fortes do que aquelas presentes nos precursores isolados.

Os resultados obtidos através da análise térmica, em especial a temperatura de fusão e variação da entalpia de fusão, expressa um aumento significativo nas interações intermoleculares no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}], quando comparado àquelas existentes nos precursores isolados.

Um dado bastante interessante que cabe aqui ser mencionado é encontrado no trabalho de revisão do Schultheiss⁶² no qual uma análise estatística revela que de uma população de 50 complexos supramoleculares, 51% destes teriam suas temperaturas de fusão entre as temperaturas de fusão dos seus precursores isolados, 39% teriam suas temperaturas de fusão menor que as temperaturas de fusão de seus precursores isolados, somente 6% teriam suas temperaturas de fusão maior que a de seus precursores isolados e, 4% teriam a temperatura de fusão igual a um de seus precursores. Sob a óptica desta análise, o complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] encontra dentro do pequeno grupo dos complexos com temperatura de fusão maior que a de seus precursores, no entanto, este grupo de complexos têm recebido considerável atenção.

✓ **[TPPO_(1-X)·TFNM_X] com X = 0,250 e 0,750**

As curvas de TG obtidos para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X] com X = 0,250 e 0,750, mostram decomposição ocorrendo numa única etapa: de 209 – 366 °C para sistema com X = 0,250 e, de 185 – 353 °C para sistema com X = 0,750. Após a decomposição não foram observadas quantidades significativas de resíduos sólidos. A temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima, obtida para os sistemas com X = 0,250 e 0,750, através da temperatura no ponto de

mínimo da curva de DTG, foi de 339 °C e 318 °C, respectivamente. Estas informações podem ser visualizadas na Figura 37 (a - d).

A análise dos valores de temperatura de decomposição, tomando como referência a temperatura onde se inicia a decomposição, dos precursores isolados 230 °C (TPPO) e 188 °C (TFNM) e dos sistemas [TPPO_{0,75}·TFNM_{0,25}] 209 °C e [TPPO_{0,25}·TFNM_{0,75}] 185 °C revelam que, para estes sistemas, a temperatura de decomposição não se trata de uma média ponderada da temperatura de decomposição dos precursores isolados, assim como foi observado anteriormente para o complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}].

Este fato pode ser uma evidência de que para os sistemas com frações molares iguais a 0,125, 0,250, 0,375, 0,625, 0,750 e 0,875 formar-se-ão duas fases distintas: uma fase referente ao complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] e uma segunda fase referente à espécie em excesso.

Para as frações molares iguais a 0,125, 0,250, 0,375 a espécie em excesso é o TPPO e para as frações molares iguais a 0,625, 0,750, 0,875 o excedente é o TFNM.

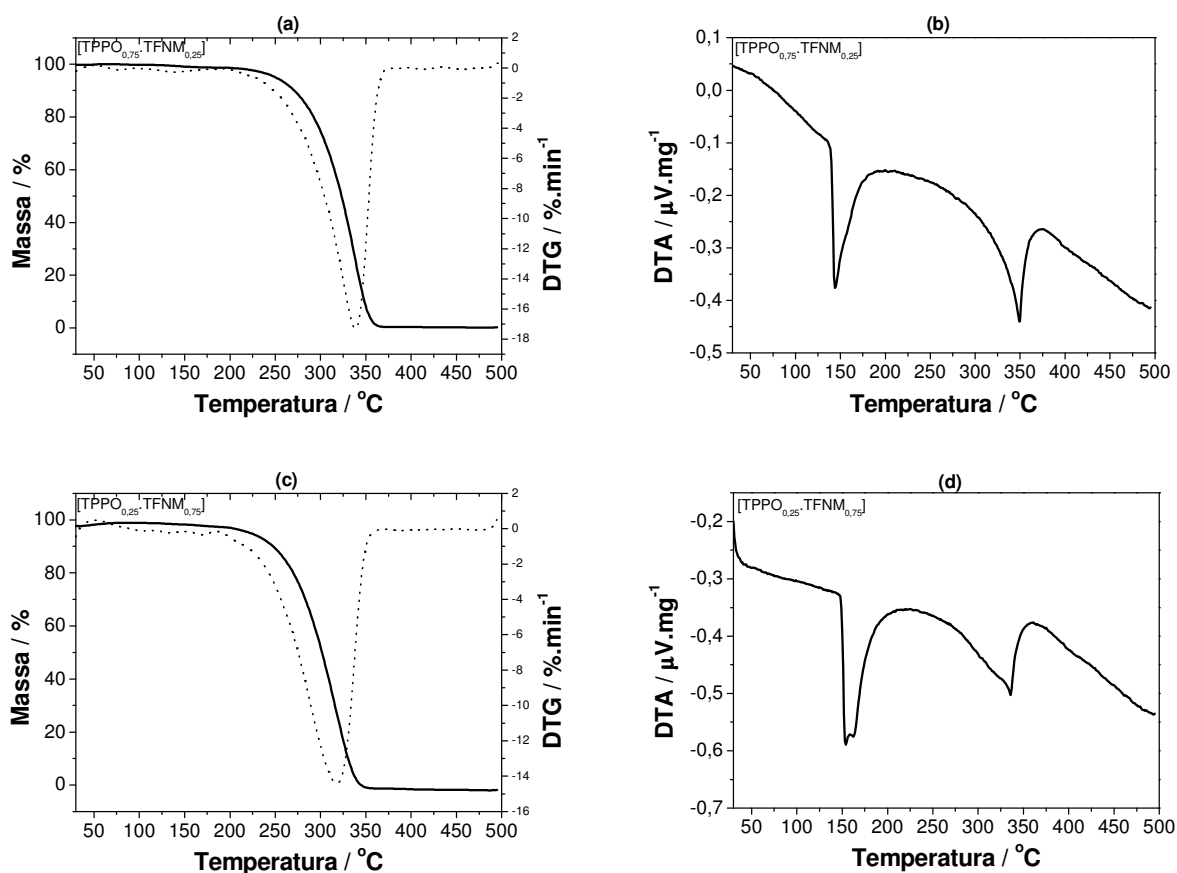


Figura 37 – Curvas [TPPO_(1-X)·TFNM_X] com X = 0,250: (a) TG e DTG, (b) DTA / X = 0,750: (c) TG e DTG, (d) DTA

A curva de DTA obtida para o sistema [TPPO_{0,75}·TFNM_{0,25}], Figura 37 (b), apresenta dois eventos, um em aproximadamente 144 °C que foi atribuído à fusão e outro a 349 °C atribuído ao

fenômeno de decomposição. O pico atribuído à fusão apresenta-se mais alargado do que aqueles presentes nas curvas dos precursores isolados e do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}]. Além disso, observa-se ainda uma pequena inflexão em aproximadamente 154 °C. Estas observações foram atribuídas à existência de dois fenômenos de fusão distintos, um do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] (154 °C) e outra do excesso de TPPO (144 °C), que se sobrepuseram. A formação do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] na estrutura do TPPO gera imperfeições na rede cristalina (defeitos) que, conseqüentemente, leva à diminuição na temperatura de fusão. Da mesma forma que o excesso de TPPO também afeta a rede cristalina do complexo e naturalmente sua temperatura de fusão.

Na curva de DTA, Figura 37 (d), obtida para o sistema [TPPO_{0,25}·TFNM_{0,75}] observam-se três eventos, dois em aproximadamente 154 °C e 162 °C, e um terceiro em 349 °C atribuído ao fenômeno decomposição. Os dois primeiros picos foram atribuídos à fusão e, confirmam a existência de dois fenômenos de fusão distintos, um do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] (154 °C) e outro do TFNM (162 °C) em excesso. Conforme já observado e discutido no sistema [TPPO_{0,75}·TFNM_{0,25}], a presença do excesso de TFNM afeta a rede cristalina do complexo (gerando imperfeições) o que conseqüentemente leva a uma diminuição no valor da temperatura de fusão (quando comparado ao complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] isolado). No entanto, para a espécie TFNM a presença do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] não afetou de maneira significativa na sua temperatura de fusão.

III.1.i.d Espectros de absorção molecular na região do infravermelho

Os espectros absorção molecular na região do infravermelho foram obtidos com o objetivo de confirmar a formação do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] e, avaliar a magnitude das ligações de hidrogênio formadas (P=O···H–O) em relação às interações de seus precursores isolados.

No espectro do TPPO isolado, Figura 38, são observadas bandas em 1183 e 1120 cm⁻¹ as quais foram atribuídas à deformação axial de fosforila aromática (P=O_(arom.)). As bandas em 1438 e 995 cm⁻¹ foram atribuídas à vibração da ligação C–P. Na região de 3052 cm⁻¹ são observadas bandas de intensidades fracas, atribuídas à deformação axial de C–H aromático. As bandas em 1592 e 1485 cm⁻¹ foram atribuídas à vibração C=C do anel aromático. A ausência das bandas referentes ao grupo O–H, evidencia a inexistência de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) residual do processo de síntese.

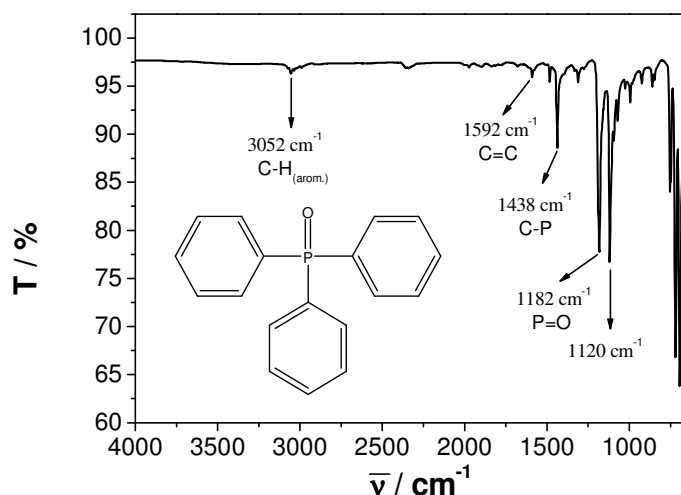


Figura 38 - Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para TPPO isolado.

No espectro do TFNM isolado, Figura 39, observa-se uma banda na região de 3466 cm^{-1} atribuída à deformação axial O-H em ligação de hidrogênio intermolecular. As bandas em 1009, 1030 e 1156 cm^{-1} foram associadas à deformação axial C-O. Também foram observadas bandas na região de 3061 cm^{-1} devido à deformação axial de C-H aromático e das bandas em 1597 a 1445 cm^{-1} devido à deformação C=C do anel aromático.

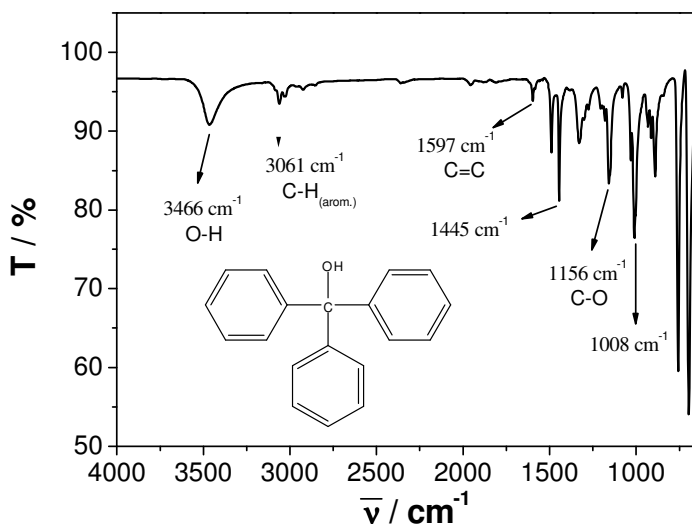


Figura 39 – Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para TFNM

No complexo $[\text{TPPO}_{0,5}\text{-TFNM}_{0,5}]$ observa-se o deslocamento das bandas em 1183 e 3466 cm^{-1} para região de 1153 e 3294 cm^{-1} respectivamente, confirmando a formação da ligação de hidrogênio entre a fosforila do TPPO com a hidroxila do TFNM ($\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$), Figura 40 e Figura 41. Os deslocamentos $\Delta\bar{\nu}_{\text{P}=\text{O}} = 30\text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\bar{\nu}_{\text{O}-\text{H}} = 171\text{ cm}^{-1}$ nos dá uma estimativa do quanto forte é a ligação formada, em relação aos precursores isolados.

A soma dos deslocamentos das bandas referentes aos grupos fosforila e hidroxila, no complexo $[TPPO_{0,5}TFNM_{0,5}]$, para região de menor frequência (energia) é da magnitude de 200 cm^{-1} o que equivale a $2,4\text{ kJ/mol}$. Como já mencionado anteriormente, este valor de energia é uma estimativa do quanto mais forte é a ligação de hidrogênio formada, em relação à dos precursores isolados. Observe que este valor de $2,4\text{ kJ/mol}$ obtido por infravermelho é bem próximo daquele estimado por análise térmica $1,1\text{ kJ/mol}$. As demais bandas não apresentaram deslocamentos significativos.

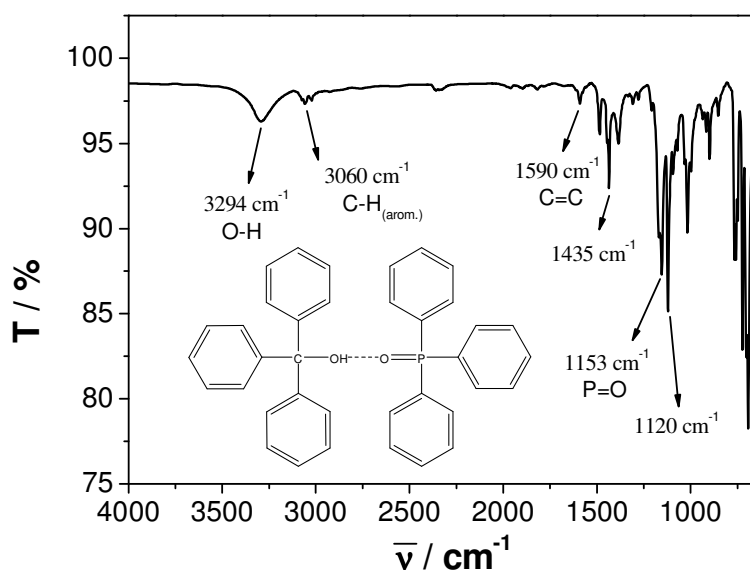


Figura 40 – Espectro de absorção molecular na região do IV obtido para complexo $[TPPO_{0,5}TFNM_{0,5}]$

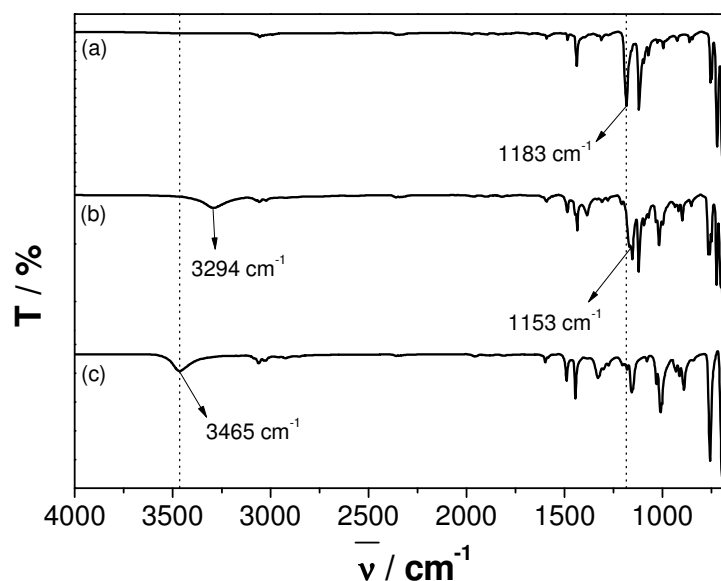


Figura 41 – Espectros de absorção molecular na região do IV: (a) TPPO, (b) $[TPPO_{0,5}TFNM_{0,5}]$ e (c) TFNM

Nos sistemas $[\text{TPPO}_{(1-X)}\cdot\text{TFNM}_X]$ com fração molar nominal de TFNM igual a 0,125 e 0,250, são observadas duas bandas referentes à fosforila: uma complexada (1155 cm^{-1}) e outra “livre” (1183 cm^{-1}) sendo esta última a mais intensa, devido a fração de TPPO “livre” ser maior que a fração de TPPO “ligado”. Já para os sistemas $[\text{TPPO}_{0,625}\cdot\text{TFNM}_{0,375}]$ e $[\text{TPPO}_{0,5}\cdot\text{TFNM}_{0,5}]$, observa-se apenas uma banda em 1153 cm^{-1} referente à fosforila complexada. O espectro obtido para o sistema $[\text{TPPO}_{0,75}\cdot\text{TFNM}_{0,25}]$ pode ser visualizado na Figura 42 (a).

Uma análise qualitativa na banda de deformação axial O–H (região de 3290 cm^{-1}) revela um aumento na intensidade desta banda à medida que TFNM é incorporado ao sistema até a fração molar nominal de TFNM igual a 0,500.

Para as frações molares iguais a 0,625 e 0,750 observa-se a presença de duas bandas de deformação axial O–H: uma para o TFNM complexado com TPPO (em 3295 cm^{-1}) e outra referente ao TFNM em excesso (3468 cm^{-1}). O espectro obtido para o sistema $[\text{TPPO}_{0,25}\cdot\text{TFNM}_{0,75}]$ pode ser visualizado na Figura 42 (b).

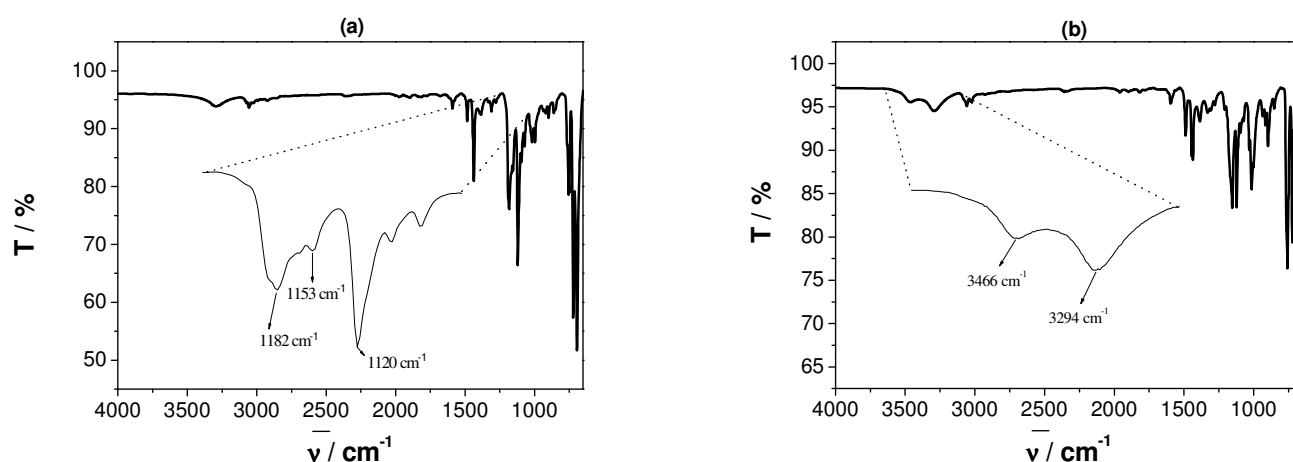


Figura 42 – Espectros de IV obtidos para sistema $[\text{TPPO}_{(1-X)}\cdot\text{TFNM}_X]$: (a) $X = 0,250$ e (b) $X = 0,750$

A presença de duas bandas fosforila aromática, uma complexada em 1155 cm^{-1} e outra não complexada em 1183 cm^{-1} , na faixa de composição 0,125 – 0,375 reflete a existência de duas fases: uma referente ao complexo $[\text{TPPO}_{0,5}\cdot\text{TFNM}_{0,5}]$ formado e, outra referente ao TPPO em excesso. A mesma observação pode ser feita na faixa de composição 0,625 – 0,875, onde observa-se também duas bandas de –OH: uma complexada em 3294 cm^{-1} referente ao complexo $[\text{TPPO}_{0,5}\cdot\text{TFNM}_{0,5}]$ e, outra em 3465 cm^{-1} referente ao TFNM em excesso. Estes dados de IV corroboram com aqueles obtidos por DTA, onde foi posposta a existência de duas fases distintas na faixa de composição 0,125 – 0,375 e 0,625 – 0,875.

Tabela 12 – Resumo comparativo das bandas de IV para sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x]

	Número de ondas ($\bar{\nu}$) / cm ⁻¹		
	TPPO	TFNM	[TPPO _{0,5} ·TFNM _{0,5}]
P=O (aromático)	1183, 1120	ausente	1153, 1121
O–H	ausente	3465	3294
C–P	1438, 995	ausente	1435
C–O	ausente	1157, 1030, 1009	1017
C=C (do anel)	1592, 1485	1597, 1489, 1445	1592, 1485
C–H (aromático)	3052	3061	3059

Frente aos deslocamentos observados na banda de absorção da fosforila aromática (Ar₃P=O) de $\Delta\bar{\nu}_{P=O} = 30 \text{ cm}^{-1}$ e na banda de absorção da hidroxila (–OH) de $\Delta\bar{\nu}_{O-H} = 171 \text{ cm}^{-1}$ podemos concluir que as ligações de hidrogênio formadas no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] são $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ (2,4 kJ/mol) mais forte do que aquelas interações existentes nos precursores TPPO e TFNM isolados. Estes resultados são corroborados por aqueles obtidos através das análises térmicas (TF e $\Delta H_{\text{fusão}}$).

III.1.i.e Difração de Raios X – monocristal e pó

A estrutura cristalina dos precursores TPPO e TFNM, isolados, quanto do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] são bem conhecidas na literatura específica (Tabela 13).

Tabela 13 - Dados de DRX para TPPO, TFNM e complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}]

	TPPO ^{100, 101}	TFNM ¹¹⁰⁻¹¹³	[TPPO _{0,5} ·TFNM _{0,5}] ¹¹⁵
Sistema Cristalina	Ortorrômbico	Trigonal	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>Pbca</i>	$R\bar{3}$	<i>P2_{1/c}</i>
a (Å)	29,085 (15)	19,307 (3)	8,483 (2)
b (Å)	9,149 (4)	19,307 (3)	15,994 (3)
c (Å)	11,266 (5)	26,735 (4)	10,988 (2)
V (Å ³)	2997,9	8631 (2)	1443,3 (5)
Dx / g.cm ⁻³	1,233	1,20	1,239
Z	8	24	2

A estrutura cristalina do trifenilmetanol tem sido estudada através de várias técnicas: difração de raios X de monocristal, RMN de sólido e difração de nêutrons. Todas elas concordam que um tetrâmero é formado pelas moléculas de TFNM em ligação de hidrogênio. A única molécula de TFNM encontrada no ápice do tetrâmero é denominada “apical” e, as outras três, encontradas na base, são denominadas “basais”, Figura 43.

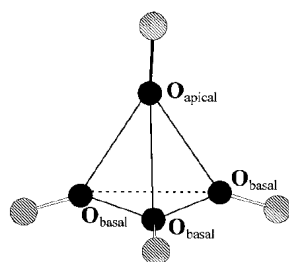


Figura 43 – TFNM organizado num tetrâmero: uma única molécula “apical” e três “basal”

Os valores dos comprimentos das ligações de hidrogênios, O...O, obtidos por difração de nêutrons e difração de raios X a 113 K e 293K são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Comprimento da ligação de hidrogênio, O...O, do TFNM num tetrâmero

	O _{apical} ...O _{basal} / Å	O _{basal} ...O _{basal} / Å
100 K (nêutron)	2,90 (2)	2,90 (2)
293 K (raios X)	2,905 (4)	2,901 (4)
113 K (raios X)	2,859 (5)	2,854 (5)

No complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] o comprimento da ligação de hidrogênio, obtido através da técnica de difração de raios X de monocristal, é de 2,824 (5) Å, ou seja, ela é em média 0,08 Å menor que no TFNM isolado. Além da formação das ligações de hidrogênio no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] Steiner¹¹⁵ também relata em seu trabalho que estes complexos são organizados na rede cristalina através das interações sêxtuplas entre os grupos fenílicos (“sixfold phenyl embraces”), ou seja, a estrutura cristalina do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] é definida pelas ligações de hidrogênio e pelas interações “sixfold phenyl embraces”, Figura 44. O efeito sinérgico observado na variação da entalpia molar de fusão do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] é portanto, reflexo da força das interações “sixfold phenyl embraces”. Os dados cristalográficos apresentados vem de fato corroborar com os resultados de TF, ΔH_{fusão} e IV, no sentido de que as interações no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] são significativamente maiores que aquelas presentes nos precursores isolados.

Utilizamos também a difração de raios X de pó a fim de caracterizar os padrões cristalográficos dos precursores isolados e do complexo. Além de acompanharmos as possíveis variações nos demais sistemas preparados. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 45.

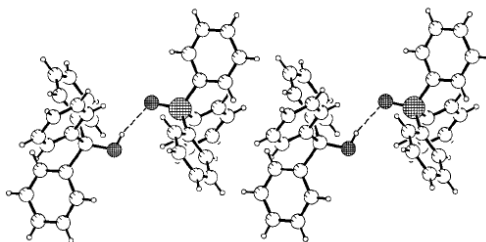


Figura 44 – Estrutura do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] organizada pela ligações de hidrogênio e as interações entre os grupos fenil

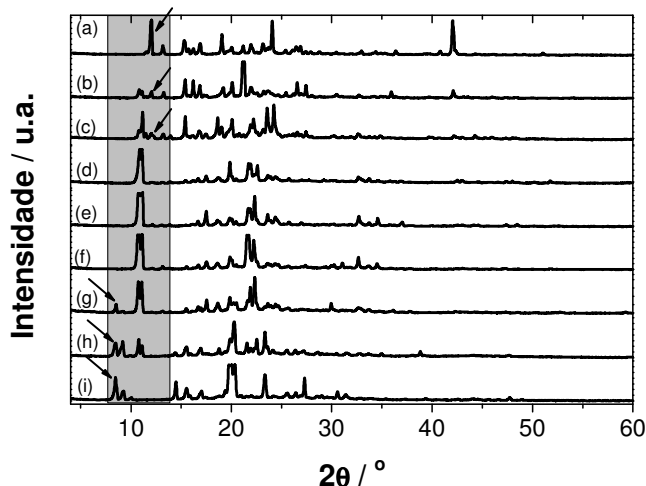


Figura 45 - Difratomogramas obtidos para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X]: (a) TPPO, (b) $X = 0,125$, (c) $X = 0,250$, (d) $X = 0,375$, (e) $X = 0,500$, (f) $X = 0,625$, (g) $X = 0,750$, (h) $X = 0,875$ e (i) TFNM

Através da análise dos difratogramas de raios X de pó, Figura 45, na região de 7° a 14° de 2θ , observa-se dois picos característicos do TPPO: um intenso em 12° e outro de baixa intensidade em 13° , Figura 45 (a). E, dois picos característicos do TFNM: um intenso em $8,5^\circ$ e outro de baixa intensidade em $9,3^\circ$, Figura 45 (i). O pico múltiplo compreendido entre $10,6^\circ$ e $11,3^\circ$ refere-se ao complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}], Figura 45 (e). Na Figura 45 (b) e (c) observa-se, além do pico do complexo, os picos referente ao TPPO isolado. E na Figura 45 (g) e (h) também são observados os picos referentes ao TFNM isolado, além daqueles referentes ao complexo. Estas observações revelam que para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X], na faixa de composição igual a $0,125 - 0,375$, além da fase cristalina referente ao complexo formado há também a fase cristalina referente ao TPPO em excesso. E para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X], na faixa de composição igual a $0,625 - 0,875$, além da fase cristalina referente ao complexo há também a fase cristalina referente ao TFNM em excesso. Evidências sobre a existência de duas fases cristalinas distintas na faixa de composição igual $0,125 - 0,375$ e $0,625 - 0,875$ foram relatadas nos estudos das análises térmicas (DTA) e FTIR. Estes resultados implicam que nestas faixas de composição ($0,125 - 0,375$ e $0,625 - 0,875$) o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X] trata-se de uma mistura física binária.

Oliveira *et al*⁶³ estudando complexos supramoleculares do tipo Isonicotinamida₂:[Ácido Succínico_(1-X)·Ácido Fumárico_X], IN₂:[AS_(1-X)·AF_X], e, suas misturas mecanicamente preparadas utilizou a técnica de difração de raios X de pó para distinção entre o complexo supramolecular e as misturas mecanicamente preparadas. Os resultados aqui apresentados vão de encontro com o trabalho de Oliveira *et al*⁶³ no que se refere à utilização da difração de raios X de pó como uma poderosa técnica para caracterização de complexos supramoleculares e suas misturas mecanicamente preparadas.

III.1.i.f Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP):

Os resultados obtidos através da espectroscopia de vida média de pósitrons para o sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x] à temperatura de 293 K estão resumidos na Tabela 15.

Tabela 15 – Dados experimentais obtidos por EVMP para sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x] (293 K)

X_{TFNM}	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$	$VL / \text{Å}^3$
0	1,24 ± 0,03	0,47 ± 0,02	35 ± 1,5	36 ± 1,3	34,2
0,125	1,18 ± 0,02	0,41 ± 0,02	33 ± 1,5	39 ± 1,0	30,2
0,250	1,16 ± 0,03	0,40 ± 0,02	30 ± 1,5	43 ± 1,0	28,8
0,375	1,12 ± 0,02	0,37 ± 0,01	25 ± 1,5	49 ± 1,0	26,3
0,500	1,12 ± 0,02	0,37 ± 0,01	24 ± 1,5	50 ± 1,0	26,3
0,625	1,15 ± 0,02	0,37 ± 0,01	27 ± 1,5	48 ± 1,1	28,2
0,750	1,18 ± 0,02	0,38 ± 0,01	31 ± 1,5	42 ± 1,0	30,2
0,875	1,24 ± 0,02	0,41 ± 0,02	33 ± 1,5	38 ± 1,0	34,2
1	1,25 ± 0,01	0,42 ± 0,02	36 ± 1,5	40 ± 1,1	34,9

Os dados apresentados na Tabela 15 revelam que tanto o TPPO quanto o TFNM, isolados, são bons formadores de positrônio, 35 e 36 %, respectivamente. Entretanto, a formação do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] leva a uma diminuição significativa no parâmetro I_3 ($\approx 24\%$).

Estes resultados evidenciam que a interação pósitron/matéria, mais especificamente a formação do Ps, é bastante sensível às interações eletrônicas existentes entre os componentes que compõe o sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x].

O composto TFNM isolado apresenta homosíntons supramoleculares do tipo O–H···H–O organizados, através de quatro moléculas de TFNM, de maneira a formar um tetrâmero, Figura 43. Quando na presença de uma base de Lewis como o TPPO estas homosíntons supramoleculares são rompidas para formar as heterosíntons supramoleculares do tipo P=O···H–O além das interações entre os grupos fenil (“Sixfold Phenyl Embrace”)¹¹⁵. Como consequência natural obtemos um complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] relativamente mais estável do que seus precursores isolados. Estas propostas são corroboradas com os trabalhos de Infantes *et al*^{60, 61} o qual relata que homosíntons supramoleculares do tipo O–H···H–O são facilmente rompíveis na presença de um grupo doador de elétrons.

A formação de fortes interações (ligações de hidrogênio e “Sixfold Phenyl Embrace”¹¹⁵) no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}], conforme as evidências obtidas por TF, $\Delta H_{\text{fusão}}$, FTIR e

DRX_(monocristal), afetam a disponibilidade dos elétrons n e π no complexo. Logo, o rendimento de ionização envolvendo tais elétrons fica comprometido quando comparado ao dos precursores isolados. Como consequência natural, observamos um abaixamento significativo na probabilidade de formação do pósitronio no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}].

A análise da Figura 46 revela uma forte dependência de I_3 com a composição do sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X]. Decréscimo linear de I_3 em função fração molar de TFNM (determinado por HPLC) até composição equimolar ($X = 0,500$), seguido de aumento linear, de I_3 na faixa de composição de 0,500 a 1,00 (em termos de TFNM).

As evidências obtidas por DTA, FTIR e DRX para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X], nas faixas de composição 0,125 – 0,375 e 0,625 – 0,875, nos permite inferir que estes tratam-se de misturas físicas bifásicas.

Para misturas físicas bifásicas, como previamente observadas para outros sistemas^{21, 23, 134-137}, o valor de I_3 decresce linearmente com a fração molar da espécie inibidora da formação de Ps. Este comportamento evidencia a presença de duas fases independentes com mesma eficiência de “parar” pósitrons energéticos, resultando em um efeito aditivo.

De fato, a densidade das três espécies são muito próximas (1,23 g.cm⁻³ para TPPO, 1,20 g.cm⁻³ para TFNM e 1,24 g.cm⁻³ para o complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}]) e os átomos que contituem estas substâncias possuem números atômicos semelhantes. Logo, suas capacidades “freadoras” de pósitrons energéticos devem ser bastante similares e, como consequência, o fenômeno de aniquilação nestes sistemas deve ser um processo puramente probabilístico, o qual está conectado à probabilidade de um pósitron ser “parado” dentro de um dos cristalitos dos constituintes da mistura.

Tanto o decréscimo quanto o aumento de I_3 na Figura 46 são ajustáveis com uma equação de aditividade, Equação 19.

$$I_3 = I_3^{\text{exc.}} + X_{\text{compl.}} \cdot (I_3^{\text{compl.}} - I_3^{\text{exc.}})$$

Equação 19

Onde: I_3 – Probabilidade de formação de o -Ps no sistema; $I_3^{\text{Exc.}}$ – Probabilidade de formação de o -Ps no precursor em excesso; $I_3^{\text{Compl.}}$ – Probabilidade de formação de o -Ps no complexo; $X_{\text{compl.}}$ – Fração molar do complexo no sistema bifásico;

A análise pormenorizada na Figura 46 nos permite estimar qualquer composição do sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X] através do parâmetro I_3 e além de ressaltar a composição na qual ocorre

predominantemente a formação do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] (através do ponto de mínimo). Portanto, podemos denominar a Figura 46 como um Diagrama de Composição.

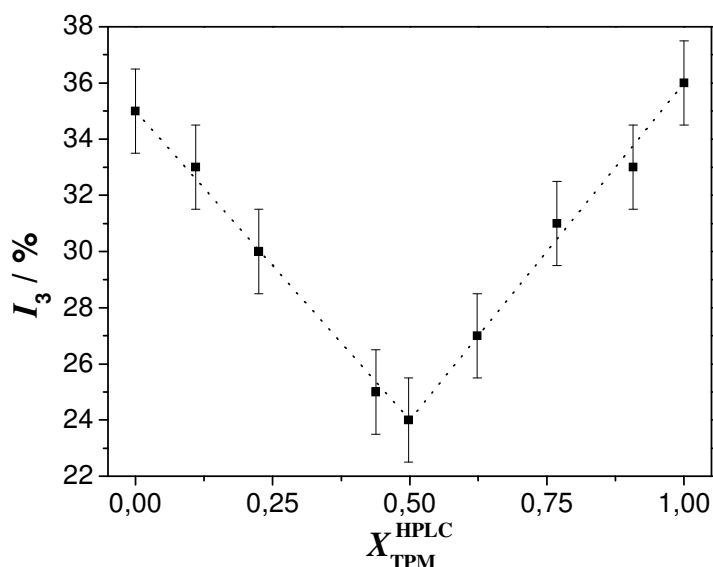


Figura 46 – Diagrama de composição obtido para sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x] como função de I_3 a 293 K: (.....) calculado e (■) experimental

A variação do parâmetro relativo à vida média da espécie *o*-Ps (τ_3) no sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x] pode ser visualizado na Figura 47.

De forma análoga ao parâmetro I_3 a vida média da espécie *o*-Ps, τ_3 , também apresenta um decréscimo na faixa de composição de 0 a 0,5 seguido de aumento na faixa de composição compreendida entre 0,5 e 1.

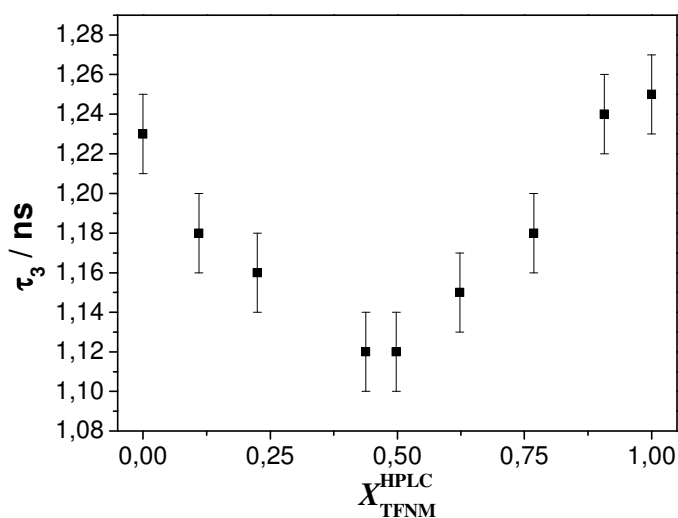


Figura 47 – Vida Média do *o*-Ps como função da concentração de TFNM em sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x]

Uma vez que a vida média do *o*-Ps pode ser associada aos volumes livre (VL) existentes no material, conforme já discutido (o modelo do Volume Livre), logo, parece razoável existir alguma correlação entre este parâmetro e o volume da célula unitária, obtida por DRX. No entanto, o número de espécies (moléculas, átomos ou íons) por volume de célula unitária varia de sistema para sistema e, conseqüentemente, dificulta uma comparação direta entre os valores de volume das células unitárias com aqueles de volume livre. Uma forma de contornar tal dificuldade seria usar a razão do volume da célula unitária pelo número de espécies contidas naquele volume. O valor obtido seria equivalente ao volume disponível para cada espécie na célula unitária, que denominaremos de volume normalizado da célula unitária, $V_{\text{Cel. Unit.}}^{\text{Normalizado}}$.

Os valores de volume livre foram calculados através da Equação 10. Os resultados obtidos, tanto dos volumes livres (EVMP) e dos volumes normalizados das células unitárias, $V_{\text{Cel. Unit.}}^{\text{Normalizado}}$ (DRX), são apresentados na Figura 48.

Mediante análise da Figura 48, podemos inferir que para os precursores isolados, TPPO e TFNM, que apresentam os menores valores de volumes da célula unitária normalizados 375 e 360 Å^3 , respectivamente, são os que apresentam maiores valores de VL 34,2 e 34,9 Å^3 . Para o complexo $[\text{TPPO}_{0,5}\cdot\text{TFNM}_{0,5}]$ que apresentou maior valor de $V_{\text{Cel. Unit.}}^{\text{Normalizado}}$ observamos menor valor de VL.

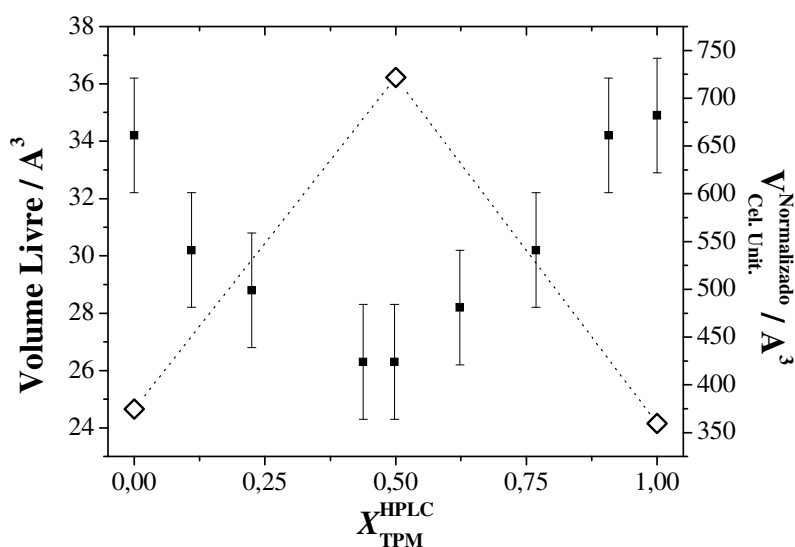


Figura 48 – Volume livre ■ (EVMP) e volume da célula unitária normalizada ◇ (DRX)

Mediante aos resultados obtidos, atribuímos às formações de fortes ligações de hidrogênio e das interações “sixfold phenyl embrace” como a possível causa do decréscimo linear de τ_3 e de seu correlato volume livre

As novas e relativamente mais fortes interações formadas no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] faz com que o sistema cristalize de forma mais efetiva e homogênea. Logo, os volumes livres referentes a defeitos na rede cristalina devem ser sistematicamente menores que em seus precursores isolados. Além de que o volume ocupado pelo complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] na sua célula unitária é maior do que o volume ocupado pelas moléculas dos precursores isoladamente, este fato contribui para diminuição dos volumes livres referentes aos espaços intermoleculares.

Para fins comparativos realizamos também medidas de vida média (τ_3) e probabilidade de formação do *o*-Ps (I_3) em misturas físicas envolvendo apenas TPPO e TFNM. Uma vez que estas espécies (TPPO e TFNM) apresentam valores de τ_3 , I_3 e de densidade muito próximos, observamos uma constante nos valores de τ_3 e I_3 para as misturas físicas, Figura 49.

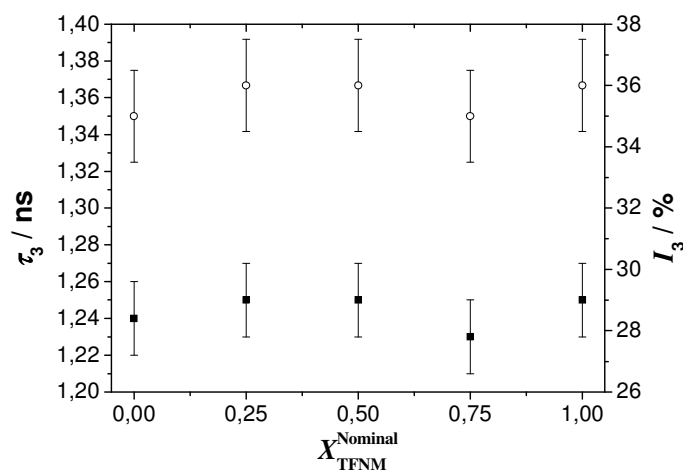


Figura 49 – Resultados de EVMP (293 K) para mistura física TPPO + TFNM: ○ I_3 e ■ τ_3

III.1.i.g Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP) / Criostato:

De acordo com a literatura^{91–96}, o parâmetro relativo à probabilidade de formação de positrônio (I_3) obtido a baixas temperaturas (menores que 200 K) para materiais poliméricos e hidrocarbonetos de elevada massa molar, aumenta exponencialmente nas primeiras 10 h de exposição do material com a fonte de pósitrons. Isto ocorreria porque a baixas temperaturas os elétrons, gerados na ionização do material pelos primeiros pósitrons energéticos, seriam armadilhados nas cavidades intermoleculares, favorecendo a formação do positrônio dos pósitrons injetados posteriormente.

No entanto, os resultados obtidos para o sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x] à temperatura de 80 K mostram que nenhuma alteração em τ_3 e I_3 foi observada no intervalo de dez horas de exposição do material à fonte de pósitrons, Figura 50 (a – f).

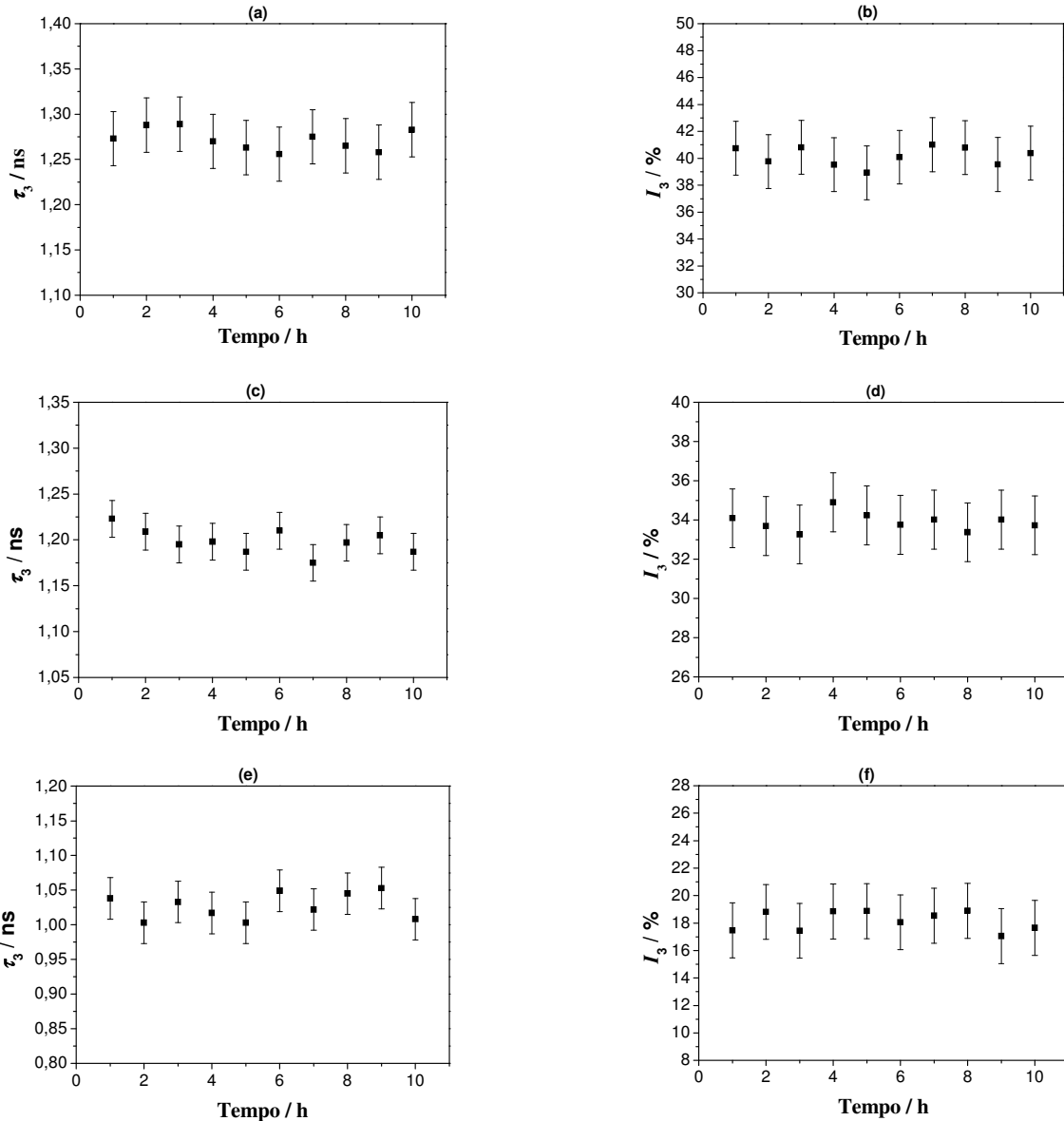


Figura 50 – Variação dos parâmetros de aniquilação τ_3 e I_3 em função do tempo de exposição do material á fonte de pósitrons: (a) e (b) TPPO isolado, (c) e (d) TFNM, (e) e (f) [TPPO_{0,5}TFNM_{0,5}] (T=80 K).

O fato de τ_3 e I_3 não terem sofrido alterações significativas nas primeiras dez horas de exposição do material á fonte de pósitrons a 80 K nos permite realizar medidas termicamente mediadas sem o efeito de “enhancement” promovido pelos elétrons armadilhados.

Apesar dos valores de τ_3 e I_3 , obtidos para o sistema [TPPO_(1-X)TFNM_X], não terem apresentados alterações com o tempo de exposição do material á fonte de pósitrons a 80 K. Tais parâmetros mostraram-se sensíveis ao efeito da baixa temperatura (80 K) quando comparado com aqueles obtidos a 294 K, veja Tabela 16 e Figura 51 e Figura 52.

Com exceção dos precursores isolados, os valores do parâmetro relativo á probabilidade formação de positrônio obtido a 80 K, I_3^{80K} , aparecem sistematicamente menores que seus

respectivos valores obtidos a 294 K, I_3^{294K} , Figura 51. Este resultado foi atribuído ao fato de que a baixas temperaturas (80 K) as interações presentes no sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot TFNM_X]$ são aumentadas pela perda de energia vibracional e rotacional. Além disso, há o aumento da eficiência do sistema π que resulta numa maior conjugação. Conseqüentemente, os elétrons que compõem este sistema ficam mais comprometidos com tais interações e menos suscetíveis à formação de positrônio. Para o complexo $[TPPO_{0,5} \cdot TFNM_{0,5}]$ a diferença entre I_3^{294K} e I_3^{80K} é de 7%.

Tabela 16 – Resultados obtidos por EVMP para sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot TFNM_X]$ a 294 K e 80 K

X_{TFNM}	294 K		80 K	
	τ_3 / ns	$I_3 / \%$	τ_3 / ns	$I_3 / \%$
0	$1,24 \pm 0,03$	$35 \pm 1,5$	$1,27 \pm 0,03$	$40 \pm 2,0$
0,250	$1,16 \pm 0,03$	$30 \pm 1,5$	$1,11 \pm 0,03$	$25 \pm 2,0$
0,500	$1,12 \pm 0,02$	$24 \pm 1,5$	$1,04 \pm 0,03$	$18 \pm 2,0$
0,750	$1,18 \pm 0,02$	$31 \pm 1,5$	$1,12 \pm 0,04$	$23 \pm 2,0$
1	$1,25 \pm 0,01$	$36 \pm 1,5$	$1,20 \pm 0,03$	$34 \pm 2,0$

A menos dos precursores isolados, os valores do parâmetro relativo á probabilidade formação de positrônio obtido a 80 K, I_3^{80K} , aparecem sistematicamente menores que seus respectivos valores obtidos a 294 K, I_3^{294K} , Figura 51. Este resultado foi atribuído ao fato de que a baixas temperaturas (80 K) as interações presentes no sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot TFNM_X]$ são aumentadas pela perda de energia vibracional e rotacional. E, além do aumento da eficiência do sistema π que resulta numa maior conjugação. Conseqüentemente, os elétrons que compõem este sistema ficam mais comprometidos com tais interações e menos suscetíveis à formação de positrônio. Para o complexo $[TPPO_{0,5} \cdot TFNM_{0,5}]$ a diferença entre I_3^{294K} e I_3^{80K} é de 7%.

O parâmetro I_3 obtido para o TPPO a 80 K, ao contrário do que foi observado para o complexo $[TPPO_{0,5} \cdot TFNM_{0,5}]$, teve seu valor obtido a 294 K acrescido de 5 %. Esta observação foi atribuída ao fato de que para o TPPO a baixas temperaturas ocorra o armadilhamento de elétrons, como relatado anteriormente. No entanto, este fenômeno atinge sua saturação no intervalo de tempo menor que 1 hora, pois não são observadas alterações significativas após 1 hora de medida.

Os resultados de I_3 obtidos para TFNM a 294 K e 80 K não apresentaram diferenças significativas.

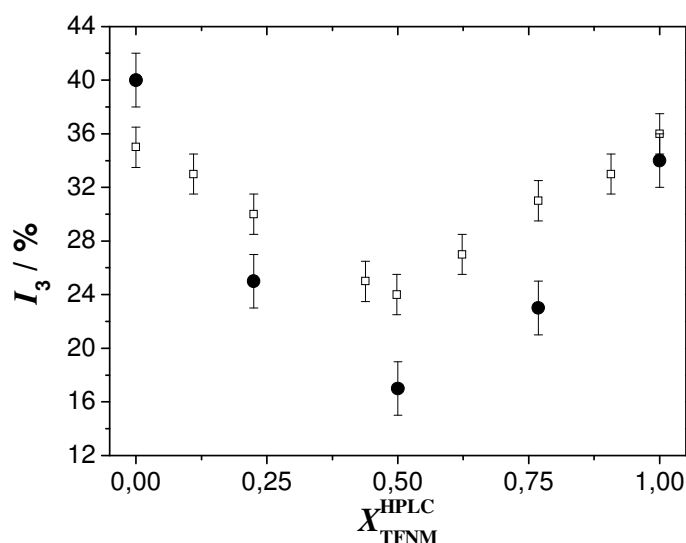


Figura 51 – Diagrama de composição obtido para sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x] como função de I_3 : (□) 294 K e (●) 80 K

O parâmetro relativo à vida média do *o*-Ps obtido para o sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x] à temperatura de 80 K, também aparece sistematicamente menores que aqueles encontrados à temperatura de 294 K (exceto no TPPO), Figura 52. De fato, em baixas temperaturas ocorre contração nos volumes das células unitárias. Como por exemplo, trabalhos envolvendo difração de nêutrons e raios X mostraram que o volume da célula unitária do TFNM pode apresentar as seguintes dimensões 8679,5 Å³, 8473,1 Å³ e 8450 Å³ a 293 K, 113 K e 100 K, respectivamente. Logo, uma vez que ocorre a contração da rede cristalina do sistema, o tempo para que a espécie *o*-Ps encontre um elétron do meio e sofra o fenômeno de “pick-off” é diminuído, o que reflete no espectro de tempo de vida uma vida média menor.

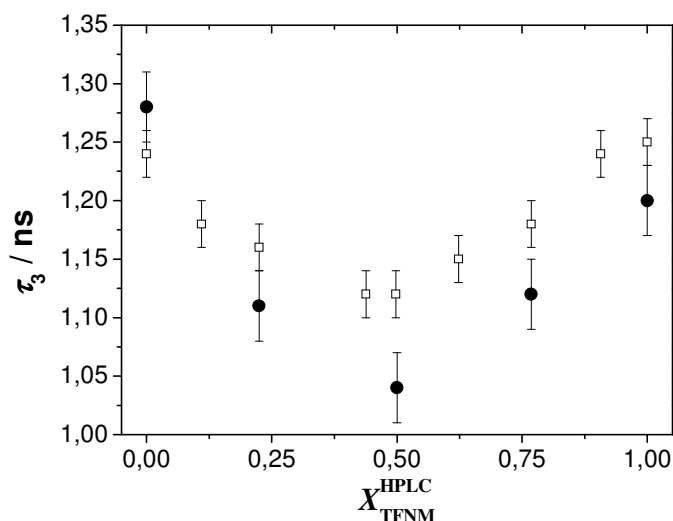


Figura 52 – Diagrama de composição obtido para sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x] como função de τ_3 : (□) 294 K e (●) 80 K

III.1.ii [TPPO_(1-X)·ACTL_X]

O sistema cristalino [TPPO_(1-X)·ACTL_X] foi preparado pelo processo de evaporação lenta do solvente (mistura de diclorometano/tolueno (1:1)) à pressão e temperatura ambiente, conforme procedimento descrito na metodologia. Todas as espécies (TPPO isolado, ACTL isolado e o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]) foram obtidas na forma de monocristais.

Todos os cristais obtidos se apresentaram opticamente transparentes (análise visual), não higroscópicos, e com boa estabilidade ao ar, mantendo suas características morfológicas e de cor inalterada por meses.

III.1.ii.a Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

Todo sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] assim como seus precursores isolados foram caracterizados por análise elementar (C, H, N). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 17 e Figura 53 e Figura 54.

Tabela 17 – Resultado de Análise Elementar (CHN) para sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X]

Sistema	C ^{Calc.} / %	C ^{Exp.} / %	H ^{Calc.} / %	H ^{Exp.} / %	N ^{Calc.} / %	N ^{Exp.} / %
TPPO	77,69	78,3	5,43	5,4	0,00	0,1
0,125	77,26	78,0	5,52	5,8	0,67	0,5
0,250	76,77	78,4	5,61	5,7	1,44	0,2
0,375	76,20	77,1	5,72	6,2	2,34	2,4
0,500	75,53	76,2	5,85	6,2	3,39	3,4
0,625	74,74	76,0	6,00	6,1	4,64	4,3
0,750	73,77	74,6	6,19	6,7	6,15	6,3
0,875	72,59	73,2	6,42	7,0	8,01	8,8
ACTL	71,09	71,4	6,71	6,8	10,36	10,3

Uma simples inspeção nas Figura 53 e Figura 54 e, podemos observar que os resultados experimentais apresentam boa concordância com aqueles calculados, com exceção de um ponto, a saber: $X_{ACTL} = 0,250$. Assim como feito para sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X], utilizaremos da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) para consolidarmos tais resultados.

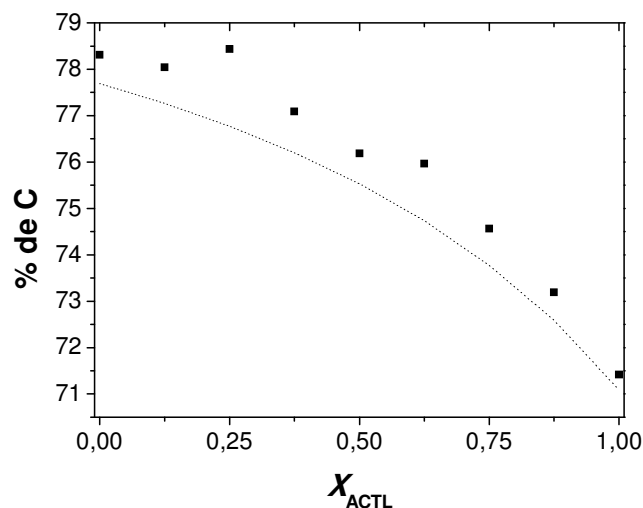


Figura 53 – Resultado análise elemental (CHN) teor de C: (■) experimental e (.....) calculado

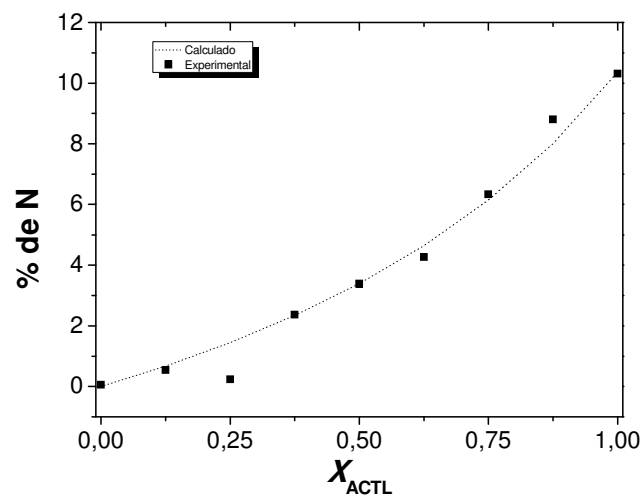


Figura 54 – Resultado análise elemental (CHN) teor de N: (■) experimental e (.....) calculado

Os resultados obtidos experimentalmente para os teores de H parecem ser significativamente diferentes daqueles valores calculados. Entretanto, esta divergência pode ser oriunda da pequena variação no teor de H de um ponto para outro ($> 0,29\%$) e, portanto, limitada pela precisão do equipamento. Baseado nesta argumentação, não iremos explorar os resultados de teor de H nos demais campos deste trabalho.

III.1.ii.b Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC:

Com o objetivo de se determinar os valores experimentais das frações molares em termos de ACTL (X_{ACTL}^{HPLC}) no sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot ACTL_X]$, as amostras foram submetidas à análise quantitativa, utilizando a técnica de HPLC com detector de UV-Vis.

Os espectros de UV-Vis obtidos para o TPPO e ACTL, isolados, podem ser visualizados na Figura 55.

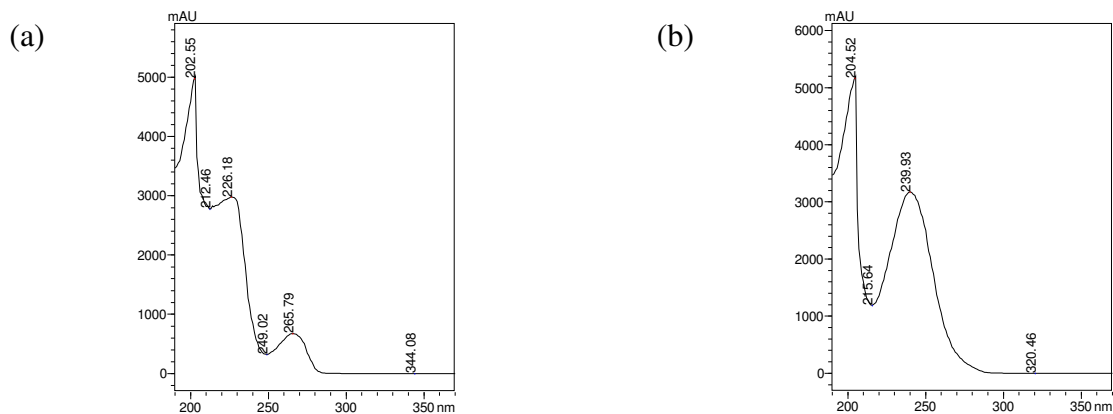


Figura 55 – Espectros na região do UV/VIS obtidos para (a) TPPO e (b) ACTL

Frente a estes espectros de UV-Vis, adotamos dois comprimentos (254 e 225 nm) em que as duas espécies a serem quantificadas, absorvem razoavelmente bem e, portanto, passíveis de serem detectáveis.

Outro parâmetro ajustado neste experimento foi a fase móvel. Após estudos, a que apresentou melhor separação das fases, além de não aparecer no espectro de UV-Vis na região das espécies a serem quantificadas, foi solução metanólica contendo 40% v/v de água. Na Figura 56 é apresentado o cromatograma do complexo [TPPO_{0,5}:ACTL_{0,5}] nas condições supracitadas.

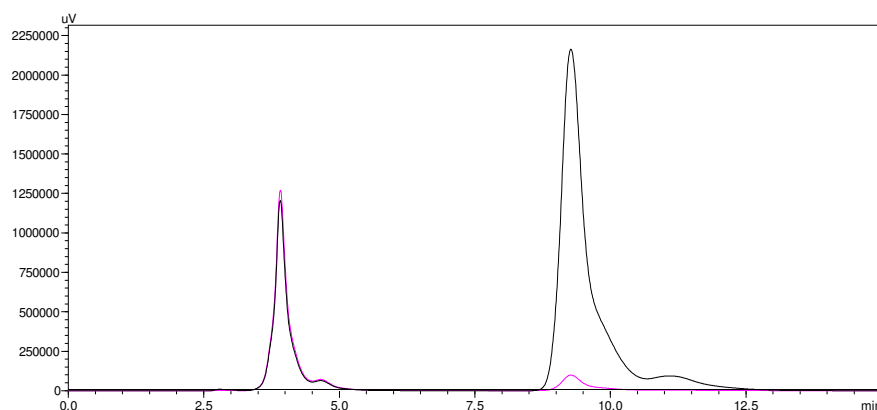


Figura 56 – Cromatograma [TPPO_{0,5}:ACTL_{0,5}] obtido em 225 nm (linha preta) e 254 nm (linha rosa)

Os cromatogramas obtidos revelam dois picos bem separados, um com tempo de retenção médio igual a 3,9 minutos, referente à ACTL, e outro com tempo de retenção médio igual a 9,3 minutos referente ao TPPO.

Visando encontrar as condições nas quais o equipamento responderia de forma mais linear, foram construídas curvas de calibração monitorando os comprimentos de onda a 225 e 254 nm. Os parâmetros relativos às áreas e as alturas dos picos dos cromatogramas foram correlacionados com as respectivas concentrações das soluções padrões.

O comportamento de detecção do TPPO e ACTL pelo equipamento de HPLC nas condições analisadas pode ser visualizado nas Figura 57 e Figura 58.

As curvas de calibração, apresentadas nas Figura 57 e Figura 58, mostram que somente nas condições onde são adotadas as áreas dos picos dos cromatogramas (em 254 nm) e concentrações abaixo de 1,5 g.L⁻¹ é que a lei de Lambert-Beer é obedecida satisfatoriamente. Portanto, para quantificação do sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] foi adotada a concentração de 1,0 g.L⁻¹.

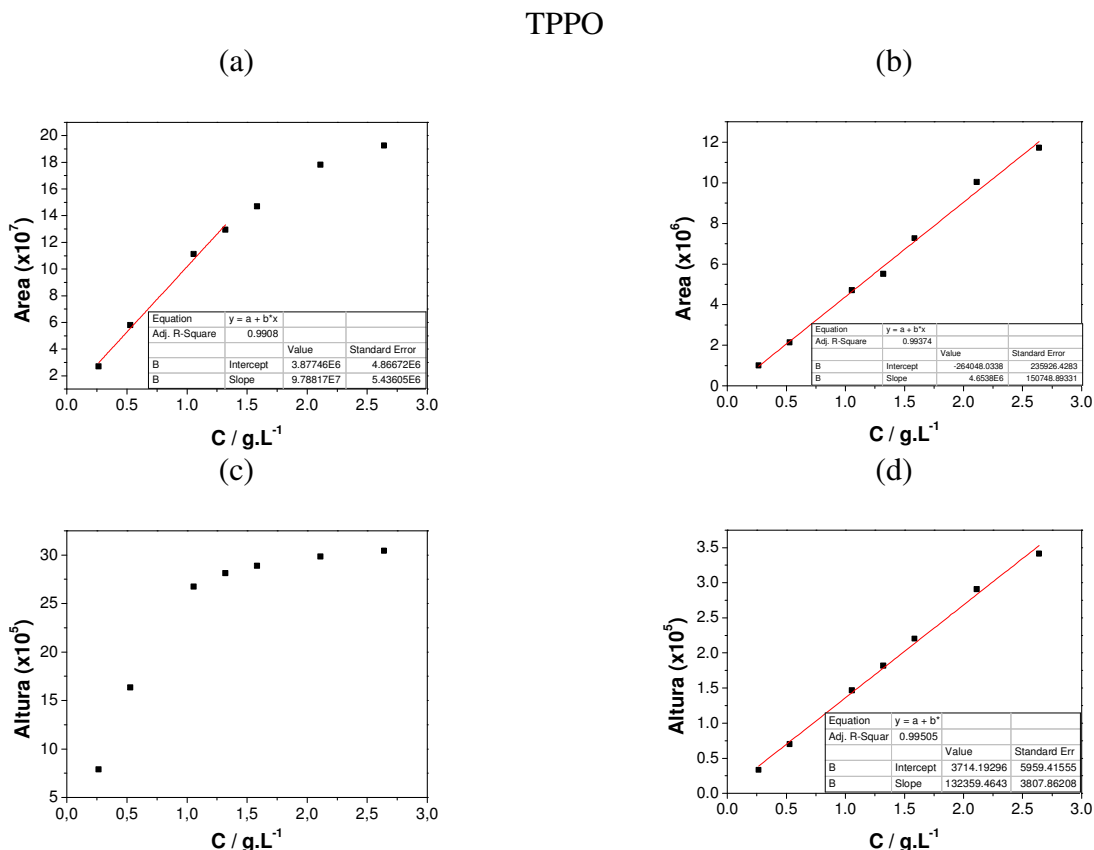


Figura 57 – Curvas de Calibração obtidas para TPPO: (a) Área e 225 nm, (b) Área e 254 nm, (c) Altura e 225 nm e (d) Altura e 254 nm

Através da Equação 20 e, utilizando-se dos valores das áreas (A) dos picos dos cromatogramas (monitorados em 254 nm), determinamos os valores experimentais das concentrações de ACTL (X_{ACTL}^{HPLC}) no sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X]. Os resultados das frações molares obtidas experimentalmente podem ser visualizados na Tabela 18.

$$X_{ACTL}^{HPLC} = \frac{\frac{A_{ACTL}^{Sistema}}{A_{ACTL}^{Isolado}}}{\frac{A_{ACTL}^{Sistema}}{A_{ACTL}^{Isolado}} + \frac{A_{TPPO}^{Sistema}}{A_{TPPO}^{Isolado}}}$$

Equação 20

Onde: $A_{TPPO}^{Isolado}$ = Área abaixo do pico do TPPO isolado; $A_{ACTL}^{Isolado}$ = Área abaixo do pico da ACTL isolada; $A_{TPPO}^{Sistema}$ = Área abaixo do pico do TPPO no sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X]; $A_{ACTL}^{Sistema}$ = Área abaixo do pico da ACTL no sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X].

ACTL

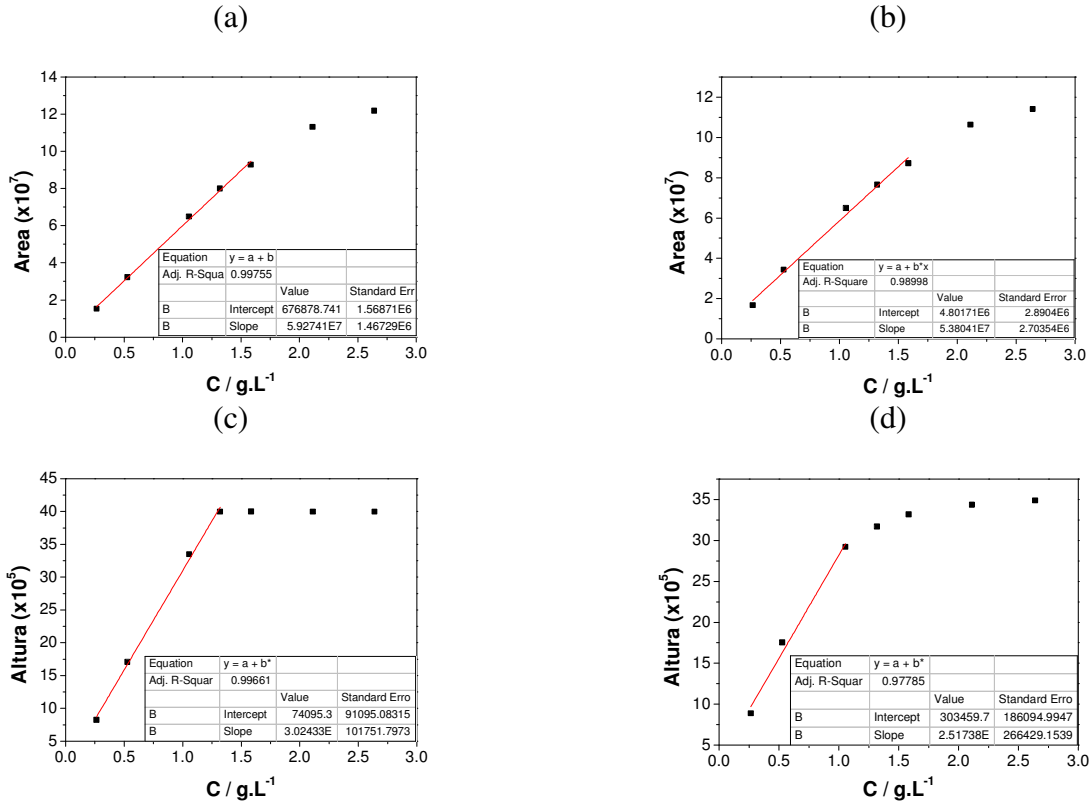


Figura 58 – Curvas de Calibração obtidas para ACTL: (a) Área e 225 nm, (b) Área e 254 nm, (c) Altura e 225 nm e (d) Altura e 254 nm

Tabela 18 - Resumo dos resultados (áreas dos picos) obtidos para o sistema [TPPO_(1-x)·ACTL_x] através de HPLC.

$X_{ACTL}^{Nominal}$	Espécie	254 nm Área	X_{ACTL}^{HPLC}
0	TPPO	24014583,20	0
0,125	TPPO	21523716,10	0,119
	ACTL	18951052,10	
0,250	TPPO	20577206,60	0,216
	ACTL	36940666,00	
0,375	TPPO	18509132,80	0,305
	ACTL	52878064,10	
0,500	TPPO	14063127,60	0,503
	ACTL	92587970,10	
0,625	TPPO	11024685,70	0,583
	ACTL	100432045,40	
0,750	TPPO	6550423,90	0,752
	ACTL	129481945,10	
0,875	TPPO	3352412,70	0,871
	ACTL	146988294,10	
1	ACTL	156256746,80	1

Para facilitar a leitura continuaremos nos referindo aos complexos pela sua fração molar nominal ($X_{ACTL}^{Nominal}$). Entretanto, nos estudos quantitativos utilizaremos as frações molares determinadas experimentalmente por HPLC (X_{ACTL}^{HPLC}).

III.1.ii.c Análise Térmica

Para os precursores isolados (TPPO e ACTL) e para o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}], foram realizadas as seguintes análises: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados obtidos são apresentados nas Figura 59 a Figura 64 e resumidos na Tabela 19.

✓ TPPO

Conforme já discutido no sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x], a curva termogravimétrica (TG) para o TPPO revela decomposição ocorrendo numa única etapa, na faixa de temperatura entre 230 °C e 375 °C. Após a decomposição não foi observada quantidades significativas de resíduos sólidos. A temperatura onde a velocidade de decomposição do TPPO atingiu o máximo, obtida na curva de DTG através da temperatura no ponto de mínimo, ocorreu em 342 °C. Estas informações podem ser visualizadas na Figura 32 (a).

Na curva de DTA obtida para TPPO, pode-se observar dois picos endotérmicos: um em ~ 157 °C atribuído à fusão e outro a ~ 351 °C atribuído à decomposição, Figura 32 (b).

O valor da temperatura de fusão obtido por DTA (157 °C) encontra-se dentro da faixa de temperatura fornecida pelo fabricante (150 – 157 °C).

Através da curva de DSC (Figura 32 (c)), estimou-se a temperatura onset do primeiro pico endotérmico, correspondente à fusão que ocorreu em ~ 156 °C, corroborando com aquele valor obtido pela DTA, 157 °C. Estes valores de temperatura de fusão encontram-se dentro da faixa de temperatura fornecida pelo fabricante (150 – 157 °C). A integração da área do pico de fusão da curva de DSC do TPPO nos forneceu o valor da variação da entalpia de fusão, $\Delta_{\text{fusão}}H = 10,34$ kJ/mol.

✓ ACTL

A curva de TG obtida para a ACTL, Figura 59 (a), revela decomposição ocorrendo numa única etapa, iniciando em aproximadamente 137 °C e com término em aproximadamente 269 °C. Após a decomposição não foi observado quantidades significativas de resíduos sólidos. A curva de DTG fornece, através da temperatura no ponto de mínimo, a temperatura onde a velocidade de decomposição do TFNM é máxima e, o valor obtido foi de 238 °C.

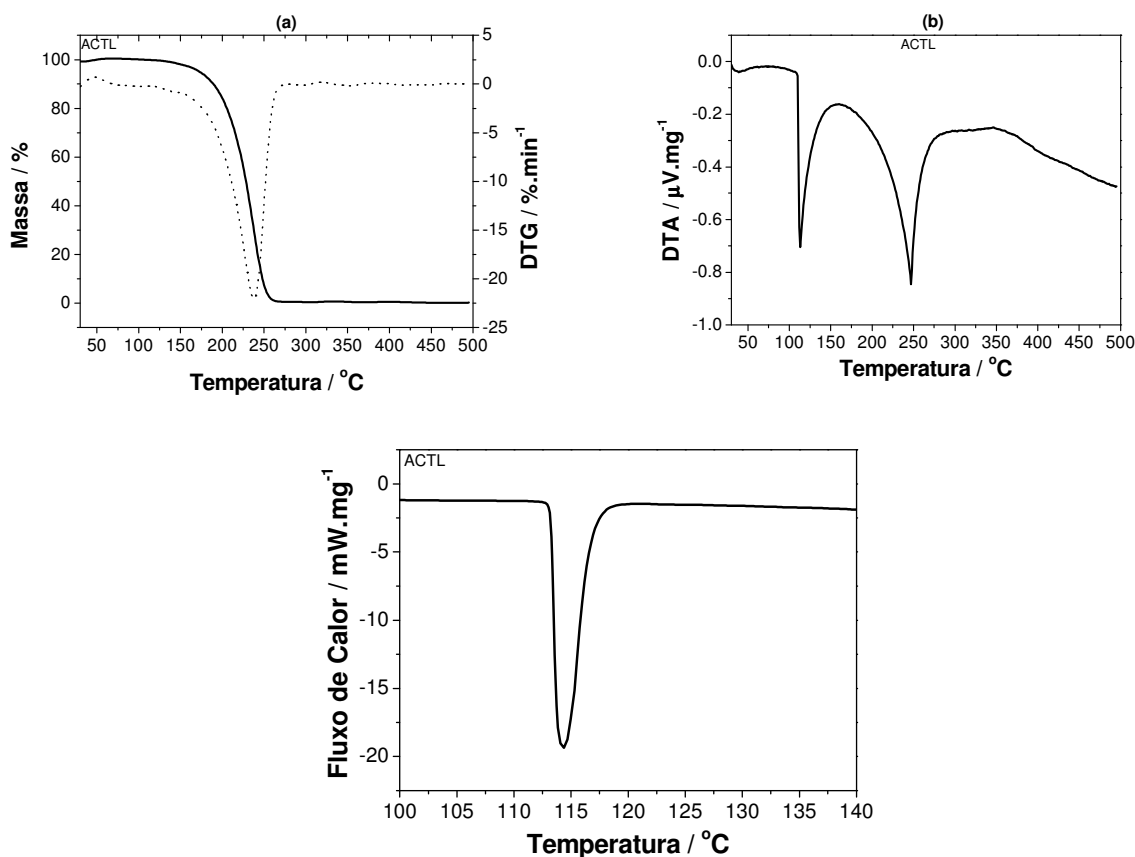


Figura 59 – Análise Térmica para ACTL: (a) TG e DTG, (b) DTA e (c) DSC

A análise na curva de DTA, Figura 59 (b), revela dois eventos: um em aproximadamente 113 °C que foi atribuído à fusão da ACTL e outro em 247 °C atribuído ao fenômeno decomposição.

A curva de DSC obtida para ACTL, Figura 59 (c), permite estimar, através da temperatura onset do pico endotérmico, a temperatura de fusão que ocorreu em ~ 114 °C, este valor é corroborado com aquele obtido pela DTA, 113 °C. Estes valores de temperatura de fusão encontram-se dentro da faixa de temperatura fornecida pelo fabricante (113 – 116 °C). Através da integração da área do pico de fusão da curva de DSC foi obtida a variação da entalpia de fusão da ACTL, $\Delta_{\text{fusão}}H = 7,39 \text{ kJ/mol}$.

✓ [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]

A curva de TG obtida para complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}], Figura 60 (a), revela que a decomposição ocorreu em duas etapas, iniciando em aproximadamente 134 °C e com término em aproximadamente 359 °C. Após a decomposição não foi observada quantidades significativas de resíduos sólidos. A curva de DTG fornece, através da temperatura nos pontos de mínimos, as temperaturas onde a velocidade em cada etapa da decomposição do complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] é máxima, sendo a primeira em 248 °C e a segunda em 329 °C.

Uma análise nos valores de temperatura de decomposição, tomando como referência as temperaturas nos pontos de mínimo das curvas de DTG, dos precursores isolados 342 °C (TPPO), 238 °C (ACTL) e as do complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] (248 °C e 329 °C), nos permite inferir que na decomposição do sistema [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] os dois componentes se encontram “desligados”, ou seja, a decomposição em 248 °C é referente à decomposição da ACTL “desligada” e a decomposição em 329 °C é oriunda da decomposição do TPPO “desligado”. Estes resultados evidenciam que as interações formadas no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] são quebradas durante o fenômeno de fusão.

Através da análise da curva de DTA, Figura 60 (b), observam-se três eventos: um em ~ 101 °C o qual foi atribuído à fusão e dois outros a 246 °C e 339 °C atribuídos aos fenômenos de decomposição da ACTL “desligada” e do TPPO “desligado”, respectivamente, no sistema [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}].

A análise dos valores de temperatura de fusão (TF), obtidos nos pontos de mínimo dos picos mais estreitos das curvas de DTA, nos permite inferir que as interações presentes no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}], TF = 101 °C, são mais fracas que aquelas existentes nos precursores isolados, TPPO (TF = 157 °C) e ACTL (TF = 113 °C).

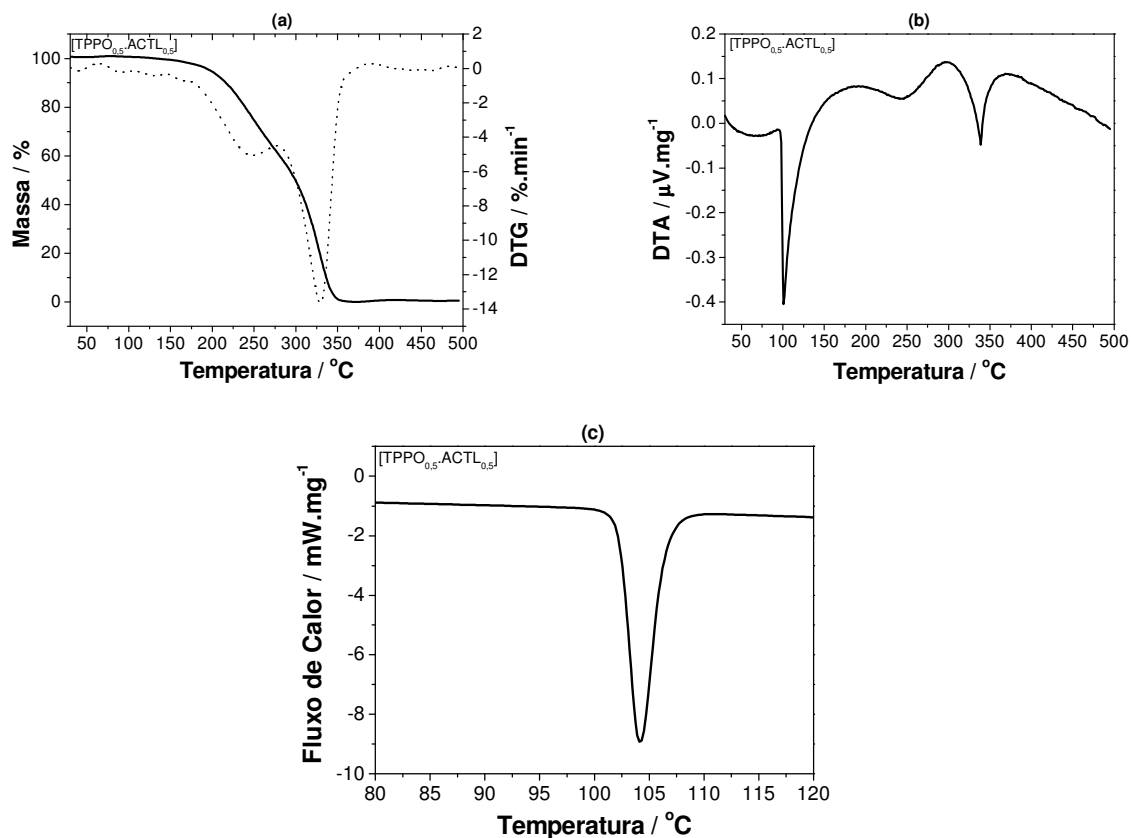


Figura 60 – Análise Térmica para complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]: (a) TG e DTG, (b) DTA e (c) DSC

A Figura 60 (c) apresenta a curva de DSC obtida para o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]. Através da temperatura onset do pico endotérmico, foi possível estimar a temperatura de fusão do complexo e, o valor obtido foi de ~ 104 °C. Este valor é corroborado por aquele estimado através da DTA. A variação de entalpia de fusão obtida para o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}], através da integração da área do pico de fusão da curva de DSC, foi de $\Delta H_{\text{fusão}} = +13,90$ kJ/mol.

A análise da magnitude da temperatura de fusão (TF) nos permite inferir que as interações presentes no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}], TF = 101 °C, são mais fracas que aquelas existentes nos precursores isolados, TPPO (TF = 157 °C) e ACTL (TF = 113 °C).

Uma vez que a decomposição do complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] ocorreu em duas etapas, uma referente ao TPPO “desligado” e outra referente à ACTL “desligada”, podemos afirmar que durante a fusão além da ruptura das interações intermoleculares houve também “quebra” das ligações de hidrogênio heterosíntons P=O···H–N_(amida) do complexo. Logo, o valor da variação de entalpia molar de fusão obtido refere-se ao efeito global (somatório das energias envolvidas na “quebra” das interações intermoleculares e ligações de hidrogênio).

Uma vez que durante a fusão ocorreu também quebra ligação de hidrogênio heterosínton P=O···H–N_(amida) foi utilizada a lei de Hess para estimar o quanto as interações presentes no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] são mais fracas do que aquelas presentes nos precursores isolados.

Estudos da variação da capacidade calorífica a pressão constante (C_p), para os compostos TPPO e ACTL, em função da temperatura podem ser encontrados na literatura^{132, 135}.

As Figura 61 e Figura 62 mostram a variação de C_p em função da temperatura para o TPPO e ACTL em fase sólida e líquida, respectivamente.

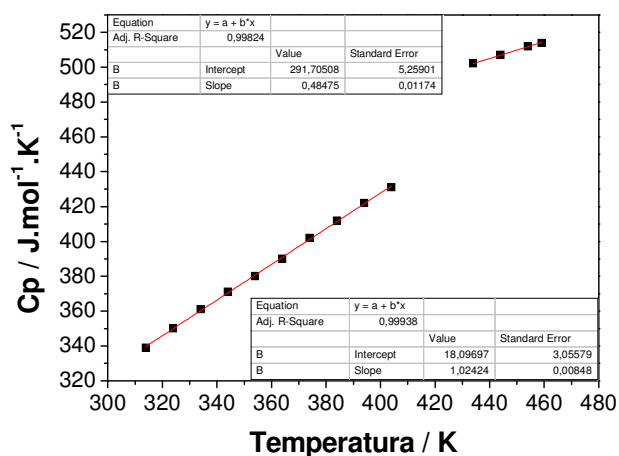


Figura 61 – Variação de C_p com a temperatura para TPPO em fase sólida e líquida

Os dados experimentais de C_p como função da temperatura (T) para o TPPO em fase sólida podem ser ajustados satisfatoriamente ($R=0,999$) pela Equação 21.

$$C_p = 18,10 + 1,024 \cdot T$$

Equação 21

De forma análoga podemos escrever a Equação 22 satisfatoriamente ($R=0,998$) para ajuste dos dados experimentais de C_p como função da temperatura (T) para o TPPO em fase líquida.

$$C_p = 291,71 + 0,485 \cdot T$$

Equação 22

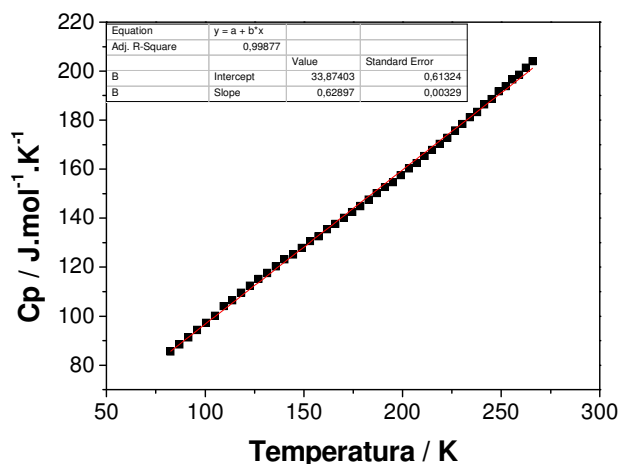


Figura 62 – Variação de C_p com a temperatura para TFNM em fase sólida

Os dados experimentais de C_p como função da temperatura (T) para o ACTL em fase sólida podem ser ajustados satisfatoriamente ($R=0,999$) pela Equação 23.

$$C_p = 33,87 + 0,629 \cdot T$$

Equação 23

Para aplicar a lei de Hess neste sistema foram calculadas as ΔH referentes aos resfriamentos do TPPO (de 429 K para 374 K) e da ACTL (386 K para 374 K) tanto na fase sólida quanto na fase líquida.

Resfriamento do TPPO (de 430 K para 374 K) em fase líquida:

$$\int_{H(429K)}^{H(374K)} dH = \int_{T=429K}^{T=374K} (291,71 + 0,485 \cdot T) \cdot dT = -26754 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

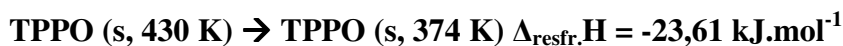
Ou seja,

$$\text{TPPO (l, 429 K)} \rightarrow \text{TPPO (l, 374 K)} \Delta_{\text{resfr.}}H = -26,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Resfriamento do TPPO (de 429 K para 374 K) em fase sólida:

$$\int_{H(429K)}^{H(374K)} dH = \int_{T=429K}^{T=374K} (18,10 + 1,024 \cdot T) \cdot dT = -23608 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ou seja,

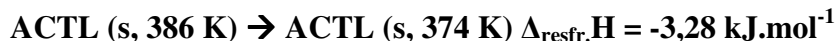


Os resultados obtidos mostram que a ΔH referente ao resfriamento do TPPO (de 429 K para 374 K) em fase líquida é aproximadamente 1,133 vezes maior que a ΔH referente ao mesmo resfriamento do TPPO (429 K a 440 K) em fase sólida.

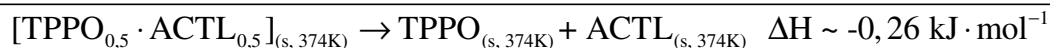
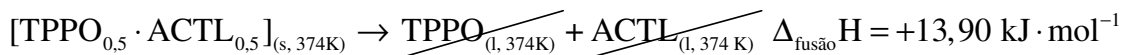
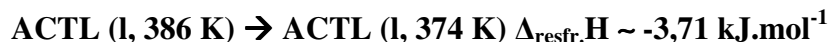
Resfriamento da ACTL (386 K para 374 K) em fase sólida:

$$\int_{H(386K)}^{H(374K)} dH = \int_{T=386K}^{T=374K} (33,87 + 0,629 \cdot T) \cdot dT = -3275 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ou seja,



Utilizando-se da aproximação de que a ΔH para o resfriamento da ACTL em fase líquida seja aproximadamente igual a 1,133 vezes a ΔH para o resfriamento da ACTL em fase sólida, conforme foi observado para o composto TPPO, temos que:



Reação 4 – Lei de Hess para sistema $[\text{TPPO}_{0,5} \cdot \text{ACTL}_{0,5}]$

O valor exotérmico obtido ($-0,26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) através da lei de Hess (Reação 4) vem evidenciar que as interações presentes nos precursores isolados são significativamente mais forte do que a ligação $\text{P}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}_{(\text{amida})}$ presente no complexo $[\text{TPPO}_{0,5} \cdot \text{ACTL}_{0,5}]$.

Tabela 19 – Síntese dos resultados obtidos através da análise térmica

Sistema	TF* / °C	$\Delta_{\text{fusão}}H / \text{kJ.mol}^{-1}$	Td / °C
TPPO	157	+10,34	230 – 275
[TPPO _{0,5} ·ACTL _{0,5}]	101	+13,90	145 – 360
ACTL	113	+07,39	126 – 264

* Temperaturas onset da curva de DSC

Os resultados obtidos através da análise térmica, em especial a temperatura de fusão e variação da entalpia de fusão, expressa um enfraquecimento nas interações intermoleculares no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}], quando comparado àquelas existentes nos precursores isolados.

Mais uma vez iremos citar o trabalho de revisão do Schultheiss⁶² no qual uma análise estatística revela que numa população de 50 complexos supramoleculares, 51% destes teriam suas temperaturas de fusão entre as temperaturas de fusão dos seus precursores isolados, 39% teriam suas temperaturas de fusão menor que as temperaturas de fusão de seus precursores isolados, somente 6% teriam suas temperaturas de fusão maior que a de seus precursores isolados e, 4% teriam a temperatura de fusão igual a um de seus precursores. Sob a óptica desta análise o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] encontra dentro do grupo dos complexos com temperatura de fusão menor que a de seus precursores isolados. E, sob a óptica dos objetivos deste trabalho o sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] parece apresentar um comportamento antagônico àqueles encontrado para sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X], o que possibilita uma análise mais sólida dos comportamentos observados.

✓ [TPPO_(1-X)·ACTL_X] com X = 0,250 e 0,750

As curvas de TG e DTG, Figura 63 (a), obtidos para o sistema [TPPO_{0,75}·ACTL_{0,25}] mostram decomposição ocorrendo numa única etapa na seguinte faixa de temperatura: 240 – 364 °C. Após a decomposição não foram observadas quantidades significativas de resíduos sólidos. A temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima obtida através da temperatura no ponto de mínimo da curva de DTG, foi de 336 °C.

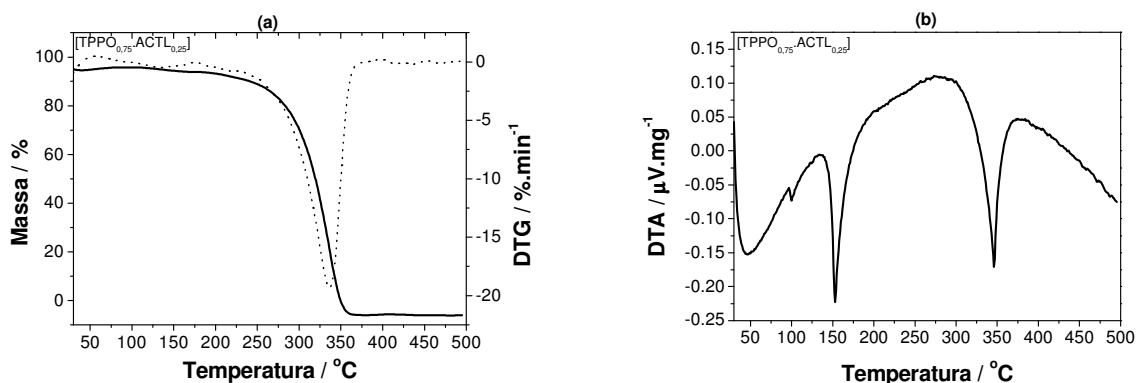


Figura 63 – Análise Térmica para sistema [TPPO_{0,75}·ACTL_{0,25}]: (a) TG e DTG, (b) DTA.

Na curva de DTA, Figura 63 (b), obtida para o sistema [TPPO_{0,75}·ACTL_{0,25}] podemos visualizar três picos endotérmicos distintos: um em aproximadamente 100 °C, outro em ~ 153 °C e, o terceiro e último evento, em ~ 346 °C. O evento em ~ 100 °C refere-se ao fenômeno de fusão da fração do complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] formado. O evento em 153 °C trata-se do fenômeno de fusão do TPPO em excesso, enquanto que aquele em 346 °C foi atribuído à decomposição de todo o sistema [TPPO_{0,75}·ACTL_{0,25}].

Através da curva de TG obtida para sistema [TPPO_{0,25}·ACTL_{0,75}], Figura 64 (a), podemos observar que o fenômeno de decomposição ocorre em duas etapas no seguinte intervalo de temperatura: ~150 °C a ~340 °C. Através dos pontos de mínimos da curva de DTG obtida para o sistema [TPPO_{0,25}·ACTL_{0,75}] podemos estimar as temperaturas das duas etapas de decomposição: uma em aproximadamente 235 °C e, outra em 310 °C.

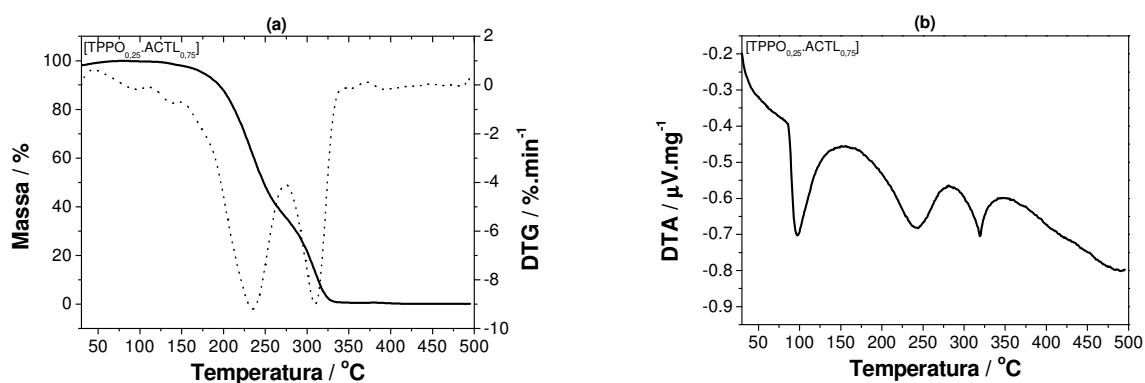


Figura 64 – Análise Térmica para sistema [TPPO_{0,25}·ACTL_{0,75}]: (a) TG e DTG, (b) DTA

Na curva de DTA, Figura 64 (b), obtida para o sistema [TPPO_{0,25}·ACTL_{0,75}] podemos visualizar três eventos endotérmicos distintos: um em aproximadamente 98 °C, outro em ~ 244 °C e o terceiro, e último evento, em ~ 319 °C. O pico em ~ 98 °C refere-se ao fenômeno de fusão do complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] formado sobreposto ao pico da fusão da ACTL em excesso. O evento em 244 °C trata-se do fenômeno de decomposição da ACTL “desligada”, enquanto que aquele em 319 °C foi atribuído à decomposição do TPPO “desligado”.

Os resultados de análise térmica (TG, DTG e DTA) obtidos para o sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] com $X = 0,250$ e $0,750$ corroboram com os resultados de análise térmica já discutidos para o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] e, apontam no sentido de que para o sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] com X variando de $0,250$ a $0,375$ e $0,625$ a $0,875$, temos a formação de misturas bifásicas. Estudos de infravermelho e difração de raios X de pó serão conduzidos para sustentação destas propostas.

III.1.ii.d Espectros de absorção molecular na região do infravermelho

Os espectros absorção molecular na região do infravermelho foram obtidos com o objetivo de confirmar a formação do complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] e avaliarmos a magnitude das ligações de hidrogênio formadas em relação às interações existentes nos precursores isolados.

No espectro do TPPO isolado, Figura 65, são observadas bandas em 1189 e 1120 cm⁻¹ as quais foram atribuídas à deformação axial de fosforila (P=O) aromática, as bandas em 1438 e 996 cm⁻¹ foram associadas à vibração da ligação C–P, em 3048 cm⁻¹ bandas de intensidade fracas foram associadas à deformação axial de C–H aromático, as bandas em 1592 e 1483 cm⁻¹ foram atribuídas à vibração C=C do anel aromático. A ausência das bandas referentes ao grupo O–H, evidencia a inexistência de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) residual do processo de síntese.

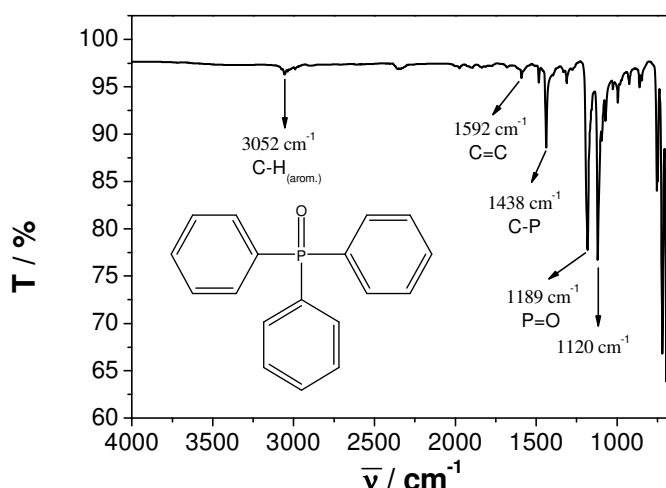


Figura 65 – Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para TPPO isolado

No espectro da ACTL isolada, Figura 67, observam-se bandas múltiplas na região de 3289 a 3060 cm⁻¹, atribuídas à deformação axial N–H, devido à formação de dímeros em conformação *s-cis* e/ou polímeros em conformação *s-trans*, Figura 66.

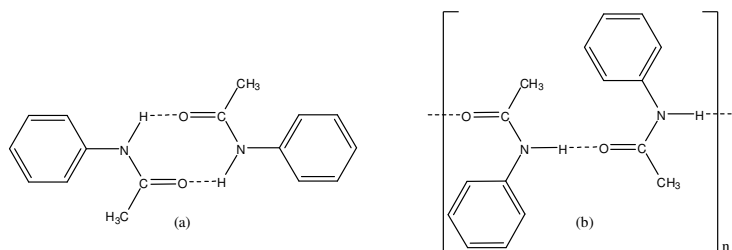


Figura 66 – Acetanilida (a) dímero em conformação *s-cis* e (b) polímero em conformação *s-trans*

A banda de vibrações de deformação axial de C=O (amida I) aparece em 1660 cm⁻¹, um pequeno “ombro” aparece em aproximadamente 1648 cm⁻¹, a qual foi associada à banda de deformação angular N–H (amida II) parcialmente encoberta pela banda amida I. As bandas nas regiões próximas a 1433 e 751 cm⁻¹ foram atribuídas à deformação axial de C–N e deformação

angular simétrica fora do plano de N–H, respectivamente. Além, das bandas na região de 3055 cm^{-1} devido à deformação axial de C–H aromático e das bandas entre 1556 a 1487 cm^{-1} devido à deformação C=C do anel aromático.

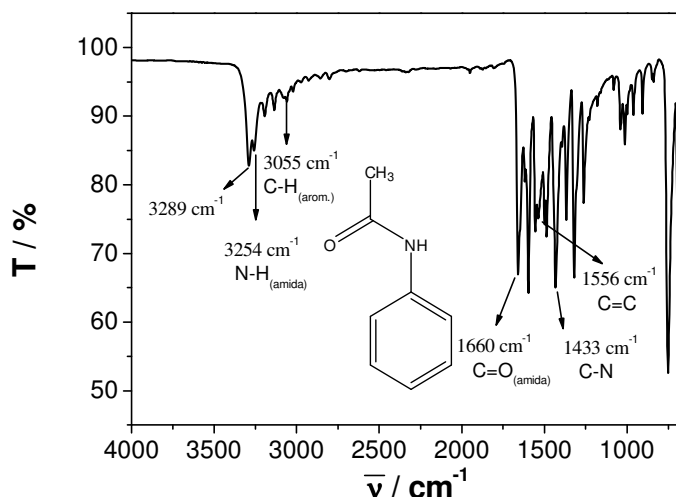


Figura 67 – Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para ACTL isolada

No complexo $[\text{TPPO}_{0,5}\cdot\text{ACTL}_{0,5}]$ (Figura 68) observa-se o deslocamento das bandas em 3289 , 3254 , 1189 e 1660 cm^{-1} para região de 3301 , 3264 , 1172 e 1683 cm^{-1} respectivamente, confirmando a formação da nova ligação de hidrogênio entre a fosforila do TPPO com o grupo NH de amida da ACTL ($\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$) e a quebra da ligação de hidrogênio na ACTL isolada ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$). Os deslocamentos de $\Delta\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}} = 23\text{ cm}^{-1}$ para região de maior energia evidenciam a quebra da interação $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$, ao passo que, $\Delta\bar{\nu}_{\text{P}=\text{O}} = 17\text{ cm}^{-1}$ para região de menor energia confirma a formação da interação $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ pela adição da ACTL. Os deslocamentos de $\Delta\bar{\nu}_{\text{N}-\text{H}} = 10\text{ cm}^{-1}$ para região de maior energia evidenciam que a nova ligação de hidrogênio estabelecida entre o TPPO e a ACTL é relativamente mais fraca que aquela previamente existente na ACTL isolada.

A soma dos deslocamentos das bandas referentes aos grupos: C=O e N–H (para região de maior energia (+)) e P=O (para região menor energia (-)); no complexo $[\text{TPPO}_{0,5}\cdot\text{ACTL}_{0,5}]$, é da magnitude de 16 cm^{-1} o que equivale a $0,19\text{ kJ/mol}$. Este resultado apresenta boa concordância com aquele obtido através da análise térmica ($-0,26\text{ kJ/mol}$), os quais apontam no sentido de que as novas ligações formadas no complexo $[\text{TPPO}_{0,5}\cdot\text{ACTL}_{0,5}]$ são relativamente mais fracas do que aquelas existentes nos precursores isolados.

As demais bandas não apresentaram deslocamentos significativos.

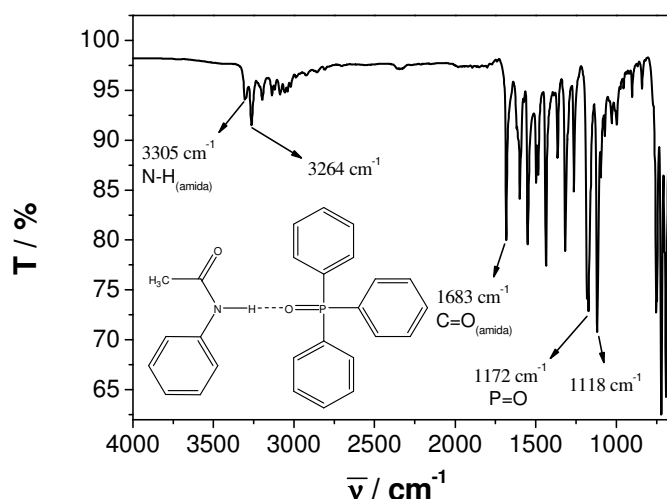


Figura 68 – Espectro de absorção molecular na região do IV obtido para complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]

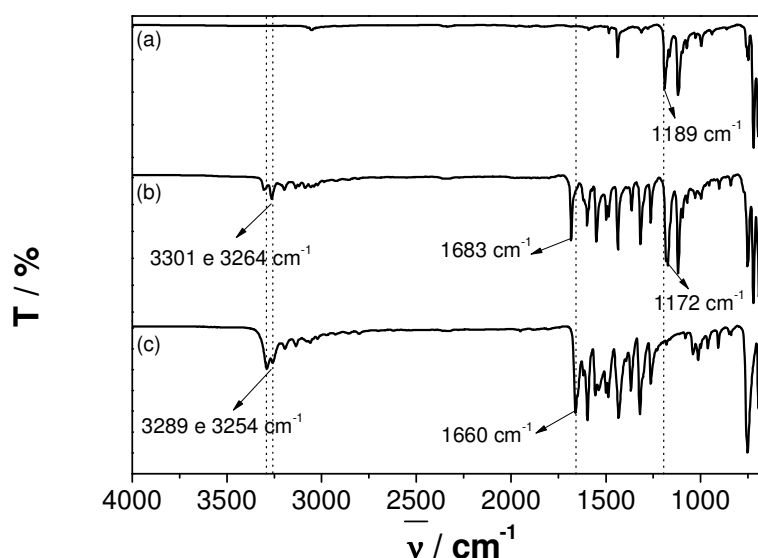


Figura 69 - Espectros de absorção molecular na região do IV: (a) TPPO, (b) [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] e (c) ACTL

Uma análise qualitativa nas bandas de deformação axial N–H (região de 3289 a 3060 cm^{-1}) e na de deformação axial de C=O (1660 cm^{-1}), revela um aumento na intensidade destas bandas à medida que ACTL é incorporada ao sistema.

Os espectros de FTIR obtidos para sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] com X igual a 0,250 e 0,750 são apresentados na Figura 70 (a) e (b), respectivamente.

No espectro do sistema [TPPO_{0,75}·ACTL_{0,25}], Figura 70 (a), podemos visualizar duas bandas quase que sobrepostas em 1180 e 1172 cm^{-1} , referentes à fosforila “livre” e complexada, respectivamente. Este resultado sugere presença de duas fases distintas: uma referente ao TPPO em excesso e outra referente ao TPPO complexado [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]. Apesar das múltiplas bandas referentes ao grupo N–H de amida, foi possível detectar no espectro do sistema

[TPPO_{0,25}·ACTL_{0,75}] uma banda em 3301 cm⁻¹ referente ao grupo N–H complexado ao TPPO e outra em 3295 cm⁻¹ referente ao grupo N–H da ACTL não complexada. Os dados apresentados também apontam no sentido de haver duas fases distintas no sistema [TPPO_{0,25}·ACTL_{0,75}], uma referente ao complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] e outra referente à ACTL em excesso.

Tabela 20 – Resumo das Bandas de Absorção Molecular na região do IV para TPPO, ACTL e complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]

	Número de ondas ($\bar{\nu}$) / cm ⁻¹		
	TPPO	ACTL	[TPPO _{0,5} ·ACTL _{0,5}]
P=O (aromático)	1189, 1120	ausente	1172, 1119
N–H	Ausente	3289 e 3254	3301 e 3064
C–P	1438, 995	ausente	1436, 996
C=O	Ausente	1660	1682
C=C (do anel)	1592, 1483	1598 a 1485	1597 a 1487
C–H (aromático)	3048	3055	3055

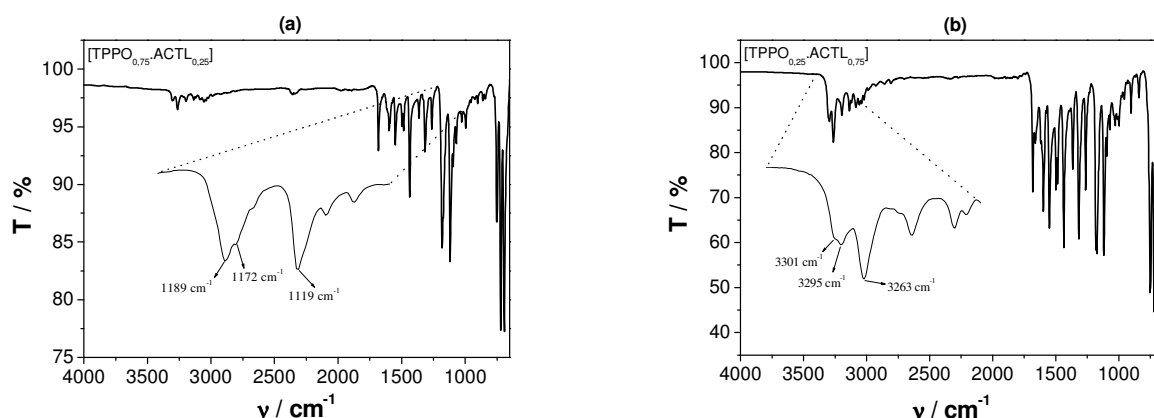


Figura 70 – Espectros de Absorção Molecular na Região do IV obtidos para sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] com X= (a) 0,250 e (b) 0,750

III.1.ii.e Difração de Raios X de monocristal

Apesar de Etter *et al*⁹⁹ ter reportado a formação de um complexo envolvendo TPPO e ACTL, nenhum estudo cristalográfico foi realizado para este sistema. Logo, este estudo é inédito para a literatura específica.

Os dados de difração de raios X de monocristal confirmam que o complexo formado entre o TPPO e a ACTL se cristaliza na proporção de 1:1, ou seja, na fração molar igual a 0,500 temos predominantemente o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]. Este resultado pode ser visualizado nas Figura 71 e Figura 72.

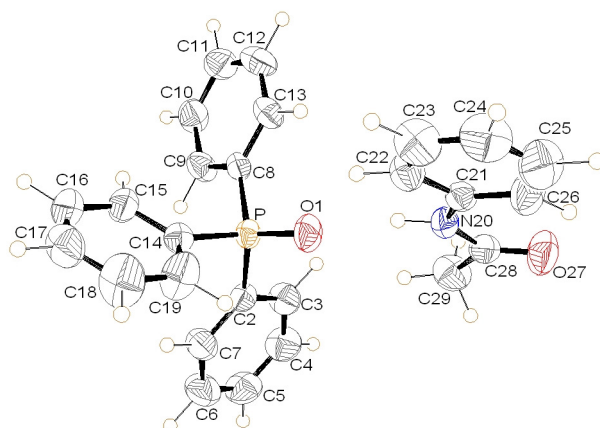


Figura 71 – Representação ORTEP para estrutura do complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] obtida por DRX monocristal

A simetria do complexo é descrita pelo grupo espacial P2_{1/n} e sistema cristalino monoclinico. O resumo dos dados cristalográfico é apresentado na Tabela 21.

Tabela 21 – Dados cristalográficos obtidos para complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]

Fórmula molecular	C ₂₆ H ₂₄ NO ₂ P
Massa Molar	413,45 g/mol
Sistema Cristalino	Monoclinico
Grupo Espacial	P2 _{1/n}
A	9,0122(1) Å
B	16,9886(3) Å
C	14,5418(2) Å
β	95,727(1)°
Volume	2215,30(3) Å ³
Z	4
Dx	1,24 g/cm ³
Nº de reflexões	4268
R	0,0428
S	1,049
wR	0,1330

O complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] apresenta ligação de hidrogênio do tipo N–H···O, cuja distância N···O é de 2,90 Å. Há também uma interação fraca C_(arom.)–H···O_(acetanilida). As moléculas de acetanilida estão dispostas em planos, aproximadamente, perpendiculares entre si (Figura 72).

Uma análise nos valores dos comprimentos da ligação de hidrogênio na ACTL (N···O) à temperatura de 295 K revela um valor médio de 2,939 Å. Quando confrontamos este valor com o

comprimento da ligação de hidrogênio N...O obtido no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] (2,90 Å), podemos observar que comprimento da ligação de hidrogênio no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] é significativamente menor.

Apesar das evidências obtidas através de FTIR de que as ligações de hidrogênio presentes no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] serem relativamente mais fracas do que aquelas encontradas na ACTL isolada, temos que o efeito da formação de ligação no TPPO seja suficientemente forte para que em termos globais o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] se forme e mantenha sua estrutura estável. Tal efeito fica pronunciado quando observamos o encurtamento da ligação de hidrogênio no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}].

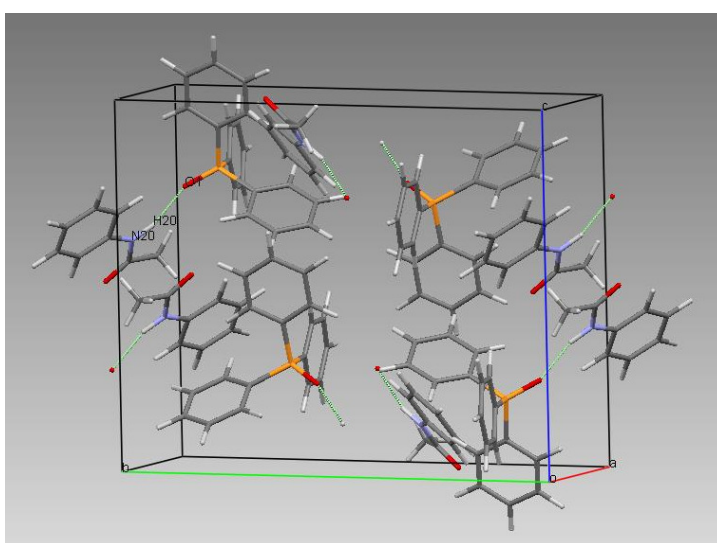


Figura 72 – Representação Mercury 2.2 para empacotamento cristalino do complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]

III.1.ii.f Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP):

Os resultados obtidos através da espectroscopia de vida média de pósitrons para o sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] à temperatura de 293 K estão resumidos na Tabela 22.

Os dados apresentados na revelam que tanto o TPPO quanto a ACTL, isolados, são bons formadores de positrônio, 34 e 35 %, respectivamente. A formação do complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] leva a um aumento significativo no parâmetro I_3 ($\approx 46\%$).

Assim como observado para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X], os resultados obtidos para o sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] vem de fato confirmar que a formação do Ps, é bastante sensível ao tipo de interação eletrônica existente entre os componentes que compõem o sistema.

Tabela 22 – Dados experimentais obtidos por EVMP para sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] (293 K)

Sistema	τ_3 / ns	τ_2 / ns	I_3 / %	I_2 / %	VL / A ³
0	1,24 ± 0,03	0,47 ± 0,02	34 ± 1,5	36 ± 1,3	34,2
0,125	1,23 ± 0,02	0,47 ± 0,02	37 ± 1,5	34 ± 1,3	33,5
0,250	1,21 ± 0,03	0,45 ± 0,02	39 ± 1,5	32 ± 1,0	32,2
0,375	1,22 ± 0,02	0,46 ± 0,02	41 ± 1,5	29 ± 1,5	32,8
0,500	1,23 ± 0,02	0,46 ± 0,02	46 ± 1,5	23 ± 1,0	33,5
0,625	1,21 ± 0,02	0,47 ± 0,03	44 ± 1,5	25 ± 1,0	32,2
0,750	1,17 ± 0,02	0,46 ± 0,02	40 ± 1,5	31 ± 1,0	29,5
0,875	1,12 ± 0,02	0,45 ± 0,02	37 ± 1,5	34 ± 1,5	26,3
1	1,08 ± 0,02	0,45 ± 0,02	35 ± 1,5	35 ± 1,3	23,8

A substância ACTL isolada apresenta homosíntons supramoleculares do tipo C=O···H–N de amida. Quando na presença de uma base de Lewis como o TPPO estas homosíntons supramoleculares são rompidas para formar as heterosíntons supramoleculares do tipo P=O···H–N. Como consequência natural obtemos um complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] relativamente menos estável do que seus precursores isolados, conforme resultados de TF e IV. Infantes *et al*^{60, 61} relata em seus trabalhos que homosíntons supramoleculares do tipo C=O···H–N de amida são relativamente robustas e dificilmente formam heterosíntons supramoleculares quando na presença de um grupo doador de elétrons.

A formação das ligações de hidrogênio entre o TPPO e ACTL, conforme as evidências obtidas por TF, $\Delta H_{\text{fusão}}$, FTIR e DRX, aumentam a disponibilidade dos elétrons n e π ; logo, o rendimento de ionização envolvendo tais elétrons fica favorecido quando comparado ao dos precursores isolados. Como consequência natural, observamos um aumento significativo na probabilidade de formação do positrônio no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}].

A análise da Figura 73 revela uma forte dependência de I_3 com a composição do sistema. Aumento linear de I_3 em função fração molar de ACTL até composição equimolar ($X = 0,500$), seguido de decréscimo, linear, de I_3 na faixa de composição de 0,500 a 1,00 (em termos de ACTL). Tanto o aumento quanto o decréscimo de I_3 na são ajustáveis com a equação de aditividade, Equação 19.

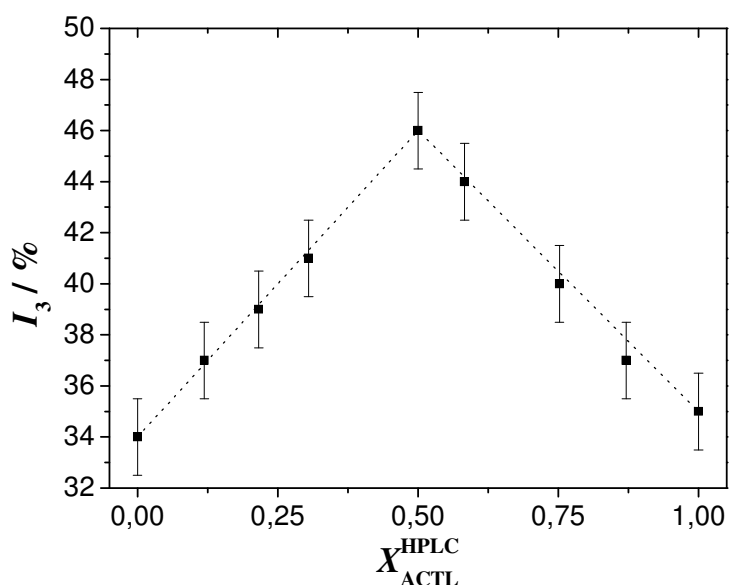


Figura 73 - Correlação entre I_3 (%) com a fração molar de ACTL no sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot ACTL_X]$ (293 K)

Conforme as evidências obtidas por DTA, FTIR e DRX o sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot ACTL_X]$, nas faixas de composição 0,125 – 0,375 e 0,625 – 0,875, comporta-se como mistura bifásica.

Como já mencionado anteriormente, para misturas bifásicas, o valor de I_3 decresce linearmente com a fração molar da espécie inibidora da formação de Ps. Estes resultados evidenciam a presença de duas fases independentes, mas com mesma eficiência de “parar” pósitrons energéticos, resultando em um efeito aditivo.

De fato, a densidade das três espécies são muito próximas ($1,23 \text{ g.cm}^{-3}$ para TPPO, $1,21 \text{ g.cm}^{-3}$ para ACTL e $1,24 \text{ g.cm}^{-3}$, para $[TPPO_{0,5} \cdot ACTL_{0,5}]$) e os átomos que as constituem possuem números atômicos semelhantes. Conseqüentemente, as capacidades “freadoras” de pósitrons energéticos, nestas espécies, devem ser bastante similares e, o fenômeno de aniquilação nestes sistemas deve ser um processo puramente probabilístico, o qual está conectado à probabilidade de um pósitron ser “parado” dentro de um dos cristalitos dos constituintes da mistura.

A variação do parâmetro relativo à vida média da espécie *o*-Ps (τ_3) no sistema $[TPPO_{(1-X)} \cdot ACTL_X]$ pode ser visualizado na Figura 74.

A análise na Figura 74 revela que a vida média do *o*-Ps, τ_3 , é aproximadamente constante (1,23 ns) na faixa de composição compreendida entre 0 (TPPO) e 0,5 ($[TPPO_{0,5} \cdot ACTL_{0,5}]$), uma vez que τ_3 nestas espécies são muito próximas, 1,24 ns e 1,23 ns respectivamente. No entanto, é observado forte decréscimo linear de τ_3 na faixa de composição compreendida entre 0,5 ($[TPPO_{0,5} \cdot ACTL_{0,5}]$) e 1 (ACTL) como conseqüência da diferença no valores de τ_3 nestas espécies, 1,23 ns e 1,08 ns respectivamente.

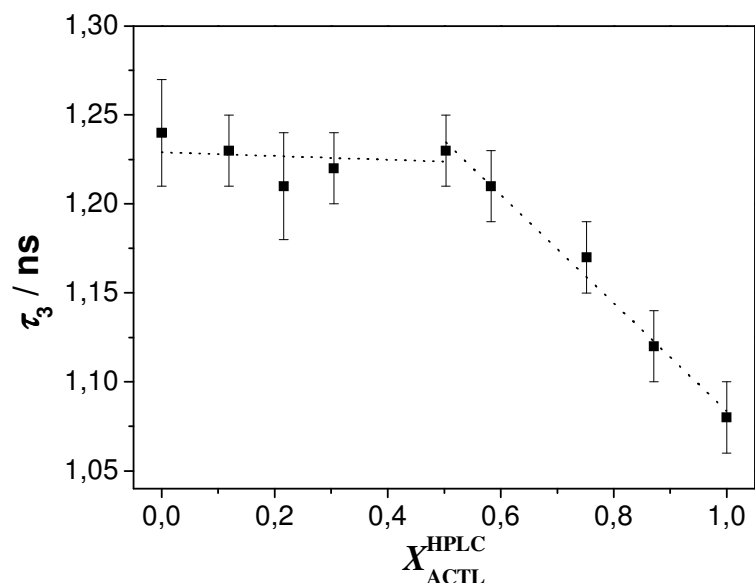


Figura 74 – Vida Média do *o*-Ps como função da concentração de ACTL no sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X]

De maneira análoga ao que foi feito no sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X], iremos correlacionar o parâmetro volume livre (VL), obtido por EVMP, com o volume da célula unitária normalizada em função do número de espécies nela contida. O resultado obtido pode ser visualizado na Figura 75.

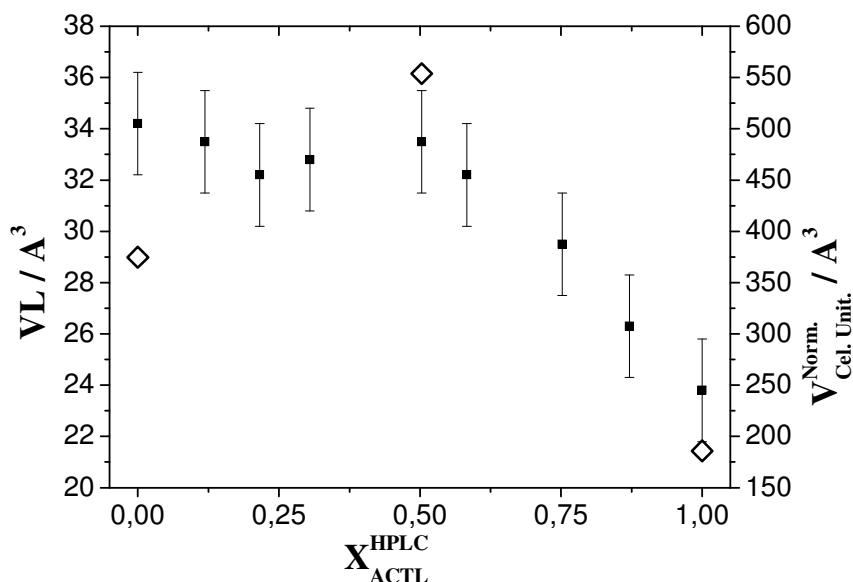


Figura 75 – Volume Livre ■ (EVMP) e Volume da célula unitária normalizada ◇ (DRX)

Os resultados apresentados Figura 75 também apontam no sentido de haver uma correlação entre o volume livre e o volume da célula unitária normalizada, assim como observado no sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X], apesar que de forma mais discreta.

O TPPO e complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] apresentaram maiores valores de volume de célula unitária e maiores valores de volume livre, enquanto que a ACTL apresentou menor valor de volume de célula unitária e conseqüentemente menor valor de volume livre. Nossa proposta para esta aparente correlação é que para os sistemas onde as interações são mais fracas (TPPO e [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]) os volumes das células unitárias normalizadas tendem a aumentar, assim como o número de defeitos no material e tudo isto se reflete no volume livre. Ao passo que para a ACTL, onde as interações são relativamente mais fortes, o volume da célula unitária normalizada é menor, assim como o número de defeitos o que se reflete num menor volume livre.

Para fins comparativos, também foram realizadas medidas de vida média (τ_3) e probabilidade de formação de positrônio (I_3) em misturas físicas envolvendo apenas TPPO e ACTL, Figura 76.

Uma vez que as densidades das duas espécies são muito próximas (1,23 g·cm⁻³ para TPPO e 1,21 g·cm⁻³ para a ACTL) e que os átomos que constituem estas espécies possuem número atômico próximos, é razoável obtermos um resultado que reflita apenas um efeito aditivo das contribuições de cada espécie presente no sistema. De fato, a Figura 76 reflete um comportamento linear para ambos os parâmetros, τ_3 e I_3 , em toda faixa de composição compreendida entre 0 e 1.

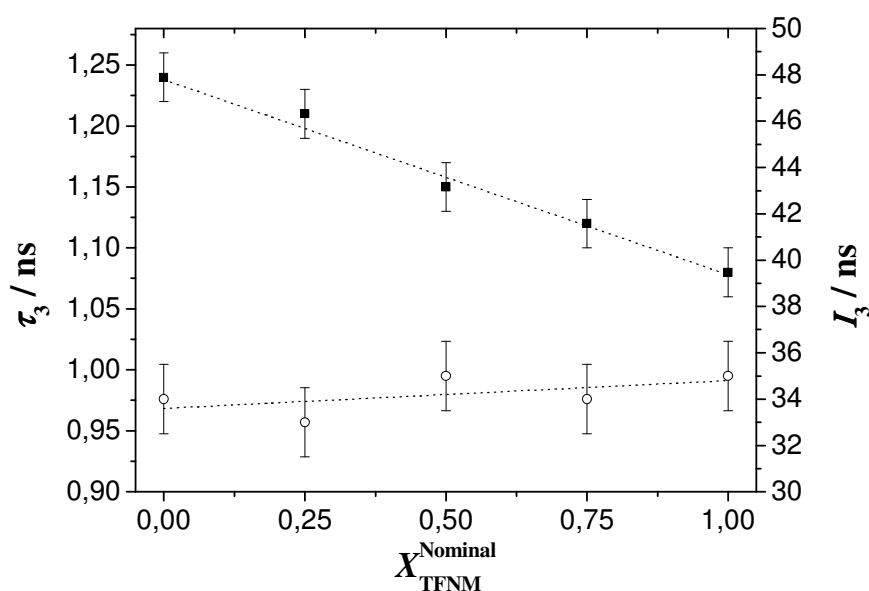


Figura 76 – Resultados de EVMP (294 K) obtidos para mistura física TPPO + ACTL: (■) τ_3 e (○) I_3

III.1.ii.g Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP) / Criostato:

Como já discutido previamente no item III.1.i.h, o efeito da exposição do material à fonte de pósitrons a 80 K por períodos de 10 horas não afeta significativamente os parâmetros de aniquilação. Veja Figura 77.

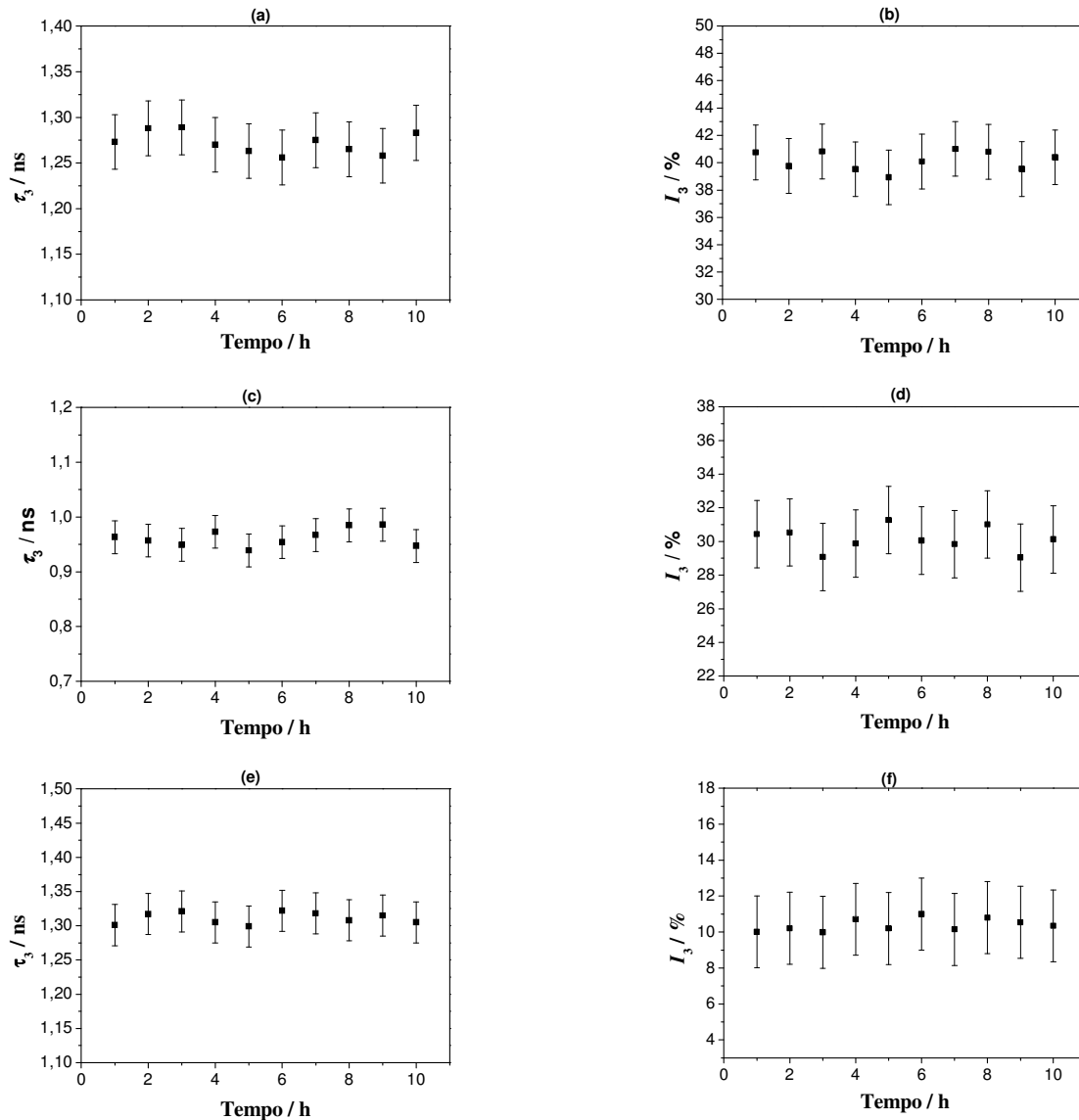


Figura 77 – Variação dos parâmetros de aniquilação τ_3 e I_3 em função do tempo de exposição do material à fonte de pósitrons: (a) e (b) TPPO isolado, (c) e (d) ACTL isolada e (e) e (f) complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]

No entanto, o efeito do abaixamento da temperatura à 80 K afeta significativamente os parâmetros de aniquilação, quando comparado àqueles obtidos à temperatura de 294 K. Os resultados obtidos à 80 K são apresentados na Tabela 23 comparativamente àqueles obtidos a 294 K.

O efeito do abaixamento da temperatura do complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] à 80 K afeta drasticamente o parâmetro relativo à probabilidade de formação do positrônio neste meio. Em condições de temperatura ambiente (294 K) o parâmetro I_3 obtido para o complexo

[TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] tem o valor de I_3 igual 46 %. No entanto, à temperatura de 80 K este valor é reduzido para apenas 10 %. Este resultado aponta no sentido de que a baixas temperaturas a perda das energias vibracionais e rotacionais aumentam significativamente as interações existentes no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] e, conseqüentemente, diminui o rendimento de ionização do pósitron energético o que leva a uma menor probabilidade de formação de positrônio.

Tabela 23 – Resultados obtidos por EVMP para sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] a 294 K e 80 K

X_{ACTL}	294 K		80 K	
	τ_3 / ns	$I_3 / \%$	τ_3 / ns	$I_3 / \%$
0	1,24 ± 0,03	34 ± 1,5	1,27 ± 0,03	40 ± 2,0
0,250	1,21 ± 0,03	39 ± 1,5	1,29 ± 0,03	23 ± 2,0
0,500	1,23 ± 0,02	46 ± 1,5	1,32 ± 0,03	10 ± 2,0
0,750	1,17 ± 0,02	40 ± 1,5	1,14 ± 0,03	21 ± 2,0
1	1,08 ± 0,02	35 ± 1,5	0,96 ± 0,03	31 ± 2,0

Através da análise da Figura 78 podemos observar decréscimo linear de I_3 na faixa de composição compreendida entre 0 e 0,5, referentes às espécies TPPO e [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}]. E, aumento linear na faixa de composição compreendida entre 0,5 e 1, referentes às espécies [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] e ACTL. Como já discutido anteriormente, este comportamento linear advém das contribuições aditivas das duas espécies presentes no meio, sendo uma delas sempre o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] e a outra o precursor em excesso (TPPO na região de I_3 decrescente ou ACTL na região de I_3 crescente).

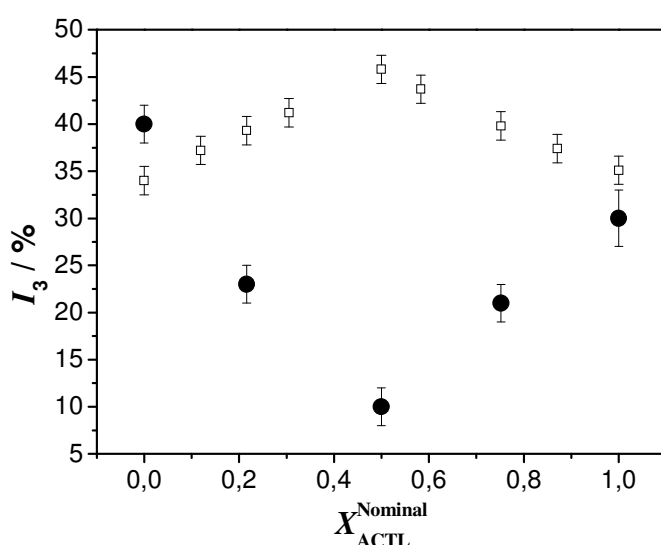


Figura 78 – Diagrama de composição obtido para sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] como função de I_3 : (□) 294 K e (●) 80 K

Os parâmetros relativos às vidas médias do *o*-Ps obtidos para o sistema [TPPO_(1-x)·ACTL_x], também se mostraram sensíveis à temperatura de 80 K quando comparado àqueles obtidos a 294 K, Figura 79.

A análise da Figura 79 nos permite observar ligeiro aumento de τ_3 na faixa de composição compreendida entre 0 e 0,5 e, forte decréscimo linear de τ_3 na faixa de composição compreendida entre 0,5 e 1, obtidos à temperatura de 80 K. Podemos observar também que os valores de τ_3 obtidos na faixa de composição compreendida entre 0 e 0,5 à 80 K são ligeiramente maiores do que aqueles valores obtidos na mesma faixa de composição à temperatura de 294 K. Para o sistema [TPPO_{0,25}·ACTL_{0,75}] temos que o valor de τ_3 obtido à temperatura de 80 K é ligeiramente menor que aquele valor obtido à temperatura de 294 K. No entanto, para a ACTL isolada temos que o valor de τ_3 obtido à 80 K é significativamente menor que aquele valor de τ_3 obtido à temperatura de 294 K. Esta redução de τ_3 observada na ACTL sob temperatura de 80 K (quando comparado ao valor de τ_3 obtido à temperatura de 294 K) pode estar correlacionada à contração térmica no empacotamento cristalino da ACTL. De fato, Johnson *et al*¹²⁸ demonstrou através de estudos de difração de nêutrons que a baixas temperaturas, 15 K, que o volume da célula unitária da ACTL é reduzida de aproximadamente 5% em relação ao volume da célula unitária obtida a 295 K.

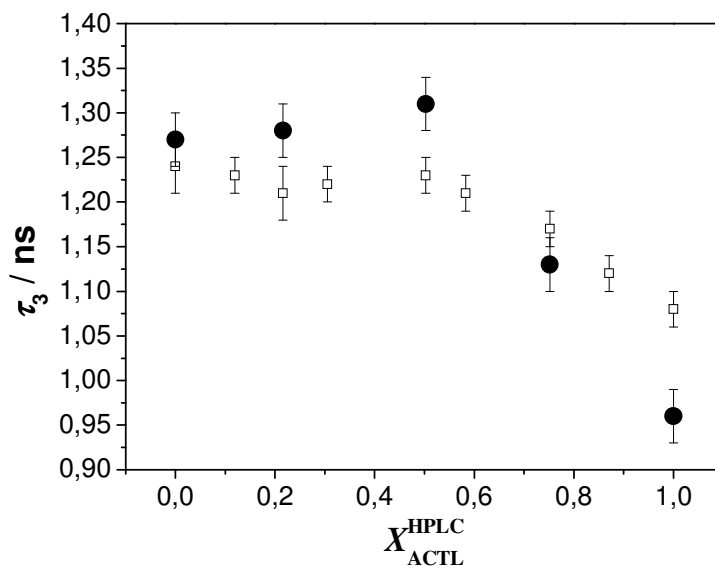


Figura 79 – Diagrama de composição obtido para sistema [TPPO_(1-x)·ACTL_x] como função de τ_3 : (□) 294 K e (●) 80 K

III.2 Compostos Aromáticos Substituídos

Como já mencionado anteriormente, o conjunto de compostos aromáticos substituídos foram analisados sem purificação prévia em função dos altos graus de pureza (todos maiores que 98%). No entanto, todos eles foram caracterizados e suas purezas confirmadas através de análise elementar (CHN), FTIR e RMN de ^1H , os resultados destas análises se encontram nos ANEXOS V, VI e VII, respectivamente.

Os resultados experimentais obtidos através da EVMP, para os conjuntos isoméricos completos, são apresentados na Tabela 24.

Os resultados de τ_3 e I_3 obtidos para as espécies isoméricas do dihidroxibenzeno, *m*-DHB e *p*-DHB, apresentaram boa concordância com aqueles resultados obtidos por Goworek¹³⁸⁻¹⁴¹.

Tabela 24 - Vida média do *o*-Ps (τ_3) e intensidade de formação (I_3) para os isômeros substituídos.

Isômeros	$\sigma(\sigma_p^+)$	τ_3^* / ns	$I_3^* / \%$	Isômeros	$\sigma(\sigma_p^+)$	τ_3^* / ns	$I_3^* / \%$
PDA	<i>orto</i> -	---	1,06	NPA	<i>1</i>	-0,16	1,27
	<i>meta</i> -	-0,32	1,11		<i>2</i>	-0,66 (-1,8)	1,20
	<i>para</i> -	-1,32 (-3,6)	0,94	NOL	<i>1</i>	0,12	1,29
DHB	<i>orto</i> -	---	1,36		<i>2</i>	-0,37 (-0,92)	1,21
	<i>meta</i> -	0,24	1,17	NPN	<i>1</i>	0,56	1,95
	<i>para</i> -	-0,74 (-1,84)	1,21		<i>2</i>	0,66 (0,659)	1,87
PTN	<i>orto</i> -	---	1,95	NTN	<i>1</i>	0,71	1,91
	<i>meta</i> -	1,12	1,89				01,4
	<i>para</i> -	1,32 (1,32)	1,87				03,2

As Tabela 24 e Tabela 25 permitem observar, qualitativamente, que as espécies aromáticas contendo grupos substituintes doadores de elétrons ($-\text{NH}_2$ e $-\text{OH}$) apresentam grande probabilidade de formação de positrônio, enquanto que, para as espécies aromáticas contendo grupos substituintes retiradores de elétrons ($-\text{CN}$ e $-\text{NO}_2$) apresentam baixa probabilidade de formação de positrônio (< 5%). Estas observações corroboram com aquelas relatadas por Singh em 1871³⁹, onde derivados do nitrobenzeno apresentavam baixa probabilidade de formação do Ps e, que a presença de um segundo grupo substituinte (doador de elétrons) no anel afetava a probabilidade de formação do positrônio.

Tabela 25 – Efeito dos substituintes na densidade eletrônica do anel.

Isômero	Substituinte		Efeitos eletrônicos ^a		Efeito do substituinte na SEAr ^b	
			Ef. Indutivo	Ef. Ressonância	Ativação	Orientação
PDA	NH ₂	<i>orto</i>	--	++	a	<i>o-, p-</i>
		<i>meta</i>	--	++	a	<i>o-, p-</i>
		<i>para</i>	--	++	a	<i>o-, p-</i>
DHB	OH	<i>orto</i>	----	+	a	<i>o-, p-</i>
		<i>meta</i>	----	+	a	<i>o-, p-</i>
		<i>para</i>	----	+	a	<i>o-, p-</i>
PTN	C≡N	<i>orto</i>	-	-	d	<i>m-</i>
		<i>meta</i>	-	-	d	<i>m-</i>
		<i>para</i>	-	-	d	<i>m-</i>
NPA	NH ₂	<i>1</i>	--	++	a	<i>o-, p-</i>
		<i>2</i>	--	++	a	<i>o-, p-</i>
NOL	OH	<i>1</i>	----	+	a	<i>o-, p-</i>
		<i>2</i>	----	+	a	<i>o-, p-</i>
NPN	C≡N	<i>1</i>	-	-	d	<i>m-</i>
		<i>2</i>	-	-	d	<i>m-</i>
NTN	NO ₂	<i>1</i>	----	--	d	<i>m-</i>
		<i>2</i>	----	--	d	<i>m-</i>

^a + = doador; - = retirador. ^b SEAr = substituição eletrofílica aromática.

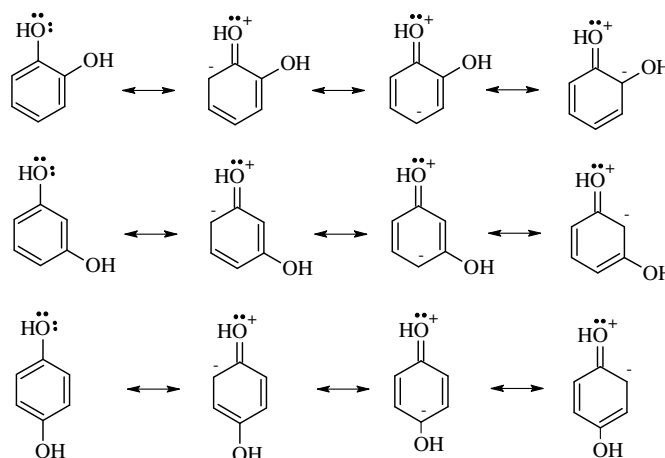


Figura 80 - Estruturas de ressonância dos isômeros do DHB.

O processo de formação de Ps é geralmente descrito pelo modelo do *spur* proposto por Mogensen⁷⁸. A idéia central do modelo descreve a formação do Ps como um processo de ligação entre o pósitron e o elétron, e^+/e^- ($E_{\text{lig.}} = 6,8 \text{ eV}$), competitivo com outros processos “capturadores” de elétrons (oriundos da ionização gerada pelo pósitron) com as várias espécies presentes na sua vizinhança – spur.

Podemos considerar que, para estes sistemas, o efeito eletrônico do grupo substituinte no anel aromático é decisivo no favorecimento ou inibição da formação do positrônio. O efeito doador ou retirador de elétrons em sistemas aromáticos é uma combinação do efeito indutivo, que se propaga ao longo das ligações σ e está diretamente relacionado à eletronegatividade do átomo ligado ao anel, e do efeito de ressonância, que se manifesta no sistema π , e depende da

disponibilidade de pares de elétrons n no átomo ligado. A Tabela 25 relaciona de forma qualitativa a magnitude destes efeitos, e procura mostrar que os grupos $-NH_2$ e $-OH$ são elétron-doadores a despeito da elevada eletronegatividade do oxigênio e do nitrogênio, devido aos efeitos de ressonância pronunciados.

Os efeitos de ressonância são sentidos unicamente nas posições *orto*- e *para*- em relação ao substituinte tomado como referência, mas não na posição *meta*-, conforme ilustra a Figura 80, contendo as formas de ressonância dos isômeros do DHB. Por causa disso, observa-se uma *inversão* no sinal de σ para o isômero *meta*-, que passa a ser positivo, visto que, nesta situação, o efeito indutivo negativo é o único em evidência, de acordo com a Teoria das Ligações de Valência. De forma mais rigorosa, a Teoria do Orbital Molecular, que permite prever a densidade eletrônica em cada átomo do anel, prevê efeito de ressonância, embora muito reduzido, na posição *meta*-, mas não o suficiente para suprimir o efeito indutivo. O efeito não é o mesmo para o isômero *meta*- do PDA, uma vez que o nitrogênio é menos eletronegativo que o oxigênio, e o efeito indutivo gerado é menor, preservando assim o efeito elétron-doador.

Conforme representado no esquema da Figura 81, os grupos substituintes doadores de elétrons para o anel aromático ($-NH_2$ e $-OH$), por efeito de ressonância, aumentam a densidade eletrônica no sistema π do anel, o que leva a um aumento no processo de ionização, gerado pelo pósitron antes de atingir o spur, e, conseqüentemente, aumentam a probabilidade do pósitron, ao atingir o spur, de se ligar a um desses elétrons e formar a espécie *o*-Ps. Por outro lado, os grupos retiradores de densidade eletrônica ($-CN$ e $-NO_2$), diminuem a população de elétrons no sistema π do anel, o que compromete a eficiência no processo de ionização e, conseqüentemente diminui, significativamente, a probabilidade do pósitron, ao atingir o spur, de se ligar a um elétron e formar a espécie *o*-Ps (inibição).

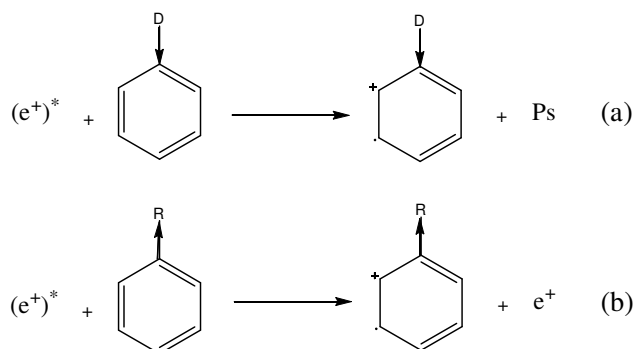


Figura 81 - Representação esquemática do mecanismo de formação do Ps, envolvendo efeito doador de elétrons (a) e inibição da formação do Ps envolvendo efeito retirador de elétrons (b). As setas procuram representar o efeito eletrônico combinado (indutivo + ressonância).

Uma investigação mais pormenorizada dos efeitos eletrônicos advém da análise dos resultados dos cálculos teóricos obtidos para *m*-PDA e do *m*-DHB Figura 82. Em primeiro lugar, esta análise mostra qualitativamente que o composto *m*-PDA tem o vetor de polarização no sentido contrário quando comparado ao composto *m*-DHB. Isto ocorre devido ao fato de que, apesar de ambos os átomos, O e N, serem elétrons doadores, o átomo de nitrogênio é melhor elétron doador por ressonância devido à sua eletronegatividade relativamente menor. Então pode-se sugerir que há uma predominância do efeito indutivo em *m*-DHB e um predomínio do efeito de ressonância em *m*-PDA, o que leva a uma maior densidade eletrônica no anel aromático de amino-derivados quando comparado com os análogos oxigenados. Esta sugestão pode ser corroborada com a análise do vetor momento dipolar Figura 82 que mostra a soma global dos vetores de polarização para *m*-DHB e *m*-PDA. Primeiramente, devemos estabelecer que a origem da seta do vetor de polarização (Figura 82 (a) e (b)) aponta para o sítio de maior densidade eletrônica, conforme recomendação IUPAC. Desta forma, para *m*-DHB, a origem da seta está orientada para a região dos átomos de O, enquanto que para a *m*-PDA a origem da seta está orientada para o centro do anel aromático, ou seja, o anel aromático do amino-derivados têm maior densidade eletrônica.



Figura 82 – Análise do vetor momento dipolo obtido (DFT): (a) *m*-PDA e (b) *m*-DHB

Além disso, pode-se citar que a distribuição das cargas parciais obtidas para *m*-PDA e *m*-DHB indica um aumento na densidade eletrônica nas posições *orto*- e *para*- nos derivados *m*-PDA (Figura 83 (a)), e uma diminuição nas posições correspondentes do *m*-DHB (Figura 83 (b)). Por exemplo, a carga na posição *orto*- para ambos os grupos hidroxila em *m*-DHB é ligeiramente menos negativa (-0,181) do que no derivado diaminado (-0,203). Na posição *para*- cargas similares são obtidas em ambos os compostos.

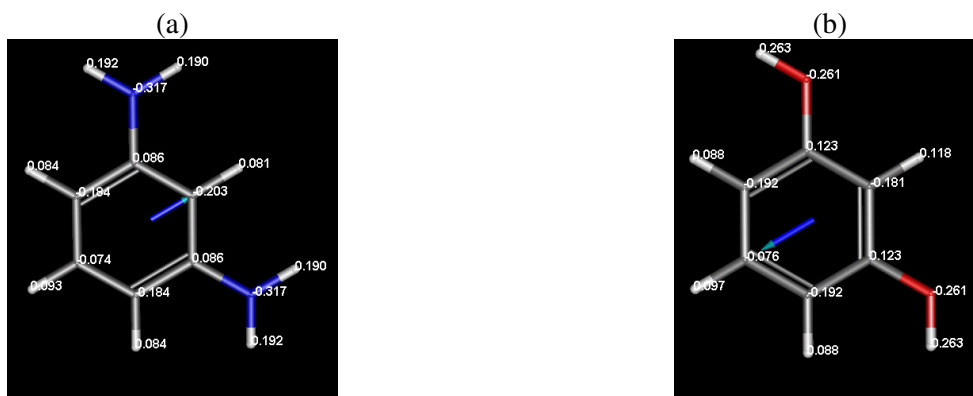


Figura 83 – Cálculos DFT para cargas parciais: (a) *m*-PDA e (b) *m*-DHB

Análises similares foram feitas para os derivados naftalênicos 1-NPA e 1-NOL (Figura 84 (a) e (b)). As cargas parciais mostram maior densidade eletrônica nos amino-derivados do que nos derivados hidroxilados e, estas cargas estão concentradas nas posições *orto*- e *para*- do anel substituído, mas em menor extensão do que aquelas observadas para os derivados benzênicos.

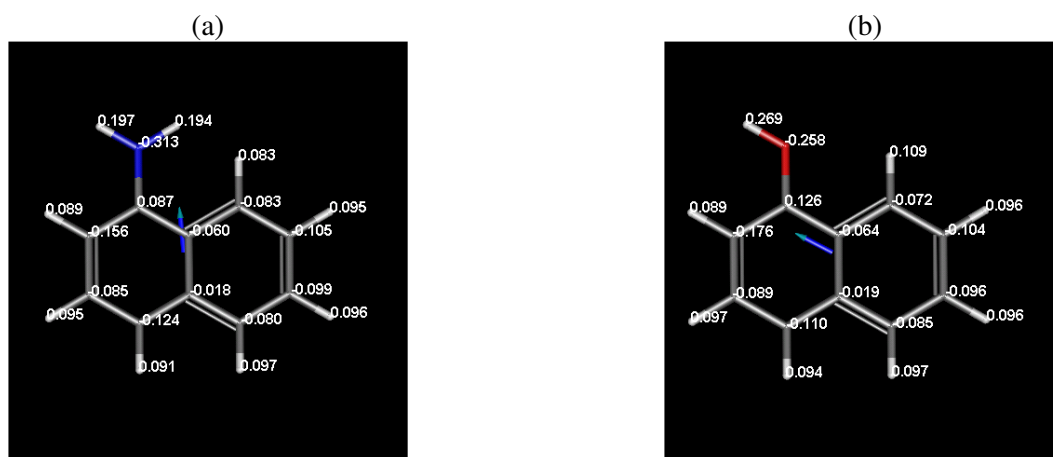


Figura 84 – Cálculos DFT para cargas parciais: (a) 1-NPA e (b) 1-NOL

Como discutido previamente, a formação do positrônio é sensível aos efeitos eletrônicos gerados por grupos substituintes no anel aromático. Portanto, I_3 pode ser correlacionado com as constantes σ de Hammett e/ou a constante σ_p^+ de Brown-Okamoto pela seguinte equação de Hammett modificada:

$$\log \frac{I_3}{I_3^\phi} = \sigma(\sigma_p^+) \cdot \rho(\rho^+)$$

Equação 24

onde I_3 = probabilidade de formação do o-Ps na substância pura com anel aromático substituído, e I_3^ϕ = probabilidade de formação do o-Ps na substância pura com anel aromático não substituído.

Devido à dificuldade de distinguir o efeito eletrônico do efeito estérico nos isômeros *orto*-, os valores de σ de Hammett (*orto*-) são escassos na literatura e, portanto, as análises

quantitativas dos dados obtidos neste trabalho serão realizadas somente para as espécies isoméricas *meta*- e *para*- (derivados benzênicos) e 1- e 2- (derivados do naftaleno).

A Figura 85 ilustra a correlação que existe entre o $\log(I_3/I_3^\phi)$ e as constantes σ de Hammett e também com a constante σ_p^+ de Brown-Okamoto para os derivados do benzeno substituído nas posições *meta*- e *para*- e naftalenos 1- e 2- substituídos. Das inclinações das retas obtidas obtêm-se os valores de ρ e ρ^+ .

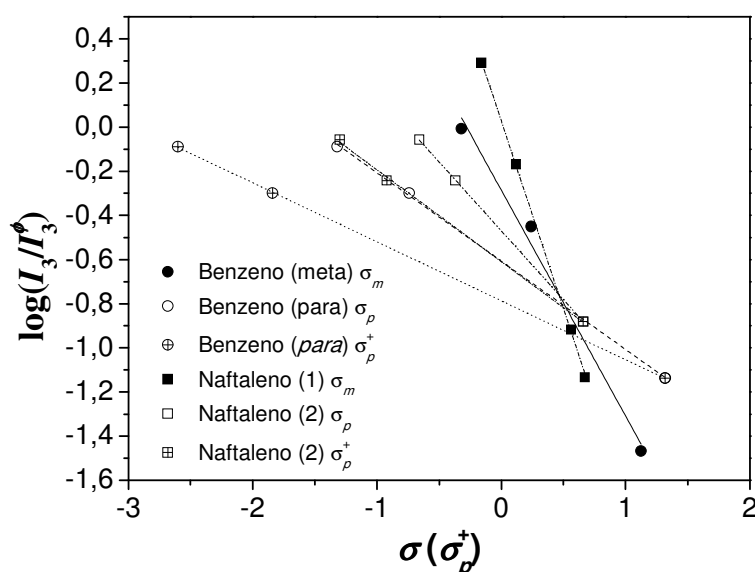


Figura 85 - Correlação entre $\log \frac{I_3}{I_3^\phi}$ e σ de Hammett e σ_p^+ de Brown-Okamoto

Os dados de EVMP obtidos para as substâncias aromáticas não substituídas são: $\tau_3 = 3,10$ ns e $I_3^\phi = 44\%$ para o benzeno¹⁴² e $\tau_3 = 1,41$ ns e $I_3^\phi = 19\%$ para o naftaleno. A parametrização dos dados experimentais através da Equação 24 pode ser visualizada na Tabela 26.

Tabela 26 - Valores de ρ e coeficiente de correlação, obtidos graficamente.

Anel Aromático	Substituição	$\rho(\rho^+)$	R^2
Benzeno	<i>meta</i> - (σ_m)	-1.024 ± 0.100	0.981
	<i>para</i> - (σ_p)	-0.400 ± 0.008	0.999
	<i>para</i> - (σ_p^+)	-0.267 ± 0.002	0.999
Naftaleno	1- (σ_m)	-1.701 ± 0.020	1.000
	2- (σ_p)	-0.624 ± 0.003	0.999
	2- (σ_p^+)	-0.416 ± 0.013	0.999

Em primeiro lugar observa-se que todos os valores obtidos para ρ e ρ^+ são negativos, significando que a maior densidade eletrônica gerada por substituintes elétron-doadores ($-\text{NH}_2/-\text{OH}$) favorece a probabilidade da formação do Ps.

No caso dos sistemas benzênicos, a maior suscetibilidade no padrão de substituição *meta-* ($\rho = -1,035$) que no padrão *para-* ($\rho = -0,399$ e $\rho^+ = -0,267$) sugere que a conjugação estendida, usualmente presente em sistemas *para-*substituídos, faz com que tenham maior valor de momento dipolar e maiores valores de ponto de fusão (haja vista os valores para os di-hidróxi-benzenos: 104 °C, 110-113 °C e 171 °C para *o*-DHB, *m*-DHB e *p*-DHB, respectivamente).

Isto conduz a uma dispersão da nuvem eletrônica do anel aromático, o que não ocorre no padrão de substituição *meta-*, e assim sendo a maior densidade eletrônica local leva a uma maior probabilidade da formação de Ps nos derivados *meta-* substituídos por substituintes doadores de elétrons ($-\text{NH}_2/-\text{OH}$). A mesma comparação análoga pode ser estendida para os derivados naftalênicos onde, na posição 1- do naftaleno há maior densidade eletrônica (no anel ao qual o grupo está ligado) do que na posição 2-.

Esta desestabilidade gerada pela presença do segundo ligante na posição *para-* do anel faz com que o efeito mesomérico seja menos eficiente nestes sistemas do que naqueles de posição *meta-*. Logo, a densidade eletrônica, no sistema π do anel, é menor nos sistemas *para-* e maior naqueles de posição *meta-*. Este fato contribui para que os sistemas de posição *para-* tenha o processo de ionização diminuída e, portanto, leva à diminuição da probabilidade do pósitron, ao atingir o spur, de se ligar a um elétron e formar a espécie *o*-Ps.

Por outro lado, os grupos substituintes doadores de elétrons na posição *meta-* não são influenciados pelo efeito mesomérico do outro grupo. Logo, por efeito de ressonância, o segundo grupo também corrobora com o aumento da população de elétrons no sistema π do anel, o que leva a um aumento na probabilidade do pósitron, ao atingir o spur, de se ligar a um desses elétrons e formar a espécie *o*-Ps.

Outra observação bastante interessante está ligada ao fato de que os valores das razões ρ_m/ρ_p e ρ_m/ρ_p^+ , são aproximadamente 2,5 e 4,0, respectivamente, tanto para o sistema benzênico quanto para o naftalênico. Isto implica que o efeito dos substituintes, na formação do positrônio, é mais pronunciado na posição *meta-* do que na posição *para-*.

Estudos da formação do Ps em sistemas envolvendo outros grupos substituintes e outros anéis aromáticos necessitam ser explorados para avaliarmos a extensão das propostas aqui apresentadas.

Capítulo IV

IV.1 Conclusões

Estudos de aniquilação de pósitrons em complexos supramoleculares cristalinos foram conduzidos pioneiramente no presente trabalho.

O sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X] foi preparado pelo processo de evaporação lenta do solvente, a saber benzeno, à temperatura ambiente de forma a cobrir toda faixa de composição, $X_{TFNM} = 0$ até $X_{TFNM} = 1$, com incrementos de 0,125.

Os monocristais obtidos para o complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] apresentaram características morfológicas superiores do que aquelas obtidas para os precursores isolados.

Os resultados obtidos pela análise elementar (CHN) apresentaram boa concordância com aqueles calculados, a menos do sistema com $X_{TFNM}^{Nominal} = 0,375$. No entanto, este desvio do resultado obtido experimentalmente pode ser indício de que a composição nominal deva ser corrigida.

Pela análise por HPLC a composição nominal do sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X] foi corrigida, os resultados obtidos mostraram que: $X_{TFNM}^{Nominal} = 0,125 \rightarrow X_{TFNM}^{HPLC} = 0,110$, $X_{TFNM}^{Nominal} = 0,250 \rightarrow X_{TFNM}^{HPLC} = 0,225$, $X_{TFNM}^{Nominal} = 0,375 \rightarrow X_{TFNM}^{HPLC} = 0,438$, $X_{TFNM}^{Nominal} = 0,500 \rightarrow X_{TFNM}^{HPLC} = 0,498$, $X_{TFNM}^{Nominal} = 0,625 \rightarrow X_{TFNM}^{HPLC} = 0,623$, $X_{TFNM}^{Nominal} = 0,750 \rightarrow X_{TFNM}^{HPLC} = 0,751$ e $X_{TFNM}^{Nominal} = 0,875 \rightarrow X_{TFNM}^{HPLC} = 0,907$.

Os resultados de TG e DTG mostram que a temperatura de decomposição do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] ($T_d = 212$ °C) é aproximadamente a média ponderada das temperaturas de decomposição dos precursores isolados, TPPO ($T_d = 230$ °C) e TFNM ($T_d = 188$ °C).

As temperaturas de fusão obtidas por DTA e DSC para TPPO ($T_f = 157$ °C) e TFNM ($T_f = 162$ °C) corroboram com aquelas informadas pelo fabricante e, a temperatura de fusão obtida para o complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] é significativamente maior que aquelas obtidas para os precursores isolados ($T_f = 167$ °C).

As variações das entalpias molares de fusão, obtidas pela integração da área sob a curva de fusão (DSC), também revelam um efeito sinérgico no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] ($\Delta H_{fusão} = +23,12$ kJ.mol⁻¹) em relação aos seus precursores isolados TPPO ($\Delta H_{fusão} = +10,34$ kJ.mol⁻¹) e TFNM ($\Delta H_{fusão} = +11,08$ kJ.mol⁻¹).

Este efeito sinérgico observado através da temperatura e variação da entalpia de fusão obtido no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] foi associado às fortes interações formadas no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] quando comparado ao seus precursores isolados.

Para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X] com $X = 0,250$ e $0,750$ as curvas de DTA mostraram dois fenômenos de fusão distintos: um que foi atribuído à fusão do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] e outro que foi associado à fusão da espécie em excesso (para $X = 0,250$ a espécie em excesso é TPPO e para $X = 0,750$ a substância excedente é TFNM). Logo, estes resultados evidenciam que para toda faixa de composição, com exceção para $X = 0, 0,500$ e 1 , temos um sistema bifásico onde um deles sempre é o complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}].

Pela técnica de FTIR-ATR foi confirmada a formação da ligação de hidrogênio $(C_6H_5)_3P=O \cdots H-OC(C_6H_5)_3$, através dos deslocamentos das bandas 1183 cm^{-1} (referente ao grupo $P=O$) e 3466 cm^{-1} (referente ao grupo $H-O$) para região de menor energia, 1153 cm^{-1} e 3294 cm^{-1} respectivamente. Os deslocamentos $\Delta\bar{\nu}_{P=O} = 30\text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\bar{\nu}_{O-H} = 171\text{ cm}^{-1}$ para região de menor energia corroboram com os resultados de temperatura de fusão (DTA e DSC) e variação da entalpia de fusão (DSC) estimando o quanto forte é a nova ligação formada em relação aos precursores isolados.

Através dos dados de difração raios X de monocristal obtidos da literatura para TPPO, TFNM e do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}], foi observado que o comprimento da ligação de hidrogênio no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] é $0,08\text{ \AA}$ menor que aquela presente no TFNM isolado. Este resultado corrobora com aqueles obtidos por FTIR no sentido de que as ligações de hidrogênio no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] são mais fortes que aquelas presentes no TFNM isolado. Além das fortes ligações de hidrogênio também é relatada a existência de fortes interações entre os grupos fenil no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}]. Esta interação foi denominada “sixfold fenyl embrace”, sendo ela responsável pelo empacotamento cristalino no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}]. Ou seja, o efeito sinérgico observado através da temperatura e entalpia de fusão do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] em relação ao seus precursores isolados, é consequência do efeito de ambas interações: ligação de hidrogênio e “sixfold fenyl embrace”.

Através da difração de raios X de pó foi possível confirmar a existência de duas fases. Os resultados obtidos mostram que para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X], na faixa de composição igual a $0,125 - 0,375$, além da fase cristalina referente ao complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] (pico múltiplo compreendido entre $10,6^\circ$ e $11,3^\circ$ de 2θ) há também a fase cristalina referente ao TPPO em excesso (12° e 13° de 2θ). E para o sistema [TPPO_(1-X)·TFNM_X], na faixa de composição igual a $0,625 - 0,875$, além da fase cristalina referente ao complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] há também a fase cristalina referente ao TFNM em excesso ($8,5^\circ$ e $9,3^\circ$ de 2θ).

Os resultados relativos aos parâmetros de aniquilação da espécie *o*-Ps obtidos por EVMP á temperatura de 294 K para TPPO ($\tau_3 = 1,24 \pm 0,03$ ns e $I_3 = 35 \pm 1,5$ %) e TFNM ($\tau_3 = 1,25 \pm 0,03$ ns e $I_3 = 36 \pm 1,5$ %) são bastante semelhantes quando consideramos as incertezas das medidas. No entanto, para o complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] tais parâmetros são significativamente afetados ($\tau_3 = 1,12 \pm 0,02$ ns e $I_3 = 24 \pm 1,5$ %). Estes resultados revelam que o fenômeno de interação pósitron-matéria é bastante sensível à formação do complexo.

O baixo valor do parâmetro relativo à probabilidade de formação de positrônio no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}], quando comparado ao seus precursores isolados, foi associado às fortes interações formadas de acordo com os resultados de TF, $\Delta H_{\text{fusão}}$, FTIR e DRX monocristal. Estas fortes interações presentes no complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] diminuem a disponibilidade dos elétrons *n* e π , conseqüentemente, o processo de ionização dos pósitrons energéticos fica comprometido e a população de elétrons no *spur* diminui o que conduz a uma baixa probabilidade de formação de positrônio.

O comportamento linear observado entre os precursores e o complexo evidencia a formação de misturas bifásicas, como previamente observado para outros sistemas^{21, 23, 134-137}. Este comportamento evidencia a presença de duas fases independentes, mas com mesma eficiência de “parar” pósitrons energéticos, resultando em um efeito aditivo.

O parâmetro relativo à vida média do *o*-Ps, que pode ser associado ao volume livre médio presente no material, apresentou comportamento análogo àquele obtido para o parâmetro I_3 no sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x]: valores semelhantes para os precursores isolados e diminuição linear até formação do complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}].

A análise dos valores de volume livre obtidos para TPPO, TFNM e complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}] sugerem a existência de correlação com o volume normalizado da célula unitária.

As medidas de aniquilação de pósitrons à baixa temperatura (80 K) para o sistema [TPPO_(1-x)·TFNM_x] revela que não é observado variações significativas nos parâmetros de aniquilação com o tempo de exposição do material à fonte de pósitrons, como relatado na literatura.

Os parâmetros de aniquilação são sensíveis ao efeito da temperatura, todo o sistema apresentou valores de τ_3 e I_3 significativamente menores que aqueles obtidos à temperatura de 294 K, à exceção do TPPO isolado. Estes resultados, apontam no sentido de que a baixas temperaturas as interações são favorecidas em função da diminuição das energias rotacionais e vibracionais.

O sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] também foi preparado pelo processo de evaporação lenta do solvente, a saber tolueno, à temperatura ambiente de forma a cobrir toda faixa de composição, $X_{TFNM} = 0$ até $X_{TFNM} = 1$, com incrementos de 0,125.

Os monocristais obtidos para o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}], ao contrário daqueles obtidos para complexo [TPPO_{0,5}·TFNM_{0,5}], apresentaram características morfológicas inferiores do que aquelas obtidas para os precursores isolados.

Os resultados obtidos pela análise elementar (CHN) apresentaram boa concordância com aqueles calculados, a menos do sistema com $X_{TFNM}^{Nominal} = 0,250$. Este resultado sugere que a composição nominal deva ser corrigida.

As curvas de TG, DTG e DTA mostram que o fenômeno de decomposição do complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] ocorre em duas etapas: uma em 246 °C referente à ACTL “desligada” (Td = 247 °C) e outra em 339 °C referente ao TPPO “desligado” (Td = 351 °C).

As temperaturas de fusão obtidas por DTA e DSC para TPPO (TF = 157 °C) e ACTL (TF = 113 °C) corroboram com aquelas informadas pelo fabricante e, a temperatura de fusão obtida para o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] é significativamente menor que aquelas obtidas para os precursores isolados (TF = 101 °C).

A variação da entalpia molar de fusão obtida para o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] ($\Delta H_{fusão} = +13,90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é menor que a soma da variação das entalpias molares de fusão obtidas para os precursores isolados TPPO ($\Delta H_{fusão} = +10,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e ACTL ($\Delta H_{fusão} = +07,39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Os resultados de temperatura de fusão e da variação da entalpia molar de fusão obtido no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] foi associado às interações relativamente mais fracas formadas no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] quando comparado a seus precursores isolados.

Para o sistema [TPPO_(1-X)·ACTL_X] com $X = 0,250$ e $0,750$ as curvas de TGA, DTG e DTA mostram dois eventos de decomposição: um em aproximadamente 244 °C (referente à decomposição da ACTL “desligada”) e, outro em ~ 319 °C (atribuído à decomposição do TPPO “desligado”).

Pela técnica de FTIR-ATR foi confirmada a formação da ligação de hidrogênio (C₆H₅)₃P=O···H–NC₈H₈O, através dos deslocamentos das bandas em 3289, 3254, 1189 e 1660 cm⁻¹ para região de 3301, 3264, 1172 e 1683 cm⁻¹ respectivamente. O deslocamento de $\Delta \bar{\nu}_{C=O} = 23 \text{ cm}^{-1}$

para região de maior energia evidencia a quebra da interação C=O...H-N (presente na ACTL isolada), ao passo que, $\Delta\bar{\nu}_{P=O} = 17 \text{ cm}^{-1}$ para região de menor energia confirma a formação da interação P=O...H-N pela adição da ACTL. Os deslocamentos de $\Delta\bar{\nu}_{N-H} = 10 \text{ cm}^{-1}$ para região de maior energia evidenciam que a nova ligação de hidrogênio estabelecida entre o TPPO e a ACTL é relativamente mais fraca que aquela previamente existente na ACTL isolada.

Os resultados de difração de monocristal obtido para o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] confirma a ligação entre o TPPO e a ACTL na proporção de 1:1. A célula unitária do complexo pertence ao sistema cristalino monoclinico e a simetria do composto é descrita pelo grupo espacial P2₁/n.

Os resultados relativos aos parâmetros de aniquilação da espécie *o*-Ps obtidos por EVMP à temperatura de 294 K para TPPO ($\tau_3 = 1,24 \pm 0,03 \text{ ns}$ e $I_3 = 34 \pm 1,5 \%$) e ACTL ($\tau_3 = 1,08 \pm 0,02 \text{ ns}$ e $I_3 = 35 \pm 1,5 \%$) são bastante semelhantes quando consideramos as incertezas das medidas. No entanto, para o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] tais parâmetros são significativamente afetados ($\tau_3 = 1,19 \pm 0,02 \text{ ns}$ e $I_3 = 46 \pm 1,5 \%$). Estes resultados revelam que o fenômeno de interação pósitron-matéria é bastante sensível à formação do complexo.

O valor relativamente mais alto obtido para o parâmetro relativo à probabilidade de formação de positrônio no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}], quando comparado ao seus precursores isolados, foi associado às interações relativamente mais fracas formadas conforme os resultados de TF, $\Delta H_{\text{fusão}}$, FTIR e DRX monocristal. Estas fortes interações relativamente mais fracas presentes no complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] aumentam a disponibilidade dos elétrons *n* e π , conseqüentemente, o processo de ionização dos pósitrons energéticos fica favorecido e a população de elétrons no *spur* aumenta o que conduz a uma baixa probabilidade de formação de positrônio.

O comportamento linear observado entre os precursores e o complexo evidencia a formação de misturas bifásicas, como previamente observado para outros sistemas^{21, 23, 134-137}. Este comportamento evidencia a presença de duas fases independentes, mas com mesma eficiência de “frear” pósitrons energéticos, resultando em um efeito aditivo.

O parâmetro relativo à vida média do *o*-Ps, que pode ser associado ao volume livre médio presente no material, apresentou comportamento aproximadamente constante na faixa de composição compreendida entre 0 e 0,5 e, forte decréscimo linear na faixa de composição compreendida entre 0,5 e 1.

A análise dos valores de volume livre obtidos para TPPO, ACTL e complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] sugerem a existência de correlação com o volume normalizado da célula unitária.

As medidas de aniquilação de pósitrons à baixa temperatura (80 K) para o sistema [TPPO_(1-x)·ACTL_x] revela que não é observado variações significativas nos parâmetros de aniquilação com o tempo de exposição do material à fonte de pósitrons, como relatado na literatura.

Os parâmetros de aniquilação mostraram-se sensíveis ao efeito da baixa temperatura. Em especial o parâmetro I_3 teve seus valores significativamente alterados quando comparado aos valores obtidos à temperatura de 294 K. No sentido contrário aos resultados obtidos à temperatura de 294 K foi observado decréscimo linear de I_3 à medida que o complexo [TPPO_{0,5}·ACTL_{0,5}] é formado. Este resultado vem corroborar no sentido de que a baixas temperaturas as interações são favorecidas em função da diminuição das energias rotacionais e vibracionais.

Estudos de aniquilação de pósitrons em compostos aromáticos substituídos também foram conduzidos no presente trabalho.

Foram utilizados derivados benzênicos e naftalênicos substituídos nas posições *orto*-, *meta*- e *para*- por grupos amina (-NH₂), hidroxí (-OH), nitrila (-CN) e nitro (-NO₂).

Para os compostos contendo grupos doadores de elétrons para o anel aromático (-NH₂ e -OH) foi observado grande probabilidade de formação de positrônio e, para compostos contendo grupos retiradores de elétrons baixa probabilidade de formação de positrônio foi observada.

Os parâmetros relativos à probabilidade de formação de positrônio obtidos para os compostos aromáticos substituídos em posição *meta*- e *para*- foram correlacionados com as constantes sigmas de Hammett (σ_m e σ_p) e comparados com a constante de Brown-Okamoto (σ_p^+).

Através das curvas de correlação obtidas, foi possível re-escrever a equação de Hammett em termos da razão entre I_3 e I_3^ϕ .

Os valores negativos obtidos para ρ enfatiza que a presença dos grupos doadores de elétrons aumenta a probabilidade de formação de positrônio.

Todos os resultados obtidos e apresentados neste trabalho apontam no sentido de que a EVMP é uma técnica bastante promissora no estudo complexos moleculares (química supramolecular) principalmente no que tange aos efeitos eletrônicos oriundos das interações intermoleculares e no que tange ao empacotamento cristalográfico. Além desses efeitos a nível

intermoleculares foi constatado também que os parâmetros de aniquilação, em especial o parâmetro relativo à probabilidade de formação de *o*-Ps, são sensíveis aos efeitos intramoleculares principalmente aqueles referentes à capacidade de doar ou retirar densidade eletrônica seja por efeito indutivo ou mesomérico. Logo estes resultados convergem no sentido de que a *o* pósitron e sua interação com o meio de caráter predominantemente molecular é sensível aos efeitos eletrônicos de origem inter e intramolecular, o que torna a EVMP uma técnica ímpar nesta linha de estudo.

Referências:

1. DIRAC, P. A. M.; Proc. Cambridge Phil. Soc. 26 (1930) 361.
2. ANDERSON, C. D.; Phys. Rev. 41 (1932) 405.
3. ANDERSON, C. D.; Phys. Rev. 43 (1933) 491.
4. ANDERSON, C. D.; Phys. Rev. 44 (1933) 406.
5. RUARK, A. E.; Phys. Rev. 278 (1945) 68.
6. DEUTSCH, M.; SHEARES; Phys. Rev. 462 (1949) 76.
7. DEUTSCH, M.; Phys. Rev. 82 (1951) 455.
8. DEUTSCH, M.; Phys. Rev. 83 (1951) 866.
9. DEUTSCH, M.; Prog. Nucl. Phys. 3 (1953) 131.
10. KELGE, K.; J. Chem. Educ. 67 (1990) 196.
11. JEAN, Y. C.; ACHE, H. J.; J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 1623.
12. SCHRADER, D. M.; JEAN, Y. C.; Eds. Pósitron and Positronium Chemistry, Amsterdam: Elsevier Sci. Pub. (1988).
13. JEAN, Y. C.; MALLON, P. E.; SCHRADER, D. M. (Eds.); Principle and Applications of Positron & Positronium Chemistry, World Scientific, New Jersey, London, (2003).
14. DEVÈS, G.; ROUDEAU, S.; CARMONA, A.; LAVIELLE, S.; GIONNET, K.; DÉLÉRIS, G.; ORTEGA, R.; Applied Physics Letters, 95 (2009) 023701.
15. BRANDES, G.R.; CANTER, K. F.; HORSKY, T. N.; MILLS, A. P.; Appl. Phys. A; 46 (1988) 335.
16. NETTO, A. M.; BICALHO, S. M. C. M.; FILGUEIRAS, C. A. L.; MACHADO, J. C.; Chem. Phys. Lett. 119 (1985) 507.
17. KLEIN, S. I.; BARBIERI, R. S.; NETTO, A. M.; SILVA, M. E. S. R.; MACHADO, J. C.; J. Braz. Chem. Soc. 1 (1990) 80.
18. NETTO, A. M.; KLEIN, S. I.; BARBIERI, R. S.; MAURO, A. E.; MAGALHÃES, W. F.; MACHADO, J. C.; Mater. Sci. Forum 653 (1992)105.

19. PORTO, A. O.; NETTO, A. M.; MAGALHÃES, W. F.; CARVALHO, C. F.; MACHADO, J. C.; J. Phys. Paris IV (Colloque C4, Supplément au Journal de Physique II) 3 (1993) 205.
20. GRAÚDO, J. E. J. C.; FILGUEIRAS, C. A. L.; NETTO, A. M.; BATISTA, A. A.; J. Braz. Chem. Soc. 11 (2000) 237.
21. PORTO, A. O.; MAGALHÃES, W. F.; FERNANDES, N. G.; MACHADO, J. C.; Chem. Phys. 221 (1997) 199.
22. MACHADO, J. C.; PORTO, A. O.; CARVALHO, C. F.; MAGALHÃES, W. F.; NETTO, A. M.; J. Phys. IV (Paris) 3 (1993) 201.
23. PORTO, A. O.; MAGALHÃES, W. F.; MACHADO, J. C.; Chem. Phys. Lett. 266 (1997) 329.
24. FAUSTINO, W. F.; SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; SOARES, M. C. F.; WINDÖMLLER, D.; MACHADO, J. C.; Chem. Phys. Lett. 424 (2006) 63.
25. MACHADO, J. C.; LIMA, G. M.; OLIVEIRA, F. C.; MARZANO, I. M.; Chem. Phys. Lett. 418 (2006) 292.
26. FAUSTINO, W. M.; SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; MAGALHÃES, W. F.; MACHADO, J. C.; Chem. Phys. Lett. 452 (2008) 249.
27. ZGARDZINSKA, B.; GOWORECK, T.; Chemical Physics Letters, 457 (2008) 320.
28. ZGARDZINSKA, B.; GOWORECK, T.; Acta Physica Polonica A, 113 (2008) 1379.
29. ZGARDZINSKA, B.; GOWORECK, T.; Acta Physica Polonica A, 113 (2008) 1551.
30. PIETROW, M.; ZALESKI, R.; GOWORECK, T.; Chemical Physics, 342 (2007) 85.
31. GOWOREK, T.; WAWRYSZCZUK, J.; ZALESKI, R.; ZGARDZINSKA, B.; Radiation Physics and Chemistry 76 (2007) 185.
32. HAMMETT, L. P.; Chem. Rev. 17 (1935) 125.
33. HAMMETT, L. P.; J. Am. Chem. Soc. 59(1) (1937) 96.
34. BROWN, H.C.; OKAMOTO, Y.; J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 4979.
35. GOLDANSKII, V. I.; SHANTAROVICH, V. P.; Appl. Phys. 3 (1974) 335.
36. NICHOLS, A. L.; MADIA, W. J.; ACHE, H. J.; J. Phys. Chem. 78 (1974) 1881.
37. MADIA, W. J.; NICHOLS, A. L.; ACHE, H. J.; J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 5041.

38. KIMOTO, M; NAKAYAMA, T; HAMANOUE, K; TERANISHI, H; J. Phys. Chem. 89 (1985) 1682.
39. SINGH, K. P; SINGRU, R. M; RAO, C. N. R; J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 4 (1971) 261.
40. NETTO, A. M.; BICALHO, S. M. C. M.; FILGUEIRAS, C. A. L.; MACHADO, J. C.; Chem. Phys. Letters 119 (1985) 507.
41. HUCZYNSKI, A.; RATAJCZAK-SITARZ, M.; KATRUSIAK, A.; BRZEZINSKI, B.; J. Mol. Struct. 982 (2010) 57.
42. BIS, J. A.; VISHWESHWAR, P.; WEYNA, D.; ZAWOROTKO, M. J.; Mol. Pharmaceut. 4 (2007) 401.
43. DERISAJU, G. R.; Crystal Engineering: Design of Organic Solids, Elsevier, Amsterdam, 1989.
44. MOULTON, B.; ZAWOROTKO, M. J.; Chem. Rev. 101 (2001) 1629.
45. AAKEROY, C. B.; FASULO, M. E.; DESPER, J.; Mol. Pharmaceut. 4 (2007) 317.
46. BHOGALA, B.R.; BASAVOJU, S.; NANGIA, A.; Cryst. Growth Des. 5 (2005) 1683.
47. VAIDHYANATHAN, R.; NATARAJAN, S.; RAO, C.N.R.; J. Mol. Struct. 608 (2002) 123.
48. WENGER, M; BERNSTEIN, J.; Mol. Pharmaceut. 4 (2007) 355.
49. OLENIK B.; SMOLKA, T.; BOESE, R.; SUSTMANN, R.; Cryst. Growth Des. 3 (2003) 183.
50. BHOGALA, B.R.; NANGIA, A.; Cryst. Growth Des. 3 (2003) 547.
51. LEHN, J.M.; Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives, VCH, Weinheim, 1995.
52. CHILDS, S.L.; CHYALL, L.J.; DUNLAP, J.T.; SMOLENSKAYA, V.N.; STAHLY, B.C.; STAHLY, G.P.; J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 13335.
53. DESIRAJU, G.R.; J. Mol. Struct. 656 (2003) 5.
54. MATULKOVÁ, I.; NEMEC, I.; CÍSAROVÁ, I.; NEMEC, P.; VANEK, P.; J. Mol. Struct. 966 (2010) 23.
55. JANCZAK, J.; KUBIAK, R.; J. Mol. Struct. 920 (2009) 75.

56. FUJITA, W.; AWAGA, K.; KONDO, R.; KAGOSHIMA, S., J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 6016.
57. McMANUS, G. J.; PERRY IV, J. J.; PERRY, M.; WAGNER, B. D.; ZAWOROTKO, M. J.; J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 9094.
58. STAHLY, G. P.; Cryst. Growth Des. 7 (2007) 1007.
59. SHATTOCK, T. R.; ARORA, K. K.; VISHWESHWAR, P.; ZAWOROTKO, M. J.; Cryst. Growth Des. 8 (2008) 4533.
60. INFANTES, L.; MOTHERWELL, W. D. S.; Chem. Commun. (2004) 1166.
61. INFANTES, L.; MOTHERWELL, W. D. S.; Kristallogr. 220 (2005) 333.
62. SCHULTHEISS, N.; NEWMAN, A.; Cryst. Growth Des. 9 (2009) 2950.
63. OLIVEIRA, M. A.; PETERSON, M. L.; KLEIN, D.; Cryst. Growth Des. 8 (2008) 4487.
64. JERIE, K.; BARANOWSKI, A.; KOZIOL, S.; GLINSKI, J.; BARANOWSKI, A.; Chem. Phys. 309 (2005) 277.
65. MACHADO, J.C.; SILVA, G.G., OLIVEIRA, F.C.; LAVALL, R.L.; RIEUMONT, J.; LICIN, P.; WINDMOLLER, D.; J. Polym. Scienc. Part B. 25 (2007) 2400.
66. NIE, J. X.; XIA, F.; YU, R. S.; WANG, B.; LI, Z. X.; CHEN, G. R.; Measurent 44 (2011) 298.
67. GOWOREK, T.; Phys. Status Solidi (A) 102 (1987) 511.
68. MARQUES-NETTO, A.; CARVALHO, R.S.; MAGALHÃES, W.F.; SINISTERRA, R.D.; Radiochem. Acta 73 (1996) 95.
69. MARCH, J.; SMITH, M.; March's Advanced Organic Chemistry, 5th Edition, Wiley-Interscience, Chapter 9, p. 363-380, (2001).
70. ZACHMANOGLU, C. E.; DOCRAT, A.; BRIDGEWATER, B. M.; BRIAN, M.; PARKIN, G.; BRANDOW, C. G.; BERCAW, J. E.; JARDINE, C. N.; LYALL, M.; GREEN, J. C.; KEISTER, J. B.; J. Am. Chem. Soc., 124(32), (2002) 9525.
71. LAURENCE, C.; Similarity models in IR and UV spectroscopy. Studies in Organic Chemistry (Amsterdam) (1991), 42 (Similarity Models Org. Chem., Biochem. Relat. Fields), 231-281.
72. HANSCH, C.; LEO, A.; TAFT, R. W.; Chem. Rev. 91 (1991) 165.
73. PIRENE, J.; Arch. Sci. Phys. Nat. 29 (1947) 121.
74. KARPLUS, P.; KLEIN, A.; Phys. Rev. 86 (1952) 257.

75. BRANDT, W.; BERKO, S.; WALKER, W. W.; Phys. Rev. 120 (1960) 1289.
76. WILSON, R. K.; JOHNSON, P. O.; STUMP, R.; Phys. Rev. 129 (1963) 2091.
77. ORE, A.; POWELL, J. L.; Phys. Rev. 75 (1949) 1696.
78. MOGENSEN, O. E.; J. Chem. Phys. 60 (1974) 998.
79. ABBÉ, J. C.; DUPLÂTRE, G.; MADDOCK, A. G.; *et al*; J. Inorg. Nucl. Chem. 43 (1981) 2603.
80. ZHANG, Z.; ITO, Y.; J. Chem. Phys. 93 (1990) 1021.
81. TAO, S. J.; J. Chem. Phys. 56 (1972) 5499.
82. ELDRUP, M.; LIGHBODY, D.; SHERWOOD, J.N.; Chem. Phys. 63 (1981) 51.
83. ITO, K.; NAKANISHI, H.; UJIHIRA, Y.; J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 4555.
84. DULL, T.L.; GIDLEY, D.W.; SUN, J.N.; YEE, A.F.; J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4657.
85. KINDL, P.; REITER, G.; Phys. Stat. Sol. (A) 104 (1987) 707.
86. REITER, G.; KINDL, P.; Phys. Stat. Sol. (A) 118 (1990) 161.
87. SUZUKI, T.; OKI, Y.; NUMAJIRI, M.; MIURA, T.; KONDO, K.; OSHIMA, N.; ITO, Y.; Polymer 37 (1996) 5521.
88. WANG, C. L.; HIRADE, T.; MAURER, F. H. J.; ELDRUP, M.; PEDERSEN, N. J.; Journal of Chemical Physics 108(11), (1998) 4654.
89. UEDONO, A.; KAWANO, T.; TANIGAWA, S.; BAN, M.; KYOTO, M.; UOZUMI, T.; Journal of Polymer Science B, 35 (1997) 1601.
90. SHANTAROVICH, V. P.; SUZUKI, T.; HE, C.; GUSTOV, V. W.; Radiation Physics and Chemistry 67 (2003) 15.
91. WANG, C. L.; HIRADE, T.; MAURER, F. H. J.; ELDRUP, M.; PEDERSEN, N. J.; J. Chem. Phys. 108 (1998) 4654
92. HIRADE, T.; MAURER, F. H. J.; ELDRUP, M.; Radiation Physics and Chemistry 58 (2000) 465.
93. GOWOREK, T.; ZALESKI, R.; WAWRYSZCZUK, J.; Chemical Physics 295 (2003) 243.
94. ZGARDZINSKA, B.; ZALESKI, R.; WAWRYSZCZUK, J.; GOWOREK, T.; Physics Letters A 333 (2004) 341.

95. GOWOREK, T.; WAWRYSZCZUK, J.; ZALESKI, R.; ZGARDZINSKA, B.; Radiation Physics and Chemistry 76 (2007) 185.
96. ZALESKI, R.; ZGARDZINSKA, B.; PIETROW, M.; GOWOREK, T.; Radiation Physics and Chemistry 77 (2008) 1306.
97. KIRKEGARD, P.; ELDRUP, M.; Computer Phys. Commun. 3 (1972) 240.
98. KIRKEGARD, P.; ELDRUP, M.; Computer Phys. Commun. 7 (1974) 401.
99. ETTER M. C.; BAURES, P. W.; Journal of the American Chemical Society 110 (1988) 639.
100. AL-FARHAN, K. A.; Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research 22 (1992) 687.
101. THOMAS, J. A.; HAMOR, T. A.; Acta Cryst. C 49 (1993) 355.
102. YENIKAYA, C.; Ogretir, C.; J. Mol. Struc.: Theo. Chem. 731 (2005) 1.
103. TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; CREMONA, M.; QUIRINO, W. G.; LEGNANI, C.; FELINTO, M. C. F. C.; Optical Materials 32 (2009) 345.
104. HA, M. Y.; MOON, D. G.; Synthetic Metals 158 (2008) 617.
105. WITTIG, G; SCHÖLLKOPF, U; Chemische Berichte 87 (1954) 1318.
DOI:10.1002/CBER.19540870919.
106. WITTIG, G; HAAG, W; Chemische Berichte 88 (1955) 1654.
DOI:10.1002/CBER.19550881110
107. STAUDINGER, H.; MEYER, J.; Helv. Chim. Acta 2 (1919) 635.
DOI:10.1002/HLCA.19190020164
108. GOLOLOBOV, Y. G.; Tetrahedron 37 (1981) 437. DOI:10.1016/S0040-4020(01)92417-2
109. MITSUNOBU, O.; YAMADA, Y.; Bull. Chem. Soc. Japan 40 (1967) 2380.
110. FERGUSON, G.; GALLAGHER, J. F.; Acta Cryst. C48 (1992) 1272.
111. ALIEV, A. E.; MACLEAN, E. J.; HARRIS, K. D. M.; KARIUKI, B. M., GLIDEWELL, C.; J. Phys. Chem. B 102 (1998) 2165.
112. GONZÁLEZ, H. S.; HARRIS, K. D. M.; WILSON, C. C.; ALIEV, A. E.; KITCHIN, S. J.; KARIUKI, B. M.; VERGÉS, M. B.; GLIDEWELL, C.; MACLEAN, E. J.; KAGUNYA, W. W.; J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6215.

113. KITCHIN, S. J.; XU, M.; GONZÁLEZ, H. S.; COATES, L. J.; AHMED, S. Z.; GLIDEWELL, C.; HARRIS, K. D. M.; Journal of Solid State Chemistry. 179 (2006) 1335.
114. BACHMANN, W. E; HETZNER, H. P.; Org. Synth. ; Coll. Vol. 3: 839
115. STEINER, T.; Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. C56 (2000) 1033.
116. BABA, H., SUZUKI, S., J. Chem. Phys. 32, 6 (1960), 1706.
117. KULKARNI, S. B., J. Indian Chem. Soc. 26 (1949) 207.
118. AIHARA, A., J. Chem. Soc. Japan 76 (1955) 492.
119. KURATANI, K., J. Chem. Soc. Japan 70 (1949) 453.
120. GIERER, A., Z. Naturforsch 8b (1953) 654.
121. KLINGSTEDT, F. W., Z. physic. Chem. B 1 (1928) 74.
122. UNGNADE, H. E., J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 432.
123. UNGNADE, H. E., J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 5133.
124. FORBES, W. F., SHERATTE, M. B., Can. J. Chem. 33 (1955) 1829.
125. BROWN, C. J.; CORBRIDGE, D. E. C.; Nature, 162 (1948) 72.
126. BROWN, C. J.; CORBRIDGE, D. E. C.; Acta Cryst. 7 (1954) 711.
127. BROWN, C. J.; Acta Cryst. 21 (1966) 442.
128. JOHNSON, S. W.; ECKERT, J.; BARTHES, M.; MCMULLAN, R. K.; MULLER, M.; J. Phys. Chem. 99 (1995) 16253.
129. FERNÁNDEZ, I.; FRENKING, G.; J. Org. Chem. 71 (2006) 2251.
130. ALLEN, L.C.; J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 9003.
131. KASHINO, S.; ITO, K.; HAISA, M.; Bulletin of the Chemical Society of Japan 52 (1979) 365.
132. HULNINK, J.; MLLTENBURG, K. V.; OONK, H. A. J., SCHULJFF, A.; J. Chem. Eng. Data 34 (1989) 99.
133. SMITH, R. H.; ANDREWS, D. H.; J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 3644.
134. MAGALHÃES, W. F.; PORTO, A. O., MACHADO, J. C.; DUPLÂTRE, G.; Mater. Sci. Fórum; 719 (1995) 175.

135. CARERI, G.; BUONTEMPO, U.; GALLUZZI, F.; SCOTT, A. C.; GRATTON, E.; SHYAMSUNDER, E.; Physical Review B 30 (1984) 4689.
136. MACHADO, J. C.; CARVALHO, C. F.; MAGALHÃES, W. F.; NETTO, A. M.; DUPLÂTRE, G.; ABBÉ, J. Ch.; Mater. Sci. Fórum 1645 (1992) 105.
137. PORTO, A. O.; MAGALHÃES, W. F.; CARVALHO, C. F.; MACHADO, J. C.; J. Radioanal. Nucl. Chem. 151 (1995) 198.
138. GOWOREK, T.; JASIŃSKA, B.; WAWRYSZCZUK, J.; CIESIELSKI, K.; Chem. Soc. Faraday Trans. 92 (1996) 1573.
139. GOWOREK, T.; JASIŃSKA, B.; WAWRYSZCZUK, J.; CIESIELSKI, K.; J. Radioanal. Nucl. Chem. 210 (2) (1996) 441.
140. GOWOREK, T.; JASIŃSKA, B.; WAWRYSZCZUK, J.; CIESIELSKI, K.; Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997) 1573.
141. GOWOREK, T.; WAWRYSZCZUK, J.; ZALESKI, R.; Radiat. Phys. Chem. 68 (1996) 577.
142. MAGALHÃES, W.F.; ABBÉ, J.C.; DUPLÂTRE, G.; Struct. Chem. 2 (1991) 399.

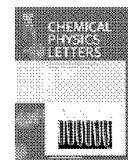
ANEXO I:

A.1 Artigo



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cpllett

Positron annihilation studies in solid substituted aromatic compounds

F.C. Oliveira^{a,b}, A.M. Oliveira^c, C.L. Donnici^a, J.C. Machado^{a,*}, W.F. Magalhães^a, D. Windmüller^a, F.H. Fulgêncio^a, L.R. Souza^a^aLaboratório de Espectroscopia de Aniquilação de Pósitrons (LEAP), Departamento de Química, ICEx, UFMG, Brazil^bCentro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Campus VII, Timóteo-MG, Brazil^cNúcleo de Estudos em Física e Química Computacional (NEFIQC), CEFET-MG, Campus VII, Timóteo-MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 November 2010

In final form 25 February 2011

Available online 28 February 2011

ABSTRACT

Positronium formation was investigated in benzene and naphthalene compounds with electron donating ($-\text{NH}_2$ and $-\text{OH}$) and electron withdrawing ($-\text{CN}$ and $-\text{NO}_2$) substituents. The results exhibit an increase in the positronium formation yield whenever donating groups are bound to the ring and a decrease with withdrawing groups. These results can be attributed to the π -system electronic density variation in the aromatic ring. The amount of positronium obtained, I_3 parameter, has been correlated with the Hammett (σ) and Brown–Okamoto (σ_p^+) constants and adjusted through the modified Hammett equation, which employs the ratio I_3/I_3^0 , yielding a satisfactory fit.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The bound state of the positron (e^+) with an electron (e^-) is called positronium (Ps) [1]. The positron lifetime (τ), before its annihilation, depends on the state formed: one with anti-parallel e^+ and e^- spin orientation, named singlet or *para*-positronium (*p*-Ps), has a short average lifetime (0.125 ns in vacuum); and another with parallel e^+ and e^- spin, called a triplet or *ortho*-positronium (*o*-Ps), has a long lifetime (142 ns in vacuum). In a material environment, depending on the bulk physico-chemical characteristics, the *o*-Ps lifetime diminishes substantially. The deconvolution of the positron lifetime spectrum in three components, allows the estimation of the parameters associated with the *o*-Ps: the lifetime (pick-off) $-\tau_3$ and I_3 ; the later predicts the probability of formation of positronium. The I_3 parameter depends on two factors: amount of free volume in the system and the spur electron density [2].

The process of Ps formation is usually described by the spur model proposed by Mogensen [3,4] and Byakov [5]. The model focuses on the description of the Ps formation as a binding process between the positron and the electron, e^+/e^- ($E_{\text{bind}} = 6.8$ eV), which is competitive with other electron scavenging processes (originated in the ionization generated by the positron) involving several species in the surroundings (spur). The scavenging of e^+ or e^- , present in the spur, is thought to be the cause of the Ps formation decrease.

A short time ago, our research group published an investigation regarding triphenylphosphine ($\text{P}(\text{Ph})_3$) and its oxide ($\text{O}=\text{P}(\text{Ph})_3$)

[6]. The results therein indicate that the site of positronium formation in both compounds is the aromatic rings. Therefore, it is reasonable to argue that the Ps formation yield must be influenced by the substituent bound to the ring, and henceforth, the Ps formation yield in aromatic rings must be strongly influenced by the presence of attached groups. In fact, in the 1970's and 1980's, several studies were done in an attempt to correlate the Ps complexation reaction velocity in solution with substituted nitrobenzene derivative Hammett σ values [7–10]. In 1971, Singh et al. [11], by studying the positronium formation in aromatic systems and their derivatives, qualitatively described the existence of a presumable correlation between I_3 and σ . In 1985, our group studied the influence of the electron donor effect in some aminopyridine derivatives (2, 3, and 4 APY) and aminopyrimidines (APYM), and quantified it by pKa, in the Ps formation in organic solid systems [12]. Since then, this area has remained unexplored.

In the 1930s, Hammett postulated that the effect of the substituent on the benzoic acid ionization could be used as a template to estimate the involved electronic effect [13,14]. The fundamental idea is that in aromatic reagents, whose distinctions are related to the nature of the substituent, the change in the activation free energy is proportional to the reaction Gibbs free energy. This fact has led to important contributions to the understanding of organic and biochemical reaction mechanisms [15]. Hammett constant values (σ_m and σ_p , substituent constants relative to *meta*- and *para*-positions, respectively) reflect the extent of the interaction of *meta*- or *para*-substituents with the reaction site through the combination of resonance and field (inductive) effects. This treatment does not include *ortho*-substituents due to the steric effect. Twenty years later, Brown and Okamoto [16] noticed that the Hammett relation holds for the rates of electrophilic aromatic substitutions

* Corresponding author. Fax: +55 3134095700.

E-mail address: caetano@netuno.lcc.ufmg.br (J.C. Machado).

and solvolysis of substituted *t*-cumyl chlorides only when the ring substituent is located in the *meta*-position. The authors defined new substituent constants (σ_p^+) based on the specific rates of solvolysis of cumyl chloride and its ring substituted homologues (k_0 and k , respectively). The so-called Brown–Okamoto constants (σ_p^+), in fact, show that these constants take into account only resonance effects and it is possible to confirm which effect (resonance or inductive) it is the most predominant one in the studied system, as in the study of hydrolysis of 2-aryl-2-chloro-4,4-dimethylpentanes [17]. The most remarkable and important contributions are in Medicinal Chemistry [18].

In this work, a series of benzene and naphthalene substituted derivatives was used to investigate donor and acceptor electron effects of the substituent groups ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$ and $-\text{NO}_2$) on the probability of formation of Ps and evaluate a possible correlation between Hammett σ , Brown–Okamoto σ_p^+ , and the parameter I_3 .

2. Hammett σ and ρ , Brown–Okamoto σ_p^+ and ρ^+

Hammett [13,14] quantified the electronic effect of the substituents at the reaction site based on reactions involving benzoic acid and substituted derivatives through the well-known Hammett equation (Eq. (1)),

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \times \rho \quad (1)$$

where k is the equilibrium or velocity constant of the reaction with a substituent R, k_0 is a reference constant (equilibrium or velocity) in which R = H, σ is a substituent constant and ρ is a reaction constant, under controlled and specific conditions.

The σ constant is considered a global measure of the substituent donor and acceptor effect at the reaction field and is a relative estimation of the electronic effect exerted by the substituent relative to H. Its signal points to the orientation of the effect: a negative signal (–) indicates a prevailing donor effect to the ring, while a positive signal (+) points to the withdrawing effect. The σ magnitude reflects the extent of the substituent effect [19].

The ρ constant is a measure of the susceptibility of a given reaction to a substituent donor/withdrawing effect. The ρ signal has diagnostic value, as a negative value points to an increasing positive charge (and consequent vanishing of a negative charge) at the interaction site amidst the transition state formation at the slow step. On the other hand, a positive signal shows an increasing negative charge (or a positive charge diminution) at the reaction site. The ρ magnitude can be considered as a measure of the charge density variation at the transition state formation [19].

The Hammett equation, Eq. (1), can be expressed as a linear relationship between σ and the equilibrium or activation free energy (Eq. (2)).

$$\Delta G - \Delta G_0 - 2.303 \times R \times T \times \sigma \times \rho \quad (2)$$

where ΔG is the reaction or activation free energy, ΔG_0 is the reaction or activation energy for R = H, R is the ideal gas constant, and T is the thermodynamic temperature.

To a given reaction under specific conditions, ρ , R , T , and ΔG_0 are constant, thus σ varies linearly with ΔG . The Hammett equation, Eq. (1), therefore corresponds to a linear free energy relationship.

The substituent effect in usual Hammett studies evolves resonance and inductive effects, but in reactions in which positive charge is generated on a benzylic carbon (as in an S_N1 reaction of certain benzylic halides or tosylates) or directly upon the aromatic ring (as in electrophilic aromatic substitution), the resonance effects of substituents are rather strongly enhanced. In particular,

the rates of reaction of substrates having *para*-electron donor groups, in cationic-like systems, are much faster than would be predicted by the Hammett σ values.

These enhanced resonance effects apparently arise as a consequence of the direct resonance interaction of the positively charged reaction site with the *para*-group via quinoidal resonance forms. The Hammett σ values are still valid when those interactions mentioned above does not occur, i.e., when the substituent is attached to the *meta*-position, and are not operative for even a *para*-resonance electron withdrawing substituent like nitro or acetyl.

As even cited above, Brown and Okamoto [16] plotting the data for the solvolysis of *t*-cumyl chlorides and establishing the regression line on the basis of the *meta*-substituents and the *para*-resonance electron withdrawing substituent groups, derived a new set of sigma constants specifically for the *para*-resonance electron donor substituent groups, and they designated them as σ_p^+ values, through the equation Hammett–Brown (Eq. (3))

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma_p^+ \times \rho^+ \quad (3)$$

It is noteworthy that both Hammett and Hammett–Brown equations have applications in several research fields other than organic physical chemistry, such as IR and NMR spectroscopy [20] and, mainly, molecular modeling [21] and drug design studies [22].

3. Experimental

The disubstituted benzene and naphthalene compounds studied are: *ortho*-phenylenediamine (*o*-PDA), *meta*-phenylenediamine (*m*-PDA) and *para*-phenylene diamine (*p*-PDA), *ortho*-dihydroxybenzene (*o*-DHB), *meta*-dihydroxybenzene (*m*-DHB) and *para*-dihydroxybenzene (*p*-DHB), *ortho*-phthalonitrile (*m*-PTN), *meta*-phthalonitrile (*m*-PTN), and *para*-phthalonitrile (*p*-PTN); 1-naphthylamine (*1*-NPA) and 2-naphthylamine (*2*-NPA), 1-naphthol (*1*-NOL) and 2-naphthol (*2*-NOL), 1-nitronaphthalene (*1*-NTN) and 2-naphtholitrile (*2*-NPN). All compounds were purchased from Sigma–Aldrich and characterized by elemental analysis, FTIR, and ^1H NMR. They exhibited a satisfactory purity grade and were used without further purification.

Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) was done at 294 K in conventional fast–fast coincidence equipment (Ortec) with 260 ps temporal resolution obtained from a ^{60}Co fit curve. A 15- μCi activity ^{22}Na (Perkin Elmer) positron source, confined between two 7.6- μm width Kapton[®] sheets was used. The correction due to the source used was about 10%. The PALS data (6 spectra at least with 5×10^5 counts each) were satisfactorily resolved in three components by using the software Positron fit-extended [23,24], which furnished I_i intensities and lifetimes τ_i ($i = 1, 2, 3$, which are related to *p*-Ps, e^+ , and *o*-Ps, respectively).

Taking into account that our goal is studying the formation of Ps, only the *o*-Ps (τ_3) lifetime and the parameter related to its formation probability (I_3) were considered.

Electronic effects of the groups attached to the aromatic core were also analyzed by employing computational methods, and calculating the charge distribution onto an electrostatic potential surface (ESP), as well as the orientation and magnitude of dipole moments. For this purpose, it was used DFT Restricted Hartree–Fock (RHF), correlation method B3LYP, basis set 3-21G, initial guess by Huckel method. The dipole moment was calculated through the length operator, and the results were visualized with Arguslab v. 4.0.1 (Planaria Software LLC).

Table 1
Lifetime (τ_3) and intensity of formation (I_3) of o-Ps for the substituted isomers.

Isomer		σ (σ_p^+)	τ_3 /ns	I_3 /%	Isomer		σ (σ_p^+)	τ_3 /ns	I_3 /%
PDA	<i>o</i>	–	1.06	30.7	NPA	1	–0.16	1.27	37.2
	<i>m</i>	–0.32	1.11	43.3		2	–0.66 (–1.8)	1.20	16.7
	<i>p</i>	–1.32 (–3.6)	0.94	35.9	NOL	1	0.12	1.29	12.9
DHB	<i>o</i>	–	1.36	08.2	2	–0.37 (–0.92)	1.21	10.9	
	<i>m</i>	0.24	1.17	15.6	NPN	1	0.56	1.95	02.3
	<i>p</i>	–0.74 (–1.84)	1.21	22.1	2	0.66 (0.659)	1.87	02.5	
PTN	<i>o</i>	–	1.95	02.7	NTN	1	0.71	1.91	01.4
	<i>m</i>	1.12	1.89	01.5					
	<i>p</i>	1.32 (1.32)	1.87	03.2					

* The experimental error associated with the parameters τ_3 and I_3 are ± 0.02 ns and $\pm 1.5\%$, respectively.

4. Results and discussion

The experimental PALS results are summarized in Table 1. The results obtained for *m*-DHB and *p*-DHB exhibited good agreement with those presented by Goworek [25–28].

Tables 1 and 2 allow one to observe qualitatively that aromatic species attached to electron donor groups ($-\text{NH}_2$ and $-\text{OH}$) show a high positronium formation probability, while aromatic species with electron withdrawing groups ($-\text{CN}$ and $-\text{NO}_2$) have a low positronium formation probability (<5%). These observations corroborate those reported by Singh et al. in 1971 [11], according to which nitrobenzene derivatives present low Ps formation probability, and the presence of a second substituent (electron donor) affects this probability.

One can assert that, in the systems studied here, the substituent electronic effects on the ring are decisive in the intensification or inhibition of the Ps formation. The electron donor/acceptor effect in aromatic systems is a combination of inductive effect, which propagates along σ bonds and is closely related to the electronegativity of the atom attached to the ring, and the mesomeric (resonance) effect that occurs along the π system and depends on the availability of n electron pairs in the attached atom. Table 2 presents a survey of those effects, and shows that $-\text{NH}_2$ and $-\text{OH}$ groups are electron donating groups due to mesomeric effects, in spite of the high electronegativity of O and N.

The resonance effects are felt uniquely at *ortho*- and *para*-positions to the reference substituent, but not at the *meta*-position, as shown in Figure 1. Because of that, an inversion in the σ signal is

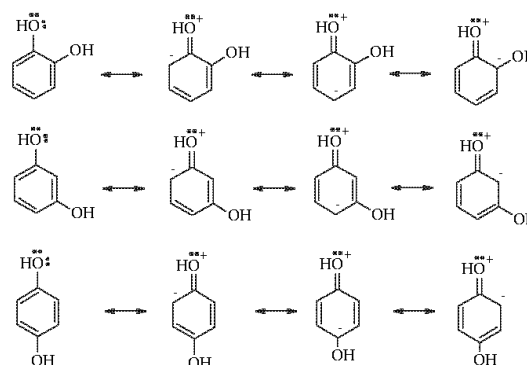


Figure 1. DHB isomer resonance structures.

observed in the *meta*-isomers, becoming positive, as in this case the inductive effect is the only one evident, according to the valence bond theory. More rigorously, the molecular orbital theory, which permits calculating the electronic density in each ring atom, allows one to foresee a tiny resonance effect at the *meta*-position that is not enough to overcome the inductive effect. The result is not the same with *m*-PDA, as N is less electronegative than O; therefore, the inductive effect is smaller, and the electron donor profile is conserved.

Table 2
Effect of the substituents on the ring electronic density.

Isomer	Substituent		Electronic effect ^a		Substituent effect on ArES ^b	
			Inductive	Mesomeric	Activation	Orientation
PDA	NH ₂	<i>ortho</i>	–	++	a	<i>o</i> -, <i>p</i> -
		<i>meta</i>	–	++	a	<i>o</i> -, <i>p</i> -
		<i>para</i>	–	++	a	<i>o</i> -, <i>p</i> -
DHB	OH	<i>ortho</i>	–	+	a	<i>o</i> -, <i>p</i> -
		<i>meta</i>	–	+	a	<i>o</i> -, <i>p</i> -
		<i>para</i>	–	+	a	<i>o</i> -, <i>p</i> -
PTN	C N	<i>ortho</i>	–	–	d	<i>m</i> -
		<i>meta</i>	–	–	d	<i>m</i> -
		<i>para</i>	–	–	d	<i>m</i> -
NPA	NH ₂	1	–	++	a	<i>o</i> -, <i>p</i> -
		2	–	++	a	<i>o</i> -, <i>p</i> -
NOL	OH	1	–	+	a	<i>o</i> -, <i>p</i> -
		2	–	+	a	<i>o</i> -, <i>p</i> -
NPN	C N	1	–	–	d	<i>m</i> -
		2	–	–	d	<i>m</i> -
NTN	NO ₂	1	–	–	d	<i>m</i> -
		2	–	–	d	<i>m</i> -

^a + = donor, – = acceptor.

^b ArES = aromatic electrophilic substitution.

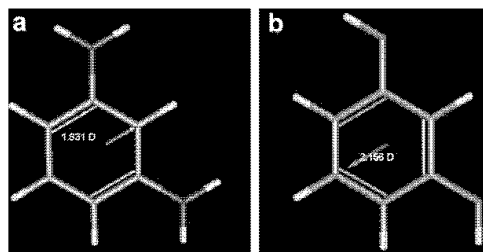


Figure 2. Dipole moments calculated for: (a) *m*-PDA and (b) *m*-DHB. Arrows made in according to IUPAC convention.

Electron donor substituents ($-\text{NH}_2$ and $-\text{OH}$), by resonance effects, increase the electronic density within the ring π system, leading to an increment in the ionization process caused by the positron before attaining the spur and, consequently, increasing the positron probability of binding to one of these electrons in the spur and establishing the *o*-Ps species. On the other hand, withdrawing groups ($-\text{CN}$ and $-\text{NO}_2$) diminish the π electron population in the ring. This decrease reduces the efficiency of the ionization process and therefore the probability of the positron binding to an electron in the spur and forming an *o*-Ps species (inhibition).

A further investigation of the electronic effects comes from the analysis of the theoretical calculation results, for *m*-PDA and *m*-DHB (Figure 2). First of all, this analysis shows qualitatively that the former type of compounds has the polarization vector in contrary direction when compared to the latter one. This occurs due to the fact that even though both atoms, O and N, are π -electron donors, the nitrogen atom is a better electron-donor by resonance effect due to its lower electronegativity. Then it can be suggested that there is a predominance of the inductive effect in *m*-DHB and a predominance of the resonance effect in *m*-PDA leading to a higher electronic density in the aromatic ring of amino-derivatives when compared to the oxygenated analogues. This suggestion can be corroborated with the vector analysis of the dipolar moment (Figure 2) that shows the global sums of the polarization vectors for *m*-DHB and *m*-PDA. It might be established, at first, that in the origin of the polarization vector arrow (Figure 2a and b) is the higher electronic density. This way for *m*-DHB, the origin of the arrow is orientated to the O atoms, while for *m*-PDA this part is orientated to the center of the aromatic ring, that is, the aromatic ring of the amino-derivative have higher electronic density.

Besides, it can be cited that the partial charges distribution of the same structures indicates an increase in the electronic density at *ortho*- and *para*-positions in the diamine derivative (Figure 3a), and a decrease at the corresponding positions of the di-hydroxy derivative (Figure 3b). For example, the charge on *ortho*- to both hydroxyl groups in *m*-DHB is slightly less negative (-0.181) than in diaminated derivative (-0.203). *Para*-positions have similar charges on both compounds.

Similar analysis can be made for the naphthalene derivatives 1-NPA and 1-NOL (Figure 4a and b). Partial charges show that larger electron density is observed in the aminated derivative than in the hydroxylated derivative and are concentrated in the *o*- and *p*-substituted rings, but in a lower extension.

As discussed previously, positronium formation is sensitive to the electronic effects generated by the substituents groups in the aromatic ring. Thus, I_3 can be correlated with Hammett σ or Brown-Okamoto σ_p^+ by the following modified Hammett equation:

$$\log \frac{I_3}{I_3^0} = \sigma(\sigma_p^+) \times \rho(\rho^+) \quad (4)$$

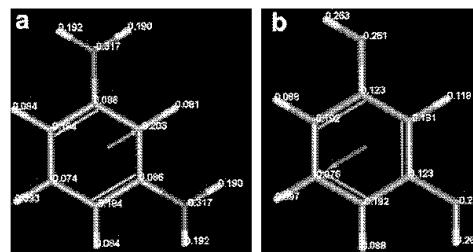


Figure 3. DFT partial charges of *m*-PDA (a) and *m*-DHB (b).

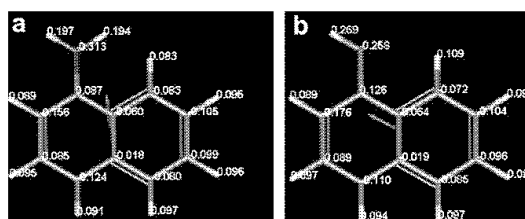


Figure 4. DFT partial charges calculated for 1-NPA (a) and 1-NOL (b).

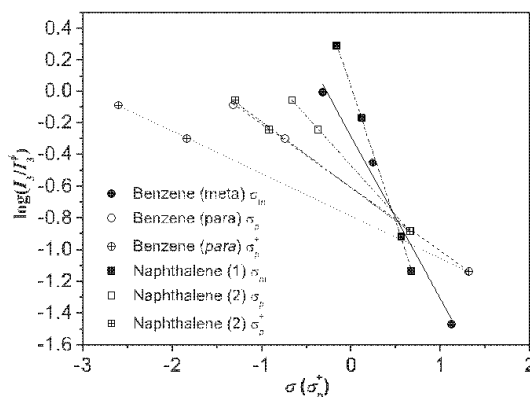


Figure 5. Correlation between $\log(I_3/I_3^0)$ and $\sigma(\sigma_p^+)$ obtained for aromatic systems where: ● - *meta*-substituted benzene (σ_m), ○ - *para*-substituted benzene (σ_p), ⊕ - *para*-substituted benzene (σ_p^+), ■ - 1-substituted naphthalene, □ - 2-substituted naphthalene (σ_p), and ⊞ - 2-substituted naphthalene (σ_p^+).

Where I_3 = probability of formation of *o*-Ps in the pure substance with a substituted aromatic ring, and I_3^0 = probability of formation of *o*-Ps with a substituted aromatic ring.

Due to the difficulty in distinguishing the electronic effect in the *ortho*-isomer, σ values (*ortho*) are scarce in the literature, and therefore the quantitative analyses in this work were accomplished only for the *meta*-/*para*-(benzenic derivatives) and 1-/2-(naphthalene derivatives).

Figure 5 illustrates the correlation that exists between $\log(I_3/I_3^0)$ and σ of the *meta*- and σ_p^+ of the *para*-substituted benzene derivatives and 1- and 2-substituted naphthalenes. The slopes furnish ρ and ρ^+ values.

PALS data obtained for the non-substituted compounds are: $\tau_3 = 3.10$ ns and $I_3^0 = 44\%$ for benzene [29] and $\tau_3 = 1.41$ ns and

Table 3
Values of $\rho(\rho^+)$ and correlation coefficient values, obtained by plotting.

Arom. ring	Substitution	$\rho(\rho^+)$	R^2
Benzene	<i>meta</i> -(σ_m)	-1.024 ± 0.100	0.981
	<i>para</i> -(σ_p)	-0.400 ± 0.008	0.999
	<i>para</i> -(σ_p^+)	-0.267 ± 0.002	0.999
Naphthalene	1-(σ_m)	-1.701 ± 0.020	1.000
	2-(σ_p)	-0.624 ± 0.003	0.999
	2-(σ_p^+)	-0.416 ± 0.013	0.999

$I_3^o = 19\%$ for naphthalene. The parameterization of experimental data through Eq. (4) is shown in Table 3.

As shown in Table 3, the values of correlation coefficients (R) obtained for $\log(I_3/I_3^o)$ versus σ and $\log(I_3/I_3^o)$ versus σ_p^+ are identical (0.999), in both benzenic and naphthalenic derivatives, presenting a very high correlation index. However, the values of ρ are more negative than your respective values of ρ^+ . As discussed above, ρ and ρ^+ reflects the susceptibility of the system to changes in the electronic density due to the attached substituents. Firstly, the results demonstrate that both ρ and ρ^+ values are negative, which shows that a larger electronic density generated by the electron donor substituents ($-\text{NH}_2/\text{OH}$) favors the probability of formation of Ps.

In the case of benzenic systems, the more negative ρ values of *meta*-($\rho = -1.024$), as compared to those of *para*-($\rho = -0.400$ and $\rho^+ = -0.267$) suggest that it might occur an extended conjugation, which is usually present in *para*-substituted systems, in fact the lower inclination for the correlation between I_3 and σ_p^+ confirms that the influence of the inductive effects are less predominant in these systems. The extended conjugation can cause a larger dipole moment and higher melting points (as illustrated by dihydroxybenzene derivatives: 104 °C, 110–113 °C, and 171 °C for *o*-DHB, *m*-DHB, and *p*-DHB, respectively). This causes an electron cloud dispersion in the aromatic ring, which does not occur in *meta*-derivatives (Figure 4). A larger local electron density leads to a higher probability of Ps formation in the *meta*-electron donor substituted compounds ($-\text{NH}_2/\text{OH}$). An analogous argument can be applied to naphthalenic derivatives which have a larger electron density in the 1-position than in 2-.

The changes in the stability caused by the second substituent in the *para*-position depends on balancing the magnitudes of the inductive and mesomeric effects: highly electronegative groups tend to strengthen the field effects over the mesomeric ones, as O in comparison to N. As mesomeric effects are not felt in *meta*-positions, the withdrawing character is more important in these cases and contributes to a decrease in the ionization process and, therefore, to a decrease in the probability of the positron attaining the spur, binding to an electron, and forming the *o*-Ps species.

Another interesting observation is related to the fact that the values of the ratios ρ_m/ρ_p and ρ_m/ρ_p^+ are approximately 2.5 and 4.0, respectively, for both benzenic and naphthalenic systems. These results indicate that the substituent effect on the Ps formation is more intense in the *meta*-position than in the *para*-position, and confirms that the inductive effects are important, but the resonance effect is more influential to a higher electronic density in the aromatic ring.

Research in the formation of Ps in systems with other substituents and other aromatic rings is needed to evaluate the generality of the ideas outlined herein.

5. Conclusion

The positronium formation in aromatic systems is strongly influenced by electron donor/acceptor substituents, which can be attributed to the increase/decrease in the electronic density of the π system. Donor groups increase the ring electron density and the positronium formation yield; on the other hand, withdrawing groups decrease the ring electron density and the Ps formation.

The larger the positronium formation intensity (I_3) is, the more negative σ is. This correlation follows the modified Hammett equation in terms of I_3 and I_3^o , instead of k and k_0 from the original form. Through this equation, the values of the ρ and ρ^+ can be obtained, which allows estimating the extent of the positronium formation reaction, and its dependence on the different positions and types of ring substitution.

The values of the ratios ρ_m/ρ_p and ρ_m/ρ_p^+ (~ 2.5 and ~ 4.0 , respectively), for both benzenic and naphthalenic systems, indicate that the substituent effect on the Ps formation is more intense in the *meta*-position than in the *para*-position.

Further similar studies may contribute to corroborate the propositions presented in this Letter.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from CNPq and FAPEMIG (Brazilian research agencies).

References

- [1] A.E. Ruark, Phys. Rev. 68 (1945) 278.
- [2] V.P. Shantarovich, T. Suzuki, C. He, V.W. Gustov, Radiat. Phys. Chem. 67 (2003) 15.
- [3] O.E. Mogensen, J. Chem. Phys. 60 (1974) 998.
- [4] O.E. Mogensen, Positron Annihilation in Chemistry, Springer Series in Chemical Physics, (vol. 58), Springer-Verlag, 1995.
- [5] V.M. Byakov, Symposium po radiatsionnoi khimii vodnykh system, Izd. Nauka, Moscow, 1973, p. 5. Int. J. Radiat. Phys. Chem. 8 (1976) 283.
- [6] W.M. Faustino, G.F. de Sá, O.L. Malta, W.F. Magalhães, J.C. Machado, Chem. Phys. Lett. 452 (2008) 249.
- [7] V.I. Goldanskii, V.P. Shantarovich, Appl. Phys. 3 (1974) 335.
- [8] A.L. Nichols, W.J. Madia, H.J. Ache, J. Phys. Chem. 78 (1974) 1881.
- [9] W.J. Madia, A.L. Nichols, H.J. Ache, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 5041.
- [10] M. Kimoto, T. Nakayama, K. Hamanoue, H. Teranishi, J. Phys. Chem. 89 (1985) 1682.
- [11] K.P. Singh, R.M. Singru, C.N.R. Rao, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 4 (1971) 261.
- [12] A.M. Netto, S.M.C.M. Bicalho, C.A.L. Filgueiras, J.C. Machado, Chem. Phys. Lett. 119 (1985) 507.
- [13] L.P. Hammett, Chem. Rev. 17 (1935) 125.
- [14] L.P. Hammett, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 96.
- [15] I. Fernández, G. Frenking, J. Org. Chem. 71 (2006) 2251.
- [16] H.C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 4979.
- [17] K. Takeuchi, M. Takasuka, Y. Ohga, T. Okazaki, J. Org. Chem. 64 (1999) 2375.
- [18] C.D. Selassie, S.B. Mekapati, R.P. Verma, Curr. Topics Med. Chem. 2 (2002) 1357.
- [19] J. March, M. Smith, March's Advanced Organic Chemistry, fifth edn., Wiley-Interscience, 2001, pp. 363–380 (Chapter 9).
- [20] C.E. Zachmanoglou et al., J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 9525.
- [21] I. Morao, I. Hillier, Tetrahedron Lett. 42 (2001) 4429.
- [22] C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, Chem. Rev. 91 (1991) 165.
- [23] P. Kirkegard, M. Eldrup, Comput. Phys. Commun. 3 (1972) 240.
- [24] P. Kirkegard, M. Eldrup, Comput. Phys. Commun. 7 (1974) 401.
- [25] T. Goworek, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, K. Ciesielski, Chem. Soc. Faraday Trans. 92 (1996) 1573.
- [26] T. Goworek, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, K. Ciesielski, J. Radioanal. Nucl. Chem. 210 (1996) 441.
- [27] T. Goworek, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, K. Ciesielski, Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997) 1573.
- [28] T. Goworek, J. Wawryszczuk, R. Zaleski, Radiat. Phys. Chem. 68 (1996) 577.
- [29] W.F. Magalhães, J.C. Abbé, G. Duplâtre, Struct. Chem. 2 (1991) 399.

ANEXO II:

A.2 Sistema Aromáticos Substituídos: Análise Elementar (CHN)

Sistemas Aromáticos Substituídos

Análise Elementar (CHN):

Os resultados da análise elementar (CHN) para os sistemas isoméricos são apresentados na Tabela 27. Para fins de comparação, também são mostrados os valores calculados para cada isômero.

Tabela 27 – Resultados da Análise Elementar Obtidos para Sistema Aromático Substituídos

Sistema		C ^{Calc.} / %	C ^{Exp.} / %	H ^{Calc.} / %	H ^{Exp.} / %	N ^{Calc.} / %	N ^{Exp.} / %
PDA	<i>orto-</i>	66,6	66,3	7,5	7,2	25,9	25,7
	<i>meta-</i>	66,6	66,1	7,5	7,3	25,9	25,5
	<i>para-</i>	66,6	66,6	7,5	7,2	25,9	26,0
DHB	<i>orto-</i>	65,5	65,5	5,5	5,0	0,0	0,2
	<i>meta-</i>	65,5	65,8	5,5	4,9	0,0	0,3
	<i>para-</i>	65,5	65,8	5,5	4,8	0,0	0,2
PTN	<i>orto-</i>	75,0	74,9	3,1	2,6	21,9	21,9
	<i>meta-</i>	75,0	75,0	3,1	2,7	21,9	21,9
	<i>para-</i>	75,0	75,2	3,1	2,7	21,9	21,7
NPA	<i>1-</i>	83,9	84,5	6,3	5,9	9,8	10,4
	<i>2-</i>	83,9	84,4	6,3	5,7	9,8	10,3
NOL	<i>1-</i>	83,3	77,5	5,6	5,0	0,0	0,1
	<i>2-</i>	83,3	83,2	5,6	5,3	0,0	0,1
NPN	<i>1-</i>	86,3	86,3	4,6	4,1	9,1	9,5
	<i>2-</i>	86,3	85,9	4,6	4,2	9,1	9,4
NTN	<i>1-</i>	69,4	69,7	4,1	3,8	8,1	8,5

Em que PDA = Fenilenodiamina, DHB = Dihidroxibenzeno, PTN = Ftalonitrila, NPA = Naftilamina, NOL = Naftol, NPN = naftonitrila, NTN = Nitronaftaleno.

Os resultados dos teores de C, H e N obtidos por análise elementar apresentam, em geral, boa concordância com aqueles valores calculados.

ANEXO III:

A.3 Sistema Aromáticos Substituídos: FTIR - ATR

Sistemas Aromáticos Substituídos

Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho (FTIR-ATR):

Dihidroxibenzenos (DHB): Os espectros na região do infravermelho (IV) obtidos para os dihidroxibenzenos podem ser vistos na Figura 86.

As bandas intensas e largas observadas na região de 3185 a 3325 cm^{-1} foram associadas à deformação axial hidroxila (O–H) em ligação de hidrogênio intermolecular. A banda aguda observada em 3442 cm^{-1} no isômero *orto-* (1,2-dihidroxibenzeno) foi associada à banda de hidroxila “livre”, isto é, que não participa de ligação de hidrogênio, devido à geometria desfavorável gerada pela formação da ligação de hidrogênio na hidroxila vizinha. As bandas, de baixa intensidade, na região de 3028 a 3054 cm^{-1} foram associadas à deformação axial de C–H de aromáticos. As bandas na região de 1620 a 1469 cm^{-1} foram associadas à deformação axial de C=C do anel. As bandas na região de 1375 a 1351 cm^{-1} foram associadas à deformação angular no plano de O–H. As bandas na região de 1280 a 1184 cm^{-1} foram associadas à deformação axial de C–O. As bandas na região de 850 a 750 cm^{-1} foram associadas à deformação angular fora do plano de C–H.

As deformações em fase fora do plano dos átomos de hidrogênio adjacentes dos anéis aromáticos são fortemente acopladas entre si. Por essa razão, as posições das absorções correspondentes são características do número de átomos de hidrogênio adjacentes no anel. Para os isômeros dihidroxibenzenos a banda intensa e aguda em 740 cm^{-1} foi associada ao isômero *orto-*, a banda intensa e aguda em 962 cm^{-1} foi associada ao isômero *meta-*, e a banda de intensidade mediana e aguda em 825 cm^{-1} foi associada ao isômero *para-*.

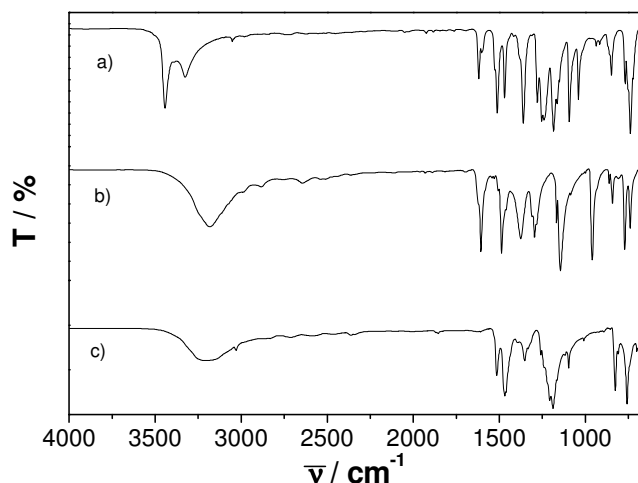


Figura 86 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) *orto-*, (b) *meta-* e (c) *para-*-dihidroxibenzeno

Fenilenodiaminas (PDA): Os espectros na região do infravermelho (IV) obtidos para os fenilenodiaminas podem ser vistos na Figura 87.

O duplete observado na região entre 3387 a 3300 cm^{-1} foi associado à deformação axial N–H de amina primária, em ligação de hidrogênio. A banda em 3200 cm^{-1} , aproximadamente, ressonância de Fermi com a harmônica da banda em 1630 cm^{-1} , deformação angular simétrica no plano de N–H (tesoura). A banda na região de 1065 a 1060 cm^{-1} foi associada à deformação axial de C–N. As bandas, de baixa intensidade, na região de 3010 cm^{-1} foram associadas à deformação axial de C–H de aromáticos. As bandas na região de 1500 a 1440 cm^{-1} foram associadas à deformação axial de C=C do anel. As bandas na região de 850 a 750 cm^{-1} foram associadas à deformação angular fora do plano de C–H.

As deformações em fase fora do plano dos átomos de hidrogênio adjacentes dos anéis aromáticos são fortemente acopladas entre si. Por essa razão, as posições das absorções correspondentes são características do número de átomos de hidrogênio adjacentes no anel. Para os isômeros fenilenodiamina a banda intensa e aguda em 745 cm^{-1} foi associada ao isômero *orto*–, a banda de intensidade mediana e aguda em 954 cm^{-1} foi associada ao isômero *meta*–, e a banda intensa e aguda em 822 cm^{-1} foi associada ao isômero *para*–.

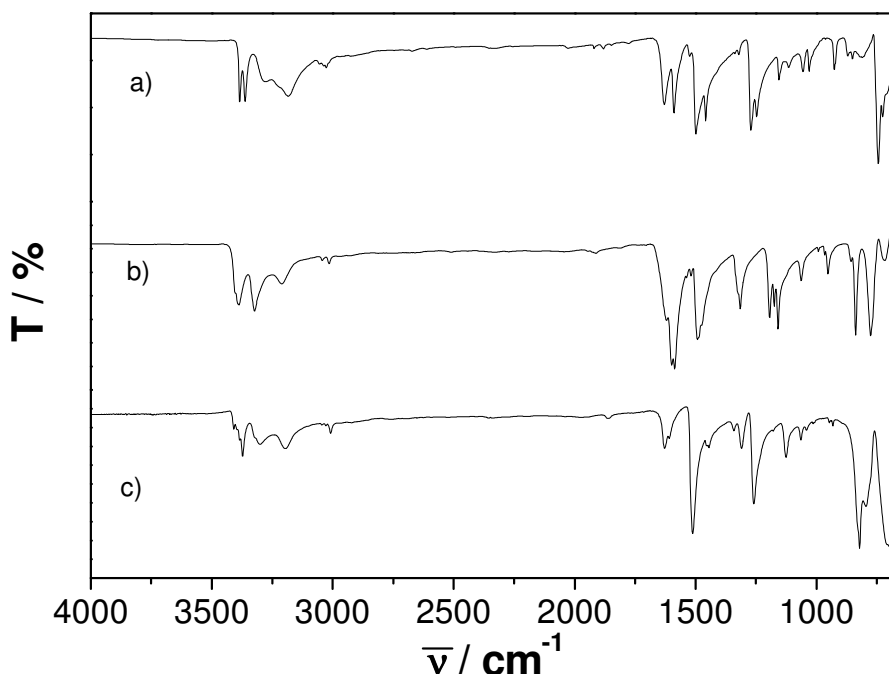


Figura 87 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) *orto*–, (b) *meta*– e (c) *para*– fenilenodiamina

Ftalonitrilas (PTN): Os espectros na região do infravermelho (IV) obtidos para as ftalonitrilas podem ser vistos na Figura 88.

Os espectros das nitrilas ($R-C\equiv N$) caracterizam-se pela absorção de intensidade fraca a média na região de deformação axial da ligação tripla no espectro. No caso das nitrilas aromáticas, a existência de conjugação reduz a frequência de absorção e aumenta a intensidade.

As bandas na região de 3098 a 3054 cm^{-1} foram associadas à deformação axial de $C-H$ aromático. A banda em 2233 cm^{-1} foi associada à deformação axial de $C\equiv N$. As bandas na região de 850 a 750 cm^{-1} foram associadas à deformação angular fora do plano de $C-H$. As deformações em fase fora do plano dos átomos de hidrogênio adjacentes dos anéis aromáticos são fortemente acopladas entre si. Por essa razão, as posições das absorções correspondentes são características do número de átomos de hidrogênio adjacentes no anel. Para os isômeros ftalonitrilas a banda intensa e aguda em 771 cm^{-1} foi associada ao isômero *orto-*, a banda de intensidade mediana e aguda em 908 cm^{-1} foi associada ao isômero *meta-*, e a banda intensa e aguda em 840 cm^{-1} foi associada ao isômero *para-*.

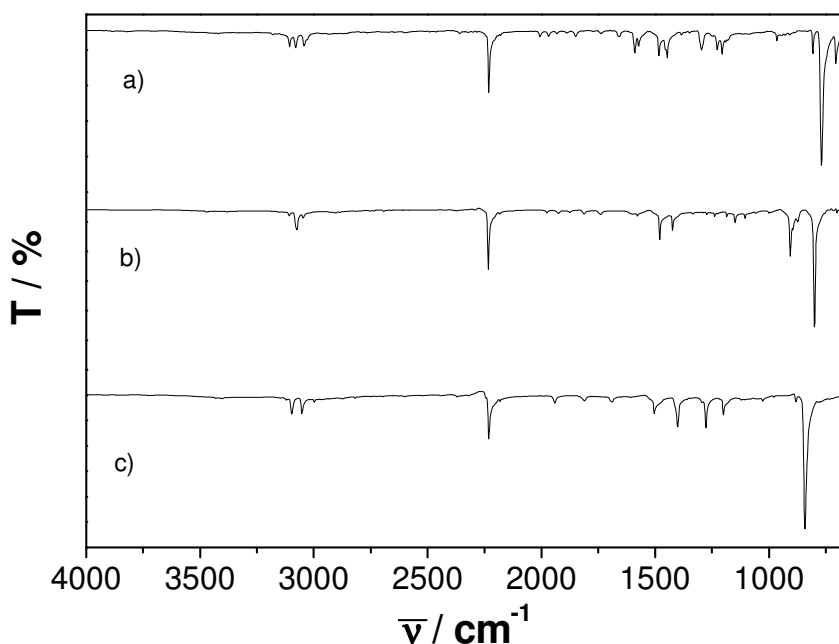


Figura 88 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) *orto-*, (b) *meta-* e (c) *para-* ftalonitrilas

Naftols (NOL): Os espectros na região do infravermelho (IV) obtidos para os naftol podem ser vistos na Figura 89.

Para os naftois as bandas intensas e largas observadas na região de 3278 a 3247 cm^{-1} foram associadas à deformação axial hidroxila (O–H) em ligação de hidrogênio intermolecular. As bandas, de baixa intensidade, na região de 3050 cm^{-1} foram associadas à deformação axial de C–H de aromáticos. As bandas na região de 1635 a 1460 cm^{-1} foram associadas à deformação axial de C=C do anel. As bandas na região de 1407 a 1363 cm^{-1} foram associadas a deformação angular no plano de O–H. As bandas na região de 1270 a 1172 cm^{-1} foram associadas à deformação axial de C–O. As bandas na região de 877 a 750 cm^{-1} foram associadas à deformação angular fora do plano de C–H.

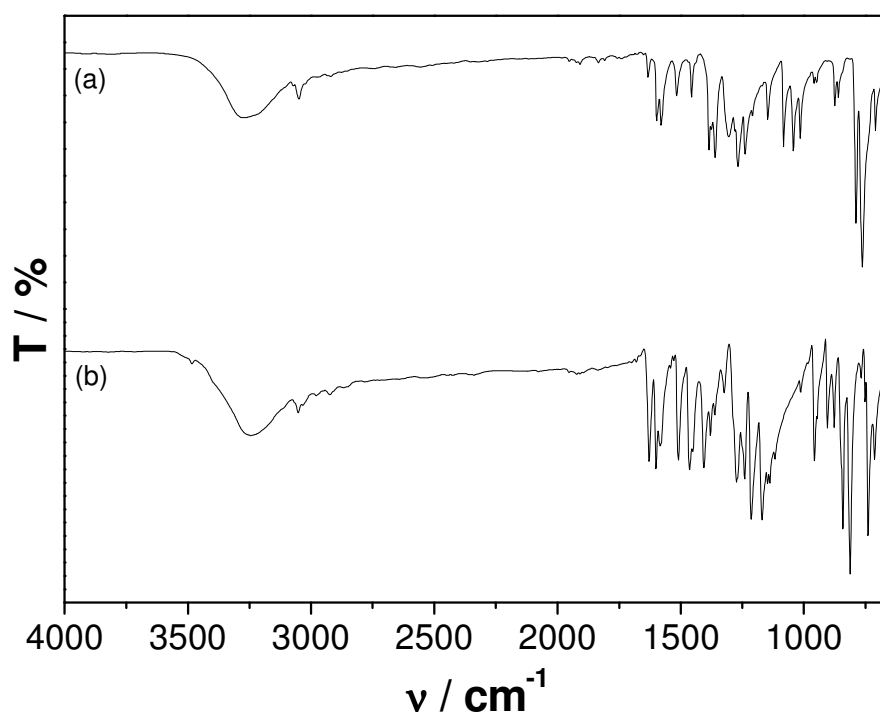


Figura 89 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) 1- e (b) 2- Naftol

Naftilaminas (NPA): Os espectros na região do infravermelho (IV) obtidos para os isômeros naftilamina podem ser vistos na Figura 90.

O dublete observado na região entre 3412 a 3316 cm^{-1} foi associado à deformação axial N–H de amina primária, em ligação de hidrogênio. A banda em 3228 cm^{-1} , aproximadamente, ressonância de Fermi com a harmônica da banda em 1627 cm^{-1} , deformação angular simétrica no plano de N–H (tesoura). A banda na região de 1065 a 1060 cm^{-1} foi associada à deformação axial de C–N. As bandas, de baixa intensidade, na região de 3045 cm^{-1} foram associadas à deformação axial de C–H de aromáticos. As bandas na região de 1513 a 1365 cm^{-1} foram associadas à deformação axial de C=C do anel.

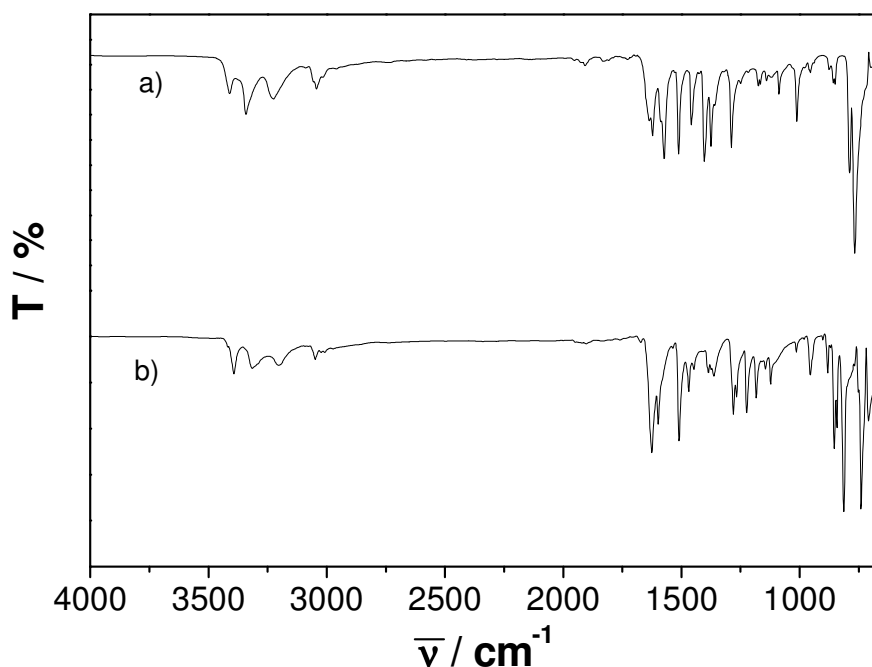


Figura 90 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) 1- e (b) 2- Naftilamina

Naftonitrilas (NFN): Os espectros na região do infravermelho (IV) obtidos para as naftonitrilas podem ser vistos na Figura 91.

O espectros das nitrilas ($R-C\equiv N$) caracteriza-se pela absorção de intensidade fraca a média na região de deformação axial da ligação tripla no espectro. No caso das nitrilas aromáticas, a existência de conjugação reduz a frequência da absorção e aumenta a intensidade. As bandas na região de 3098 a 3054 cm^{-1} foram associadas à deformação axial de $C-H$ aromático. A banda em 2233 cm^{-1} foi associada à deformação axial de $C\equiv N$.

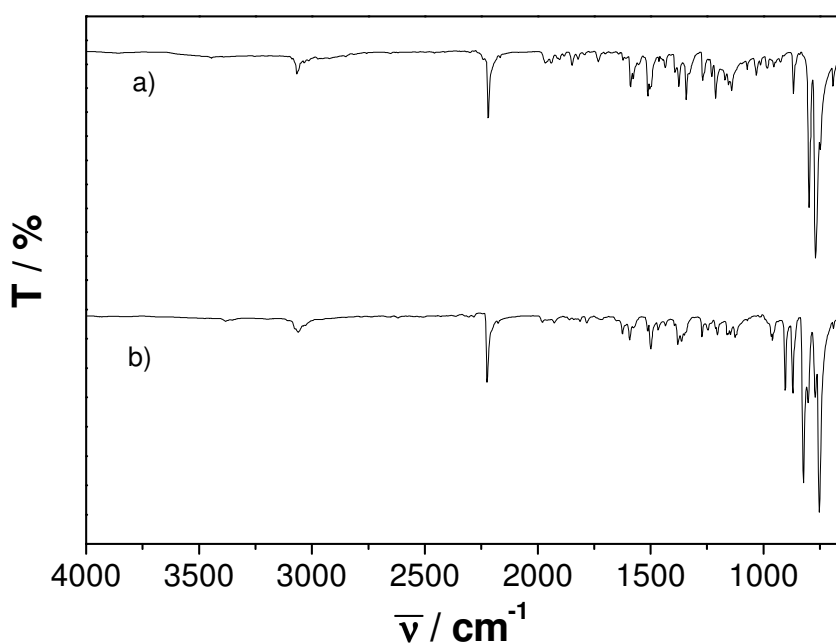


Figura 91 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) 1- e (b) 2- Naftonitrila

Nitronaftaleno (NTN): Os espectros na região do infravermelho (IV) obtidos para o 1-nitronaftaleno pode ser visto na Figura 92.

Os grupos nitro–aromáticos apresentam duas bandas uma na região de 1550 a 1500 cm^{-1} e outra na região de 1360 a 1290 cm^{-1} . Os compostos nitro – aromáticos mostram uma vibração de deformação axial de C–N em 870 cm^{-1} . Deformação axial de C–H aromático em 3113 cm^{-1} . Deformação axial assimétrica de $(\text{N}=\text{O})_2$, ArNO_2 , em 1532 cm^{-1} . Deformação axial simétrica de $(\text{N}=\text{O})_2$, ArNO_2 , em 1355 cm^{-1} . Deformação axial de C–N de $\text{Ar}-\text{NO}_2$, em 853 cm^{-1} . As bandas de baixa frequência são de pouca utilidade na identificação do modo de substituição do anel porque há forte acoplamento entre as frequências de deformação angular fora do plano dos grupos NO_2 e C–H aromático. O fato de a região de deformação angular fora do plano não fornecer informações estruturais confiáveis é típico de compostos aromáticos com substituintes muito polares.

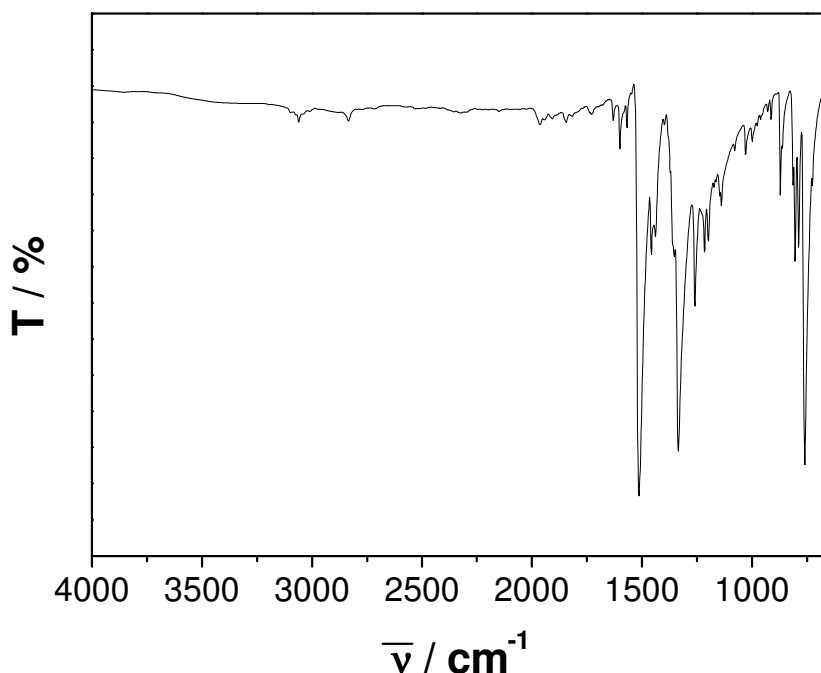


Figura 92 – Espectro na região do IV obtido para os isômeros: (a) 1–Nitronaftaleno

Através da análise dos espectros de absorção na região do infravermelho foi possível identificar os principais grupos presentes nos sistemas aqui estudados. Entretanto, apesar dos esforços investidos na tentativa de distinguir as espécies isoméricas, acreditamos que esta não seria a técnica mais indicada para tal especificação. Para tal objetivo, realizamos medidas de RMN de ^1H .

ANEXO IV:

A.4 Sistema Aromáticos Substituídos: RMN de ^1H

Sistemas Aromáticos Substituídos

Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN de ^1H):

Com objetivo de caracterizarmos as espécies isoméricas dos sistemas estudados a técnica de ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN de ^1H) foi utilizada. Os espectros de RMN de ^1H são apresentados individualmente e uma breve interpretação é apresentada ao término da apresentação de cada espectro.

orto-Fenilenodiamina (*o*-PDA):

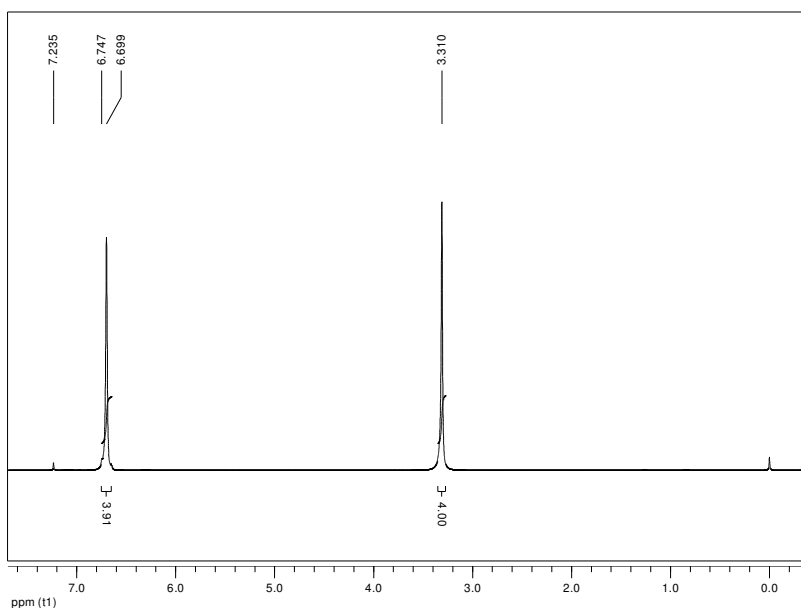
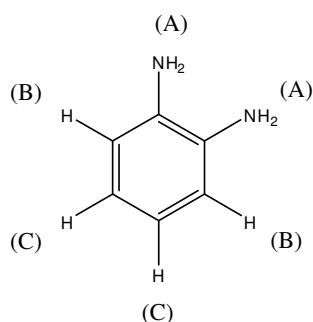


Figura 93 – Espectro de RMN de ^1H obtido para *o*-PDA

A análise da Figura 93, referente ao espectro de RMN de ^1H da *o*-PDA, revela três picos principais: o primeiro com deslocamento químico $\delta = 3,31$ ppm, o segundo com $\delta = 6,70$ ppm e o terceiro e último com $\delta = 6,75$ ppm. Além dos picos da *o*-PDA podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$ e do solvente clorofórmio (CHCl_3) com $\delta = 7,24$. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ^1H da *o*-PDA podem ser visualizadas na Figura 94.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	3,31
(B)	6,70
(C)	6,75

Figura 94 – Estrutura molecular da *o*-PDA ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H

meta-Fenilenodiamina (*m*-PDA):

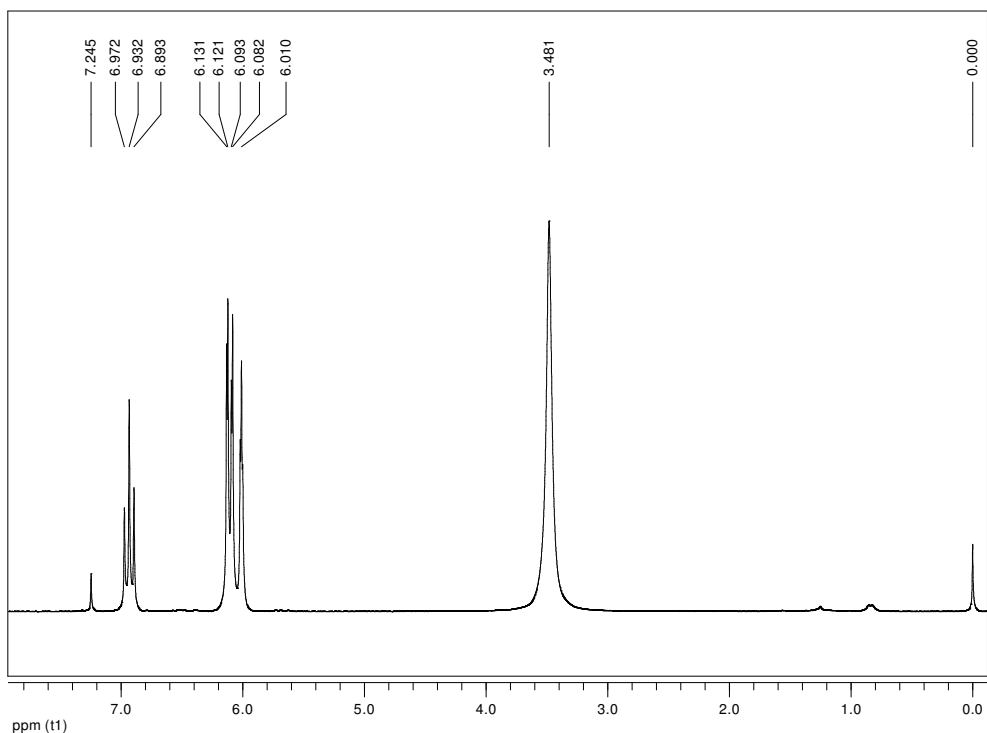
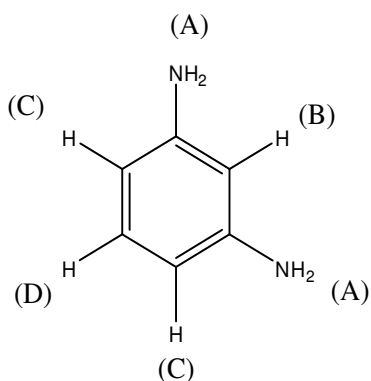


Figura 95 – Espectro de RMN de ¹H obtido para *m*-PDA

A análise da Figura 95, referente ao espectro de RMN de ¹H da *m*-PDA, revela quatro picos principais: o primeiro com $\delta = 3,48$ ppm, o segundo com $\delta = 6,01$ ppm o terceiro com $\delta = 6,12$ ppm, e o quarto e último com $\delta = 6,93$ ppm. Além dos picos da *m*-PDA, podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$ ppm e do solvente clorofórmio (CHCl₃) com $\delta = 7,24$ ppm. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ¹H da *m*-PDA podem ser visualizadas na Figura 96.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	3,48
(B)	6,01
(C)	6,12
(D)	6,93

Figura 96 – Estrutura molecular da *m*-PDA ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ¹H

***para*-Fenilenodiamina (*p*-PDA):**

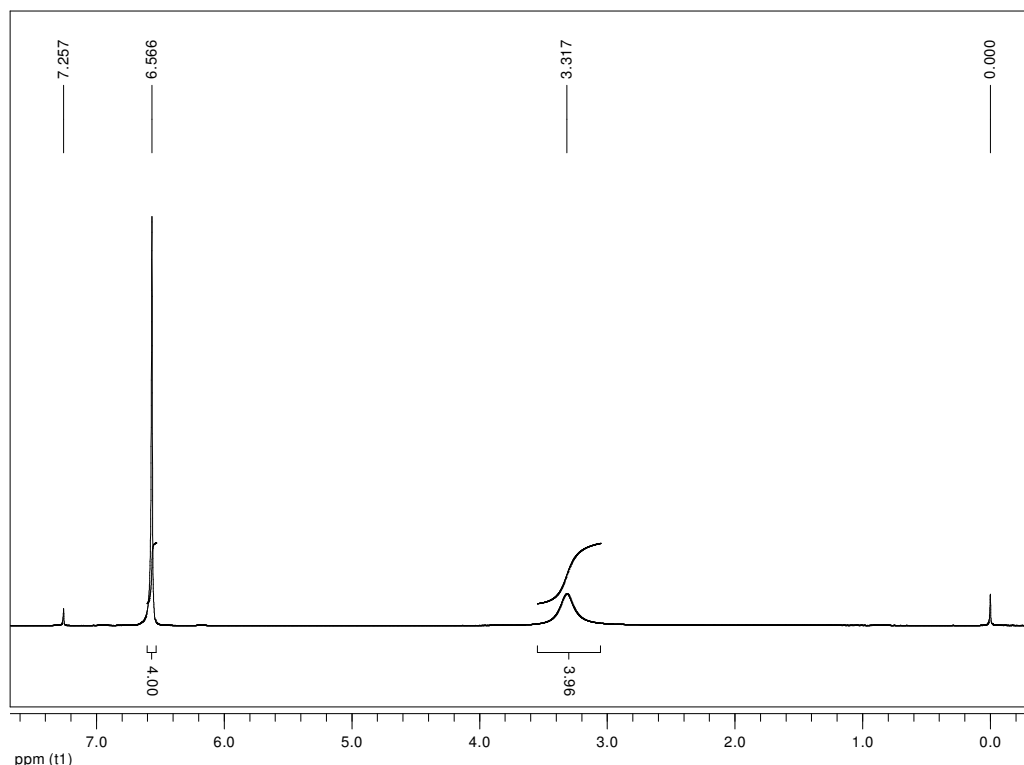
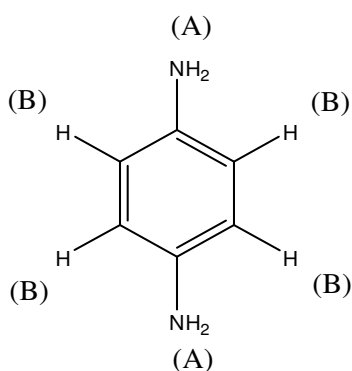


Figura 97 – Espectro de RMN de ¹H obtido para *p*-PDA

A análise da Figura 97, referente ao espectro de RMN de ¹H da *p*-PDA, revela dois picos principais: o primeiro com $\delta = 3,32$ ppm, e o segundo com $\delta = 6,57$ ppm. Além dos picos da *p*-PDA, podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$ ppm e do solvente clorofórmio (CHCl₃) com $\delta = 7,26$ ppm. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ¹H da *p*-PDA podem ser visualizadas na Figura 98.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	3,32
(B)	6,57

Figura 98 – Estrutura molecular da *p*-PDA ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ¹H

orto-Dihidroxibenzeno (*o*-DHB) – Catecol:

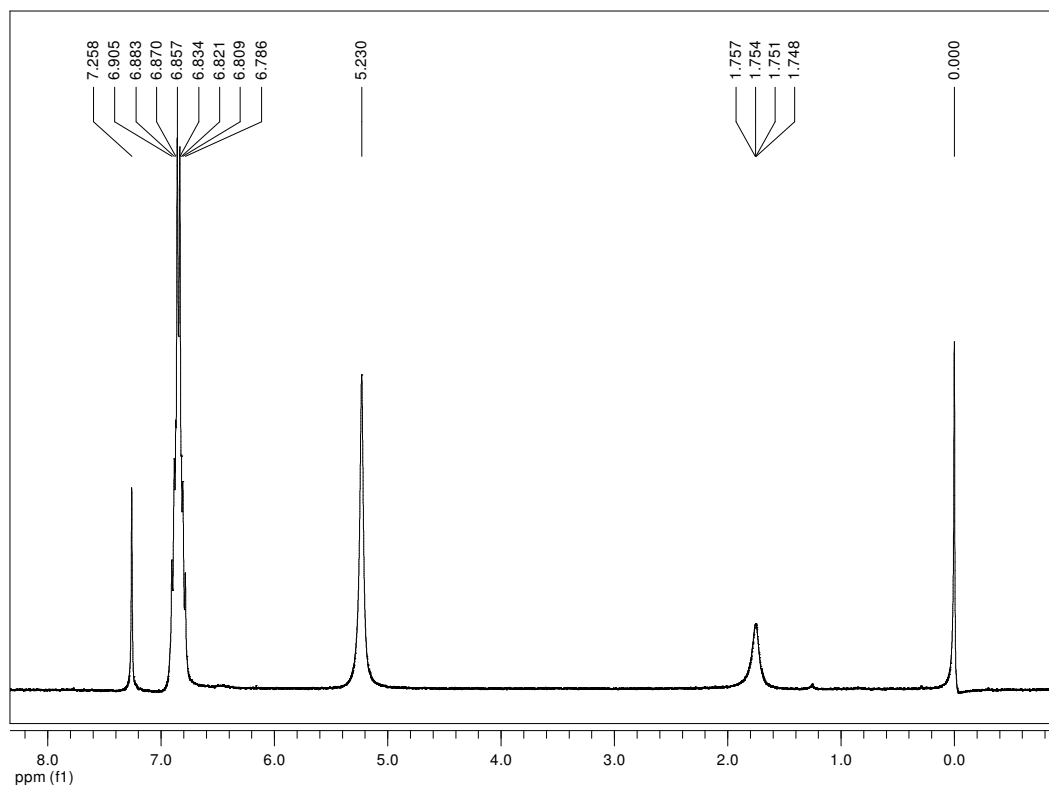
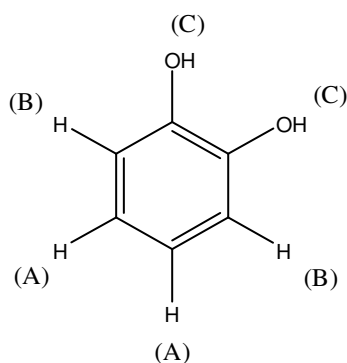


Figura 99 – Espectro de RMN de ^1H obtido para *o*-DHB

A análise da Figura 99, referente ao espectro de RMN de ^1H do *o*-DHB, revela três picos principais: o primeiro com $\delta = 5,23$ ppm, o segundo com $\delta = 6,83$ ppm e o terceiro com $\delta = 6,86$ ppm. Além dos picos do *o*-DHB, podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$ ppm, do solvente clorofórmio (CHCl_3) com $\delta = 7,26$ ppm e um pico em 1,75 ppm, o qual foi atribuído à presença de impureza. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ^1H do *o*-DHB podem ser visualizadas na Figura 100.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	6,86
(B)	6,83
(C)	5,23

Figura 100 – Estrutura molecular da *o*-DHB ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H

***meta*-Dihidroxibenzeno (*m*-DHB) – Resorcinol:**

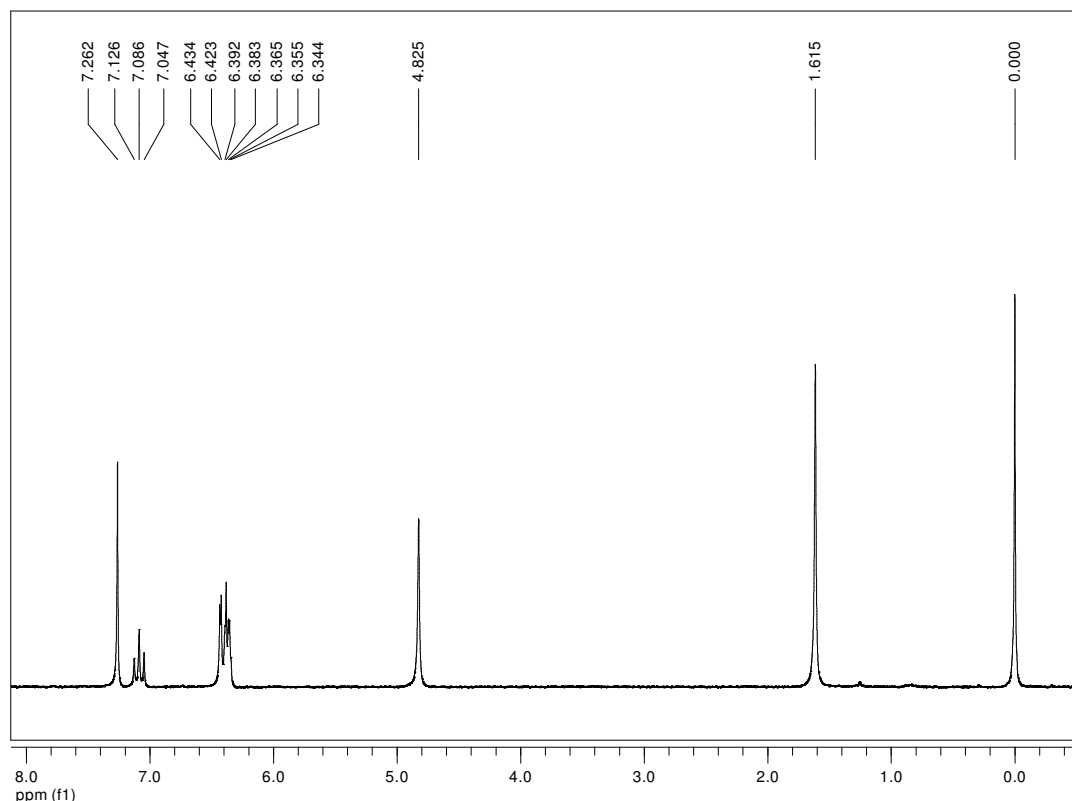
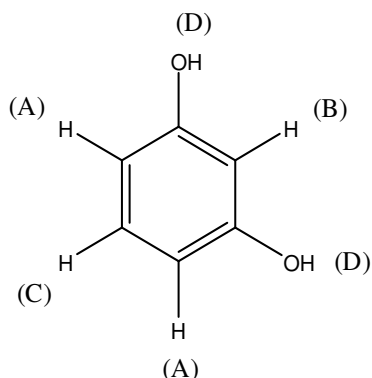


Figura 101 – Espectro de RMN de ^1H obtido para *m*-DHB

A análise da Figura 101, referente ao espectro de RMN de ^1H do *m*-DHB, revela quatro picos principais: o primeiro com $\delta = 4,83$ ppm, o segundo com $\delta = 6,34$ ppm o terceiro com $\delta = 6,42$ ppm, e o quarto e último com $\delta = 7,09$ ppm. Além dos picos do *m*-DHB, podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$ ppm, do solvente clorofórmio (CHCl_3) com $\delta = 7,26$ ppm e um pico em 1,61 ppm, o qual foi atribuído à presença de impureza. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ^1H do *m*-DHB podem ser visualizadas na Figura 102.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	6,42
(B)	6,34
(C)	7,09
(D)	4,83

Figura 102 – Estrutura molecular da *m*-DHB ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H

***para*-Dihidroxibenzeno (*p*-DHB) – Hidroquinona:**

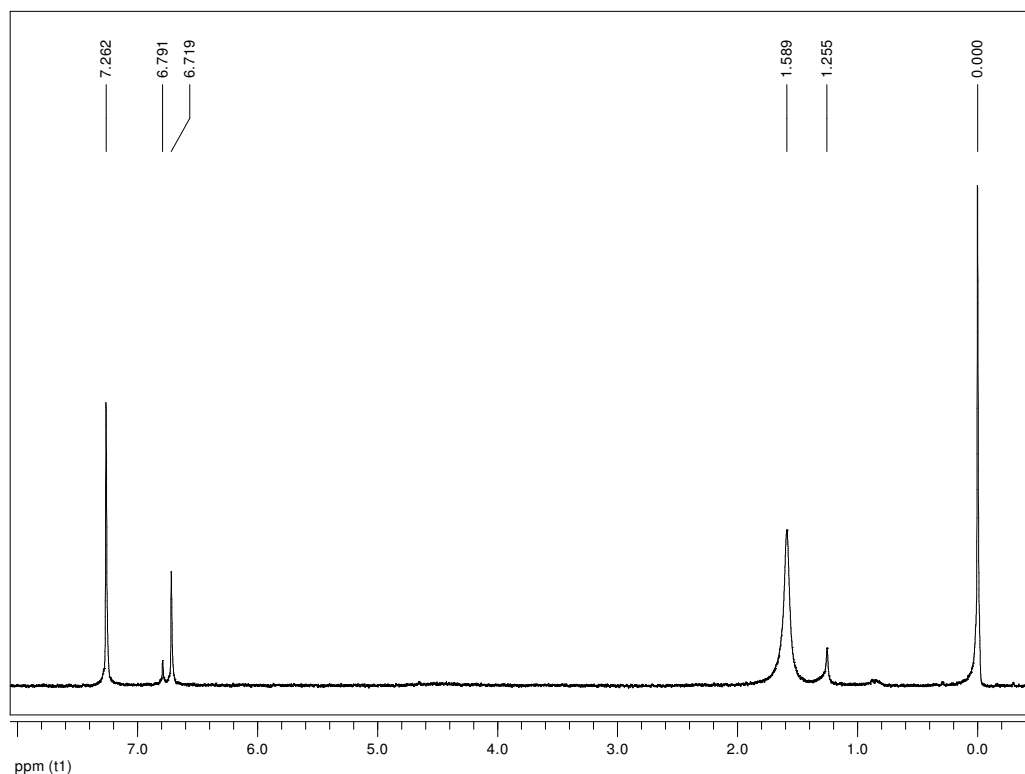
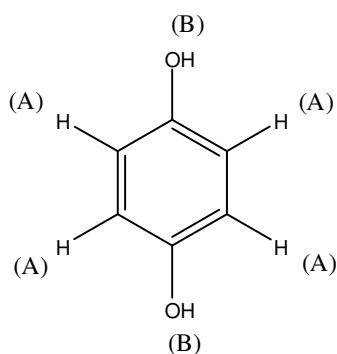


Figura 103 – Espectro de RMN de ¹H obtido para *p*-DHB

A análise da Figura 103, referente ao espectro de RMN de ¹H do *p*-DHB, revela dois picos principais: o primeiro com $\delta = 1,59$ ppm, e o segundo com $\delta = 6,72$ ppm. Além dos picos do *p*-DHB, podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$ ppm, do solvente clorofórmio (CHCl₃) com $\delta = 7,26$ ppm e um pico em 1,26 ppm, o qual foi atribuído à presença de impureza. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ¹H da *p*-DHB podem ser visualizadas na Figura 104.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	6,72
(B)	1,59

Figura 104 – Estrutura molecular da *p*-DHB ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ¹H

orto-Ftalonitrila (o-PTN):

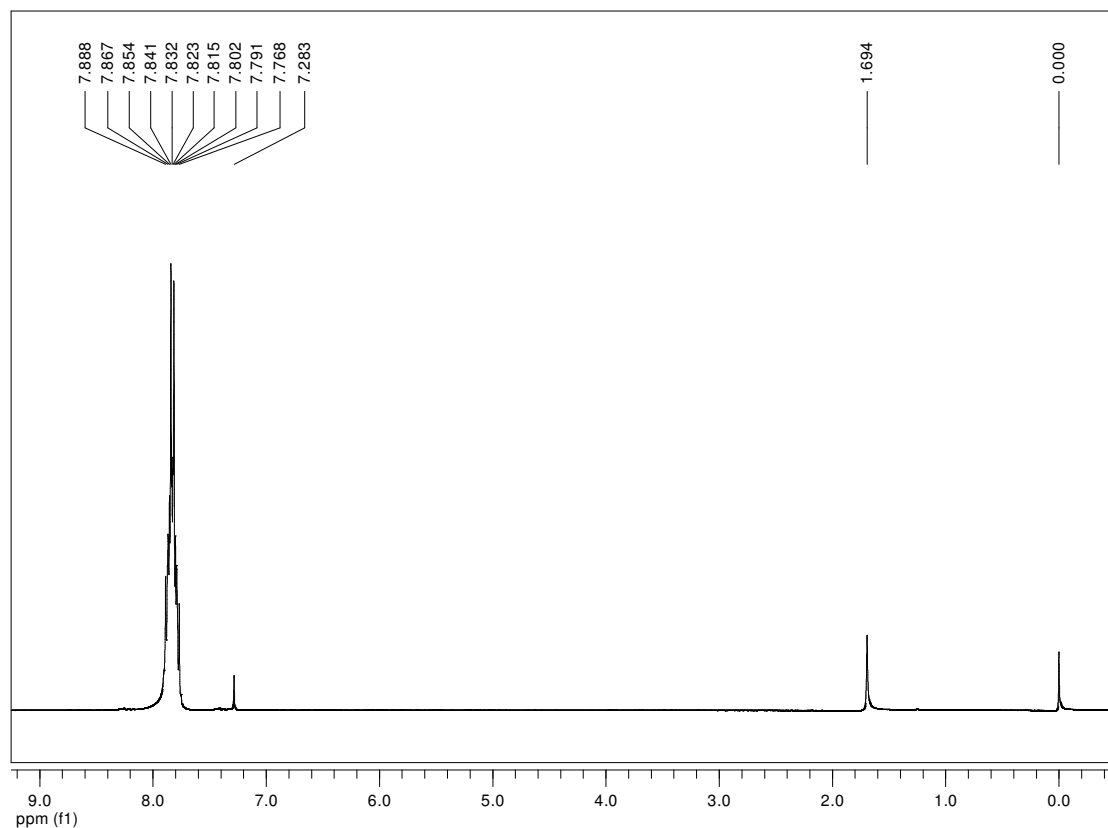
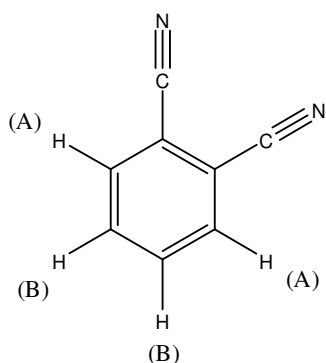


Figura 105 – Espectro de RMN de ¹H obtido para o-PTN

A análise da Figura 105, referente ao espectro de RMN de ¹H da o-PTN, revela dois picos principais: o primeiro com $\delta = 7,77$ ppm, e o segundo em $\delta = 7,89$ ppm. Além dos picos da o-PTN podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$, do solvente clorofórmio (CHCl₃) com $\delta = 7,28$ e um pico em 1,69 ppm, o qual foi atribuído à presença impureza. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ¹H da o-PTN podem ser visualizadas na Figura 106.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	7,77
(B)	7,89

Figura 106 – Estrutura molecular da o-PTN ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ¹H

meta-Ftalonitrila (*m*-PTN):

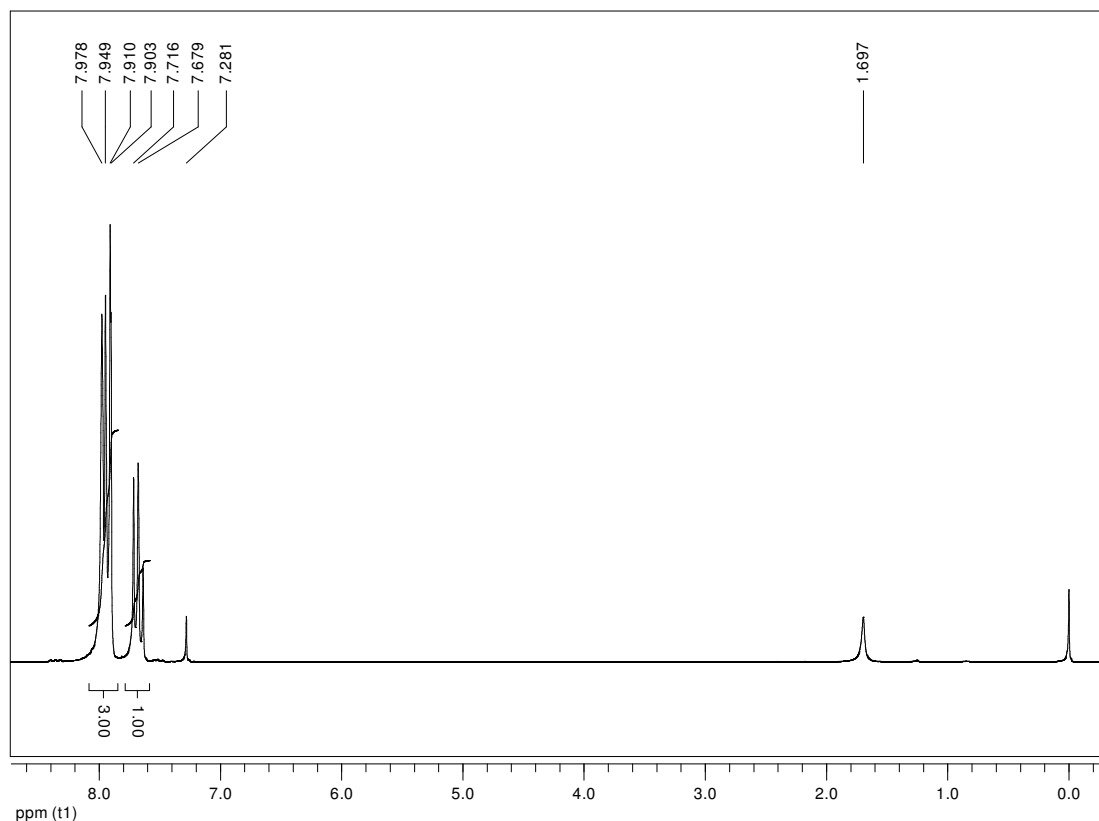
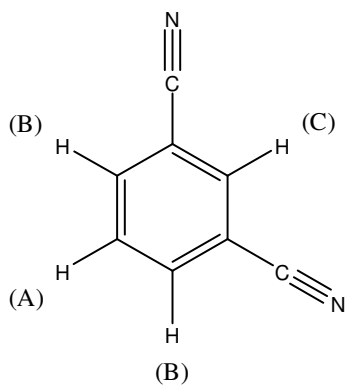


Figura 107 – Espectro de RMN de ^1H obtido para *m*-PTN

A análise da Figura 107, referente ao espectro de RMN de ^1H da *m*-PTN, revela três picos principais: o primeiro com $\delta = 7,72$ ppm, o segundo em $\delta = 7,91$ ppm, e o terceiro com $\delta = 7,98$ ppm. Além dos picos da *m*-PTN podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$, do solvente clorofórmio (CHCl_3) com $\delta = 7,28$, e um pico em 1,69 ppm, o qual foi atribuído à presença impureza. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ^1H da *m*-PTN podem ser visualizadas na Figura 108.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	7,72
(B)	7,91
(C)	7,98

Figura 108 – Estrutura molecular da *m*-PTN ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H

***para*-Ftalonitrila (*p*-PTN):**

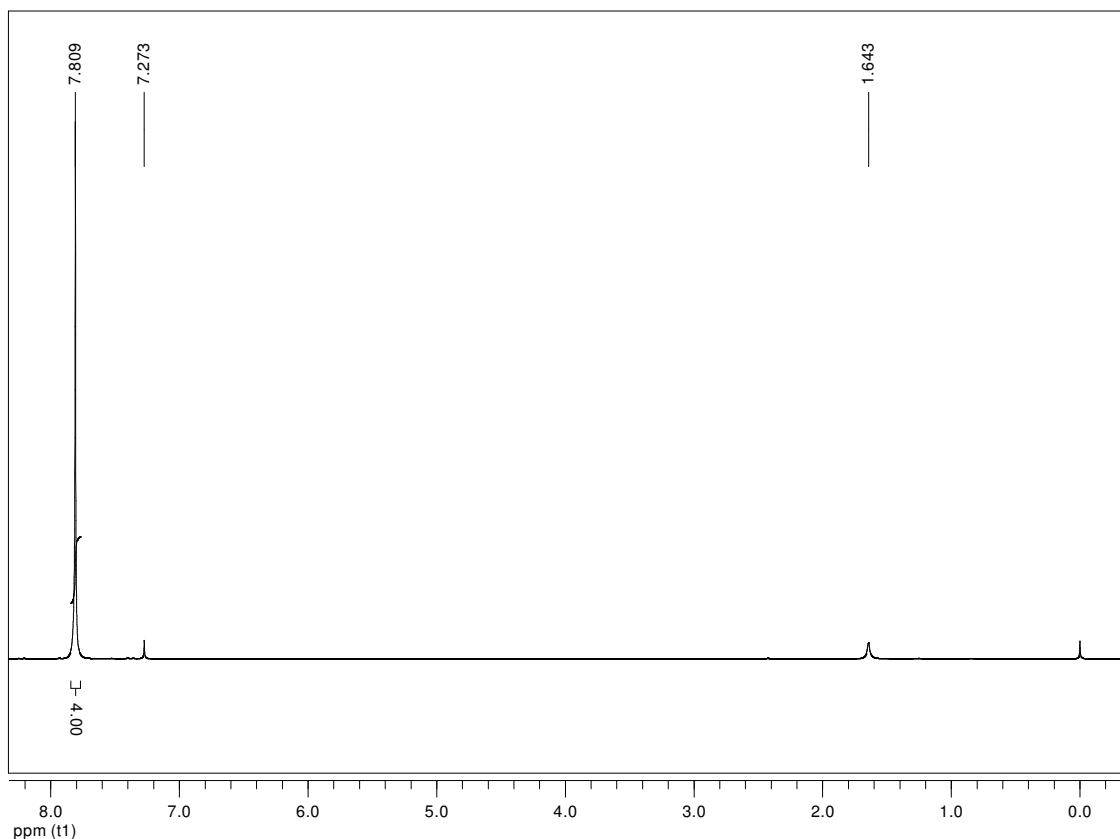
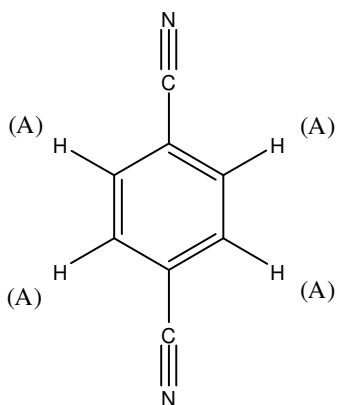


Figura 109 – Espectro de RMN de ¹H obtido para *p*-PTN

A análise da Figura 109, referente ao espectro de RMN de ¹H do *p*-PTN, revela apenas um pico principal com $\delta = 7,81$ ppm. Além dos picos do *p*-PTN podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$, do solvente clorofórmio (CHCl₃) com $\delta = 7,27$, e um pico em 1,64 ppm, o qual foi atribuído à presença impureza. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ¹H do TPTN podem ser visualizadas na Figura 110.



Hidrogênio	δ / ppm
(A)	7,81

Figura 110 – Estrutura molecular da *p*-PTN ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ¹H

1-Naftilamina (*I*-NPA):

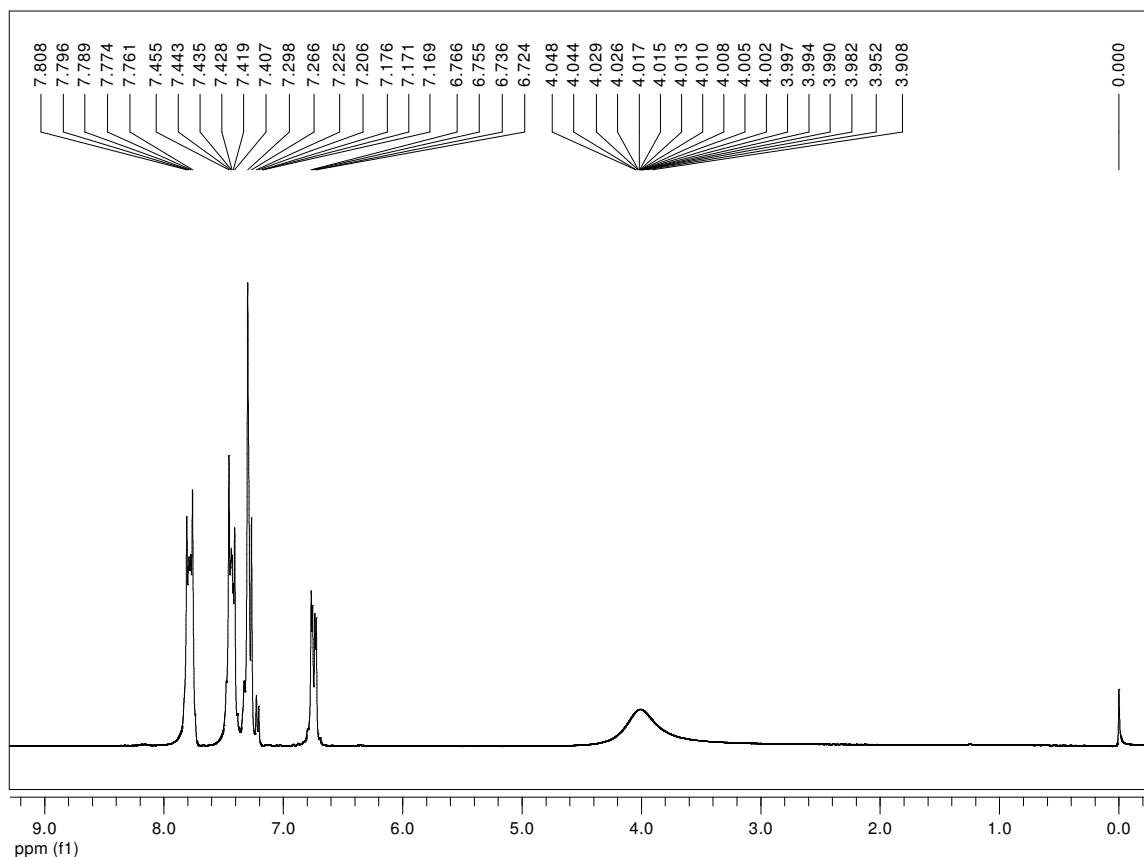
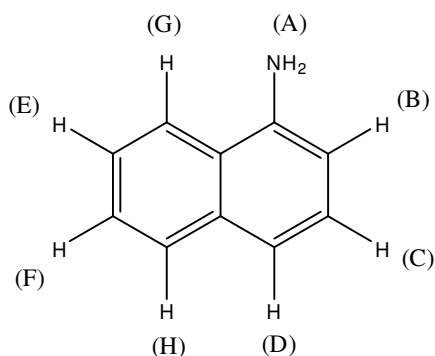


Figura 111 – Espectro de RMN de ^1H obtido para *I*-NPA

A análise da Figura 111, referente ao espectro de RMN de ^1H da *I*-NPA, revela oito picos principais com deslocamentos químicos $\delta = 4,02, 6,72, 7,27, 7,30, 7,41, 7,43, 7,76$ e $7,81$ ppm. Além dos picos da 1-NFA podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$ e do solvente clorofórmio (CHCl_3) com $\delta = 7,22$. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ^1H da *I*-NPA podem ser visualizadas na Figura 112.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	4,02
(B)	6,72
(C)	7,27
(D)	7,30
(E)	7,41
(F)	7,43
(G)	7,76
(H)	7,81

Figura 112 – Estrutura molecular da *I*-NPA ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H

2-Naftilamina (2-NPA):

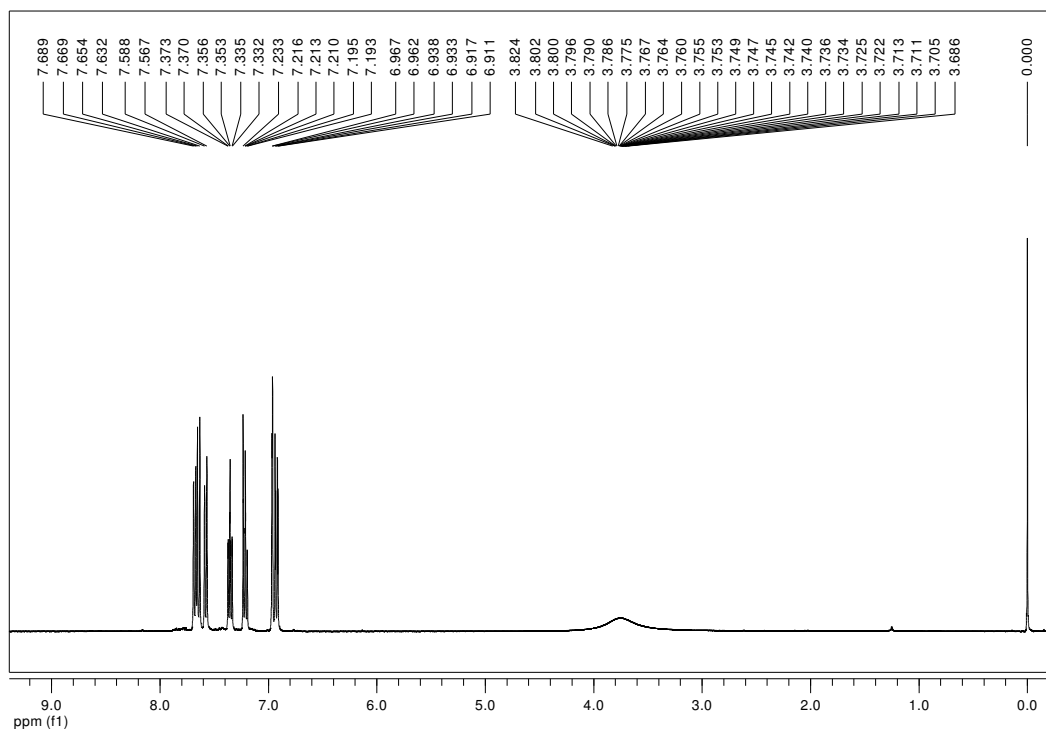
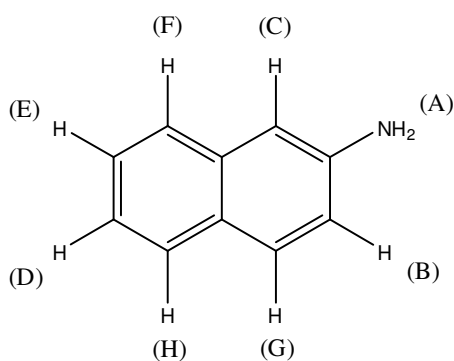


Figura 113 – Espectro de RMN de ^1H obtido para 2-NPA

A análise da Figura 113, referente ao espectro de RMN de ^1H da 2-NPA, revela oito picos principais com deslocamentos químicos $\delta = 3,76, 6,91, 6,94, 7,21, 7,35, 7,57, 7,63$ e $7,67$ ppm. Além dos picos da 2-NPA podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$ e do solvente clorofórmio (CHCl_3) com $\delta = 7,23$. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ^1H da 2-NPA podem ser visualizadas na Figura 114.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	3,76
(B)	6,91
(C)	6,94
(D)	7,21
(E)	7,35
(F)	7,57
(G)	7,63
(H)	7,67

Figura 114 – Estrutura molecular da 2-NPA ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H

1-Naftol (*I-NOL*):

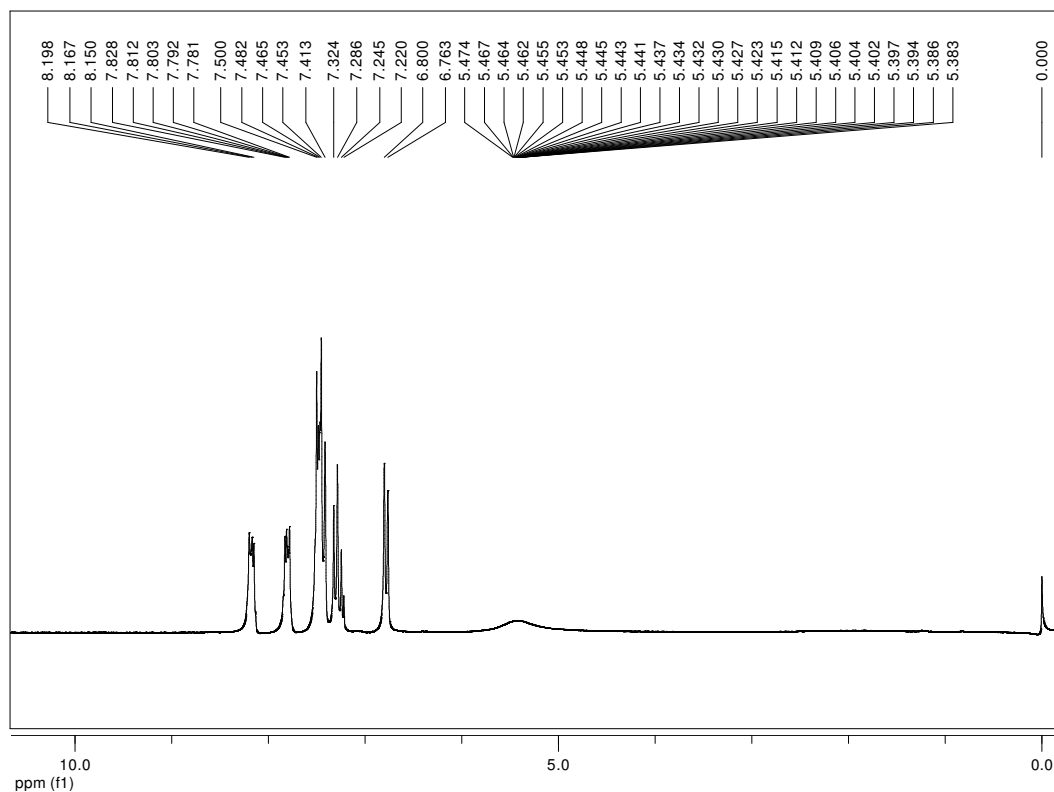
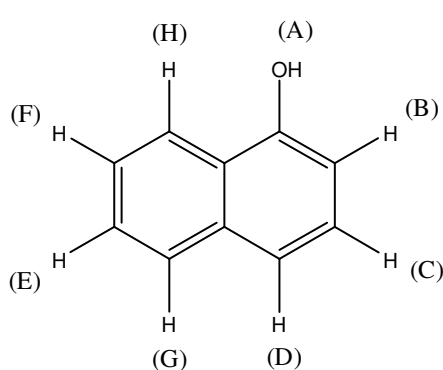


Figura 115 – Espectro de RMN de ^1H obtido para *I-NOL*

A análise da Figura 115, referente ao espectro de RMN de ^1H do *I-NOL*, revela oito picos principais com deslocamentos químicos $\delta = 5,43, 6,76, 7,29, 7,41, 7,45, 7,48, 7,78$ e $8,17$ ppm. Além dos picos do *I-NOL* podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$ e do solvente clorofórmio (CHCl_3) com $\delta = 7,25$. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ^1H do *I-NOL* podem ser visualizadas na Figura 116.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	5,43
(B)	6,76
(C)	7,29
(D)	7,41
(E)	7,45
(F)	7,48
(G)	7,78
(H)	8,17

Figura 116 – Estrutura molecular da *I-NOL* ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H

2-Naftol (2-NOL):

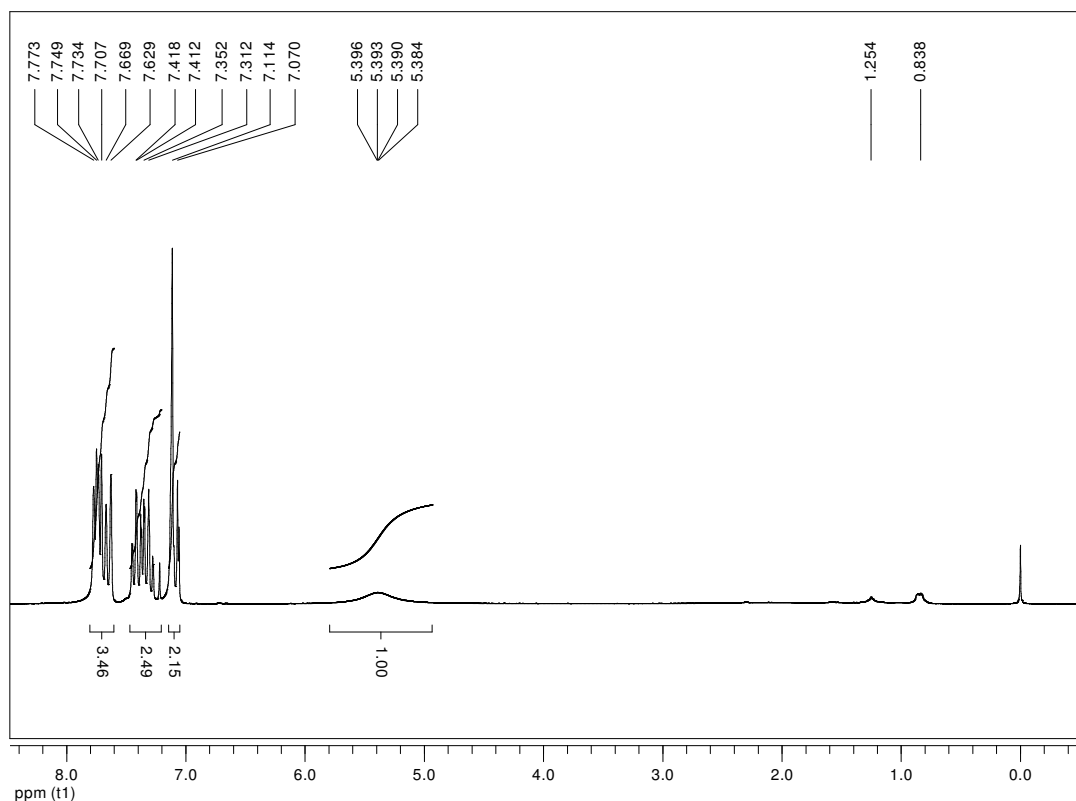
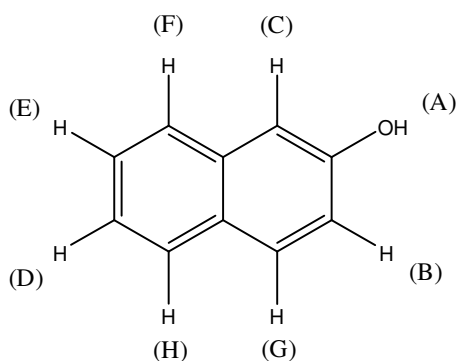


Figura 117 – Espectro de RMN de ^1H obtido para 2-NOL

A análise da Figura 117, referente ao espectro de RMN de ^1H do 2-NOL, revela oito picos principais com deslocamentos químicos $\delta = 5,39, 7,07, 7,11, 7,31, 7,41, 7,63, 7,71$ e $7,77$ ppm. Além dos picos do 2-NOL podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$. Dois picos de intensidade muito baixo também foram observados em $\delta = 0,84$ e $1,25$ ppm, aos quais atribuímos como impurezas. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ^1H do 2-NOL podem ser visualizadas na Figura 118.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	5,59
(B)	7,07
(C)	7,11
(D)	7,31
(E)	7,41
(F)	7,63
(G)	7,71
(H)	7,77

Figura 118 – Estrutura molecular da 2-NOL ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H

1-Naftonitrila (*I*-NPN)

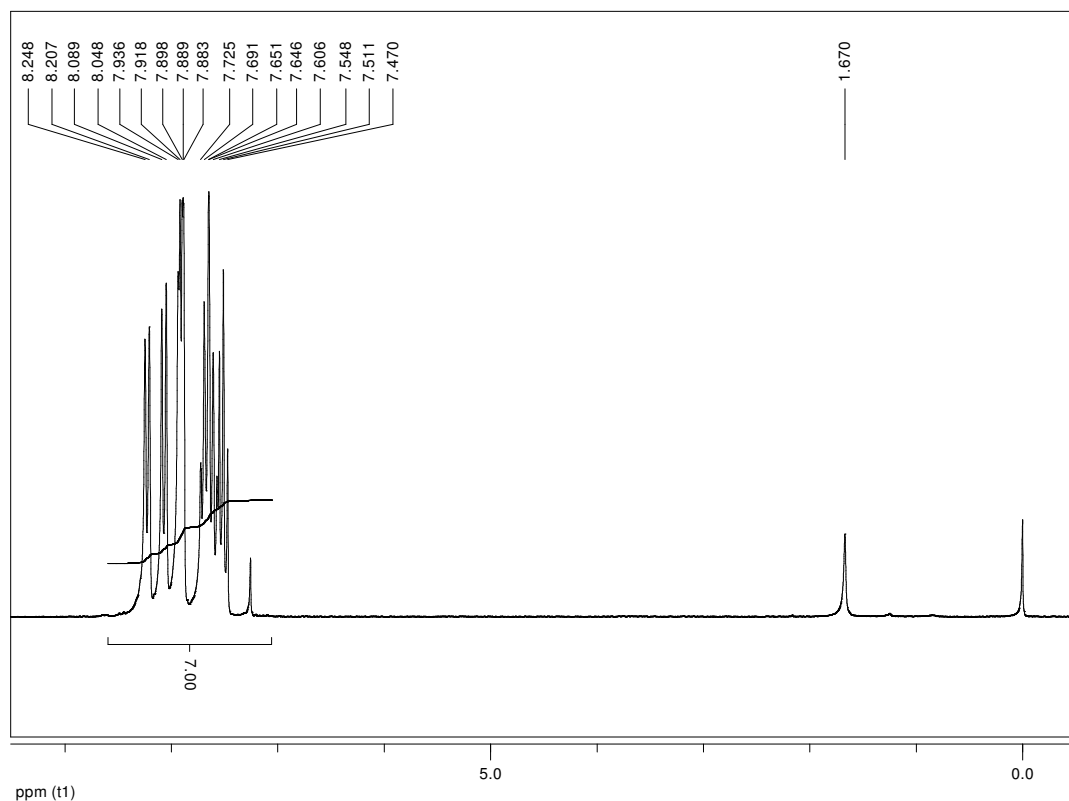
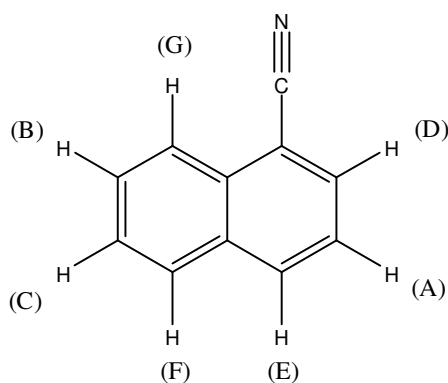


Figura 119 – Espectro de RMN de ^1H obtido para *I*-NPN

A análise da Figura 119, referente ao espectro de RMN de ^1H do *I*-NPN, revela sete picos principais com deslocamentos químicos $\delta = 7,51, 7,61, 7,69, 7,88, 7,92, 8,05,$ e $8,21$ ppm. Além dos picos do *I*-NPN podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$. E, um pico de intensidade muito baixo também foi observado em $\delta = 1,67$ ppm, ao qual atribuído como impureza. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ^1H do *I*-NPN podem ser visualizadas na Figura 120.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	7,51
(B)	7,61
(C)	7,69
(D)	7,88
(E)	7,92
(F)	8,05
(G)	8,21

Figura 120 – Estrutura molecular da *I*-NPN ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H

2-Naftonitrila (2-NPN)

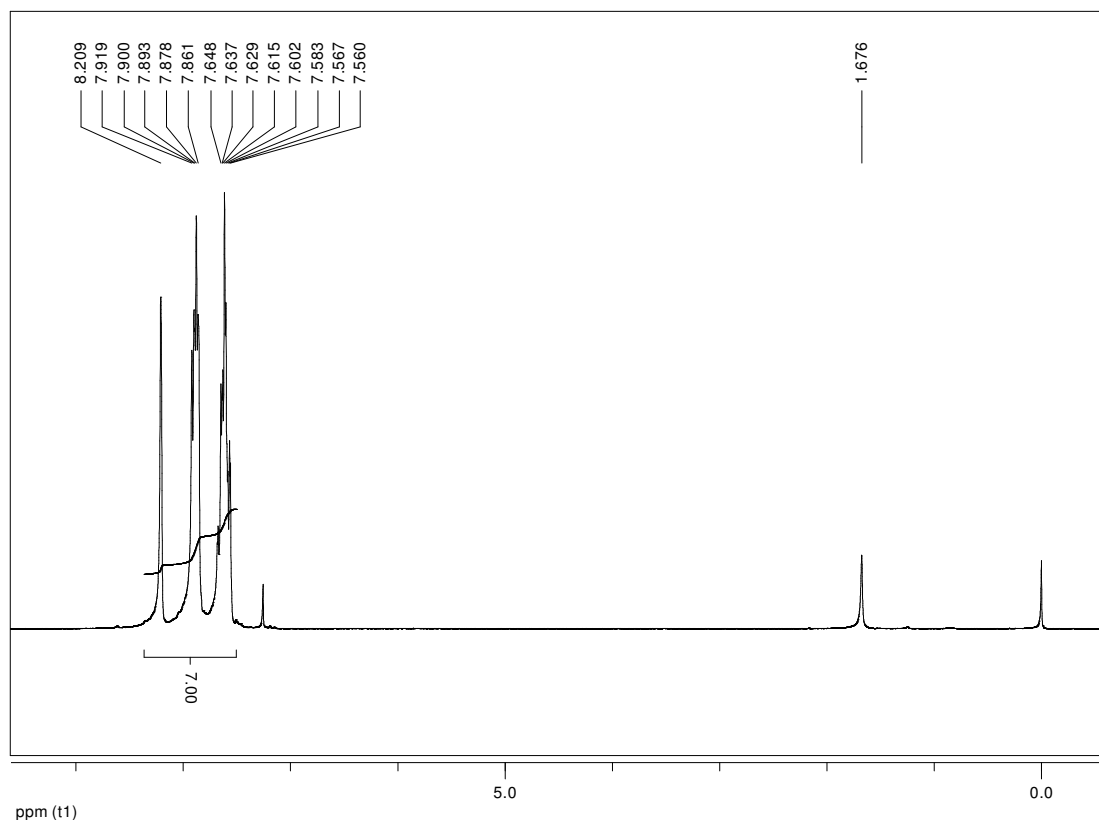
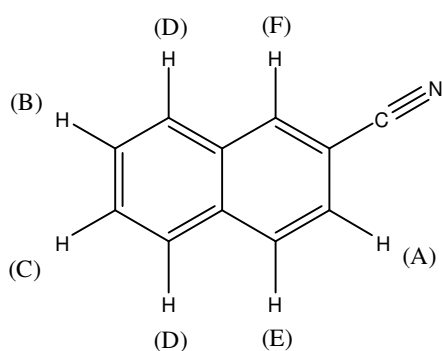


Figura 121 – Espectro de RMN de ^1H obtido para 2-NPN

A análise da Figura 121, referente ao espectro de RMN de ^1H do 2-NPN, revela sete picos principais com deslocamentos químicos $\delta = 7,57, 7,58, 7,63, 7,86, 7,88, \text{ e } 8,21$ ppm. Além dos picos do 2-NPN podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$. E, um pico de intensidade muito baixo também foi observado em $\delta = 1,68$ ppm, ao qual atribuído como impureza. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ^1H do 2-NPN podem ser visualizadas na Figura 122.



Hidrogênios	δ / ppm
(A)	7,57
(B)	7,58
(C)	7,63
(D)	7,86
(E)	7,88
(F)	8,21

Figura 122 – Estrutura molecular da 2-NPN ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H

1-Nitronaftaleno (*I*-NTN)

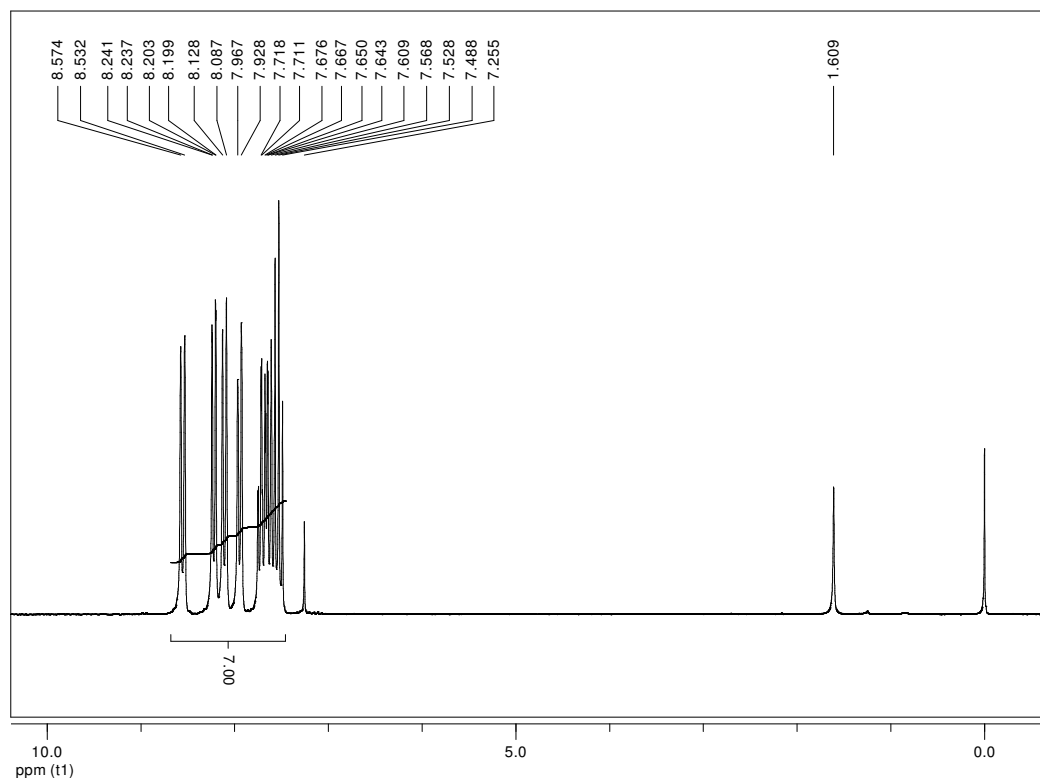


Figura 123 – Espectro de RMN de ^1H obtido para *I*-NTN

A análise da Figura 123, referente ao espectro de RMN de ^1H do *I*-NTN, revela sete picos principais com deslocamentos químicos $\delta = 7,53, 7,61, 7,71, 7,93, 8,09, 8,20,$ e $8,53$ ppm. Além dos picos do *I*-NTN podemos observar também o pico do tetrametilsilano (TMS) com $\delta = 0,00$ e do solvente clorofórmio (CHCl_3) com $\delta = 7,26$. E, um pico de intensidade muito baixo também foi observado em $\delta = 1,61$ ppm, ao qual atribuído como impureza. As atribuições dos deslocamentos químicos aos ^1H do *I*-NTN podem ser visualizadas na Figura 124.

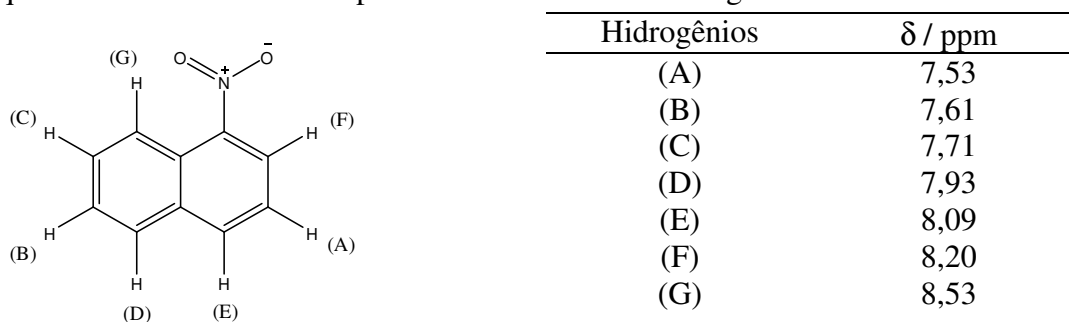


Figura 124 – Estrutura molecular da *I*-NTN ressaltando os H expostos ao campo magnético durante análise por RMN de ^1H

ATENÇÃO:

Os picos atribuídos à presença de impurezas em algumas amostras aparecem sistematicamente na mesma região do espectro de RMN, entre 1,6 e 1,7 ppm. Logo, este fato sugere que tais impurezas sejam provenientes do solvente ou da cubeta utilizada e não necessariamente das amostras.