

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CONDUTOMÉTRICO DE COMPOSTOS ENTRE HEXAFLUOROARSENATO DE LÍTIO E POLIÉTERES CÍCLICOS.

DEANA LIMA VASCONCELOS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO CURSO
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA-CEARÁ

1 9 8 3

Esta Dissertação foi submetida como parte dos requisitos necessários a obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e encontra-se a disposição dos interessados na Biblioteca Central da referida Universidade.

A citação de qualquer trecho desta Dissertação é permitida, desde que seja feita de conformidade com as normas da ética científica.

Deana Lima Vasconcelos

Dissertação Aprovada em:

Leticia Tarquínio de Sousa
Parente.
ORIENTADORA

Raimundo Nonato Damasceno
Universidade Federal Fluminense.

João Aldésio Pinheiro Holanda.
Universidade Federal do Ceará

Este trabalho foi realizado sob a orientação da Professora Letícia Tarquínio de Souza Parente do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

Aos meus pais, por toda minha formação.

Ao meu esposo, Eduardo e aos meus filhos, KAMILLA, LUCAS e SABRINA, pelas horas que lhes foram tomadas com a dedicação ao Curso.

Aos meus irmãos, Haroldo e Heraldo.

Dedico este trabalho.

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. LETÍCIA TARQUÍNIO DE SOUZA PARENTE ,
pela segura orientação.

Ao professor Dr. JOSÉ CLÁUDIO QUEIROZ, pela co-orienta
ção no decorrer desta Dissertação.

Ao professor Dr. João Aldésio Pinheiro Holanda, pela
amizade, confiança e incentivo que me conduziram à realização
profissional.

Ao professor Dr. Airton Marques da Silva, pela amizade,
compreensão e colaboração sempre oportuna.

Ao professor Dr. Carlos Humberto de Souza Andrade, pelas
sugestões na interpretação dos espectros de massa e de resso
nância magnética nuclear protônica.

Aos colegas do Departamento de Química Orgânica e Inor
gânica da Universidade Federal do Ceará, especialmente Alcione,
Claudia e Zilmar, pela amizade e incentivo.

Ao Dr. Eduardo Ernesto Castellano, do Instituto de Fís
ica e Química da USP(São Carlos), pelos estudos de R-X.

Ao Dr. Zainito de Holanda Braga, pela revisão gramati
cal do texto.

À Maria Vilani Alencar, pela eficiente datilografia.

À Eliane e Maria das Dôres, pela colaboração no labora

tório.

A Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade.

A Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, pelo apoio financeiro na impressão desta Dissertação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico(CNPq), pela concessão da bolsa.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE QUADROS.....	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACTS.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	5
2.1. ELEMENTOS DO GRUPO IA.....	15
2.2. POLIÉTERES CÍCLICOS.....	15
2.3. HEXAFLUOROARSENATO DE LÍTIO.....	35
2.4. SOLVENTES.....	40
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	43
3.1. MATERIAL.....	43
3.1.1. Solventes.....	43
3.1.2. Reagentes.....	46
3.1.3. Preparação dos complexos.....	47
3.2. MÉTODOS.....	50
3.2.1. Análise Elementar.....	50
3.2.2. Análise Termogravimétrica.....	51
3.2.3. Determinação dos intervalos de fusão.....	51

	Página
3.2.4. Medidas de condutância.....	51
3.2.5. Titulação condutométrica.....	52
3.2.6. Espectrometria de massa.....	53
3.2.7. Espectro de ressonância magnética nuclear protônica.....	53
3.2.8. Espectro na região do infravermelho.....	54
3.2.9. Difração de R-X.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1. SÍNTESES E RESULTADOS ANALÍTICOS.....	55
4.2. INTERVALOS DE FUSÃO.....	55
4.3. TERMOGRAVIMETRIA.....	58
4.4. MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA.....	62
4.5. TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA.....	67
4.6. ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	87
4.7. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PROTÔNICA.....	88
4.8. ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	95
4.9. DIFRAÇÃO DE R-X.....	107
5. CONCLUSÃO.....	108
6. APÊNDICES.....	109
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
2.1. Raio iônico e polarizabilidade de íons de metais alcalinos.....	8
2.2. Valores de logK para a reação do metanol, a 25°C, do Na ⁺ e K ⁺ com o pentaglme e 18-coroa-6.....	15
2.3. Diâmetros de cátions e cavidades de poliéteres cíclicos.....	28
2.4. Solubilidade do hexafluoroarsenato de lítio.....	36
2.5. Condutância equivalente a diluição infinita e constantes de dissociação e associação para pares iônicos a 25°C.....	38
4.1. Resultados analíticos observados e calculados para os complexos obtidos.....	56
4.2. Intervalos de fusão ou decomposição de poliéteres cíclicos, hexafluoroarsenato de lítio e complexos obtidos.....	57
4.3. Resultados das análises termogravimétricas para os complexos $[\text{Li}(\text{DCh-18-Cr-6})]^+ [\text{AsF}_6]^-$ e $[\text{Li}(\text{12-Cr-4})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$	59
4.4. Algumas propriedades de solventes, relevantes para medidas de condutividade.....	65
4.5. Intervalos sugeridos por GEARY(1971) para valores de condutividade molar (Λ_M) de diferentes tipos de eletrólitos, em soluções da ordem de 1mm em nitrometano a 25°C.....	66

4.6. Condutância molar dos complexos $ \text{Li}(18\text{-Cr-6}) ^+$ $ \text{AsF}_6 ^-$, $ \text{Li}(\text{DCh-18-Cr-6}) ^+$ $ \text{AsF}_6 ^-$ e $ \text{Li}(12\text{-Cr-4})_2 ^+$ $ \text{AsF}_6 ^-$	67
4.7. Condutância equivalente de soluções do hexafluoroarsenato de lítio e dicitclohexil 18-coroa-6 em carbonato de propileno, nas razões molares de 0,0-2,0.....	75
4.8. Condutância equivalente de soluções do hexafluoroarsenato de lítio e 18-coroa-6 em carbonato de propileno, nas razões molares de 0,0-2,0.....	77
4.9. Condutância equivalente de soluções do hexafluoroarsenato de lítio e 12-coroa-4 em carbonato de propileno, nas razões molares de 0,0-2,0.....	79
4.10. Condutância equivalente de soluções do hexafluoroarsenato de lítio e dicitclohexil 18-coroa-6 em mistura de carbonato de propileno e hexametilfosforamida, nas razões molares de 0,0-2,0.....	81
4.11. Condutância equivalente de soluções do hexafluoroarsenato de lítio e 18-coroa-6 em mistura de carbonato de propileno e hexametilfosforamida nas razões molares de 0,0-2,0.....	83
4.12. Condutância equivalente de soluções do hexafluoroarsenato de lítio e 12-coroa-4 em mistura de carbonato de propileno e hexametilfosforamida.....	85
4.13. Frequências vibracionais de poliéteres cíclicos, hexafluoroarsenato de lítio e complexos (cm^{-1}).....	98

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
2.1. Desenho esquemático mostrando a coordenação do íon Li^+ e conformação do poliéter cíclico 12-coroa-4.....	10
2.2. $\text{Log}K$ versus raio do cátions para reações em soluções aquosas, M^{+n} , $\text{L}=\text{ML}^{+n}$ onde L = dicitclohexil 18-coroa-6, isômero(●), dicitclohexil 18-coroa-6 isômero B(■), ou 15-coroa-5(▲).	11
2.3. Complexo do tipo 2:2 com íons emparelhados bimetálicos.....	21
2.4. Complexo do tipo 2:1 encapsulados sanduiche com cargas separadas.....	21
2.5. Percentagem de complexação de íons de metais alcalinos pelo 12-coroa-4 em carbonato de propileno.....	26
3.1. Desenho do quadro de purificação de gás com a linha de vácuo.....	44
4.1. Curva termogravimétrica para o composto $ \text{Li}(\text{12-Cr-4})_2 ^+ \text{AsF}_6 ^-$	60
4.2. Curva termogravimétrica para o composto $ \text{Li}(\text{DCh-18-Cr-6}) ^+ \text{AsF}_6 ^-$	61
4.3. Condutância equivalente de soluções de heptafluoroarsenato de lítio e dicitclohexil 18-coroa-6 em carbonato de propileno versus razão molar e poliéter/sal.....	76
4.4. Condutância equivalente de soluções de heptafluoroarsenato de lítio e 18-coroa-6 em carbonato de propileno versus razão molar poliéter/sal.....	78

Figura	Página
4.5. Condutância equivalente de soluções de hexafluoroarsenato de lítio e 12-coroa-4 em carbonato de propileno versus razão molar poliéter/sal.....	80
4.6. Condutância equivalente de soluções de hexafluoroarsenato de lítio e dicitclohexil 18-coroa-6 em mistura de carbonato de propileno e hexametilfosforamida versus razão molar, poliéter/sal.....	82
4.7. Condutância equivalente de soluções de hexafluoroarsenato de lítio e 18-coroa-6 em mistura de carbonato de propileno e hexametilfosforamida versus razão molar poliéter/sal.....	84
4.8. Condutância equivalente de soluções de hexafluoroarsenato de lítio e 12-coroa-4 em mistura de carbonato de propileno e hexametilfosforamida versus razão molar poliéter/sal.....	86
4.9. Espectro de ressonância magnética nuclear do dicitclohexil 18-coroa-6 em CDCl_3 como solvente...	89
4.10. Espectro de ressonância magnética nuclear do 18-coroa-6 em CDCl_3 como solvente.....	90
4.11. Espectro de ressonância magnética nuclear do 12-coroa-4 em CDCl_3 como solvente.....	91
4.12. Espectro de ressonância magnética nuclear do complexo de hexafluoroarsenato de lítio com dicitclohexil 18-coroa-6, em CDCl_3 , como solvente.....	92
4.13. Espectro de ressonância magnética nuclear do complexo de hexafluoroarsenato de lítio com 18-coroa-6 em CDCl_3 como solvente.....	93

Figura	Página
4.14. Espectro de ressonância magnética nuclear do complexo de hexafluoroarsenato de lítio com 12-coroa-4, em CDCl_3 como solvente.....	94
4.15. Espectro vibracional na região do infravermelho do dicitclohexil 18-coroa-6, em pastilha de KBr.....	99
4.16. Espectro vibracional na região do infravermelho do 18-coroa-6, em pastilha de KBr.....	100
4.17. Espectro vibracional na região do infravermelho do 12-coroa-4, em pastilha de KBr.....	101
4.18. Espectro vibracional na região do infravermelho do hexafluoroarsenato de lítio em nujol.....	102
4.19. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo de hexafluoroarsenato de lítio com o dicitclohexil 18-coroa-6, em pastilha de KBr.....	103
4.20. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo de hexafluoroarsenato de lítio com o 18-coroa-6 em pastilha de KBr.....	104
4.21. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo hexafluoroarsenato de lítio com o 12-coroa-4, em pastilha de KBr.	105
4.22. Espectro vibracional na região do infravermelho de solução milimolar do hexafluoroarsenato de lítio em metanol com razões molares do 12-coroa-4 para o lítio de: a) 0,0; b) 0,3.....	106

LISTA DE QUADROS

Quadro	Página
I. Comparação da química dos complexos alcalinos com a química dos complexos dos elementos de transição.....	6
II. Revisão Bibliográfica.....	13
III. Sítio de ligação de diferentes poliéteres cíclicos.....	17
IV. Tipos de conformação para as diversas estequiometria dos complexos.....	20
V. Poliéteres cíclicos que complexionam com lítio, suas fórmulas estruturais e nomes triviais.....	110
VI. Sistemas de sais de lítio e poliéteres cíclicos em solventes orgânicos.....	24

NOTAÇÕES

Abreviatura	Nome
NM	Nitrometano
AN	Acetonitrila
DMF	Dimetilformamida
DX	Dioxolano
FM	Formato de metila
DMSO	Dimetilsulfóxido
CP	Carbonato de propileno
CT	Cloreto de tionila
THF	Tetrahidrofurano
DMSI	Dimetilsulfito
18-Cr-6	18-coroa-6
DCh-18-Cr-6	Diciclohexil-18-coroa-6
12-Cr-4	12-coroa-4
HMPA	Hexametilfosforamida
MeOH	Metanol
TMS	Tetrametilsilano

RESUMO

Foram preparados compostos originais, resultantes da interação entre o hexafluoroarsenato de lítio e os poliéteres cíclicos: dicitclohexil 18-coroa-6, 18-coroa-6 e 12-coroa-4^{*}. Os critérios usados para indicação da existência de tais compostos, foram variados de acordo com o estado em fase sólida ou em solução. Os compostos em fase sólida foram caracterizados através de: a) análise elementar; b) análise termogravimétrica; c) intervalos de fusão; d) medidas de condutância; e) espectro de ressonância magnética protônica; f) espectro na região do infravermelho e g) difração de R-X.

Os compostos de coordenação em solução, foram caracterizados através da espectrometria na região do infravermelho e por titulação condutométrica.

Com base nas determinações dos intervalos de fusão e nas análises termogravimétricas, concluiu-se que os compostos não apresentam intervalos de fusão e sim intervalos de decomposição, mas de qualquer modo distanciados dos pontos de fusão dos reagentes de partida.

A análise elementar, medidas de condutância molar e dados espectroscópicos, estão de acordo com as formulações propostas para estes compostos: $|\text{Li}(\text{DCh-18-Cr-6})|^+|\text{AsF}_6|^-$, $|\text{Li}(\text{18-Cr-6})|^+|\text{AsF}_6|^-$ e $|\text{Li}(\text{12-Cr-4})_2|^+|\text{AsF}_6|^-$.

As medidas de condutância molar em nitrometano em todos os compostos indicam um comportamento de eletrólito 1:1 evidenciando que o íon hexafluoroarsenato está fora da esfera de coordenação.

Estudos vibracionais na região do infravermelho, sugerem que a coordenação do éter coroa ao íon lítio ocorre através dos átomos de oxigênio do poliéter e a não coordenação do ânion hexafluoroarsenato.

Do estudo da coordenação em solução, conclui-se que, não há uma regra geral, a priori, para a escolha do poliéter, que junto a um sal de lítio, em solventes orgânicos, forneça um eletrólito de boa condutividade. Cada sistema de três componentes, sal, solvente e complexionante, deve ser estudado e interpretado à luz de teorias vigentes.

* nomenclatura usual generalizada.

ABSTRACT

Original compounds resulting from the interaction of lithium hexafluoroarsenate and the cyclic polyether: dicyclohexyl 18-crown-6, 18-crown-6 and 12-crown-4, were prepared.

The methods utilized to identify these compounds depended on being in the solid state or in solution. The solid compounds were characterized by: a) ELEMENTARY ANALYSIS; b) THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS; c) MELTING RANGE, d) CONDUCTANCE MEASUREMENTS; e) NUCLEAR MAGNETIC RESSONANCE SPECTROSCOPY, f) INFRARED SPECTROSCOPY and g) X-RAY DIFFRACTION.

The coordination compounds in solution were characterized by infrared spectroscopy and conductometric titration.

Determination of the melting range and results of the thermogravimetric analysis indicated that the compounds did not present melting range but decomposition range far away from the melting point of the initial reagents elementary analysis, measurements of molar conductance and spectroscopy data are in agreement with the formulation $[\text{Li}(18\text{-Cr-6})]^+[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{Li}(\text{DCh}18\text{-Cr-6})]^+[\text{AsF}_6]^-$ and $[\text{Li}(12\text{-Cr-4})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ for these compounds.

Molar conductance measurements in nitromethane pointed out to an electrolyte 1:1 showing that the ion hexafluoroarsenate is outside of the coordination sphere.

Vibrational studies in the infrared region indicated that the coordination of crown ether to lithium ions is through

the oxygen. Atom of the polyether and confirmed also the non coordination of the anion AsF_6^- .

Studies of coordination in solution leads to the conclusion that there is no general rule to predict a priori which polyether that with the lithium salt will form an electrolyte with good conductivity in organic solvent. Each system of three component salt, solvent and complexing agent must be studied and interpreted separately by the theories in existence.

1. INTRODUÇÃO

Os primeiros trabalhos sobre a química dos poliéteres cíclicos, descritos na literatura datam de 1937. LUTTRINGHANS et al. (1937); ADAMS et al. (1941); LUTTRINGHANS (1937a); (1937b); (1937c); LUTTRINGHANS et al. (1956); ACKAMN et al. (1955); STEWART et al. (1957); e DOWN et al. (1957, 1959), investigaram métodos de obtenção, contribuindo para a química preparativa destes compostos.

Apesar desses trabalhos pioneiros, a química dos poliéteres cíclicos, atravessou um período (1937-1967) de baixos índices relativos de desenvolvimento, sendo impulsionada somente em 1967, quando PEDERSEN com a síntese do 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-dieno (dibenzo-18-coroa-6), verificou a habilidade destes poliéteres de formarem complexos estáveis com metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Os poliéteres cíclicos possuem cavidade hidrofílica e o restante da molécula forma um esqueleto flexível com um comportamento hidrofóbico. Características hidrofóbicas dos complexos, poliéter-íon, explicam uma das mais importantes propriedades destes compostos que é a solubilização de sais inorgânicos em solventes apróticos.

A necessidade de estudar e criar novos eletrólitos para sistemas eletroquímicos contendo lítio como anodo em solventes orgânicos, induz a buscar, entre os já empregados, aqueles que

oferecem maior estabilidade com relação à presença do metal.

Recentemente, foi verificado que o solvente carbonato de propileno adquiria maior estabilidade na presença do lítio se certos complexonantes como os poliéteres-coroa fossem adicionados. (YEAGER, 1980).

Restava saber que vantagens adviria a estes sistemas com relação à condutância e demais aspectos.

As sínteses e subseqüentes caracterizações isolando produtos no estado sólido, serviriam para indicar e comparar o maior ou menor grau de complexação do soluto (eletrólito) e selecionar alguns poliéteres mais indicados para o cátion lítio, tendo em vista as propriedades desejadas.

Apesar do crescente número de publicações em torno de complexos de poliéteres cíclicos com metais alcalinos, até então nenhuma referência foi citada com relação a interação entre o hexafluoroarsenato de lítio e os poliéteres cíclicos: díciclohexil 18-coroa-6, 18-coroa-6 e 12-coroa-4.

O objetivo mediato deste trabalho, está relacionado ao estudo sistemático da interação entre hexafluoroarsenato de lítio e poliéteres cíclicos para fins teóricos e experimentais.

Em linhas gerais, destacam-se como objetivos específicos:

- 1) obtenção de novos compostos de coordenação de lítio, resultantes da interação entre o hexafluoroarsenato de lítio e

os poliéteres cíclicos dicitclohexil 18-coroa-6, 18-coroa-6 e o 12-coroa-4.

2) caracterização dos compostos sólidos sob forma de cristais através de:

- a) determinação dos intervalos de fusão
- b) determinação da composição centesimal elementar
- c) determinação de massa molecular
- d) análise termogravimétrica
- e) medidas de condutância molar
- f) espectros na região do infravermelho
- g) espectros de ressonância magnética nuclear protônica
- h) difração de R-X.

3) Estudo das espécies formadas em solução através de:

- a) infravermelho em solução
- b) titulação condutométrica, de sistemas eletroquímicos constituídos por:

- a) sal hexafluoroarsenato de lítio
- b) solventes carbonato de propileno e hexametilfosforamida, puros ou misturados
- c) compostos complexionantes, dicitclohexil 18-coroa-6, 18-coroa-6 e 12-coroa-4.

4) Correlacionamento de dados encontrados na literatura a respeito de compostos semelhantes com aqueles obtidos nes

te trabalho e interpretação à luz de um modelo teórico que proporcione o entendimento das interações competitivas sal-poliê-teres-solventes.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. ELEMENTOS DO GRUPO IA

A química dos metais alcalinos era considerada até há uns anos atrás como afastada dos fenômenos de coordenação, uma vez que esses elementos, em raras oportunidades, apareciam como formando complexos.

Com o avanço sobretudo da bioinorgânica, abriram-se novas perspectivas para estudos dos compostos de coordenação dos elementos do grupo IA.

Em termos comparativos, a exemplo de TRUTER(1973) pode-se considerar a vigência de alguns conceitos na química dos complexos alcalinos e na química tradicional dos complexos dos elementos de transição levando em conta: (Vide Quadro I).

- a) estado de oxidação
- b) geometria de coordenação
- c) direcionamento das ligações
- d) saturação coordenativa

Na química dos complexos de metais alcalinos, os raios iônicos e a polarizabilidade dos íons são fatos da maior importância (TABELA 2.1).

QUADRO I

COMPLEXOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO

a) ESTADO DE OXIDAÇÃO

Qualquer que seja a distribuição eletrônica, o estado de oxidação do metal é definido por um inteiro(n); A carga final do complexo neutro, aniônico ou catiônico é a soma algébrica das cargas formais dos ligantes e n+.

b) GEOMETRIA DE COORDENAÇÃO

Os átomos ligantes estão mais perto do metal do que quaisquer outros átomos, e estão inequivocamente ligados a ele. Para um dado estado de oxidação de um metal existe frequentemente um número de coordenação e uma geometria preferida.

c) DIRECIONAMENTO DAS LIGAÇÕES

Algumas geometrias de coordenação (por exemplo, planar) são diferentes daquelas previstas, de interação puramente eletrostática e indicam ligação covalente e uso de orbitais particulares.

COMPLEXOS COM METAIS ALCALINOS

a) ESTADO DE OXIDAÇÃO

O conceito é aplicável, mas o número de oxidação é sempre 1.

b) GEOMETRIA DE COORDENAÇÃO

O conceito é aplicável mas a geometria de coordenação (na ausência de uma simetria cristalográfica imposta) não corresponde a nenhuma forma preferida, exceto que há uma distribuição grosseiramente esférica dos vizinhos. Nas estruturas de simetria baixa, o número de coordenação é como que arbitrário. Embora que, de um modo geral o cátion maior tenha maior vizinhança, há muitos exemplos contrários.

c) DIRECIONAMENTO DAS LIGAÇÕES

Não é aplicável completamente, e o modelo iônico deve ser usado para interpretar e entender a ligação.

d) SATURAÇÃO COORDENATIVA

Se há, um número de coordenação preferido e também poucos ligantes, os átomos doadores podem ser compartilhados entre dois ou mais metais para dar espécies discretas ou infinitos polímeros. Moléculas de ligantes adicionais podem produzir também o número de coordenação preferida.

d) SATURAÇÃO COORDENATIVA

É aplicável e tentativas de chegar a uma saturação coordenativa, tem conduzido a sínteses deliberadas de complexos.

TABELA 2.1. Raio iônico e polarizabilidade de íons de metais alcalinos.

Íons	Raio Å	Polarizabilidade (10^{-24} cm ³)
Li ⁺	0,60	0,03
Na ⁺	0,95	0,24
K ⁺	1,33	1,00
Rb ⁺	1,48	1,50
Cs ⁺	1,69	2,40

Fonte: TRUTER, M.R. (1973).

Alguns fatos já se fazem genéricos quanto à espécie de ligação entre o metal e os átomos doadores dos poliêteres, os oxigênios:

a) CHRISTENSEN et al.(1971) postularam que a ligação M-O é predominantemente iônica mas com crescente caráter covalente, dependendo da carga do íon ou do poder polarizante do cátion. O poder de polarização do cátion lítio, é o maior dentre todos os íons de metais alcalinos e leva singularmente a um aumento da tendência à solvatação e formação de ligações covalentes.

b) A constante de ligação é susceptível de se alterar para menor com a crescente constante dielétrica do solvente .

Quanto maior a constante dielétrica do solvente, menor é a constante de ligação, isto é concordante com os dados obtidos por FRENSDORFF (1971b) e IZATT et al.(1971).

c) Embora algumas vezes colocado na cavidade dos poliéteres, pode-se supor que o íon mova-se de baixo para cima e vice-versa, resultando num complexo em que o íon a cada tempo esteja mais próximo de um vizinho que do outro. Nestes casos o poliéter está cercado por duas outras espécies. HUBERT-PFALZGRAF (1979) defendem a hipótese de que o metal interage fortemente, com somente poucos átomos de oxigênio do poliéter, deixando os outros essencialmente não afetados.

d) Dados espectrais indicam que a solvatação é assimétrica.

e) Nos complexos em que a relação metal-ligante é 1:1, o metal pode estar fora da cavidade do poliéter. De acordo com GROTH (1981) o complexo do 12-coroa-4 com LiNCS é do tipo 1:1 com o íon Li^+ coordenado pelos quatro oxigênio e pelo ânion NCS^- e fora da cavidade do poliéter (Figura 2.1.,pág.10)

f) A relação entre o ânion iônico e o diâmetro da cavidade é muito importante na estabilidade do complexo.

FRENSDORFF H. (1971a) determinou a constante de estabilidade de complexos 1:1 de vários poliéteres cíclicos com diferentes cátions, em água e metanol. Concluiu que a estabilidade dos complexos é maior em metanol, porque a água compete mais fortemente com o ligante do que o metanol. Observou que a sele-

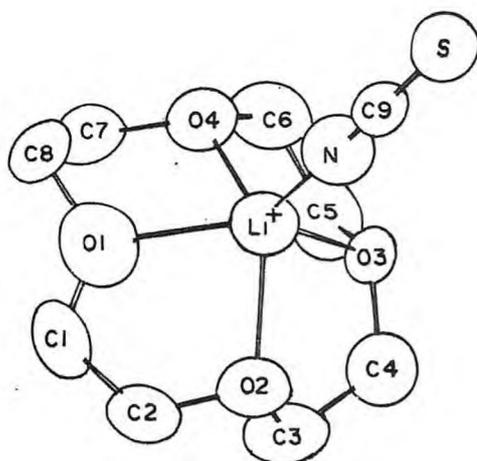


FIGURA 2.1. Desenho esquemático mostrando a coordenação do íon Li^+ e conformação do poliéter cíclico 12-coroa-4.

tividade para os diversos cátions varia com o tamanho da cavidade do anel, sendo uma situação ótima aquela em que o cátion se ajusta bem na cavidade do anel. Nos casos em que o cátion é maior que a cavidade do poliéter foram encontrados complexos com razão molar poliéter: cátion 2:1 e 3:2 e todos estes resultados são concordantes com PEDERSEN (1967; 1970a; 1970b; 1968).

A figura 2.2. mostra a seletividade dos poliéteres cíclicos DCh-18-coroa-6 e 15-coroa-5 por determinados cátions através do logaritmo da constante de estabilidade dos complexos formados em solução aquosa. (IZATT et al. 1973b).

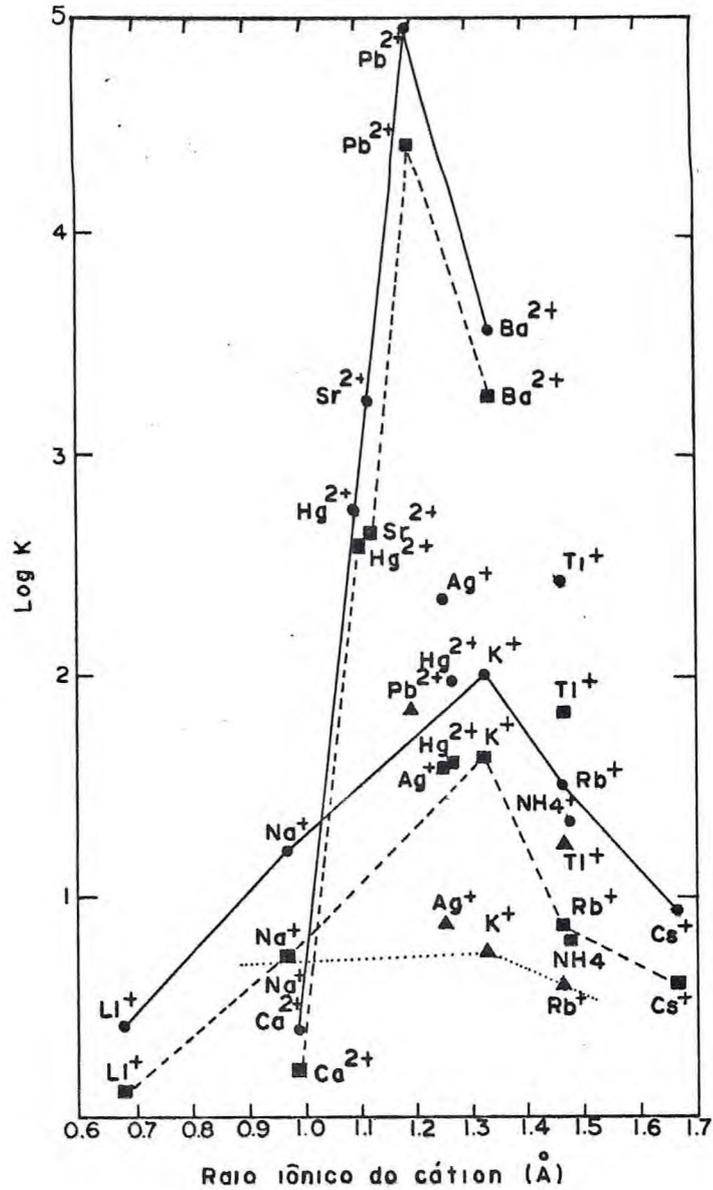


FIGURA 2.2. LogK versus raio do cations para reações em soluções aquosas, $M^{+n} + L \rightleftharpoons ML^{+n}$ onde L = dicitohexil-18-coroa-6, isômero A (●), dicitohexil 18-coroa-6, isômero B (■), ou 15-coroa-5 (▲). (IZATT et al. 1973).

A química dos metais alcalinos e alcalinos terrosos não se gradua monotonamente do Li^+ ao Cs^+ ou do Mg^{++} ao Ba^{++} .

Uma das importantes funções do estudo de complexos alcalinos desta natureza é mostrar que a química do cátion é determinada por ambos os fatores: seu tamanho e sua densidade de carga.

Pretende-se mostrar que tanto a baixa densidade de carga do K, Rb, Cs como a alta densidade de carga do Li e Mg facilitam a interação com ligantes eletricamente neutros, enquanto que a densidade de carga média do Ca, Sr e Na faz com que estes se comportem de modo mais anionfílico com relação a espécies aniónicas. A importância de ambos os pontos é que acredita-se que possam ser a chave para explicar as diversidades de comportamento químico em pares de cátions nos sistemas naturais como entre Na e K e entre Mg e Ca.

A importância da química dos alcalinos versus poliéteres justifica que sejam citados, os principais artigos que fundamentaram aspectos importantes dessa investigação (Quadro II).

QUADRO II. Revisão Bibliográfica

Ano	Autor(es)	Título	Publicação
1975	A.I. POPOV	- Alkali metal NMR and vibrational spectroscopic studies on solvates in nonaqueous solvents	Pure Appl. Chem., 41, 275, (1975).
1977	D.E. FENTON	- Across the living barrier	Chem. Soc. Rev., 6, 325, (1977)
1977	M.R. TRUTER	- Effects of cations of groups IA and IIA and crown ethers	15 In: "Metal-ligand interactions in organic chemistry and biochemistry (Proceedings of the ninth Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry Held in Jerusalem, March 29-April 2, 1976). Part 1, B Pullman and N. Goldbum, Eds. D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1977, pp. 317-335
1977	N.S. POONIA	- Probes for potassium-comparison of chemical behavior and coordination chemistry of potassium, rubidium, cesium, thallium and ammonium ions	J. Sci. Ind., Res. 36, 268, (1977)
1972	R. WINKLER	- Kinetics and mechanism of alkali ion complex formation in solution	Struct. Bonding (Berlin), 10, (1972)
1973	J.M. LEHN	- Design of organic complexing agents strategies towards properties	Struct. Bonding (Berlin), 16, 1. (1973)
1973	M.T. TRUTER	- Structures of organic complexes with alkali metal ions	Struct. Bonding (Berlin), 16, 71, (1973)
1973	W. SIMON, W.E. MORF		

Ano	Autor(es)	Título	Publicação
1973	R.M. IZATT, D.J. EATOUGH, & J.J. CHRISTENSEN	- Thermodynamics of cation macrocyclic compound interaction	Struct. Bonding (Berlin), 16, 161 (1973)
1974	J.J. CHRISTENSEN, D.J. EATOUGH & R.M. IZATT	- The synthesis and ion binding of synthetic multidentate macrocyclic compounds	Chem. Rev., 74, 351 (1974)
1974	P.N. KAPOOR & R. C. MEHROTRA	- Coordination compounds of alkali and alkaline earth metals with covalent characteristics	Coord. Chem. Rev., 14, 1 (1974)
1978	C.J. PEDERSEN	- Synthetic multidentate macrocyclic compound	R.M. Izatt and J.J. Christensen Edts. Academic Press, New York, 1978, Chapter 1.
1978	N.K. DALLEY	- Structural studies of synthetic macrocyclic molecules and their cation complexes	R.M. Izatt and J.J. Christensen Edts. Academic Press, New York, 1978, Chapter 4.
1979	N.S. POONIA	- Multidentate macromolecules principles of complexation with alkali and alkaline earth cations	45 IN: Progress in "Macrocyclic chemistry" vol. 1, R.M. Izatt and J.J. Christensen, Edts. Wiley-Interscience, New York, 1979, Chapter 3.
1973	W. SIMON, W.E. MORFF & P.Ch. MELER	- Specificity for alkali and earth cations of synthetic and natural organic complexing	Struct. Bonding (Berlin), 16, 113 (1973)

2.2. POLIÉTERES CÍCLICOS

Os poliéteres cíclicos são ligantes polidentados de conformação flexível, que interagem com vários cátions, particularmente com os de metais alcalinos, para formarem complexos. Um destaque especial vem sendo dado, para esta classe de ligante devido ao efeito macrocíclico e seu grande número de aplicações.

O termo "efeito macrocíclico" foi sugerido por CABBI - NESS e MARGERUM (1969) para descrever o aumento da estabilidade de um complexo quelato macrocíclico com relação a estabilidade de um quelato não macrocíclico. Este efeito foi observado FRENSDORFF (1971a) quando comparou os valores do logK para reações do pentaglyme e 18-coroa-6 com Na^+ e K^+ . Os dados da tabela 2.2. mostram que a estrutura cíclica forma complexos mais estáveis que a não cíclica.

TABELA 2.2. Valores do log K para reação em metanol, a 25°C, do Na^+ e K^+ com pentaglyme e 18-coroa-6 (IZATT et al. 1973)

Poliéteres	Na^+	K^+
*Pentaglyme	1,52	2,20
18-coroa-6	4,32	6,10

* $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OCH}_3$

HAYMORE (1972) chamou atenção para o fato de que o ligante não cíclico tem muitos graus de liberdade com relação à rotação antes de se ligar em ligação simples, enquanto que o ligante cíclico análogo, já possui menos graus de liberdade, porque os terminais de ligação já estão conectados. Assim, o quelato cíclico estaria favorecido por uma consideração de natureza entrópica. Se for correto, a explicação permite afirmar que as propriedades complexionantes pobres com relação aos éteres não cíclicos são resultados de pequena variação de entalpia (ΔH^0) e mudanças de entropia desfavoráveis. As mudanças de entalpia permanecem pequenas, praticamente invariantes. Contudo, não há dados que permitam apoiar a suposição, de que o efeito macrocíclico seja devido, primariamente, às mudanças de entropia e não de entalpia.

Os poliéteres cíclicos contendo quatro ou mais átomos no anel do poliéter são conhecidos desde 1937. Somente em 1967, PEDERSEN, com a síntese do 2,3, 11,12 dibenzo 1,4,7,10,13,16hexaoxacyclooctadeca 2,11 dieno, (DBC 18-coroa-6), determinou a habilidade destes poliéteres cíclicos formarem complexos. Até então, nenhuma referência havia sido citada, quanto à formação de complexos estáveis dos referidos compostos, com sais de metais alcalinos. Devido a estrutura molecular deste poliéter e sua habilidade para coroar os cations, ele foi chamado de coroa e a classe destes poliéteres cíclicos como compostos coroa. Neste mesmo trabalho, o autor, por questão de simplicida

de adotou uma nomenclatura mais simples e trivial, para estes compostos. A determinação do nome do poliéter segue a ordem:

- a) o número e espécies de anéis de hidrocarbonetos;
- b) o número total de átomos no anel do poliéter;
- c) o nome clássico de coroa;
- d) o número de átomos de oxigênio no anel do poliéter.

Os sítios de ligação dos diferentes poliéteres cíclicos sintetizados, são mostrados no Quadro III com as suas respectivas referências. LEHN (1973).

QUADRO III. Sítios de ligação de diferentes poliéteres cíclicos. LEHN(1973).

Átomo ou grupo doador	Referência
Oxigênio	PEDERSEN (1967)
Oxigênio , nitrogênio	GREENE (1972); FRENSDORFF(1971b) DIETRICH (1969); ORE (1970); WUDL & GAETA (1972)
Oxigênio , enxofre	DANN(1961); MONTILLARO (1966); BLACK(1969); (1971), (1968) e PEDERSEN (1971a)
Nitrogênio , enxofre	BLACK & McLEAN(1971), PEDERSEN (1971), LINDOY (1968), (1969) e DIETRICH (1970).
Oxigênio, nitrogênio , enxofre	BLACK(1969),(1971) e DIETRICH(1970).

Poliaminas	BUSCH (1967)
Polisulfitos	BLACK(1971); ROSEN(1969a); (1969b) e TRAVIS(1970).

De acordo com PEDERSEN (1970a) os poliéteres cíclicos que funcionam como ligantes mais efetivos, são aqueles que possuem de 5-10 átomos de oxigênio, cada um deles separado do próximo por 2 ou 3 átomos de carbono. Estes formam complexos estáveis, com metais alcalinos e alcalinos terrosos, muitos destes isolados na forma cristalina.

PEDERSEN(1967), (1970b), isolou complexos de estequiometria metal:poliéter 1:1,2:3 e 1:2. A análise estrutural do cristal na maioria dos casos tem sido determinadas por TRUTER et alii. (1973); BUSCH et alii.(1970); FENTON et alii. (1972a);MALLINSON et alii.(1972) e BRIGTH et alii.(1970).

DUNITZ et alii.(1973) e GROTH(1971) também são responsáveis por determinações de estrutura destes tipos de complexos.

São vários os trabalhos citados na literatura de evidência de complexos de estequiometria, metal:poliéter 1:2, 2:3 e 1:2: a) complexos 1:1 - PEDERSEN(1967); (1970b); (1968);IZATT et alii (1971); IZATT et alii. (1968).

b) Complexos 2:3 e 1:2 - PEDERSEN (1970a); FENTON et alii.(1972b); HOGEN et alii.(1969); WONG et alii. (1970).

O primeiro complexo de poliêter cíclico, foi analisado por BRIGHT et al. (1970). Possui composição estequiométrica cristalina 2:3 (sal-ligante). No entanto, a estrutura encontrada para o complexo foi 1:1. O fato do complexo ser do tipo 1:1 não implica que o metal esteja localizado na cavidade do poliêter, uma vez que o íon metálico pode:

a) ter valência dirigida a qual impede, a ligação com todos os átomos de oxigênio; e/ou

b) ser tão grande ou tão pequeno que não se acomode exatamente na cavidade do poliêter.

Para PEDERSEN (1967, 1970a) os complexos formados resultantes da interação entre éteres coroa e cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, são na maioria de estequiometria 1:1 e a força de ligação é do tipo íon-dipolo.

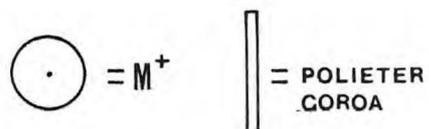
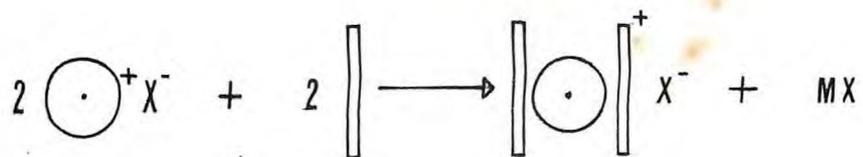
Segundo a classificação de POONIA e BAJAV (1979) em importante artigo de revisão, os complexos entre metais alcalinos (os que no momento nos interessam mais de perto) e os poliêteres coroa são a grosso modo dos tipos mostrados no QUADRO IV.

QUADRO IV. Tipos de conformação para as diversas estequiometria dos complexos.

Razão metal:ligante	Tipo de conformação
1:1	Íons emparelhados encapsulados
1:1	encapsulados incompletamente
2:1	Íons emparelhados bimetalicos encapsulado completamente
1:2	- encapsulado tipo sanduiche com cargas separadas
1:1	- encapsulado envolvidos com cargas separadas
2:2	Íons emparelhados tipo sanduiche bimetalicos.

A formação do tipo sanduiche merece maior explicitação por ser provavelmente a modalidade dentro da qual se formou o complexo com o 12-coroa-4 neste trabalho.

Usando a mesma diagramação de POONIA e BAJAJ (1979) e suprimindo a etapa em solução e posterior cristalização, assim se explicam os estados inicial e final do sistema.



A fim de permitir uma visão melhor da estrutura, dois exemplos de complexos tipo metal ligante, 2:1 e 2:2 contidos nas Figuras 2.3 e 2.4 respectivamente, são apresentados.

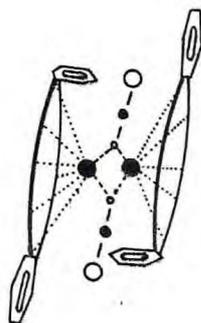


FIGURA 2.3. Complexo do tipo 2:2 com íons emparelhados bimetalânicos.

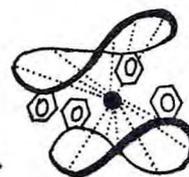


FIGURA 2.4. Complexo do tipo 2:1 encapsulados sandui- che com cargas separadas.

De acordo com PEDERSEN (1967), o mais importante efeito da coordenação de éteres coroa é o fato de solubilizar compostos iônicos em solventes orgânicos. Em muitos casos a adição do éter causa a dissolução de sais, em solventes, nos quais, eles são substancialmente insolúveis.

A solubilização pelo éter coroa, não é uma simples função da polaridade do solvente. Interações específicas, tais como, solvatação do anion ou competição entre o solvente e éter, torna o efeito da polaridade, mais geral. Para LEHN (1973) em um meio altamente solvatado, o complexo carregado e o ânion são solvatados separadamente; em consequência, o ânion não influencia na estabilidade do complexo. Contudo se o meio é pobremente solvatado ocorre um emparelhamento de íons mais ou menos pronunciado e são formados o par iônico complexado ou par iônico separado do ligante. Dois tipos de efeitos, dependentes do ânion são esperados:

a) as interações eletrostáticas cátion-ânion dependem das propriedades do ânion, carga, tamanho, tipo, polarizabilidade. Grandes ânions, implicam em interações mais fracas, devido a grande distância cátion-ânion. O par iônico do complexo de metais alcalinos terrosos serão mais desestabilizados pelo aumento do tamanho iônico, do que os complexos dos metais alcalinos.

b) as interações cátion-ânion serão afetadas, pela constante dielétrica do solvente. Um decréscimo em ϵ , aumentará a

força de interação destes, logo as interações eletrostáticas são inversamente proporcionais à constante dielétrica.

As propriedades de solubilidade do ânion (Lipophilicity), são extremamente importantes na dissolução de complexos em solventes de baixa polaridade. Se o ânion é hidrófobo, ele pode ter uma tendência, em solução aquosa, a associação com o cátion complexado, o qual é muito mais lipofílico do que o cátion livre.

Em 1970, DYE et al. testaram a solubilização de metais alcalinos em tetra-hidrofurano e éter dielítico, quando por adição do éter coroa DCh 18-coroa-6. O aumento de solubilidade observada, foi fundamentada na habilidade que possui este poliéter para complexionar cátions de metais alcalinos.

A habilidade de poliéteres cíclicos afetarem a associação do par iônico de sais de alcalinos e alcalinos terrosos, através da complexação, tem sido demonstrada por HOGGEN-ESCH et al. (1969); WONG et al. (1970); CHAN et al. (1970); ALMY et al. (1970); STALEY & ERDMAN (1970); e ROITMAN & CRAM (1971).

A complexação dos poliéteres cíclicos com sais metálicos, em solventes orgânicos, aumenta a solubilidade do sal e a reatividade do ânion. Este fato foi constatado nos seguintes trabalhos: PEDERSEN (1967), (1968); PEDERSEN & FRENSDORFF (1972), CHRISTENSEN et al. (1971).

Considerando que este trabalho é um estudo de compostos de coordenação de poliéteres coroa com um sal de lítio

acha-se necessário mostrar (Quadro V, Apêndice A, pág. 109) os poliêteres cíclicos que complexionam com o metal e suas respectivas fórmulas estruturais.

Acrescente-se também que o Quadro VI fornece os vários sistemas citados na literatura, em estudo condutométrico, nos quais são evidenciados a formação de complexos em solução, entre sais de lítio em solventes apróticos e poliêteres cíclicos. Para estes sistemas a opinião de GREENE (1972) é que a coordenação do lítio-poliêter, justifica o aumento da condutância, o qual está diretamente ligado à habilidade dos poliêteres cíclicos afetarem a associação do par iônico.

QUADRO VI. Sistemas de sais de lítio e poliêteres cíclicos em solventes orgânicos.

SaI	Solvente	Complexionante	Referência
LiClO ₄	CP	12-coroa-4	ANGRES (1979)
LiBF ₄	THF	12-coroa-4	ANGRES (1979)
LiClO ₄	CP	15-coroa-5	TAKEDA (1980)
*LiClO ₄	CP	18-coroa-6	TAKEDA (1980)
*LiClO ₄	CP	DB24-coroa-8	TAKEDA (1980)
LiI	DX	12-coroa-4	OLMSTEAD (1981)
LiSCN	DX	12-coroa-4	OLMSTEAD (1981a)
LiI	AN	18-coroa-6	HOPKINS (1980)
LiI	AN	12-coroa-4	HOPKINS (1980)
LiI	AN	TM12-coroa-4	HOPKINS (1980)

* Não foi evidenciada a formação de complexo. A associação Li-ClO₄ em CP bem como a do Li-coroa podem ser negligenciadas.

Para HOPKINS & NORMANN (1980), quando o lítio está complexado pelos éteres coroa, as forças eletrostáticas que estabilizam as moléculas complexas íon-solventes serão substancialmente reduzidas. Esta redução será muito maior para o Li^+ do que para outros íons. Aparentemente, o aumento na mobilidade causada pela redução nas forças eletrostáticas é mais importante para o Li^+ , do que, o aumento do raio efetivo, quando os éteres coroa formam o íon complexo.

Para CHRISTENSEN (1974), a complexação pelo poliéter cíclico depende essencialmente do tamanho e rigidez de sua cavidade interna bem como da eletronegatividade de seu átomo doador.

O 12-coroa-4 é um poliéter pequeno para acomodar um íon de metal alcalino, na cavidade interna. Contudo este ligante pode complexionar tais íons, formando aduto do tipo 1:2. Para ANET (1973) complexos com estequiometria 1:1 com diferentes sais de lítio tem sido obtido e seu comportamento em solução tem sido investigado. A adição do 12-coroa-4, modifica a redução dos íons metálicos em carbonato de propileno.

O 12-coroa-4 é um ligante específico para o cátion lítio. MASSAUX et al. (1980) em estudos eletroquímicos com complexos de metais alcalinos e 12-coroa-4, em carbonato de propileno, observaram que a diferença entre o comportamento em solução e no estado sólido é frequentemente atribuída à competição entre o ligante e o carbonato de propileno, quando se conside-

ra a coordenação para íons de metais alcalinos grandes. A complexação seletiva do Na^+ pelo 12-coroa-4, merece atenção especial e pode ser visto na figura 2.5.

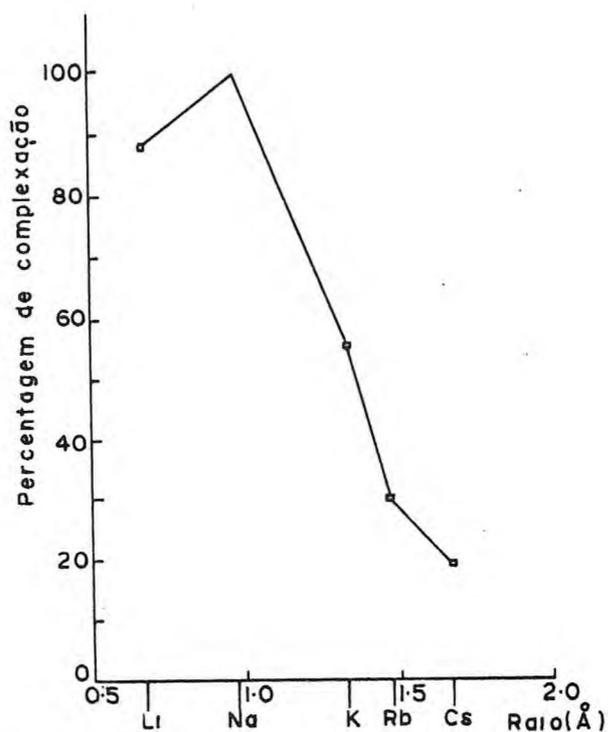


FIGURA 2.5. Percentagem de complexação de íons de metais alcalinos pelo 12-coroa-4 em carbonato de propileno.

Esse trabalho sugere que as dimensões relativas do íon poliéter sozinho, não indicam necessariamente a complexação mais seletiva.

Os poliéteres cíclicos, formam complexos não só com os cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos como também com metais de transição e lantanídeos.

A complexação de poliéteres com os lantanídeos é justificada pela semelhança do raio iônico e eletropositividade de íons de lantanídeos trivalentes com os cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

As propriedades complexantes de ligantes, tais como, poliéteres cíclicos pequenos é inusualmente sensível ao tamanho do íon lantanídeos. Tal sensibilidade de poliéteres macrocíclico para com o tamanho do cátion, na forma do complexo, promove uma coordenação não comum, mas básica para um novo método de separação de lantanídeos.

A propriedade mais importante dos poliéteres cíclicos é o poder de complexação com metais alcalinos, os quais não complexionam com muitos ligantes dos metais de transição.

Nos primeiros momentos da química do poliéteres cíclicos em 1968, PEDERSEN mostrou que a formação do complexo entre poliéteres cíclicos e metais alcalinos poderia ser determinada facilmente pelo espectro ultravioleta e mais satisfatoriamente por extração com solvente. O método da extração por solvente tem algumas vantagens sobre o método espectral:

a) a eficiência de complexação pode ser numericamente avaliada;

b) permite uma avaliação dos poliéteres saturados, que não absorvem na região de 275 nm.

Atualmente, outras provas físico-químicas como espectrometria infravermelho e ressonância magnética nuclear protônica

confirmam a formação de complexos além de isolamento do complexo na forma cristalina e mudança na solubilidade dos sais.

PEDERSEN, em 1968, em um estudo de extração por solvente, foi o primeiro a demonstrar a preferência de poliéteres cíclicos por determinados cátions.

Para a formação do complexo cátion-coroa, deve haver compatibilidade no tamanho do diâmetro do cátion e cavidade do anel do éter coroa, bem como, com o solvente no qual a reação ocorre. Dados cristalográficos mostram que o cátion não necessariamente tem de estar no centro do poliéter para ser complexado (TRUTER, 1973). A tabela 2.3 demonstra os fatos citados.

TABELA 2.3. Diâmetros de cátions e cavidades de poliéteres cíclicos. (PEDERSEN, 1968, 1970b).

Cátion	Diâmetro iônico Å	Poliéter coroa	Diâmetro de cavidade, Å
Li ⁺	1,20	todos os 12-coroa-4	1,0 - 1,3
Na ⁺	1,90	todos os 14-coroa-4	1,2 - 1,5
K ⁺	2,66	todos os 15-coroa-5	1,7 - 2,2
Rb ⁺	2,96	todos os 18-coroa-6	2,6 - 3,2
Cs ⁺	3,34	todos os 21-coroa-7	3,4 - 4,3

A seletividade dos poliéteres foi também constatada por IZATT et al. (1973); LEHN (1973); PEDERSEN (1970a).

Existe evidência estrutural, que, em muitos casos o relativo tamanho da cavidade do poliéter e o do íon metálico, controlam a estequiometria do complexo. Contudo não é o único fator que influencia a configuração do complexo.

FRENSDORFF (1971a) investigou através de determinações do logaritmo da constante de estabilidade, a relação entre o tamanho da cavidade do poliéter e tamanho do cátion, para reações em metanol de diferentes poliéteres cíclicos, com Na^+ , K^+ e Cs^+ . Concluiu que, para um dado tamanho da cavidade, existe uma correspondência com o diâmetro do cátion, para o qual a estabilidade máxima é encontrada.

Para IZATT et al. (1976a) os poliéteres com anéis pequeno, são de estrutura mais rígida e formam complexo em menor extensão. A seletividade para cátions específicos mostrado por 18-coroa-6 também desaparece quando o anel torna-se muito pequeno.

A habilidade dos poliéteres cíclicos formarem complexos estáveis com cátions metálicos, implica que, estes poliéteres interagem mais fortemente com cátions que com o solvente. A energia de solvatação é superada pela interação do cátion com o sítio de ligação do poliéter.

A interação eletrostática entre o sítio de ligação do ligante e o cátion, são determinadas, de acordo com LEHN (1973), pela carga, polaridade e polarizabilidade do sítio. Para os ligantes, cujos sítios de ligação são monoatômicos, podem ser

considerados como esférico, com o raio igual ao de VAN der WAALS.

Uma das mais interessantes características dos poliéteres cíclicos é a habilidade destes compostos, selecionarem cátions nas ligações. Esta característica é responsável pelo maior interesse e aplicação desses poliéteres coroa, em várias áreas onde esta propriedade é importante, como:

- a) eletrodos seletivos de cátions
- b) estudo biológico dos mecanismos de transporte
- c) solubilização de sais em solventes de baixa polaridade, possibilitando novas reações orgânicas.
- d) desenvolvimento de sistemas de membranas carregadoras.

Segundo IZATT et al. (1973), para os éteres coroas em que o heteroátomo é o oxigênio, é possível um estudo sistemático dos parâmetros e efeitos de vários cátions e ligantes na seletividade e especificidade do cátion. Estes parâmetros incluem:

- a) tamanho do cátion, tipo e carga
- b) tamanho de cavidade do éter coroa
- c) número e tipo de átomo doador
- d) número e tipo de anel
- e) efeito macrocíclico
- f) efeito da substituição do anel
- g) conformação do anel

Os fatores que influenciam diretamente a estabilidade dos complexos são:

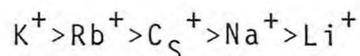
- 1) tamanho relativo do íon e tamanho de cavidade do poliéter;
- 2) número de átomos de oxigênio no anel do poliéter;
- 3) a coplanaridade dos átomos de oxigênio;
- 4) a simetria dos átomos de oxigênio;
- 5) a basicidade dos átomos de oxigênio;
- 6) impedimento estérico no anel do poliéter;
- 7) associação íon-solvente;
- 8) carga elétrica do íon.

A constante de estabilidade de complexos resultantes de interação de éteres coroa e metais alcalinos tem sido determinadas por vários métodos:

- 1) calorimétrico - IZATT et al.(1976a); IZATT et al.(1970)
- 2) potenciométrico - McLAWGHLIN et al. (1970); FRENSDORFF (1971a)
- 3) condutométrico - McLAWGHLIN et al.(1970)
- 4) espectroscópico - WONG et al. (1970); TSATSAS et al. (1970); CHOCK (1972).
- 5) extração por solvente - PEDERSEN (1968); FRENSDORFF (1971b)
- 6) polarográfico - MASSAUX et al.(1980); KORYTA et al. (1972); AGOSTIANO et al.(1976); PETER et al.(1978).

Para os bioquímicos e fisiologistas, os poliéteres cíclicos são importantes e aplicáveis nos fenômenos de transporte iônico, através de membranas celulares. A justificativa experimental para este fato, é que estas substâncias afetam ativamente o transporte iônico, em sistemas consistindo de mitocôndria, cloroplasto ou reconstituindo membranas biológicas.

IZATT et al. (1969) determinaram calorimetricamente os valores dos logaritmo da constante de formação ($\log K$), a mudança de entalpia (ΔH^0) e a mudança de entropia (ΔS^0) para interação dos metais alcalinos com dois isômeros do DCh-18-coroa-6. Observaram que, a ordem da estabilidade destes íons metálicos, com ambos os isômeros, são idênticas a ordem de permeabilidade desses mesmos íons metálicos.



O DCh-18-coroa-6 representa uma classe interessante de agentes complexantes, os quais interagem seletivamente com cátions de metais alcalinos.

A principal de todas as características vem sendo a solubilização dos íons alcalinos em solventes apróticos. Como consequência disto pode-se mencionar (BOCH, 1978):

- possibilidade de efetuar reações com sais em solventes apróticos;
- aumento da reatividade;
- as reações podem muitas vezes serem conduzidas em

condições mais suaves que nos métodos clássicos.

- a estereoquímica da reação pode ser modificada.
- os rendimentos podem ser notavelmente melhorados;
- as reações podem ser mais rápidas
- alguns solventes tóxicos podem ser evitados.

A importância dos poliéteres pode ser destacada ainda através de seu vasto campo de aplicações citados na literatura:

- 1) formação do anions radicalares aromáticos
- 2) efeito do cátion
- 3) complexação e especificidade
- 4) clorodescarbometoxilação
- 5) síntese de nitrilas
- 6) descarboxilação
- 7) deslocamento nucleofílico
- 8) síntese de dialquilperóxido
- 9) síntese de diazometano
- 10) halogenação
- 11) reação de HORNER WITTIG
- 12) eliminação catalisada por base
- 13) esterificação
- 14) estudo de transferência de íons
- 15) nitração
- 16) carbeno, geração de halocarbenos
- 17) organometálicos
- 18) oxidação

- 19) preparação de oxigênio
- 20) ésteres fenacíclicos
- 21) polimerização aniônica
- 22) proteção regioseletiva de p-quinona
- 23) redução dos borohidretos
- 24) redução de sais d'alcoxisulfônicos
- 25) saponificação de ésteres inibido estericamente
- 26) solubilização de reações de peróxido de potássio
- 27) substituição nucleotílica aromática
- 28) síntese de sulfonas alfa-beta insaturada
- 29) reação de Willig

O dicitclohexil 18-coroa-6 possui uma propriedade não co mum, a qual requer cuidados ao ser manuseado. Este poliêter e outros que possuem poder de complexação semelhante, são tôxi cos e deverão ser manuseados com igual cuidado. A dose letal aproximada por ingestão em ratos foi de 300mg/Kg.

O 15-coroa-5 é suspeito agente cancerígeno. Os poliête res 18-coroa-6 e DB-18-coroa-6 são tóxicos e irritantes. É re- comendável evitar o contato com a pele e mucosas, uma vez que são considerados produtos ã riscos biológicos.

2.3. HEXAFLUOROARSENATO DE LÍTIIO

De acordo com CANNON (1979), o hexafluoroarsenato de lítio é um pó branco inodoro, extremamente higroscópico, com peso molecular de 195,85. Uma solução aquosa 1M deste sal puro, tem pH 6,7-8,0, possui 38% de arsênio e 58% de flúor.

É altamente estável em relação, a temperatura e hidrólise química. O sal anidro é relativamente insensível ao calor. É muito estável em solução, básica ou neutra, mas hidrolisa-se vagarosamente em meio ácido. Portanto apesar de sua estabilidade pode ser decomposto em presença ácida aquosas contendo sílica coloidal (SiO_2).

LAWLESS et alii.(1971) observaram que a decomposição começa a 280°C sob vácuo e a 350°C no ar seco e que a produto de composição é o fluoreto de lítio e pentafluoreto de arsênio $\text{LiAsF}_6 \rightarrow \text{LiF} + \text{AsF}_5^-$. É importante salientar que este sal se decompõe com a umidade e calor e é extremamente higroscópico. Se anidro, absorve água numa velocidade média de 40 ppm por minuto e nas duas primeiras horas de exposição de 5 a 10% de umidade relativa. A extrema higroscopicidade requer uma atmosfera inerte para o uso deste sal.

O hexafluoroarsenato de lítio é solúvel numa larga faixa de solventes orgânicos. Isto é excepcional, uma vez que, os sais inorgânicos são mais solúveis em água do que em solventes orgânicos. Este fato pode ser comprovado pela observação da ta-

BELA 2.4., extraído do CANNON (1979).

TABELA 2.4. Solubilidade do LiAsF_6 a 25°C (CANNON, 1979)

Solvente	Grama do sal/ e de solvente	Molalidade
Água	640	3,2
Acetonitrila	312	1,59
Alcool isoprólíco	800	4,1
Éter etílico	550	2,8
Carbonato de propileno	910	4,6
Dimetilformamida	914	4,7
Acetato de metila	1034	5,3

O interesse e uso do LiAsF_6 aumentou significativamente a partir de 1976. O emprego maior deste sal é em eletrólitos não aquosos em baterias de lítio, devido a sua alta estabilidade, alta solubilidade e alta condutividade em um grande número de solventes orgânicos.

A TABELA 2.5. fornece algumas propriedades de vários sais de lítio em diferentes solventes não aquosos.

A baixa condutância de sais de lítio é devido principalmente a associação de íons, onde o pequeno cátion lítio é acercado pelo ânion

Os sais de lítio mais comumente mencionado na literatura para uso em eletrólitos não aquosos, em baterias de lítio são; LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 e LiCF_3SO_3 .

Pela observação das constantes de associação listadas na Tabela 2.5., torna-se evidente que ânions grandes da mesma série possuem menor tendência a formar pares iônicos, devido a baixa afinidade destes ânions, pela cátion lítio.

TABELA 2.5.. Condutância equivalente a diluição infinita e constantes de dissociação e associação para pares iônicos a 25°C.

Solvente	Eletrólito	Condutância equivalente Λ_0 (Ohm ⁻¹ cm ² eq ⁻¹)	Constante de dissociação Kd	Constante de associação (Ka)	Referências
FM	LiAsF ₆	71,5	3,13 X 10 ⁻⁴		VENKATASETTY (1980)
	LiBF ₄	9,1	2,4 X 10 ⁻⁴		VENKATASETTY(1980)
	LiClO ₄	16,6	2,64 X 10 ⁻⁴		VENKATASETTY(1980)
DMSO	LiPF ₆	56,8	4,6 X 10 ⁻³		VENKATASETTY(1980)
	LiBF ₄	54,9	13,9 X 10 ⁻³		VENKATASETTY(1980)
	LiAsF ₆	49,0	7 X 10 ⁻³		VENKATASETTY(1980)
CP	LiBr	26,5	4,7 X 10 ⁻²		VENKATASETTY(1980)
	LiAsF ₆	22,4	1,5 X 10 ⁻²		VENKATASETTY(1980)
	LiCl	27,50		557	MUKHERJEE et al. (1969)
	LiBr	27,35		19	MUKHERJEE et al. (1969)
	LiClO ₄	26,08			
CT	LiAlCl ₄	16,5	1,6 X 10 ⁻³		VENKATASETTY(1980)
THF	LiAsF ₆	36,1	7,6 X 10 ⁻⁵		VENKATASETTY(1980)
DMSI	LiAsF ₆	118,1	5,9 X 10 ⁻⁴		VENKATASETTY(1980)
NM	LiAsF ₆	128,20	7,16 X 10 ⁻³		VENKATASETTY(1980)
	LiClO ₄			452	MAYER (1980)
	LiNCS			5900	MAYER (1980)

Solvente	Eletrólito	Condutância equivalente Λ_0 (Ohm ⁻¹ cm ² eq ⁻¹)	Constante de dissociação Kd	Constante de as- sociação (Ka)	Referências
AN	LiCl				MAYER (1980)
	LiBr			227	MAYER (1980)
	LiI			1770	MAYER (1980)
	LiNCS			3500	HOPKINS (1979)
	LiCl	171,4		4200	HOPKINS (1979)
		171,7		3800	MAYER (1980)
	LiBr			180	MAYER (1980)
		171,5		150	HOPKINS (1979)
		171,4		200	HOPKINS (1980)
		LiI			0
AN		173,4			HOPKINS (1979)
		172,7			HOPKINS (1979)
	LiAsF ₆	177,9			HOPKINS (1980)
		178,4			HOPKINS (1980)
	LiSCN	185,4		1730	HOPKINS (1980)
DMF		185,3		1800	HOPKINS (1980)
	LiClO ₄			20	MAYER (1980)
	LiClO ₄			0	MAYER (1980)
	LiNCS			0	MAYER (1980)
	LiCl			42	MAYER (1980)
	LiBr			0	MAYER (1980)
	LiI			0	MAYER (1980)

2.4. SOLVENTES

GUTMANN et al. (1966) introduziram como medida de basicidade do solvente, a donicidade, DN, definida como o valor numérico de entalpia, ΔH^0 , de formação do aduto, 1:1, entre moléculas doadoras (solvente) e o acceptor de referência (base) $SbCl_5$ em solução diluída de 1,2 dicloroetano. As propriedades eletrofílicas do solvente (AN), número do acceptor, tem sido derivada de medidas de deslocamento químico ^{31}P NMR do óxido de trietilfosfina dissolvido nos respectivos solventes (MAYER et alii. 1975).

Para MAYER (1980), a influência do solvente nas reações químicas é muito importante. As interações soluto-solvente são frequentemente consideradas como interação doador-acceptor, as quais podem ser caracterizadas através de parâmetros empíricos dos solventes: DN e AN. A aplicação deste modelo pode ser observada: a) na influência do solvente em potenciais redox; b) solubilidade de eletrólito; c) formação de complexos e d) equilíbrio da associação iônica.

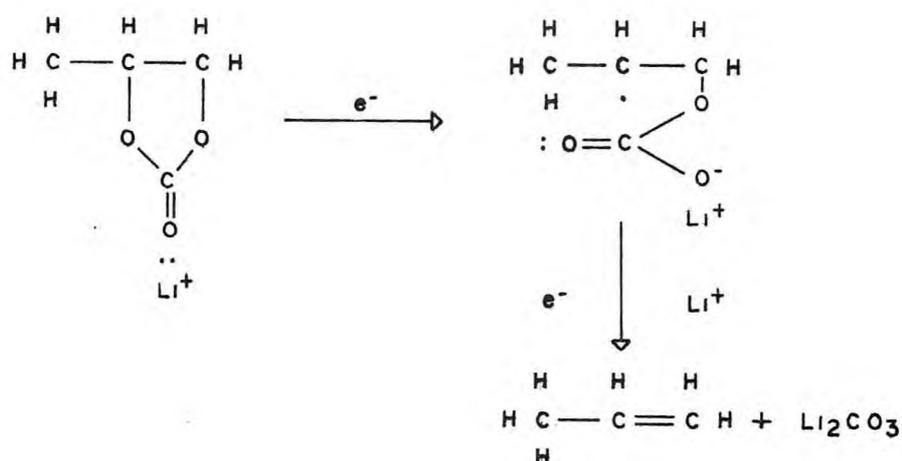
A reatividade de sistemas de solventes apróticos dipolares, depende principalmente de pequenas interações soluto-solvente, as quais podem ser consideradas como doador acceptor.

Neste trabalho, o estudo de novos eletrólitos para sistemas eletroquímicos contendo lítio como anodo, foi efetuado no carbonato de propileno, por ser um solvente que reúne importantes propriedades para composição do eletrólito, por possuir al-

ta constante dielétrica, donicidade média, e ser muito adequado para uso em misturas com outros solventes.

O carbonato de propileno é um solvente muito usado em baterias de lítio.

Segundo YEAGER (1980), o carbonato de propileno reage com o eletrodo de lítio(-) de acordo com a reação:



A redução ou decomposição do carbonato de propileno, causa a relativa passivação do anodo, no justo ponto de protegê-lo sem interferir na sua atividade. A estabilidade Li-solvente, pode ser medida pela temperatura de iniciação exotérmica. Temperatura de iniciação exotérmica é o termo empregado para indicar a temperatura de reação entre um metal (anodo) e um reagente (podendo ser o solvente) no termograma de um sistema estudado.

A eletroquímica do lítio, em sistemas de eletrólitos não aquosos é fortemente controlada pela camada de proteção formada neste metal. Este filme de proteção parece ser um produto insolúvel de reação e uma consequência de oxidação do metal, causada pelo solvente.

O carbonato de propileno eleva a temperatura de reação do lítio com ele próprio para 270°C devido a formação da película de Li_2CO_3 oriunda a reação já representada.

Para efeito de comparação convém registrar que a temperatura de reação do Li, em acetonitrila é a temperatura ambiente. Este único dado já justifica plenamente a escolha do solvente em questão para este estudo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAL

3.1.1. Solventes

Os solventes utilizados foram submetidos a tratamento de purificação, seguindo-se métodos citados na literatura.

Carbonato de propileno (Merck) - CP

A purificação foi feita usando-se o procedimento descrito por JANSUISKI & KIRKLAND (1967) com algumas adaptações. Inicialmente, foi secado em peneira molecular de 5Å, durante 48 horas. Em seguida foi destilado a vácuo, com aquecimento, e coletou-se a quarta fração, que destilou a 104°C e apresentou condutância específica de $8 \times 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A pressão durante a destilação foi mantida entre 0,5-1,0 mmHg para evitar a decomposição. A destilação e o manuseio subsequente foi feito em atmosfera inerte. O gás usado foi o nitrogênio. Traços de oxigênio foram removidos pelo BTS (Fluka) regenerada com H_2 a 120°C; o vapor d'água foi removido pela passagem por peneira molecular seca e pentóxido de fósforo. O produto foi recolhido e estocado em atmosfera de nitrogênio seco. A Figura 3.1 traz o desenho do quadro de purificação do gás com a linha de vácuo utilizada neste trabalho.

SISTEMA VÁCUO / GÁS INERTE
COM PURIFICADOR DE GÁS

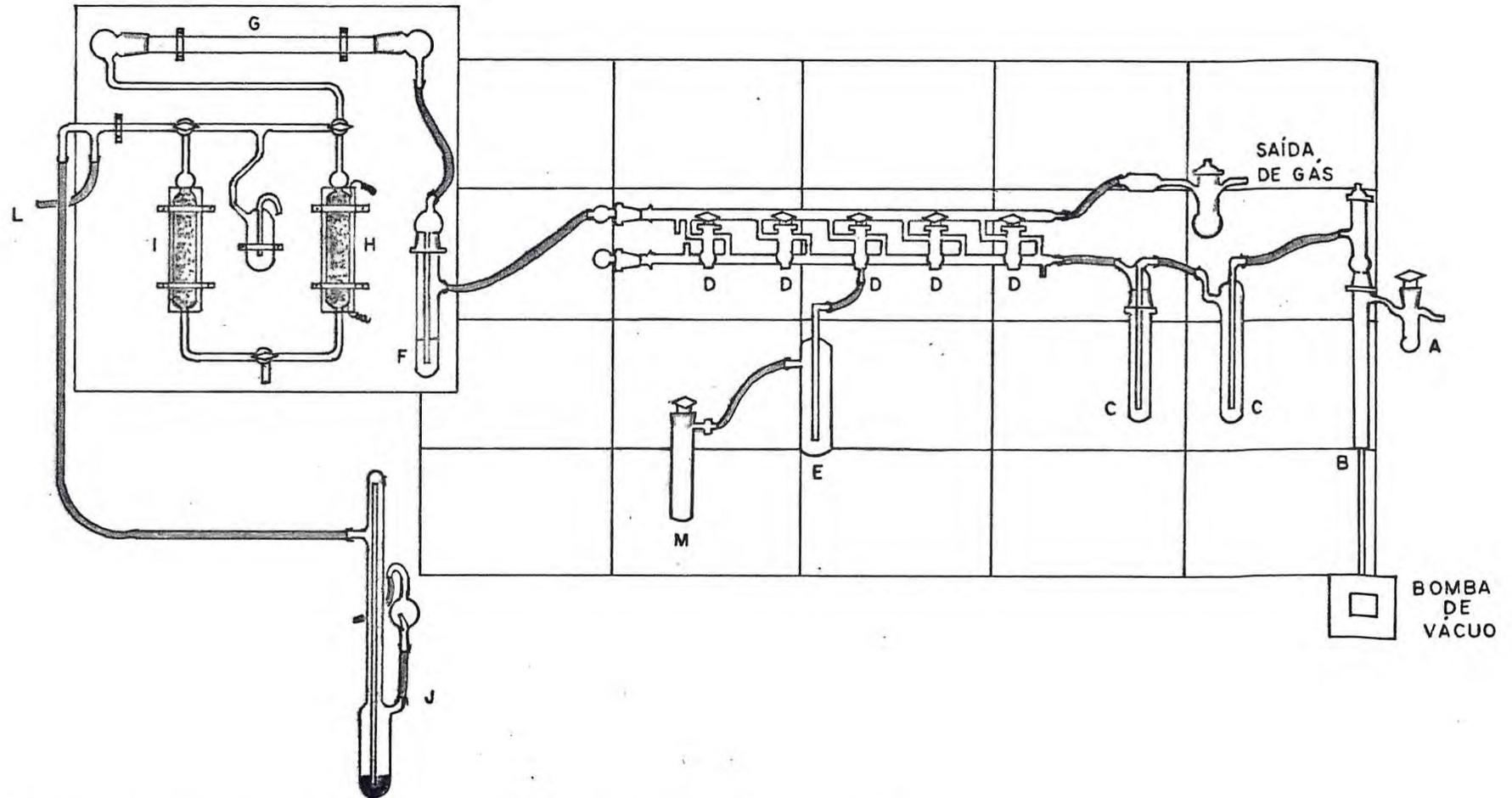


FIGURA 3.1. Desenho do quadro de purificação de gás com a linha de vácuo.

- a) torneira para entrada de ar; b) saída para bomba de vácuo; c) traps de segurança resfriado com N_2 líquido; d) torneiras com ligação vácuo/gás inerte; e) trap para captar excesso de solvente; f) selo de segurança e controlador de pressão; g) coluna com agente secante, P_2O_5 ; catalizador de oxigênio, BTS; i) peneira molecular; j) selo de segurança e controlador de pressão; l) entrada de gás inerte; m) tubo de Schlenk.

Hexametilfosforamida (Fluka)-HMPA.

O procedimento adotado, foi o descrito por BRUSSET et al, (1969). Inicialmente, foi o reagente secado em peneira molecular de 4Å, durante 48 horas. Em seguida, destilado a vácuo, com aquecimento, e coletada a fração que passou a 98°C a uma pressão de aproximadamente 5mmHg. O produto foi recolhido e estocado sobre peneira molecular de 4Å em atmosfera de nitrogênio seco.

Nitrometano (Merck) - NM

O reagente com 98% de pureza, foi purificado, segundo o método recomendado por GEARY (1971); de início foi secado em peneira molecular de 4Å por 48 horas. Procedeu-se a destilação a vácuo, com aquecimento. Coletou-se a quarta fração, que apresentou condutância específica $5,8 \times 10^{-7} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$. O produto foi recolhido e guardado sob atmosfera de nitrogênio seco.

Etanol (Merck)

De acordo com GORDON & FORD (1972), foi colocado em refluxo sobre óxido de cálcio, previamente calcinado, a 900°C por seis horas, seguindo-se a destilação. O destilado foi armazenado sobre peneira molecular de 3Å e guardado sob atmosfera de nitrogênio seco.

Acetona (Merck)

Procedeu-se o refluxo com adiçãõ do permanganato de potássio por 2 horas. Em seguida procedeu-se a secagem, usando-se sulfato de cálcio anidro. Foi feita a filtração, e em seguida a destilação. O produto foi armazenado sobre peneira molecular de 4Å e em atmosfera de nitrogênio. A purificação foi feita de acordo com o procedimento citado por VOGEL (1956).

Metanol (Merck)

O procedimento adotado, foi o descrito por LUND & BJERUM (1931). Juntaram-se 5g de limalhas de Mg seco a 0,5g de iodo, e adicionaram-se 50.75ml de metanol absoluto, até todo o iodo desaparecer e todo o magnésio ser convertido em metóxido. Foi adicionado 1% de metanol e procedeu-se o refluxo por 2 horas, seguindo-se a destilação. O produto foi recolhido e estocado sob atmosfera de nitrogênio seco.

3.1.2. Reagentes

Ligantes: o 18-coroa-6 e o dicitclohexil 18-coroa-6 de procedência Merck, foram submetidos apenas, a secagem a vácuo, por 16 horas.

O 12-coroa-4 (Fluka) por ser líquido e em pequenas quantidades (5ml) não passou por nenhum processo de purificação.

Sal: o sal de lítio utilizado foi o hexafluoroarsenato de lítio, de procedência ICN, submetido a secagem a vácuo por 16 horas.

3.1.3. Preparação dos complexos

As sínteses de complexos entre sais de lítio e poliéteres cíclicos, exigem condições ambientais específicas. As reações devem ocorrer em atmosfera inerte, ou seja ausência de água e oxigênio. A água poderia competir com os ligantes impedindo a complexação e o oxigênio formar peróxidos com os poliéteres. Os solventes devem também ser previamente purificados, para garantir a anidricidade. O sistema vácuo-gás inerte como purificador de gás, utilizado neste trabalho, se encontra esquematizado na figura 3.1.

3.1.3.1. Diciclohexil 18-coroa-6 e hexafluoroarsenato de lítio

Em 5ml de acetona dissolveram-se, sob agitação, e a temperatura ambiente, 0,85m moles de diciclohexil 18-coroa-6. A esta solução adicionaram-se vagarosamente 30ml da suspensão do sal, 0,85mmol do hexafluoroarsenato de lítio em acetona quente. O sistema foi mantido sob agitação, a temperatura ambiente por 72 horas, depois deixado em repouso na geladeira. Após 24 horas observou-se a formação de uns cristais brancos, os quais foram removidos por filtração, secos a vácuo e estocados em dessecador com cloreto de cálcio. A formação do complexo é len

ta. De início, ao ser misturada a solução do poliéter com a suspensão do sal ocorreu apenas a solubilização do sal.

Procedeu-se a caracterização do produto obtido, por métodos convencionais.

3.1.3.2. 18-coroa-6 e hexafluoroarsenato de lítio

Em 10ml de etanol dissolveram-se 0,85m moles de 18-coroa-6. A esta solução adicionou-se a suspensão de 0,85m moles do hexafluoroarsenato de lítio em 20ml de etanol. A adição foi feita vagarosamente, sob agitação e a temperatura ambiente, dissolvendo-se a fase sólida. O sistema foi mantido sob agitação, a temperatura ambiente por 74 horas, depois deixado em repouso na geladeira por 5 horas. Durante este tempo, a mistura ficou apenas turva. Evaporou-se a parte do solvente, e de imediato houve a formação de um precipitado cristalino, o qual foi filtrado em placa porosa, seco em linha de vácuo e estocado em dessecador com cloreto de cálcio.

O produto obtido foi analisado por métodos convencionais.

3.1.3.3. 12-coroa-4 e hexafluoroarsenato de lítio

1º método

Em 5ml de carbonato de propileno, dissolveram-se 7,5m moles do hexafluoroarsenato de lítio. A esta solução adicionaram-se

7,5m mol ou seja 1,30ml do 12-coroa-4 ($d=1,089$). A adição foi feita vagarosamente, sob agitação à temperatura ambiente. Logo após a adição do poliéter coroa notou-se uma turvação na solução. Deixou-se o sistema sob agitação por mais 2 horas. Decorrida as 2 horas colocou-se na geladeira. Após 15 horas, observou-se a formação de um precipitado pulverulento. Decantou-se a fase líquida e tentou-se inutilmente evaporar a vácuo, o restante do líquido sobre o pó, nada se conseguindo. Levou-se então a fase líquida decantada à geladeira.

Após dois dias, notou-se nesta fase líquida a formação de cristais de forma e tamanho razoáveis e desenvolvimento dos mesmos, com o passar dos dias. Os testes e medidas foram feitos sobre estes cristais.

2º método

Pesaram-se 6,9m moles do hexafluoroarsenato de lítio e colocou-se sob vácuo por 3 horas. Adicionaram-se a este sal, 7,9m moles do 12-coroa-4. A adição foi feita sob agitação a temperatura ambiente. A mistura apresentou um aspecto pastoso. Colocou-se o vasilhame de síntese em um banho à 60°C por 30 minutos. Em seguida levou-se o sistema para uma sacagem a vácuo, ainda sob agitação. Observou-se uma mudança no aspecto da mistura de pastoso para pó. Lavou-se três vezes com metanol anidro e procedeu-se a secagem à vácuo.

O produto foi analisado por métodos convencionais.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Análises elementares

Todos os compostos obtidos são sólidos. Antes de serem efetuadas as análises de carbono, hidrogênio, lítio, flúor e arsênio, os referidos compostos foram rigorosamente secos em linha de vácuo.

3.2.1.1. Determinação de carbono, hidrogênio, flúor e arsênio

Os teores de carbono e hidrogênio dos complexos, foram determinados pela Rhodia e pelo Center National de Recherche Scientifique - Service Central d'Analyse Vernoison - França e pelo Instituto de Química da U.S.P.

O teor de flúor e arsênio para o complexo 12-coroa-4 e hexafluoroarsenato de lítio foram determinados pelo Service Central d'Analyse Vernoison - França.

3.2.1.2. Determinação de lítio

O teor de lítio nos compostos de DCh-18-coroa-6 e 18-coroa-6 foi determinado através do fotômetro de chama modelo EEI Flame photometer do Departamento de Química Analítica e Físico - Química da Universidade Federal do Ceará, e do último composto foi proveniente da Service Central d'Analyse Vernoison - França.

3.2.1.3. Análise termogravimétrica

A análise térmica para obtenção das curvas termogravimétricas dos complexos do DCh18-Cr-5 e 12-Cr-4, foi realizada em uma termobalança Perkin-Elmer, modelo TGS-1, acoplada ao sistema DSC-2 Perkin-Elmer, com a função de programar a temperatura, na UNICAMP.

Durante as análises, o forno foi mantido sob atmosfera de nitrogênio seco. A programação de velocidade de aquecimento foi mantida em 50°C/min e 10°C/min e a velocidade do papel de 5mm/min. A faixa de aquecimento foi de 200°C a 850°C.

3.2.3. Determinação dos intervalos de fusão

Os intervalos de fusão (ou decomposição) dos compostos obtidos foram determinados através do aparelho Mettler F.P.5 e Mettler F.P.52 digital com precisão de 0,1°C e graduado até 300°C, com cinco velocidades de aquecimento.

As amostras foram colocadas entre lâminas de vidro e o comportamento durante o aquecimento foi acompanhado com o microscópio Carlzeiss Jena.

3.2.4. Medidas de Condutância

As medidas de condutância molar dos complexos, foram feitas a 25°C no Methohm Herisau, KConductometer E 382, acoplado a um banho termostaticado, Frigomix e termostato Termomix

1480. As soluções dos complexos foram milimolares, e a constante da cela $0,5796\text{cm}^{-1}$, previamente determinada através de soluções de cloreto de potássio. O solvente utilizado foi nitrometano purificado, de condutância específica $5,8 \times 10^{-7}\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

3.2.5. Titulação condutométrica

As titulações condutométricas foram feitas partindo-se de soluções milimolares do hexafluoroarsenato de lítio em solventes orgânicos puros e misturados, por adição de soluções dos poliéteres cíclicos, 18-coroa-6, DCh 18-coroa-6 e 12-coroa-4, em proporções apropriadas para obtenção de razões molares entre 0 a 2,0.

Para tais determinações utilizou-se um condutômetro, Methohm Herisau, Kconductometer E 382, um banho Frigomix com termostato Termomix 1480, ajustado para 25°C . As soluções a serem medidas foram colocadas em um tubo do tipo Schlenk especialmente projetado para tais medidas e mantidas em atmosfera inerte, durante todo o processo. Os eletrodos de platina das celas foram platinizados e suas constantes determinadas como $0,614\text{cm}^{-1}$ e $0,636\text{cm}^{-1}$.

Platinização do eletrodo (LYCELIKOV, 1968)

Os eletrodos de platina foram platinizados para diminuir a polarização.

Para platinização usaram-se 100ml de uma solução contendo 3% de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e de 0,02-0,03% de acetato de chumbo. Fez-se a imersão do eletrodo nesta solução, recobrando-o totalmente. Em seguida passou-se uma corrente contínua numa densidade de corrente não superior a $0,02A/cm^2$. Variou-se a direção da corrente de minuto em minuto, através do uso de um interruptor de pólos.

A eletrólise teve continuidade durante 5-10 min. Logo que uma densa camada de platina foi depositada, escoou-se a solução e conservou-se a mesma para subseqüentes trabalhos. Lavou-se a cela repetidamente com água destilada. Quando em nenhuma operação os eletrodos platinizados, nos intervalos das operações, permaneceram imersos em água destilada.

3.2.6. Espectrometria de massa

Os espectros de massa dos compostos obtidos, com os poliéteres cíclicos 18-coroa-6, diciclohexil-18-coroa-6 e 12-coroa-4 foram registrados em um espectrômetro de massa Hewlett-Packard modelo 5995A. A fragmentação das substâncias foi obtida com o impacto eletrônico de 70eV.

3.2.7. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear Protônica

Na obtenção dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear Protônica dos poliéteres cíclicos, 18-coroa-6, DCh-18-coroa-6, 12-coroa-4 e respectivos complexos, foi usado um espectrômetro

EM 360 da Varian operando à 60MHz.

As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e como padrão interno foi usado a tetrametilsilano (TMS).

3.2.8. Espectros na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 283B na região de $4000-200\text{cm}^{-1}$.

As amostras dos ligantes, DCh-18-coroa-6 e 18-coroa-6 livres e complexionados, foram preparadas na forma de pastilha de KBr.

A amostra do 12-coroa-4 por ser líquida teve seu espectro registrado em filme, usando-se janela de iodeto de césio e seu complexo em KBr. Foi registrado também, o espectro do complexo em solução, utilizando-se metanol como solvente e uma célula de KRS5 de espessura 0,03mm.

3.2.9. Difração de Raio-X

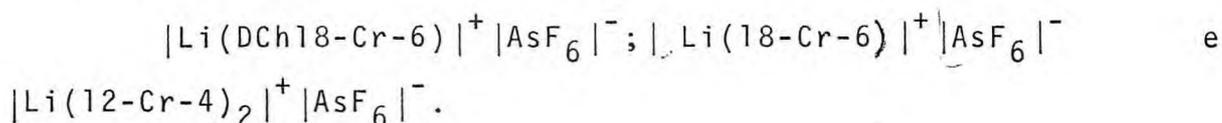
A análise dos cristais por difração do R-X foi realizada nos laboratórios do Instituto de Física e Química de São Carlos (USP) e os dados enviados para Universidade de Alagoas para posterior tratamento por computador e determinação detalhada da estrutura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. SÍNTESE E RESULTADOS ANALÍTICOS

Foram obtidos compostos de coordenação entre o hexafluoroarsenato de lítio, com os ligantes: dicitclohexil 18-coroa-6 ; 18-coroa-6 e 12-coroa-4.

Os resultados analíticos das determinações do teor de carbono, hidrogênio, lítio, flúor e arsênio se encontram na Tabela 4.1, e indicam uma proporção metal ligante: 1:1 para os complexos com os ligantes DCh-18-Cr-6 e 18-Cr-6; e 1:2 para o complexo com o 12-Cr-4. Estes resultados são concordantes com as fórmulas propostas:



4.2. INTERVALOS DE FUSÃO

Na Tabela 4.2. constam os intervalos de fusão ou decomposição dos poliéteres cíclicos, 18-coroa-6, DCh-18-coroa-6 e 12-coroa-4, do sal hexafluoroarsenato de lítio, (LiAsF_6), e dos complexos obtidos.

TABELA 4.1. Resultados analíticos observados e calculados para os complexos obtidos.

Compostos	% de carbono		% de hidrogênio		% de lítio		% de flúor		% de arsênio	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
$ \text{Li}(\text{DCh-18-Cr-6})^+ $ $ \text{AsF}_6 ^-$	42,22	43,29	6,33	6,54	1,23	1,30	20,65	-	13,17	-
$ \text{Li}(18\text{-Cr-6})^+ $ $ \text{AsF}_6 ^-$	31,29	31,72	5,21	5,19	1,52	1,47	24,77	-	16,27	-
$ \text{Li}(12\text{-Cr-4})_2^+ $ $ \text{AsF}_6 ^{-*}$	35,01	35,57	5,80	5,92	1,27	1,24	20,79	19,47	13,66	13,6
$ \text{Li}(12\text{-Cr-4})_2^+ $ $ \text{AsF}_6 ^{-**}$	35,01	34,69	5,80 ⁺	5,77 ⁺	1,27	1,22	20,79	19,35	13,66	13,09

* Síntese pelo método I

** Síntese pelo método II

TABELA 4.2 - Intervalo de fusão ou decomposição de poliéteres cíclicos, hexafluoroarsenato de lítio e complexos.

Poliéteres, sal e complexos	Intervalo de fusão ou decomposição °C
18-coroa-6	36,9 - 39,8 (fusão)
DCh 18-coroa-6	51 - 52 (fusão)
12-coroa-4	*
LiAsF ₆	280 - sob vácuo (decomposição) **
	350 - no ar seco (decomposição) **
Li(18Cr6) ⁺ AsF ₆ ⁻	185 - 240 (decomposição)
Li(DCh18Cr6) ⁺ AsF ₆ ⁻	132 - 168 (decomposição)
Li(12Cr4) ₂ ⁺ AsF ₆ ⁻	203 - 205 (decomposição)

* O poliéter cíclico, 12-coroa-4, funde à 160°C, logo à temperatura ambiente, é líquido. ** Fonte CANNON (1969).

Todos os complexos em estudo apresentam ponto de fusão observável nitidamente. No entanto, em nenhum caso, foi constatada a reprodução do fenômeno para uma mesma amostra na

mesma faixa de temperatura.

Para o complexo $[\text{Li}(\text{DCh-18-Cr-6})]^+[\text{AsF}_6]^-$ o início de fusão ocorre um pouco abaixo da temperatura inicial da decomposição observada pela termogravimetria. Entretanto, como não se repete o processo de fusão para uma mesma amostra, isto deve ser indicativo de que o complexo nesse intervalo sofre fusão e subsequente decomposição.

Para o complexo $[\text{Li}(12\text{-Cr-4})]^+[\text{AsF}_6]^-$, o início de fusão já começa acima da temperatura de início de decomposição observada pela termogravimetria. Constatando-se também o fato, da não repetição do processo de fusão, para uma mesma amostra, supõe-se que se trate de intervalo de decomposição, mais do que propriamente de fusão.

Não foi possível, ser feita, a análise termogravimétrica do complexo $[\text{Li}(18\text{-Cr-6})]^+[\text{AsF}_6]^-$. No entanto, como não se repete o processo de fusão para uma mesma amostra, isto deve ser indicativo de que o complexo apresenta intervalo de decomposição e não intervalo de fusão.

4.3. TERMOGRAVIMETRIA

A análise termogravimétrica foi feita com o objetivo de colher informações sobre a estabilidade térmica dos complexos, bem como uma possível confirmação do número de ligantes que participam da estequiometria dos complexos, relativos às

perdas de massa observadas.

Neste trabalho não serão feitas atribuições rigorosas de fórmulas e massa dos intermediários e produtos gasosos de decomposição.

As atribuições das temperaturas referentes ao início e término de cada perda de massa foram feitas, através de uma curva de calibração, a qual é baseada na temperatura Cúrie, de várias substâncias padrões.

Com a curva de calibração é possível a correção das temperaturas de interesse de cada curva T.G.

Os perfis das curvas termogravimétricas são mostradas nas Figuras 4.1-4.2. Os dados relativos às percentagens de perda de massa se encontram na Tabela 4.3., foram obtidos conforme WENDLANDT (1964).

TABELA 4.3. Resultados das análises termogravimétricas para os complexos $|\text{Li}(\text{DCh-18-Cr-6})|^+ |\text{AsF}_6|^-$ e $|\text{Li}(\text{12-Cr-4})_2|^+ |\text{AsF}_6|^-$

Compostos	Fragmento	Perda de massa %		Faixa de temperatura °C
		Calc.	Obs.	
$ \text{Li}(\text{12-Cr-4})_2 ^+ \text{AsF}_6 ^-$	12-Cr-4	32,13	- 33,67	158 - 286°C
	12-Cr-4	32,13	- 44,89	286 - 312
	LiAsF ₆	35,74	- 5,6	312 - 800
	Resíduo		15,84	
$ \text{Li}(\text{DCh-18-Cr-6}) ^+ \text{AsF}_6 ^-$	DCh-18-Cr-6	65,62	- 86,12	140 - 275
	LiAsF ₆	34,48	- 10,06	275 - 800

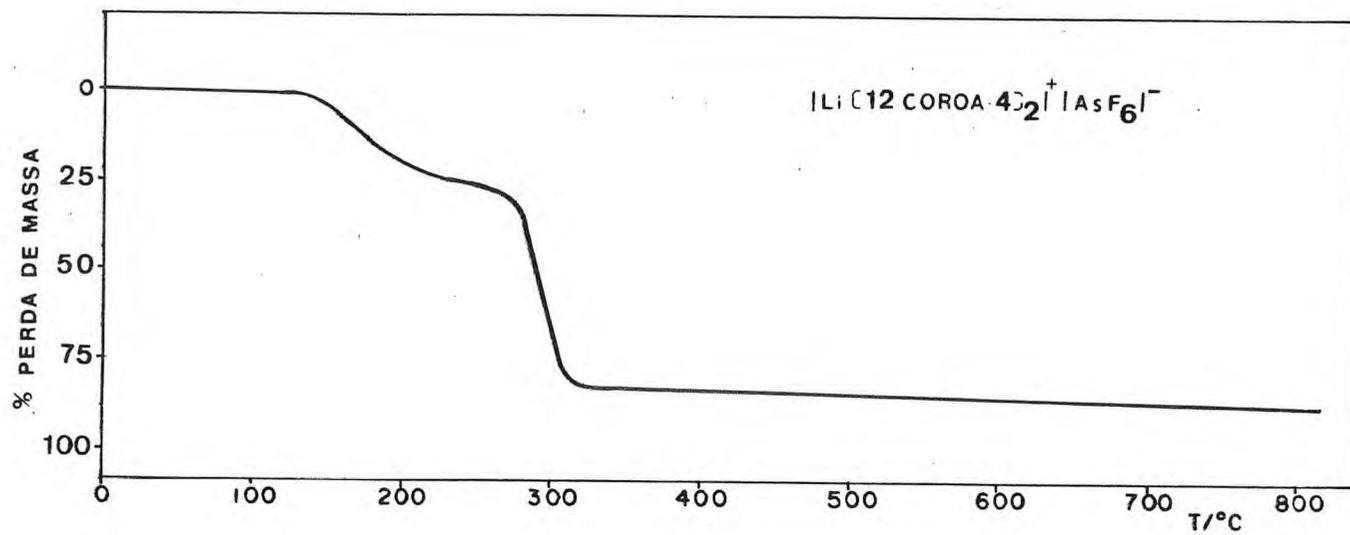


FIGURA 4.1. Curva termogravimétrica para o composto $|\text{Li}(12\text{-Cr-4})_2^+|\text{AsF}_6^-$

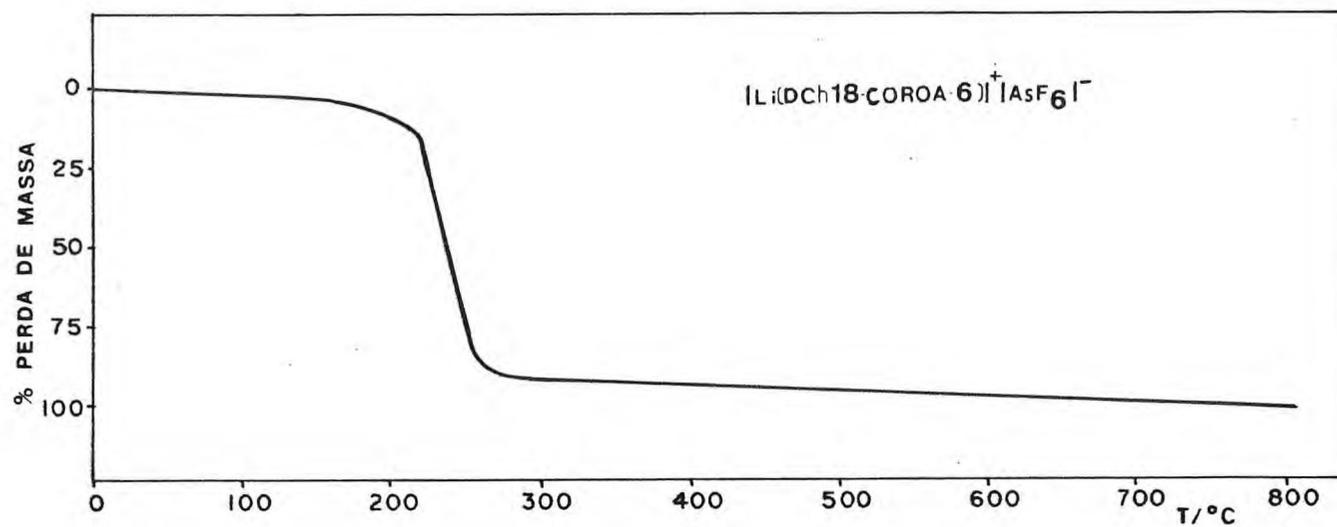


FIGURA 4.2. Curva termogravimétrica para o composto $[Li(DCh-18-Cr-6)]^+ [AsF_6]^-$

A curva termogravimétrica para o complexo $[\text{Li}(\text{12-Cr-4})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ apresenta três etapas de perda de massa com três inflexões bem definidas: a primeira etapa de perda de massa que compreende a faixa de temperatura 158-286°C, é atribuída à saída de um ligante, 12-Cr-4; a segunda em 286-312°C corresponde à saída do segundo ligante com parte do sal; e a terceira etapa, 312-800°C correspondente à saída do sal. A percentagem de resíduo observada é de 15,84%, no entanto não foi possível uma atribuição para o mesmo.

A curva termogravimétrica referente ao complexo $[\text{Li}(\text{DCh-18-Cr-6})]^+ [\text{AsF}_6]^-$ apresenta duas etapas de perda de massa bem definidas: a primeira etapa, compreendida entre a faixa de temperatura de 140-275°C é atribuída à saída do ligante, DCh18Cr6 com parte do sal; e a segunda etapa corresponde à perda de massa do restante do sal. As saídas do ligante e do sal são subseqüentes.

4.4. MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA

As medidas de condutância molar dos complexos foram realizadas, com o objetivo de evidenciar ou não a coordenação do anion hexafluoroarsenato.

De acordo com BOGGESS & ZAKTO (1975), medidas de condutância em solventes orgânicos e inorgânicos tem sido usada para a determinação da estrutura de complexos de coordenação, desde a

época de ALFRED WERNER. A determinação de dados de condutância para compostos de coordenação e interpretação desses dados, em termos de possíveis estruturas, requer conhecimento prévio no campo da Química de coordenação.

O uso de solventes orgânicos em medidas de condutividade tem aumentado bastante. A água, como solvente para medidas de condutância, é indesejável, devido a interferência da hidrólise no fenômeno estudado.

O erro mais comum em medidas de condutividade de soluções em solventes não aquosos é a contaminação do solvente e soluções pela água. Os solventes devem ser previamente purificados e as soluções manipuladas sob atmosfera inerte. O gás utilizado deve passar também por um processo de purificação.

A escolha do solvente é de fundamental importância. De acordo com GEARY(1971), um bom solvente não aquoso para medidas eletrolíticas, deve apresentar:

a) baixa viscosidade, uma vez que um solvente muito viscoso, diminui a mobilidade iônica;

b) alta constante dielétrica, para evitar grandes interações eletrostáticas, as quais diminuem o grau de dissociação e conseqüentemente a solubilidade do soluto.

c) pequena capacidade doadora para íons metálicos, porque se o solvente for um bom coordenante poderá competir com o ligante;

- d) baixa condutividade específica, para não interferir nos valores encontrados para o íon em solução; e
- e) facilidade de purificação.

A TABELA 4.4., página 65, fornece algumas propriedades de solventes não aquosos, importantes para medidas de condutividade eletrolítica.

Normalmente usa-se a condutividade molar.

$$\Lambda_M = \frac{1000K}{R C_M}$$

Onde K é a constante da cela, R é a medida da resistência e C_M é a concentração molar. Se no entanto, a concentração é dada em normalidade, teremos

$$\Lambda_e = \frac{1000K}{R C_N}$$

Onde Λ_e é a condutância equivalente e C_N a concentração normal.

Segundo GEARY (1971) a faixa de condutância molar para complexos de concentração milimolar de diferentes tipos de eletrólitos, em nitrometano pode ser observado na Tabela 4.5., página 66.

TABELA 4.4. Algumas propriedades relevantes de solventes para medidas de condutividade.

Solvente	Constante dielétricas 25°C	Viscosidade 25°C	Condutância específica ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Donicidade DN
(AN)	36,2 ^a	0,325 ^a	$5,9 \times 10^{-8a}$	14,1 ^b
(MeOH)	32,6 ^a	0,545 ^a	$1,5 \times 10^{-9a}$	19,1 ^b
(NM)	35,9 ^a	0,595 ^a	$6,56 \times 10^{-7a}$	2,7 ^b
(CP)	64,4 ^c	2,530 ^c	$8,9 \times 10^8$	15,1 ^d
(HMPA)	29,6 ^c	3,24	-	38,8 ^b
(THF)	7,39 ^f	0,46 ^f	-	20,0 ^b
(DMSO)	46,4 ^c	2,003 ^c	3×10^{-8}	29,8 ^b
(DMF)	36,71 ^c	0,802 ^c	$0,6-2,0 \times 10^{-7a}$	26,6 ^b

a) GEARY (1971)

b) MAYER (1980)

c) BUTLER (1969)

d) COETZEE (1980)

e) MAYER (1976)

f) VENKATASETTY (1980)

TABELA 4.5. Intervalos sugeridos por GEARY (1971) para valores de condutância molar (Λ_M) de diferentes tipos de eletrólitos em solução da ordem de 1mm em nitrometano, a 25°C.

Tipo de eletrólito	Intervalos de Λ_M ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
1:1	75 - 95
2:1	150 - 180
3:1	220 - 260
4:1	290 - 330

A TABELA 4.6. fornece as condutâncias molares dos complexos obtidos. Como se pode verificar os complexos atingem a faixa de eletrólito 1:1, indicando que o ânion hexafluoroarsenato está fora da esfera de coordenação, conseqüentemente pode-se sugerir que os complexos formados possuem estrutura iônica.

TABELA 4.6. Condutância molar dos complexos $|\text{Li}(18\text{-Cr-6})|^+|\text{AsF}_6|^-$, $|\text{Li}(\text{DCh-18-Cr-6})|^+|\text{AsF}_6|^-$ e $|\text{Li}(12\text{-Cr-4})_2|^+|\text{AsF}_6|^-$ a 25°C. em soluções milimolares de nitrometano.

Complexo	$\Lambda_M (\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
$ \text{Li}(\text{DCh-18-Cr-6}) ^+ \text{AsF}_6 ^-$	73
$ \text{Li}(18\text{-Cr-6}) ^+ \text{AsF}_6 ^-$	74
$ \text{Li}(12\text{-Cr-4})_2 ^+ \text{AsF}_6 ^-$	76

4.5. TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA

As titulações condutométricas tiveram como meta imediata, estudar o comportamento da condutância do composto hexafluoroarsenato de lítio em vários sistemas, como também, imediatamente buscar o entendimento das interações competitivas sal-poliéter, e ainda determinar a relação poliéter:sal nos compostos formados.

Embora pela indicação do sistema internacional de unidades seja mais adequado o uso de condutância molar como expressão correta de medida, para permitir a comparatividade com outros trabalhos, escolheu-se como parâmetro a medir, o que se denominou de "condutância equivalente" plotada versus a razão molar por litro/sal de lítio.

A rigor sabe-se que a condutância equivalente é a soma das condutâncias iônicas isoladas.

$$\Lambda^0_{\text{total}} = \gamma^0_+ \Lambda_{\text{câtion}} + \gamma^0_- \Lambda_{\text{ânion}}$$

O conceito aqui representado não mede verdadeiramente os fatos expressos no fenômeno acima, uma vez que não se garante a presença dos íons isolados. A simplificação consiste em trocar o fenômeno por um valor obtido pela fórmula.

$$\Lambda = \frac{\tilde{\Lambda} \times 1000}{C}$$

Onde $\tilde{\Lambda}$ é a condutância específica e C a concentração normal.

Outra simplificação refere-se a condutância equivalente limite indicada por Λ_0 . Tratando-se de eletrólito fraco, os valores deveriam ter sido obtidos por tratamento aproximativos mais sofisticados como os de FUOSS & KRAUS (1935) e FUOSS & SHEDLOVSKY (1949) citados por VENKATASETTY (1980).

Contudo, para possibilitar a comparação com os valores da literatura optou-se pelo método proveniente da lei empírica de KOLRAUSCH utilizado por VENKATASETTY (1975) primeiro estabele

ce uma relação empírica entre a condutância equivalente e raiz quadrada da concentração. Até concentrações de 0,01N pode-se encontrar um trecho da curva com relação linear entre Λ e $C^{1/2}$ permitindo extrapolação e interseção com a ordenada. No referido trabalho extraiu-se o valor referencial de $\Lambda_0 = 22,3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$, para a condutância equivalente limite hexafluoroarsenato de lítio em CP e que conferem as medidas iniciais deste trabalho como estando dentro da faixa deste valor para soluções 10^{-3} M . (Fig. 11 apêndice B).

A condutância ocorre principalmente a partir dos seguintes fatores: velocidade de migração, concentração e carga dos íons. Afetando a velocidade ter-se-á: tamanho da espécie migrante, viscosidade do meio, efeito de assimetria e efeito eletroforético. O primeiro depende da maior ou menor tendência à associação do sal e seu grau de solvatação, relacionada portanto com as propriedades do solvente, como por exemplo, donicidade (DN), constante dielétrica, polaridade e outros.

Com relação ao efeito eletroforético assim se explica: o campo externo aplicado não atua somente sobre o íon central, mas também sobre a nuvem de carga oposta que o rodeia. Portanto temos de tratar da migração de uma partícula bem grande sob a influência do campo elétrico. Sendo em geral aglomerados de dimensões coloidais, é adequado que se descreva o fenômeno como efeito eletroforético. No entanto, analisaremos apenas os aspectos relacionados ao sal, associação do sal e seu grau de solvatação.

O desempenho das baterias de lítio, de alta densidade

será aumentada, se forem preparados eletrólitos orgânicos de maior condutividade. Com este fim, estão sendo testados, os efeitos de adições de poliéteres coroa na condutividade de eletrólitos, cujos solutos são sais de lítio. Os eletrólitos à base de solventes orgânicos possuem baixa condutividade, devido principalmente, à associação de íons, que constituem o soluto.

A complexação dos sais de lítio com os poliéteres cíclicos afeta a condutividade da solução do sal, uma vez que a interação Li-poliéter coroa é muito forte fazendo com que o cátion se distancie do seu ânion. Este efeito da coordenação vem sendo investigado em triplíce função: do ânion, do composto complexionante e da concentração. O estudo dos resultados vem sendo feito através do uso de modelos interpretativos das interações competitivas cátions-ânions-solventes-ligante e de sua influência nos fatores ligados ao fenômeno da condutância.

ANGRES & JAMES (1979) observaram o efeito de adições do 12-coroa-4 à solução de LiClO_4 em carbonato de propileno e LiBF_4 em tetrahydrofurano. (Vide figura 1 do apêndice B).

OLMSTEAD (1981) constatou um aumento de condutividade ao ser adicionado o agente complexionante 12-coroa-4 à solução de LiI e LiCSN em dioxalona. Contudo em nenhum dos casos foi possível determinar a relação poliéter:metal (vide figuras 2-3 do apêndice B).

TAKEDA, em 1980, estudou o efeito da adição dos poliéteres coroa, 15-coroa-5, 18-coroa-6 e DB-24-coroa-8 à soluções de LiClO_4 em carbonato de propileno. Observou que, com a adição

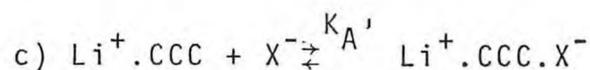
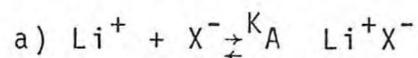
do 15-coroa-5, ocorria um aumento na condutância enquanto que com a adição dos 18-coroa-6 e DB24-coroa-8, nenhuma modificação foi denotada. (Vide figuras 4-6 do apêndice B).

HOPKINS & NORMAN (1980) usaram como complexionantes os poliéteres cíclicos: 18-coroa-6; 12-coroa-6; 12-coroa-4; 15-coroa-5 e TM-12-coroa-4, como sal o LiI e como solvente a acetoni-trila, obtendo como resultado para todos os casos, um aumento de condutividade. (Vide figura 7-8 do apêndice B).

Neste trabalho procurou-se encontrar sistemas, que aumentassem a condutividade do hexafluoroarsentato de lítio em solventes orgânicos. De acordo com AUBORN (1973) e VENTAKASETTY (1980), algumas misturas de solventes, favorecem a condutividade, fato que pode ser explicado, através da modificação da constante dielétrica com a mistura e da solvatação preferencial do íon por um dos solventes.

A interpretação das curvas de titulação condutométricas, exige um modelo com bases teóricas razoáveis. O esquema citado por OLMSTEAD (1981a) e mais os conceitos de donicidade (DN) do solvente surgido nos trabalhos de GUTMANN (1966), suprem esta necessidade.

O modelo de OLMSTEAD tem o seguinte esquema:

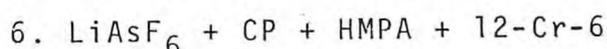
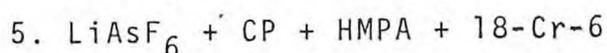
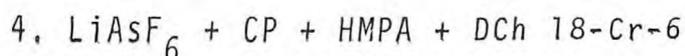


A adição de compostos complexionantes de cátion (CCC), pode aumentar ou diminuir a condutância, dependendo do sal e solvente. Considerando um sal não associado ($K_A' > K_A$) em solventes polares, de um modo geral a condutância diminui porque a mobilidade do cátion complexado é menor que a do cátion livre. Se no entanto, o sal se encontra associado, a adição do composto complexionante, causa a dissociação do par, conseqüentemente um aumento na condutividade. Pode ocorrer que o sal esteja muito associado e a constante de complexação K_C , seja muito alta, então ocorrerá um aumento na condutividade. Se K_A' e K_A são aproximadamente iguais, nenhuma diferença significativa entre a ação do solvente e do ligante é observada, não ocorrendo praticamente alteração de condutividade.

Para os sais de lítio, deve-se usar solventes orgânicos com alta constante elétrica $\epsilon > 10$, por serem adequados para superar a energia de rede dos referidos sais, constituídos de pequenos íons. Contudo se os solventes são agentes coordenantes suficientemente fortes, isto é, possuem alto valor de DN, grandes íons complexos podem ser formados.

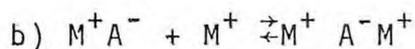
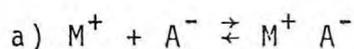
As condutâncias foram determinadas em sistemas de soluções diluídas de vários tipos.

- LiAsF_6 em CP.
- LiAsF_6 em CP + HMPA
- 1. LiAsF_6 + CP + CDh 18-Cr-6
- 2. LiAsF_6 + CP + 18-Cr-6
- 3. LiAsF_6 + CP + 18-Cr-4

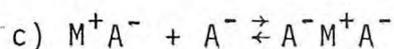


A diluição foi intencional para diminuir o mais possível a presença de pares associados e mesmo tríplexes. A idéia de existência destes íons tríplexes surgiu como uma tentativa de explicar os perfis das curvas de condutividade versus concentração (como por exemplo as que aparece na figura 9 do apêndice B) no tocante a seus mínimos e trechos ascendentes.

As equações abaixo, retiradas de OLMSTEAD (1981b), indicam a possibilidade de aglomerados de íons (tríplexes) interferindo na regularidade de medida de condutividade.



ou



As figuras (4.3-4.8) mostram os gráficos de titulação condutométrica dos vários sistemas testados e as tabelas (4.7. - 4.12), os dados dos sistemas estudados, com as respectivas condutâncias equivalentes. Em alguns casos, as correções das condutâncias foram feitas a 25°C, de acordo com WILLIARD (1973). Tratamentos estatísticos usuais nada acrescentaram a interpretação dos fenômenos devido a natureza das curvas.

Para os sistemas 1 e 2, o poder coordenante dos poliéteres, DCh-18-Cr-6 e 18-Cr-6, supera a associação dos íons do

LiAsF_6 , implicando em um aumento de condutividade. No sistema 3 pode-se supor que a alta associatividade do sal em solução (fato indicado pela baixa $\lambda_0 = 22,4$) é menor que o fator associativo do conjunto Li^+CCCX^- prevalecendo este a ponto de tornar fácil o aparecimento de cristais, e conseqüentemente uma diminuição de íons livres repercutindo no abaixamento da condutividade.

Acrescente-se ainda que pelos resultados da análise elementar a relação metal:ligante sendo de 1:2, indica a constituição em bloco de dois ligantes poliêteres para um íon lítio em comparação aos demais de proporção 1:1. Explica-se assim por mais um argumento a favor, a possível diminuição de velocidade de migração e resultante decréscimo de condutividade.

Nos sistemas 4 e 5, a hexametilfosforamida, com donicidade (DN) maior que a do carbonato de propileno (MAYER, 1980 ; CORTZE, 1980) atenua a etapa A, aumentando o K_C em 18-coroa-6 e dicitclohexil 18-coroa-6, em conseqüência, aumentando a condutividade.

No sistema 6, a hexametilfosforamida permite uma maior dissociação do LiAsF_6 , pela razão já exposta, facilita ao CCC, permitindo em maior extensão, a etapa C, de associação do íon complexo com o ânion, fato já observado no caso do carbonato de propileno puro.

As curvas titulométrica estudadas, não propiciaram uma verificação nítida da relação poliêter:metal em solução. Este fato já foi observado em trabalhos semelhantes, anteriormente

TABELA 4.7. Condutância equivalente de soluções do hexafluoroarsenato de lítio e dicitclohexil 18-coroa-6 em carbonato de propileno, nas razões molamolares de 0,0-2,0.

Razão molar coroa/sal	Razão volumétrica coroa/sal	Resistência (R)ohmX10 ⁴	Condutância específica (\bar{L})ohm ⁻¹ cm ⁻¹ X 10 ⁻⁴	Concentração (M)moles/1X10 ³	Condutância equiva- lente (Λ)ohm ⁻¹ cm ⁻¹ eq ⁻¹	
					Λ	Λ_c
0	0-5	2,31	0,2657	1	17,57	17,9
0,3	0,15-5	2,29	0,2680	0,9708	18,3	18,7
0,6	0,30-5	2,16	0,2842	0,9433	19,95	20,34
0,9	0,45-5	2,25	0,2728	0,9174	19,69	20,08
1,2	0,60-5	2,30	0,2669	0,8928	19,79	20,18
1,5	0,75-5	2,35	0,2612	0,8695	19,89	20,28
1,8	0,90-5	2,33	0,2635	0,8474	20,59	21,00
2,0	1,05-5	2,35	0,2612	0,8264	20,93	21,34

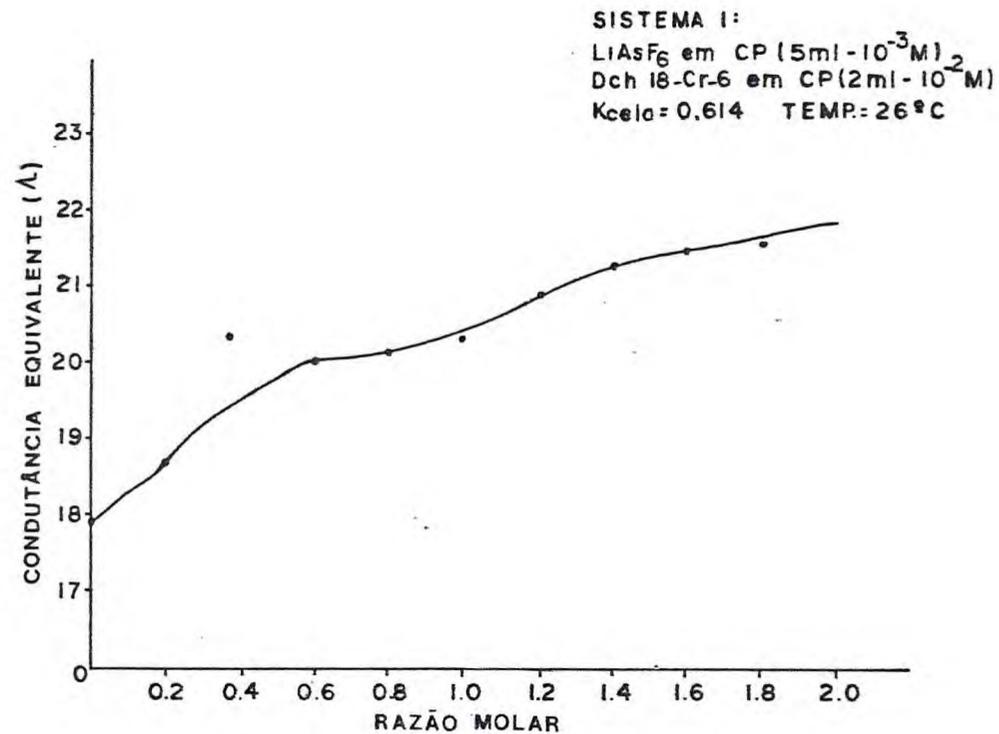


FIGURA 4.3. Condutância equivalente de soluções de hexafluoroarsenato de lítio e dicitclohexil 18-coroa-6 em carbonato de propileno versus razão molar e poliêter/sal.

TABELA 4.8. Condutância equivalente de soluções do hexafluoroarsenato de lítio e 18-coroa-6 em carbonato de propileno, nas razões molares de 0,0-2,0.

Razão molar coroa/sal	Razão volumétrica coroa/sal	Resistência (R)ohmX10 ⁴	Condutância específica (\bar{L})ohm ⁻¹ cm ⁻¹ X 10 ⁻⁴	Concentração (M)moles/1X10 ³	Condutância equiva- lente (Λ)ohm ⁻¹ cm ⁻¹ eq ⁻¹	
					Λ	Λ_c
0	0-5	3,01	0,204	1	20,39	21,40
0,2	0,1-5	3,06	0,200	0,9803	20,46	21,48
0,4	0,2-5	3,10	0,198	0,9615	20,59	21,61
0,6	0,3-5	3,15	0,195	0,9433	20,66	21,69
0,8	0,4-5	3,18	0,193	0,9259	20,85	21,89
1,0	0,5-5	3,22	0,190	0,9090	20,97	22,01
1,2	0,6-5	3,20	0,191	0,8928	21,49	22,56
1,4	0,7-5	3,25	0,188	0,8771	21,53	22,60
1,6	0,8-5	3,29	0,186	0,8620	21,65	22,73
1,8	0,9-5	3,32	0,184	0,8474	21,82	22,91
2,0	1,0-5	3,37	0,182	0,833	21,87	22,96

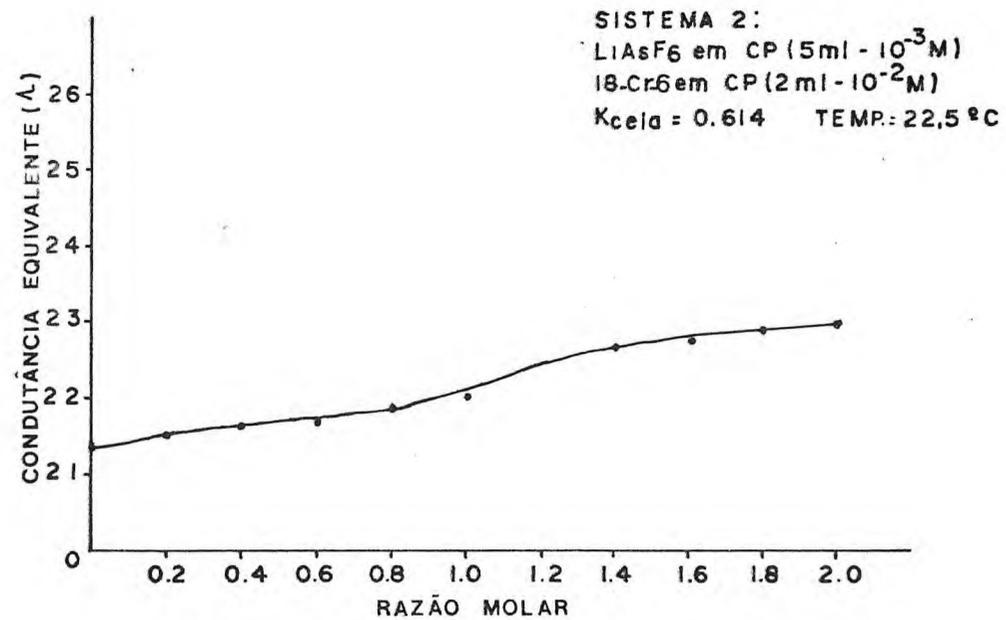


FIGURA 4.4. Condutância equivalente de soluções de hexafluoroarsenato de lítio e 18-coroa-6 em carbonato de propileno versus razão molar e polí-ter/sal.

TABELA 4.9. Condutância equivalente de soluções do hexafluoroarsenato de lítio e 12-coroa-4 em carbonato de propileno, nas razões molares de 0,0-2,0.

Razão molar coroa/sal	Razão volumétrica coroa/sal	Resistência (R)ohmX10 ⁴	Condutância específica (\bar{L})ohm ⁻¹ cm ⁻¹ X 10 ⁻⁴	Concentração (M)moles/1X10 ³	Condutância equivalente (Λ)ohm ⁻¹ cm ⁻¹ eq ⁻¹
0	0-10	2,85	0,2230	1	22,30
0,2	0,2-10	3,20	0,1987	0,9803	20,26
0,4	0,4-10	3,30	0,1927	0,9615	20,04
0,5	0,5-10	3,20	0,1918	0,9500	20,18
0,8	0,8-10	3,30	0,1917	0,9259	20,81
1,0	1,0-10	3,25	0,1889	0,9000	20,98
1,5	1,5-10	3,40	0,1805	0,8600	20,98
2,0	2,0-10	3,65	0,1682	0,8300	20,26

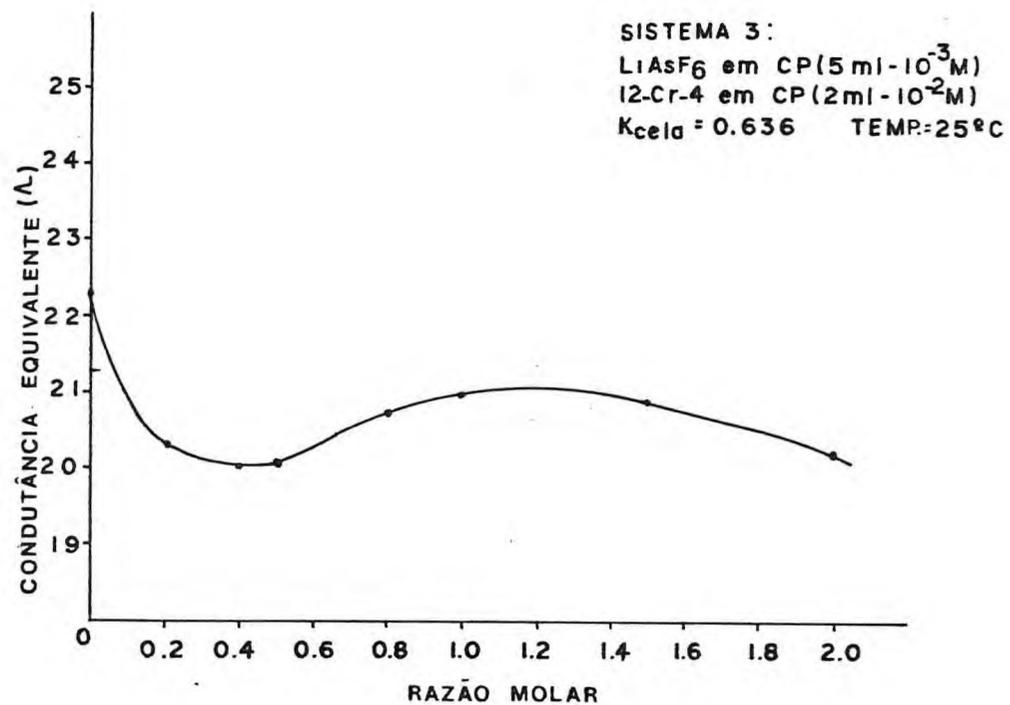


FIGURA 4.5. Condutância equivalente de soluções de hexafluoroarsenato de lítio e 12-coroa-4 em carbonato de propileno versus razão molar e poliê-ter/sal.

TABELA 4.10. Condutância equivalente de soluções de hexafluoroarsenato de lítio e diciclohexil 18-coroa-6 em mistura de carbonato de propileno e hexametilfosfora mida, nas razões molares de 0,0-2,0.

Razão molar coroa/sal	Razão volumétrica coroa/sal	Resistência (R)ohmX10 ⁴	Condutância específica (\bar{L})ohm ⁻¹ cm ⁻¹ X 10 ⁻⁴	Concentração (M)moles/1X10 ³	Condutância equiva- lente (Λ)ohm ⁻¹ cm ⁻¹ eq ⁻¹	
					Λ	Λ_c
0	0-5	2,42	0,2537	1,6185	15,67	16,76
0,3	0,16-5	2,48	0,2470	1,5678	15,75	16,85
0,6	0,32-5	2,54	0,2417	1,5198	15,90	17,01
0,9	0,48-5	2,61	0,2352	1,4762	15,93	17,04
1,2	0,64-5	2,66	0,2308	1,4343	16,09	17,21
1,6	0,80-5	2,73	0,2249	1,3948	16,12	17,25
1,9	0,97-5	2,80	0,2188	1,3551	16,14	17,26
2,0	1,13-5	2,81	0,2140	1,3197	16,21	17,34

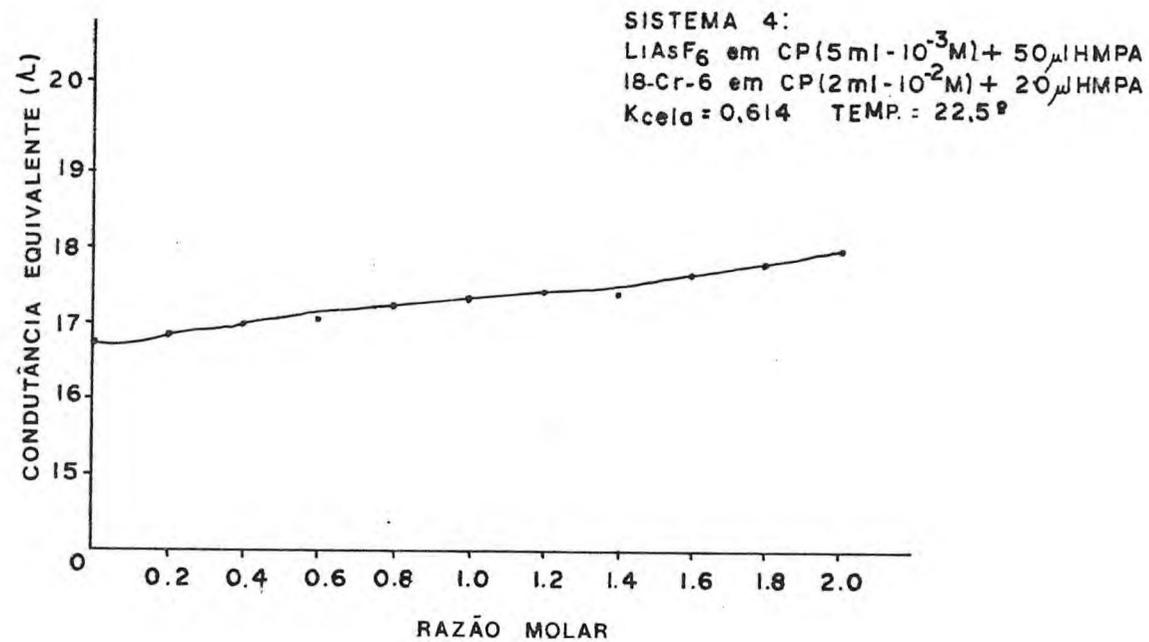


FIGURA 4.6. Condutância equivalente de soluções de hexafluoroarsenato de lítio e dicitclohexil-18-coroa-6 em mistura de carbonato de propileno e hexa-metilfosforamida versus razão molar, poliéter/sal.

TABELA 4.11. Condutância equivalente de soluções do hexafluoroarsenato de lítio e 18-coroa-6 em mistura de carbonato de propileno e hexametilfosforamida nas razões molares de 0,0-2,0.

Razão molar coroa/sal	Razão volumétrica coroa/sal	Resistência (R)ohmX10 ⁴	Condutância específica (L)ohm ⁻¹ cm ⁻¹ x 10 ⁻⁴	Concentração (M)moles/1X10 ³	Condutância equiva- lente (Λ)ohm ⁻¹ cm ⁻¹ eq ⁻¹
0	0-5	2,12	0,2889	1,4131	21,66
0,2	0,1-5	2,16	0,2842	1,3857	21,73
0,4	0,2-5	2,18	0,2810	1,3542	21,99
0,6	0,3-5	2,21	0,2778	1,3291	22,15
0,8	0,4-5	2,24	0,2734	1,3049	22,20
1,0	0,5-5	2,27	0,2698	1,2815	22,31
1,2	0,6-5	2,30	0,2663	1,2590	22,41
1,4	0,7-5	2,34	0,2623	1,2373	22,46
1,6	0,8-5	2,38	0,2579	1,2162	22,47
1,8	0,9-5	2,34	0,2620	1,2136	22,87
2,0	1,0-5	2,45	0,2506	1,1764	22,57

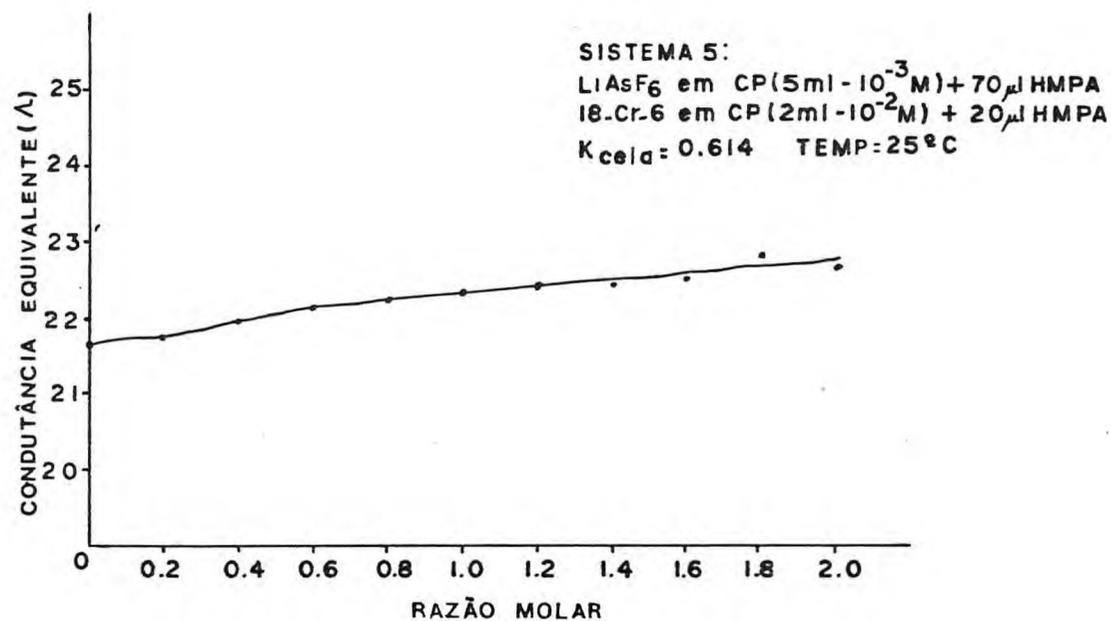


FIGURA 4.7. Condutância equivalente de soluções de hexafluoroarsenato de lítio e 18-coroa-6 em mistura de carbonato de propileno e hexametilfosforamida versus razão molar poliéter/sal.

TABELA 4.12. Condutância equivalente de soluções do hexafluoroarsenato de lítio e 12-coroa-4 em mistura de carbonato de propileno e hexametilfosforamida.

Razão molar coroa/sal	Razão volumétrica coroa/sal	Resistência (R)ohmX10 ⁴	Condutância específica (\bar{L})ohm ⁻¹ cm ⁻¹ X 10 ⁻⁴	Concentração (M)moles/1X10 ³	Condutância equivalente (Λ)ohm ⁻¹ cm ⁻¹ eq ⁻¹
0	0-10	2,8	0,2271	1	22,71
0,3	0,34-10	2,2	0,2795	0,9615	18,0
0,6	0,68-10	2,5	0,2494	0,9363	15,84
1,0	1,02-10	2,8	0,2231	0,9074	14,46
1,3	1,36-10	2,9	0,2155	0,8771	14,45
1,7	1,70-10	3,0	0,2125	0,8547	14,59
2,0	2,04-10	3,1	0,2051	0,8305	14,53

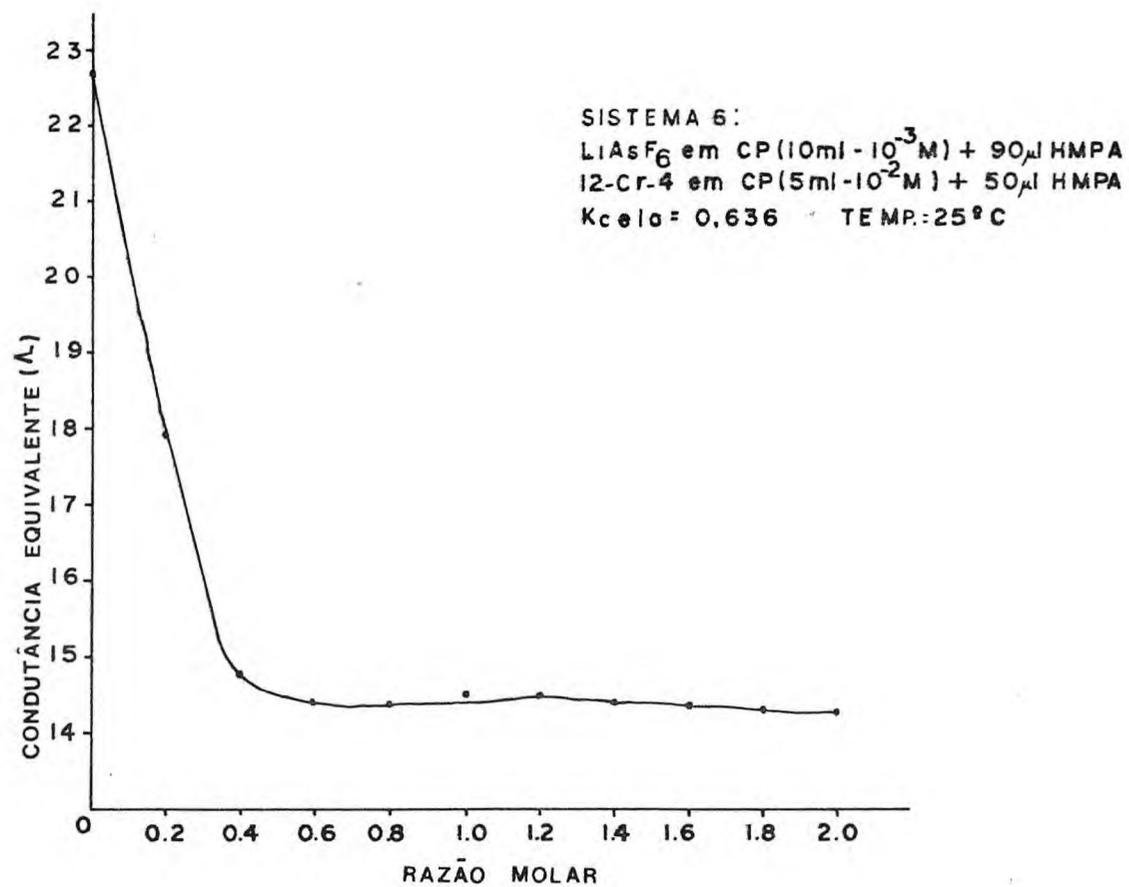


FIGURA 4.8. Condutância equivalente de soluções de hexafluoroarsenato de lítio e 12-coroa-4 em mistura de carbonato de propileno e hexametilfosforamida versus razão molar poliéter/sal.

estudados, ANGRES (1979), TAKEDA (1980), PEDERSEN (1972a) e HOPKINS (1980).

4.6. ESPECTROMETRIA DE MASSA

A espectrometria de massa foi utilizada neste trabalho, com o intuito de determinar a massa molecular dos complexos obtido pela interação de poliéteres cíclicos e o hexafluoroarsenato de lítio.

Um espectrômetro de massa é constituído de tal forma, a permitir a vaporização da amostra, produção, coleção e registro dos pions. Inicialmente, ocorre a vaporização da substância. O vapor produzido é conduzido, durante todo o período de medição do espectro, para a câmara de ionização. Para moléculas orgânicas, a ionização é conseguida mais comumente por "irradiação" com um feixe de elétrons ou seja, a ionização é por bombardeio eletrônico. O feixe de ionização é produzido a voltagem ajustável, por um fio de tungstênio, mantido aproximadamente a 1800°C. A energia do feixe de elétrons depende da voltagem e pode atingir 70eV, condição operacional mais frequentemente utilizada.

Os espectros de massa dos complexos resultantes da interação dos poliéteres cíclicos, 12-coroa-4, 18-coroa-6 e DCh 18-coroa-6, com hexafluoroarsenato de lítio, foram registrados, nas condições operacionais mais frequentes, usando-se um impacto eletrônico de 70eV.

O não aparecimento dos picos referentes aos íons moleculares dos complexos, nos espectros de massa, não exclui a possibilidade da existência desses complexos, na fase gasosa. A ausência desses picos provavelmente está relacionada às condições operacionais. O impacto eletrônico de 70eV deve ser muito forte para este tipo de composto. Isto é justificável, uma vez que foi observado por PARENTE (1980), a existência do pico do íon molecular para complexo do 12-coroa-4 com o iodeto de lítio, quando registrados a 20eV.

4.7. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PROTÔNICA

A ressonância magnética nuclear teve como objetivo investigar a formação do complexo entre os poliéteres cíclicos 12-coroa-4, DCh 18-coroa-6 e 18-coroa-6 e hexafluoroarsenato de lítio. Foi feito um estudo comparativo entre o espectro dos poliéteres livres e complexionados.

As figuras 4.9-4.14 mostram os espectros dos ligantes DCh 18-coroa-6, 18-coroa-6 e 12-coroa-4 livres e seus respectivos complexos.

Confrontando os espectros dos ligantes livres com os do complexo observamos: para o espectro de DCh 18-Cr-6 dois picos: primeiro referente aos prótons de $\text{CH}_2\text{-O}$ em 3,7ppm e segundo, em 1,45ppm do CH_2 do ciclohexil. Com a complexação ocorre um desdobramento do primeiro pico e uma modificação na forma do segundo pico. A modificação da influência sobre os prótons ,

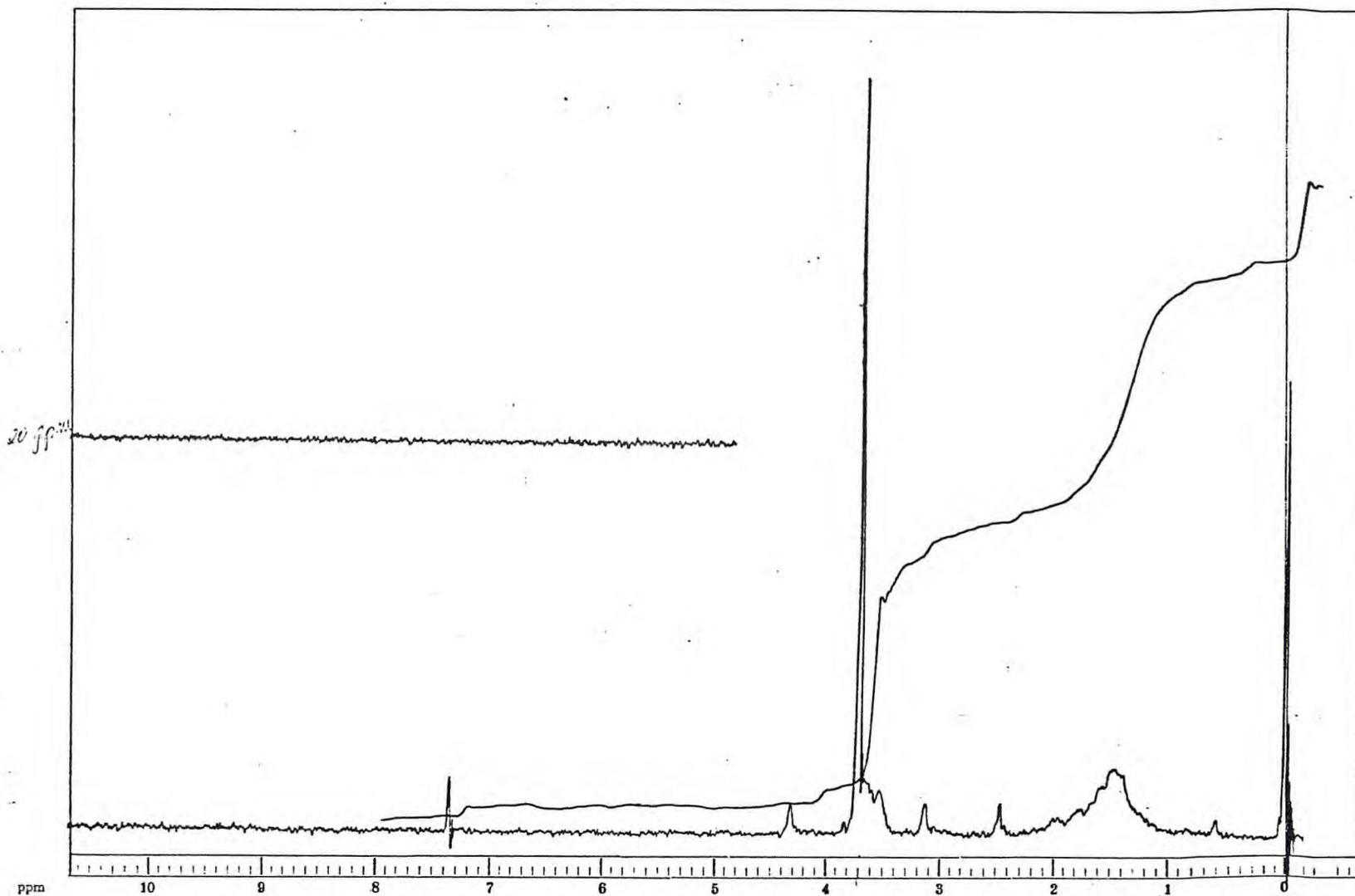


FIGURA 4.9. Espectro de ressonância magnética nuclear protônica do dicitclohexil-18-coroa-6 em CDCl_3 como solvente.

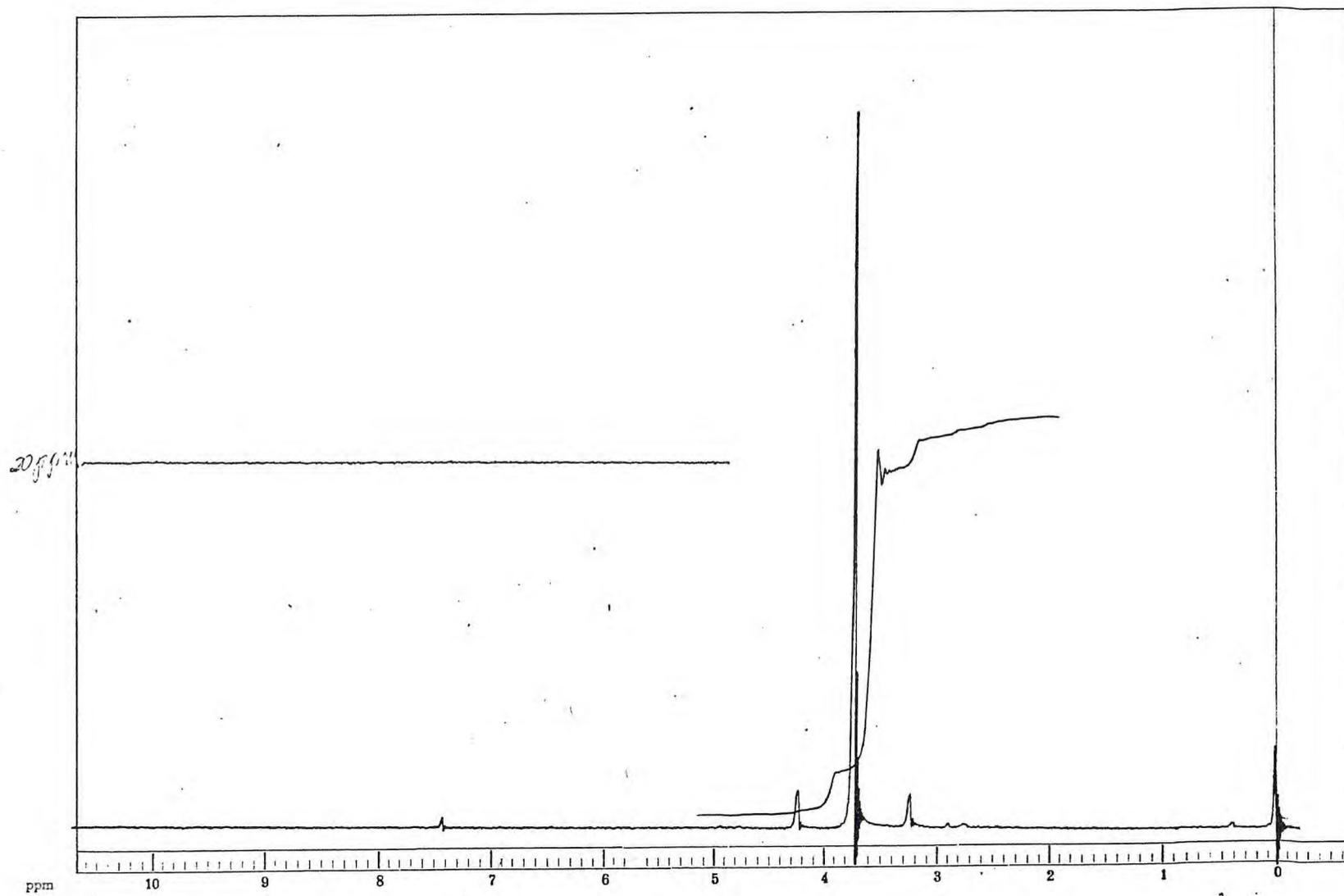


FIGURA 4.10. Espectro de ressonância magnética nuclear protônica do 18-coroa-6 em CDCl₃ como solvente.

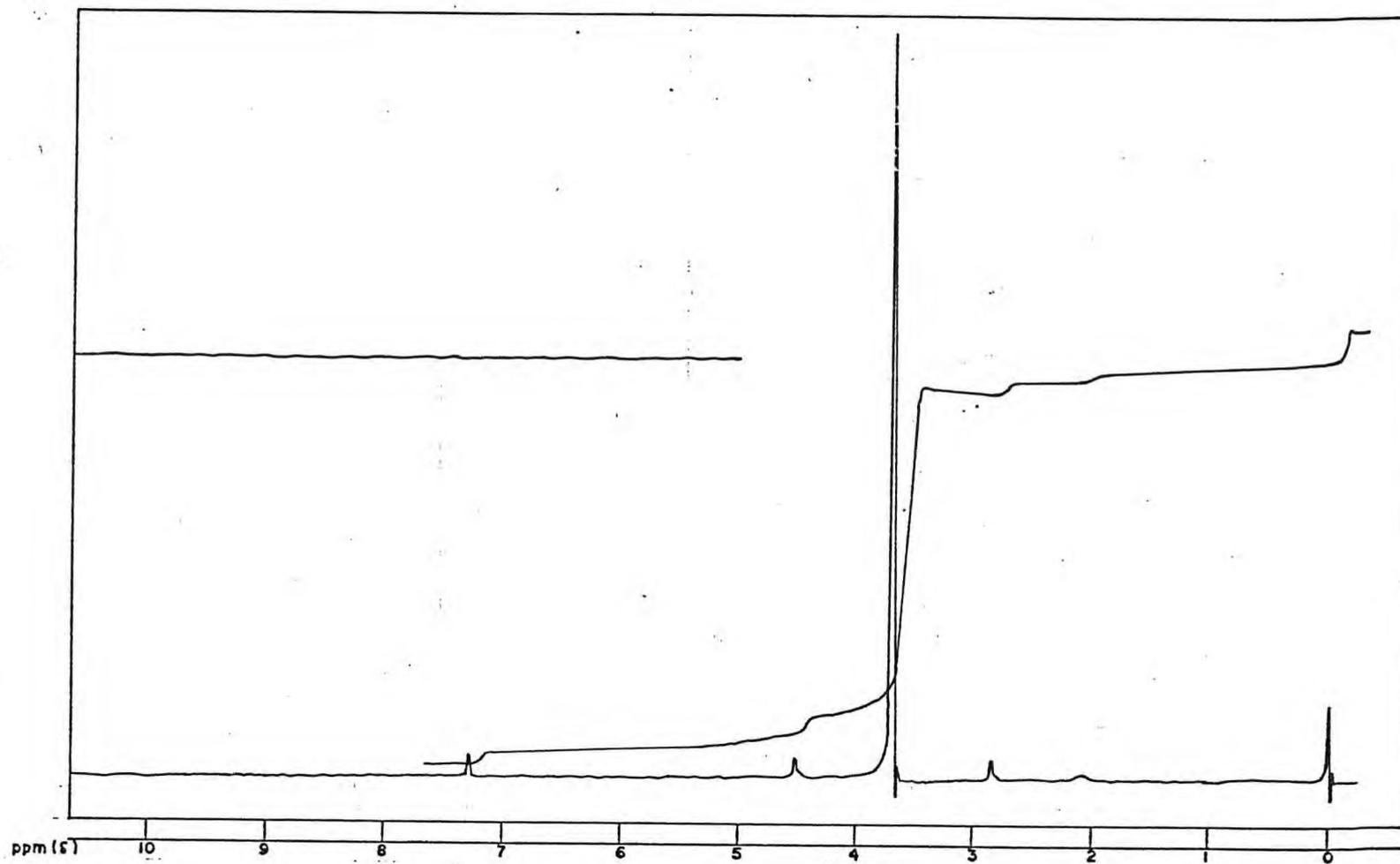


FIGURA 4.11. Espectro de ressonância magnética nuclear protônica do 12-coroa-4 em CDCl₃ como solvente.

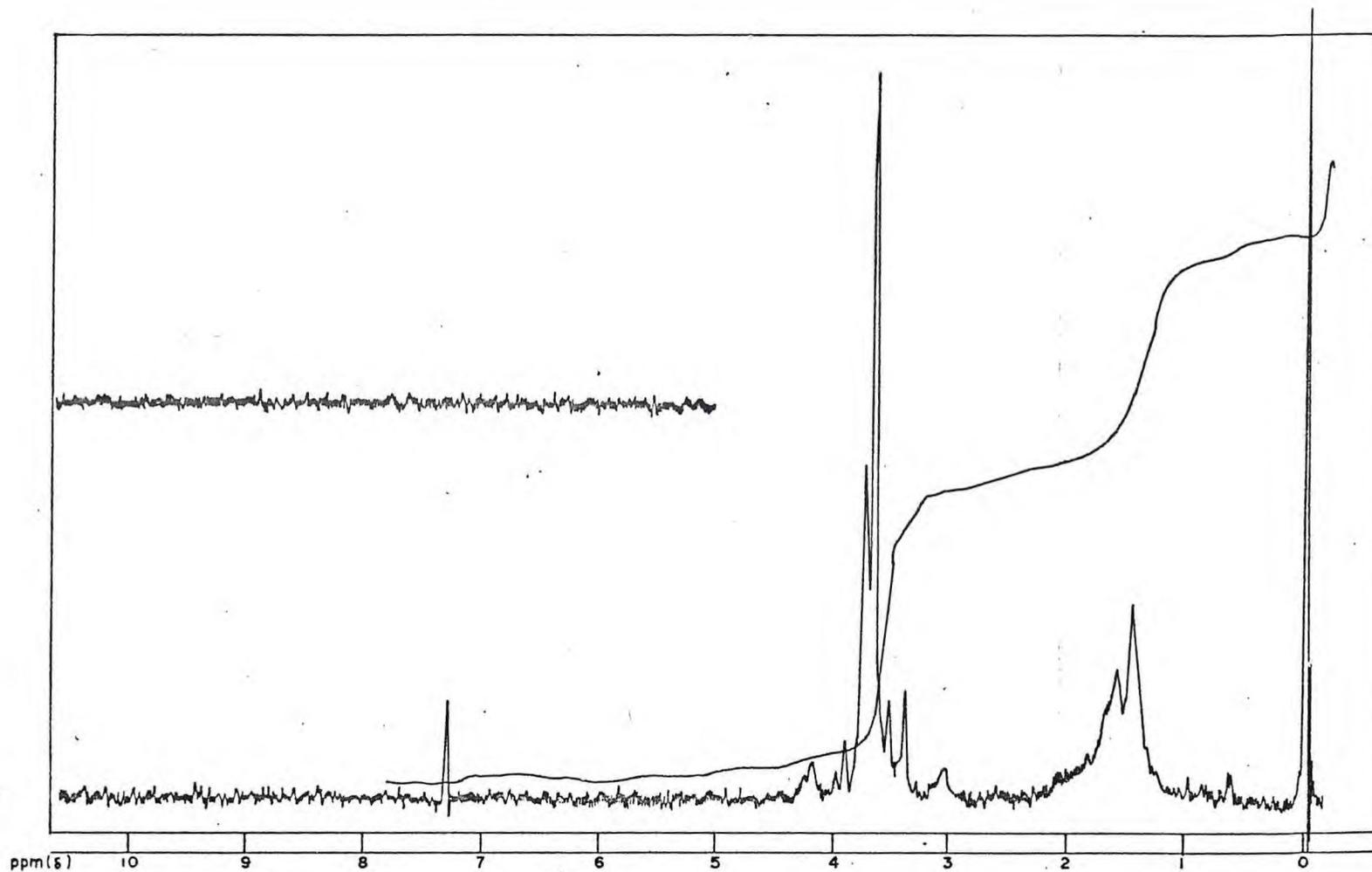


FIGURA 4.12. Espectro de ressonância magnética nuclear do complexo de hexafluoroarsenato de lítio com dicitclohexil 18-coroa-6, em CDCl_3 , como solvente.

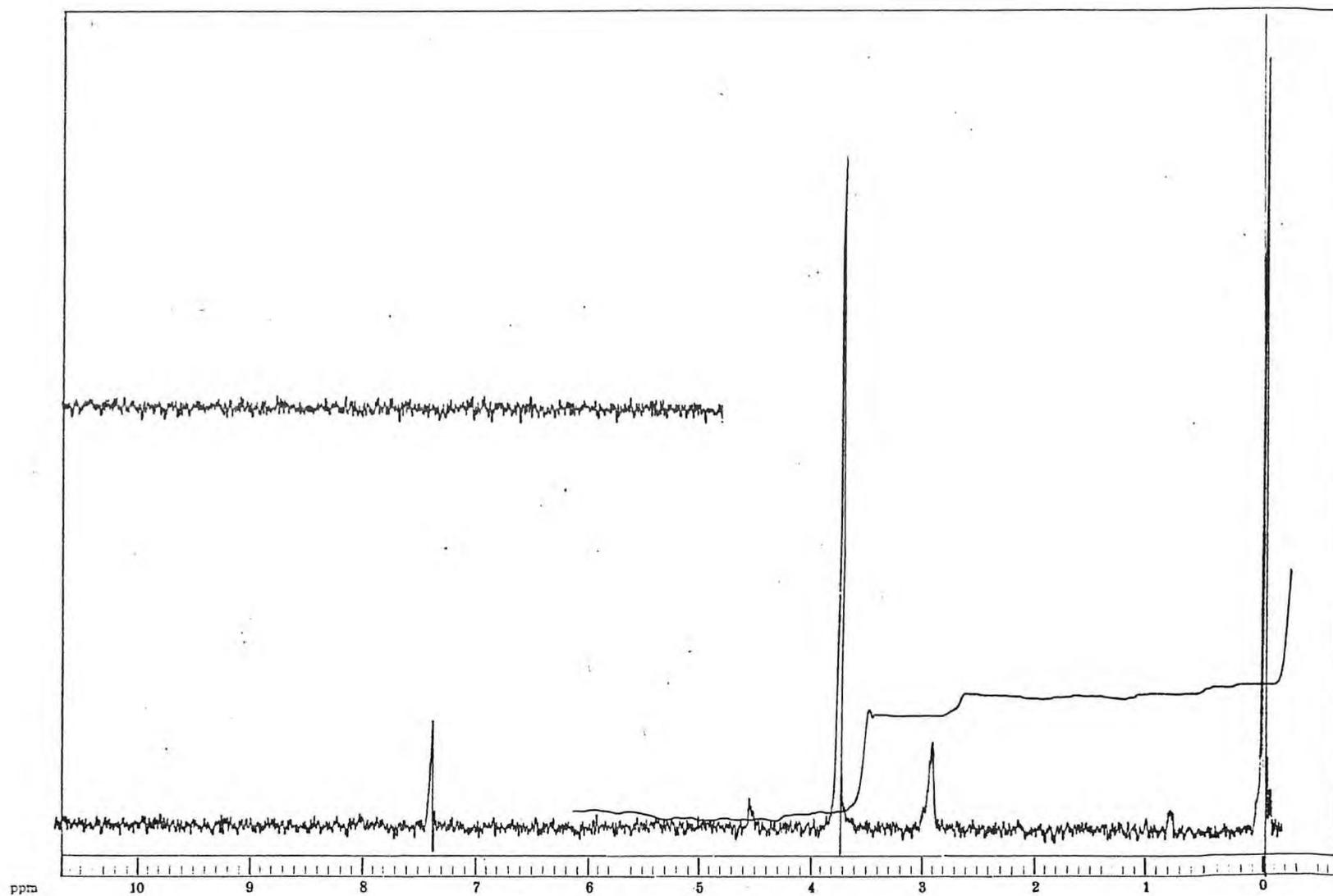


FIGURA 4.13. Espectro de ressonância magnética nuclear do complexo de hexafluoroarsenato de lítio com o 18-coroa-6 em CDCl_3 como solvente.

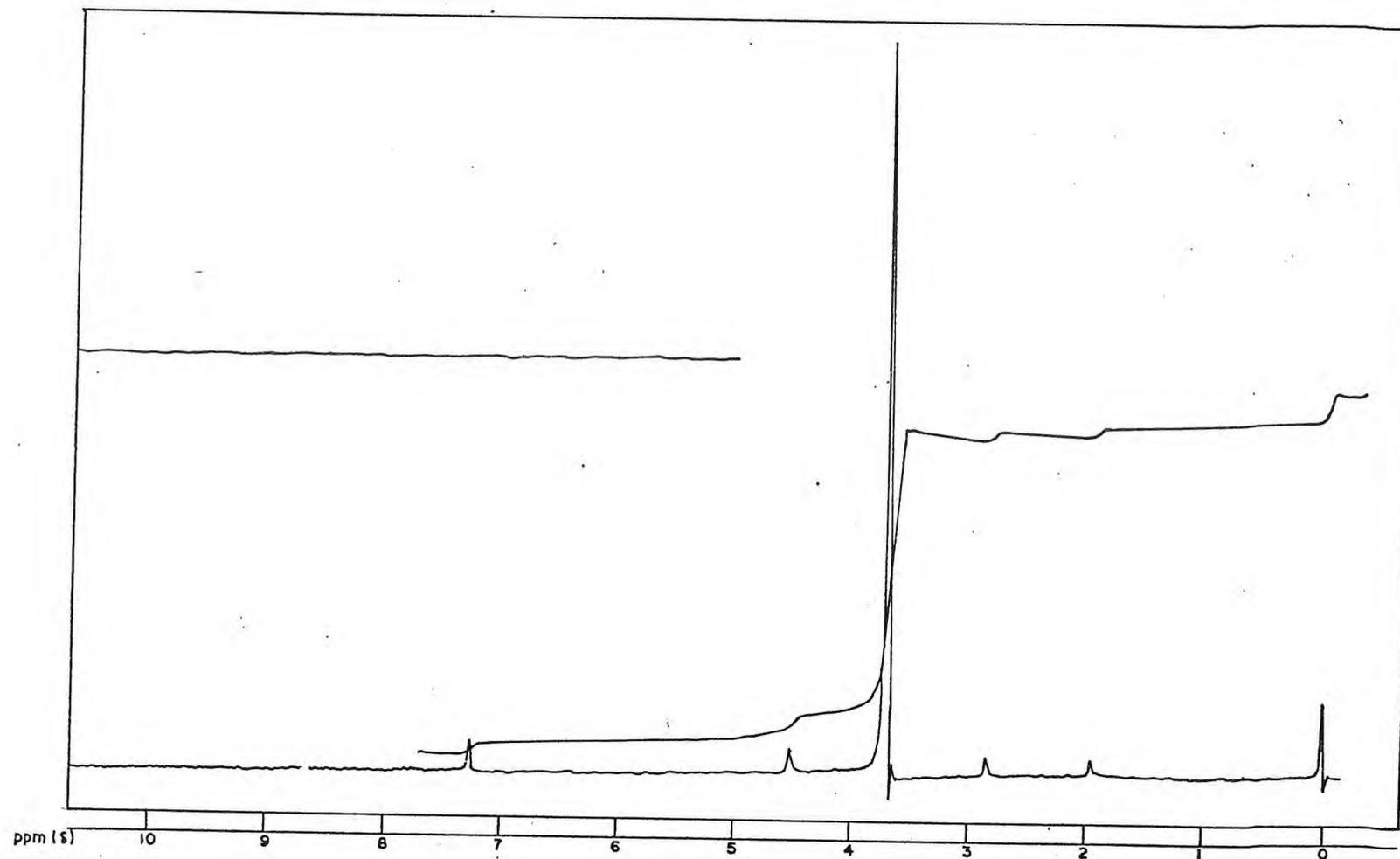


FIGURA 4.14. Espectro de ressonância magnética nuclear protônica do composto de hexafluoroarsenato de lítio com 12-coroa-4, em CDCl_3 como solvente.

possivelmente é devido a ligação Li-O oscilar, não ocorrendo sempre com os mesmos átomos de oxigênio. O espectro do 18-coroa-6 apresenta um único pico, referente aos prótons CH₂-O em 3,7ppm. No espectro do 18-coroa-6 complexado, ocorre o aparecimento de dois picos assimétricos e de intensidades diferentes que podem ser atribuídos a uma possível coordenação. Com relação aos espectros de 12-coroa-4 livre e coordenado, não ocorre nenhuma diferença significativa, que se possa atribuir rigorosamente à coordenação. A indicação de ligação pode estar obscurecida pela presença de dois ligantes (ligação "sanduiche") em torno do lítio com consequências que daí advêm para a vizinhança dos prótons. Pode-se supor que dentre os oito oxigênio das duas coroas, são quatro, no máximo se liguem de cada vez, alternando entre eles a ligação. Desta forma o pivo ficaria num ponto médio do valor entre o pico do ligante isolado e do complexionado através de todos os oxigênios. Considerando-se o baixo nível de resolução do aparelho (60MHz) fica em suspenso a afirmação da não coordenação.

4.8. INFRAVERMELHO

O estudo espectrofotométrico, na região compreendida entre 4000-200cm⁻¹, foi empreendido visando observar se ocorriam modificações indicativas de ligação através dos modos de vibração dos grupos CH₂ e CO, do éter coroa, quando comparado com o

do complexo, bem como informações com relação ao ânion, AsF_6^- .

De uma maneira geral, as vibrações que envolvem diretamente o átomo doador sofrem sensíveis deslocamentos, devido à redistribuição eletrônica na sua vizinhança. As vibrações que sofrem estes deslocamentos independem da natureza do metal. As outras vibrações da molécula doadora, praticamente não sofrem alterações com a presença da molécula acceptora.

Neste trabalho, foi feito um estudo comparativo dos espectros dos poliéteres cíclicos, dicitclohexil 18-coroa-6, 18-coroa-6 e 12-coroa-4, com os respectivos complexos do LiAsF_6 .

Os dados referentes às frequências vibracionais dos poliéteres cíclicos, do hexafluoroarsenato de lítio e complexos e suas respectivas atribuições se encontram na tabela 4.13. Os espectros são mostrados nas figuras 4.15-4.21.

As atribuições para os poliéteres cíclicos, dicitclohexil 18-coroa-6 e 18-coroa-6 estão baseados no trabalho de WILLIAMS (1977) por sua vez concordante com outros autores. Para o 12-coroa-4, as atribuições concordam com as de HOPKINS (1978). Considerando o hexafluoroarsenato, as atribuições são coerentes com BEGUN (1967).

Através do estudo comparativo dos espectros dos ligantes livres e coordenados, observa-se: nas regiões compreendidas entre $3000-3600\text{cm}^{-1}$ e $1200-800\text{cm}^{-1}$, os espectros dos ligantes, apresentam bandas de intensidades consideráveis, sendo que para algumas delas, não foi possível fazer nenhuma atribuição.

Nos espectros dos respectivos complexos, ocorre o desaparecimento de algumas bandas, bem como, modificações na forma da banda atribuída a vibração C-O-C.

A modificação da forma e pequenos deslocamentos para a banda atribuída C-O-C, quando complexado, sugerem que a coordenação ocorre através do oxigênio.

Este fato é unanimemente aceito por vários autores com referência a compostos de coordenação entre poliéteres coroa e metais. Cite-se entre outros, os trabalhos de WILLIAMS e DEAN (1977); FARAGO (1977); KING & KECKLEY (1974); HUBERT - PFALZGRAF & TSUNODA (1980); BUNZLI & WESSNER (1981).

O aparecimento de duas fortes bandas em 690 e 390cm^{-1} nos espectros dos complexos, são atribuídas as vibrações ν_3 e ν_4 do AsF_6^- (BEGUN, 1967). A frequência do ânion é praticamente a mesma, para os complexos considerados, indicando a não coordenação do hexafluoroarsenato.

Utilizou-se também a espectroscopia do infravermelho, para se verificar a possível interação Li-12-Cr-4, em solução.

Na figura 4.22, a banda em 360cm^{-1} é atribuída à vibração de ligação Li-poliéter através do oxigênio. O seu aparecimento ocorre com adição do poliéter coroa à solução do sal de lítio. Os dois gráficos A e B indicam o espectro antes de depois da adição. Estas interpretações coincidem com o pensamento de HOPKINS e NORMAN (1980) em situação semelhante.

TABELA 4.13. Frequências vibracionais de poliêteres cíclicos, hexafluoroarsenato de lítio e complexos (cm⁻¹)*.

Nome	A T R I B U I Ç Õ E S						
	{-CH ₂ -Rock}	{-CH ₂ -Wag}	{-CH ₂ -Scissors}	{-CH ₂ Stretch}	{O-C-O}{C-O-C}	v ₃ (AsF ₆)	v ₄ (AsF ₆)
18-coroa-6	833(s)	1280(m)	1460(m)	2812(s) 2885(vs)	960(vs)1108(vs) 1245(m)	-	-
Li(18-Cr-6) ⁺ AsF ₆ ⁻	845(s)	1260(m)	1455(m)	2880(s)	955(s) 1095(vs) 1245(m)	690(vs)	390(vs)
DCh-18-Cr-6	825(s)	1330(w) 1355(m)	1445(s)	2915(vs)	925(s) 1080(vs) 980(s)	-	-
Li(DCh18-Cr-6) ⁺ AsF ₆ ⁻	830(s)	1280(w) 1350(m)	1440(s)	2900(vs)	925(s) 1080(vs) 980(s) 1240(m)	690(vs)	390(vs)
12-coroa-4	-	1295(w) 1245(w)	1460(s) 1355(s)	2900(vs)	900(s) 1130(vs)	-	-
Li(12-Cr-4) ₂ ⁺ AsF ₆ ⁻	-	1290(m) 1245(m)	1370(s)	2900(vs)	915(s) 1130(m) 1085(m)	685(vs)	385(vs)
LiAsF ₆	-	-	-	-	-	699	390

* s = forte, m = médio, vs = muito forte, s = forte

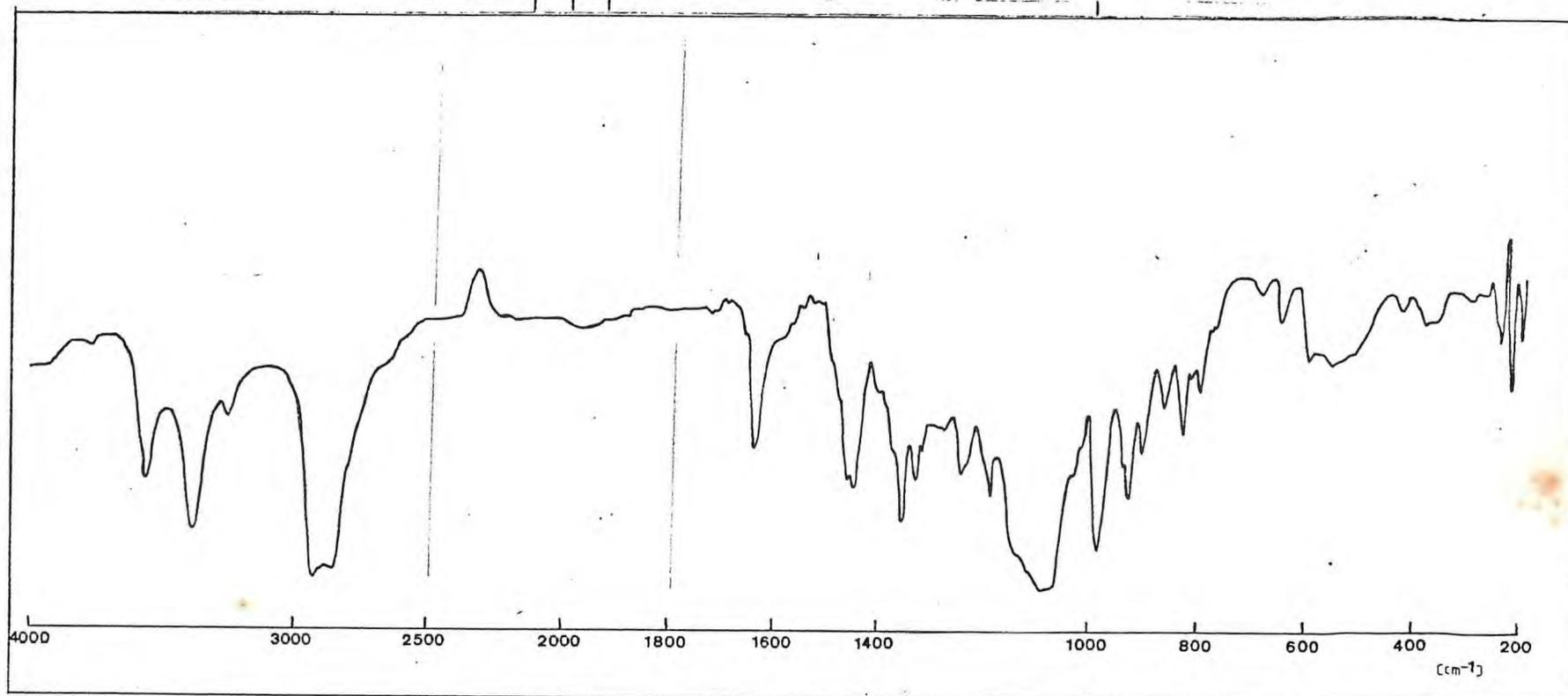


FIGURA 4.15. Espectro vibracional na região do infravermelho do dicitlohexil 18-coroa-6, em pastilha de KBr.

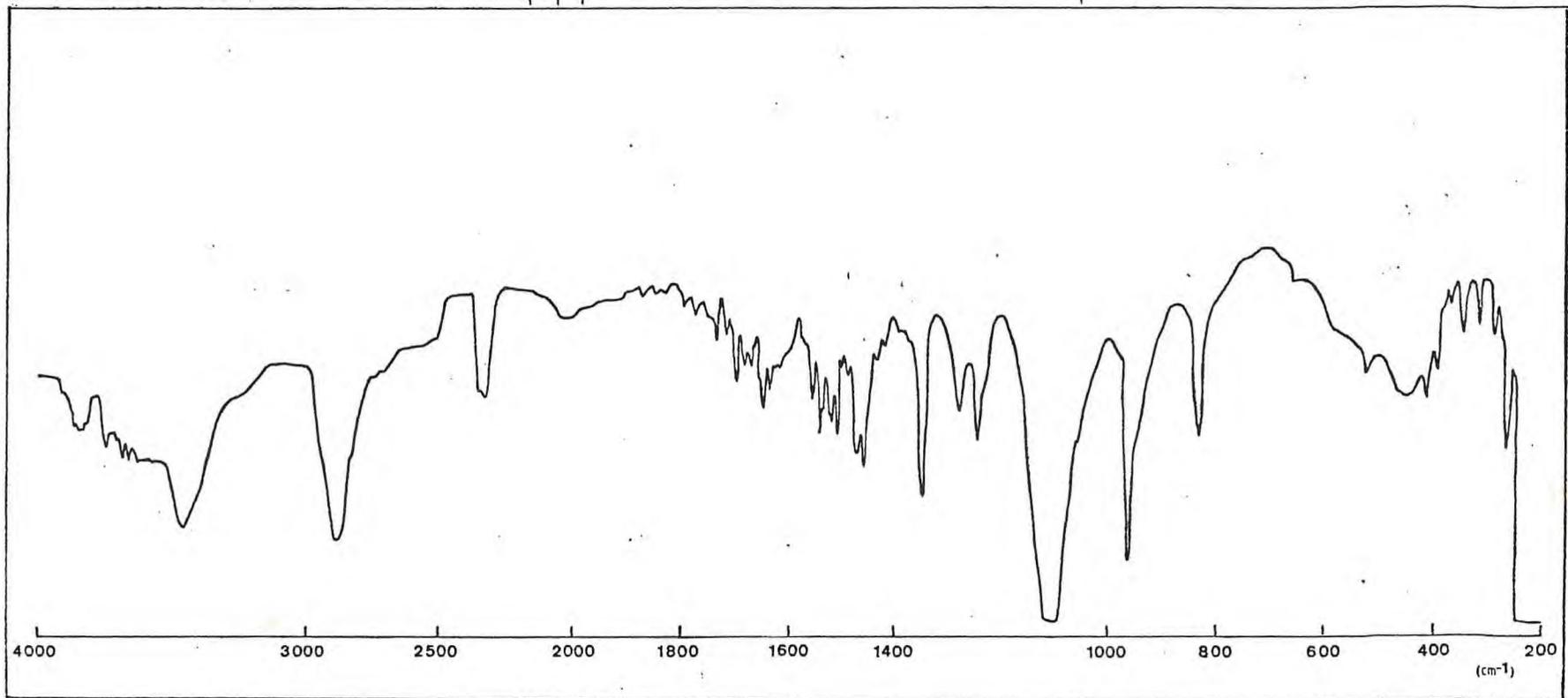


FIGURA 4.16. Espectro vibracional na região do infravermelho do 18-coroa-6, em pastilha de KBr.

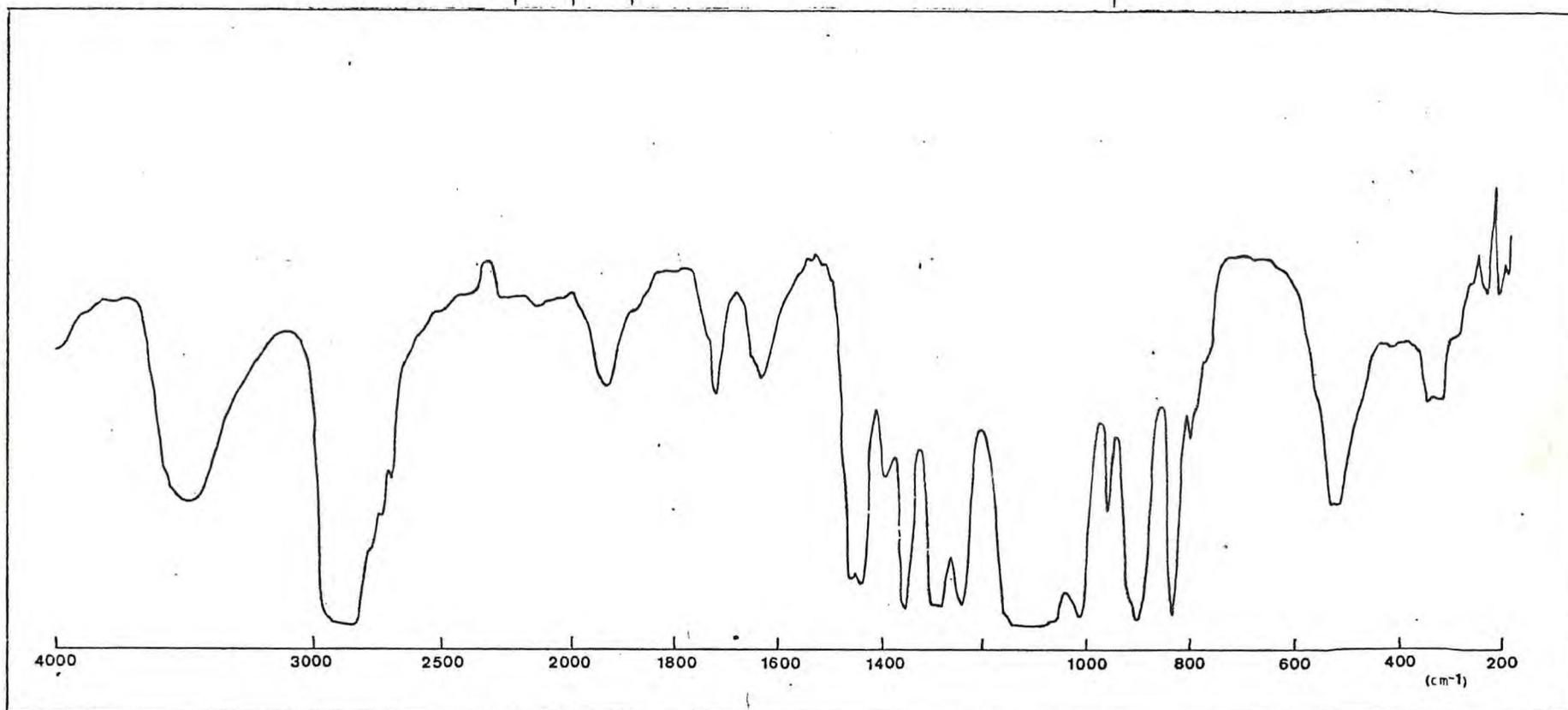


FIGURA 4.17. Espectro vibracional na região do infravermelho do 12-coroa-4, em pastilha de KBr.

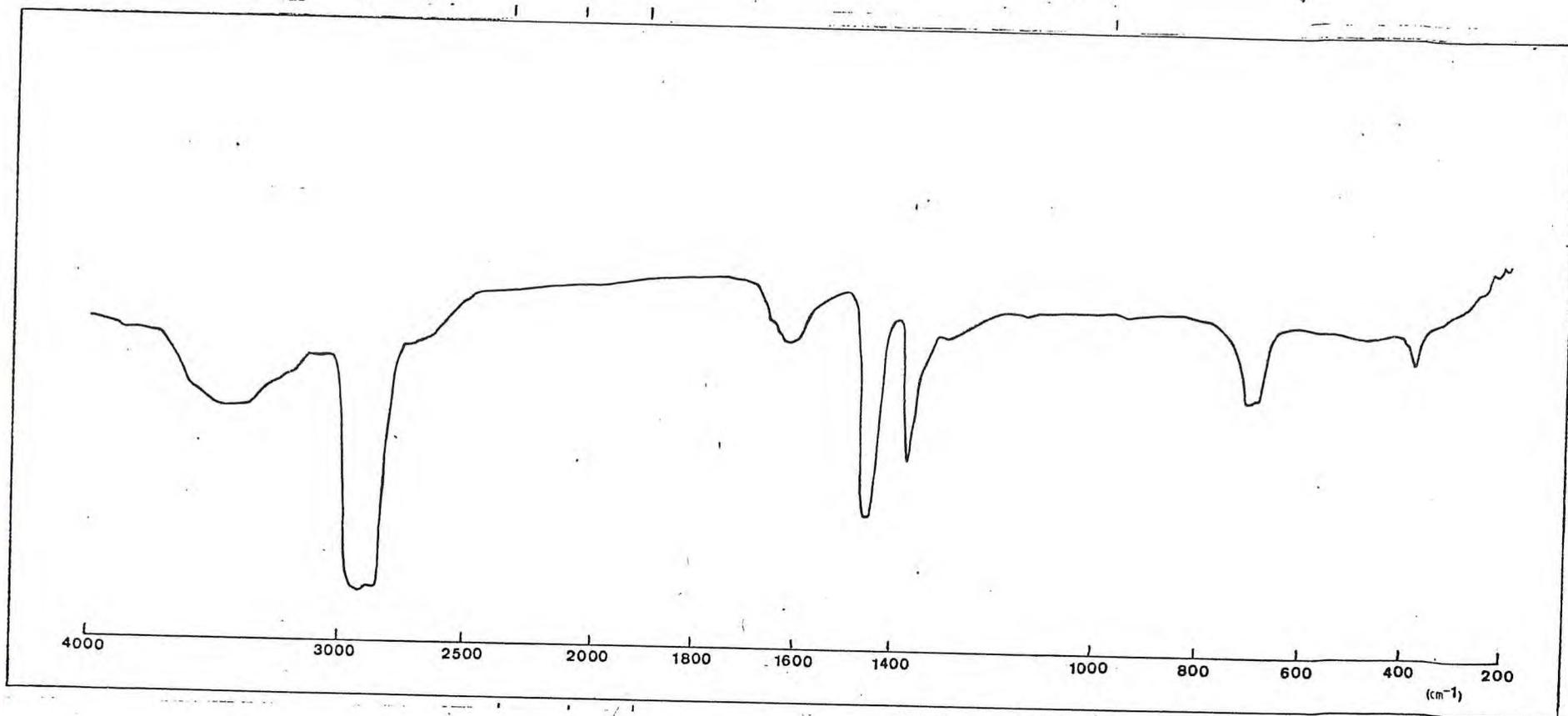


FIGURA 4.18. Espectro vibracional na região do infravermelho do hexafluoroarsenato de lítio em nujol.

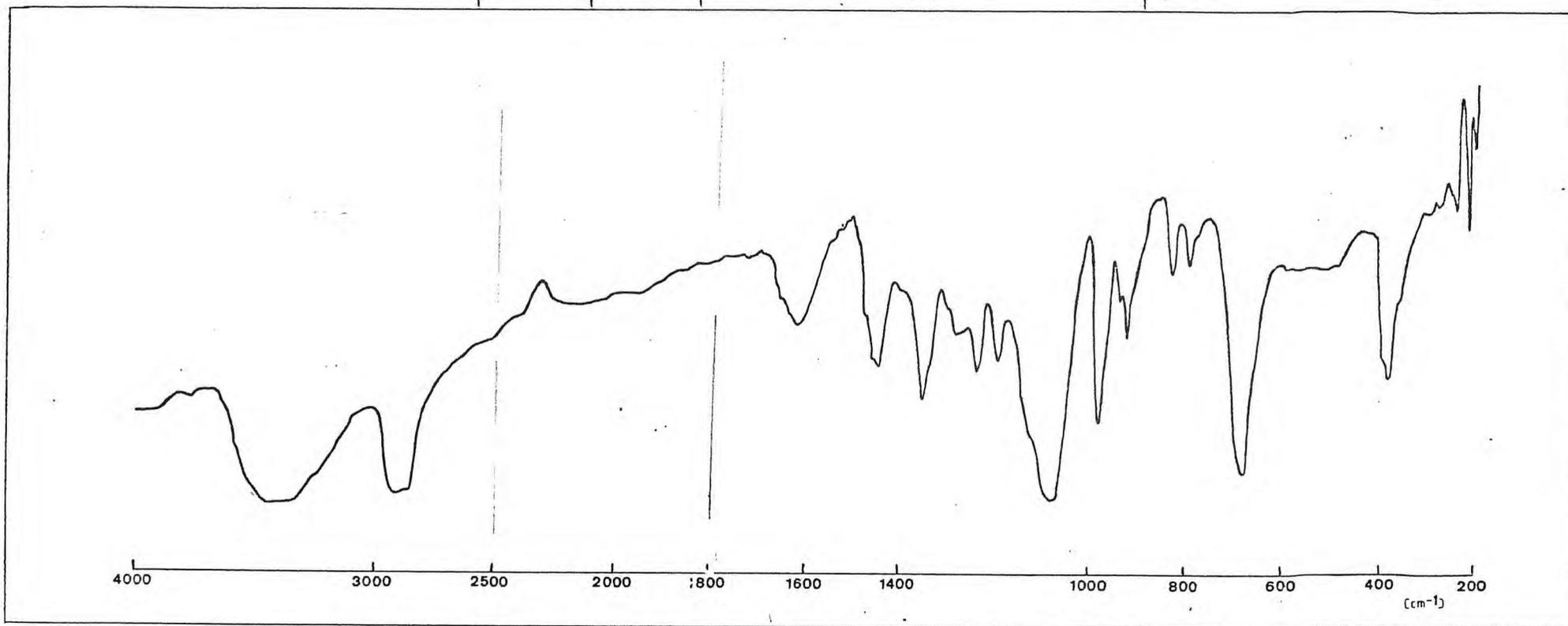


FIGURA 4.19. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo de hexafluoroarsenato de lítio com o dicitclohexil 18-coroa-6, em pastilha de KBr.

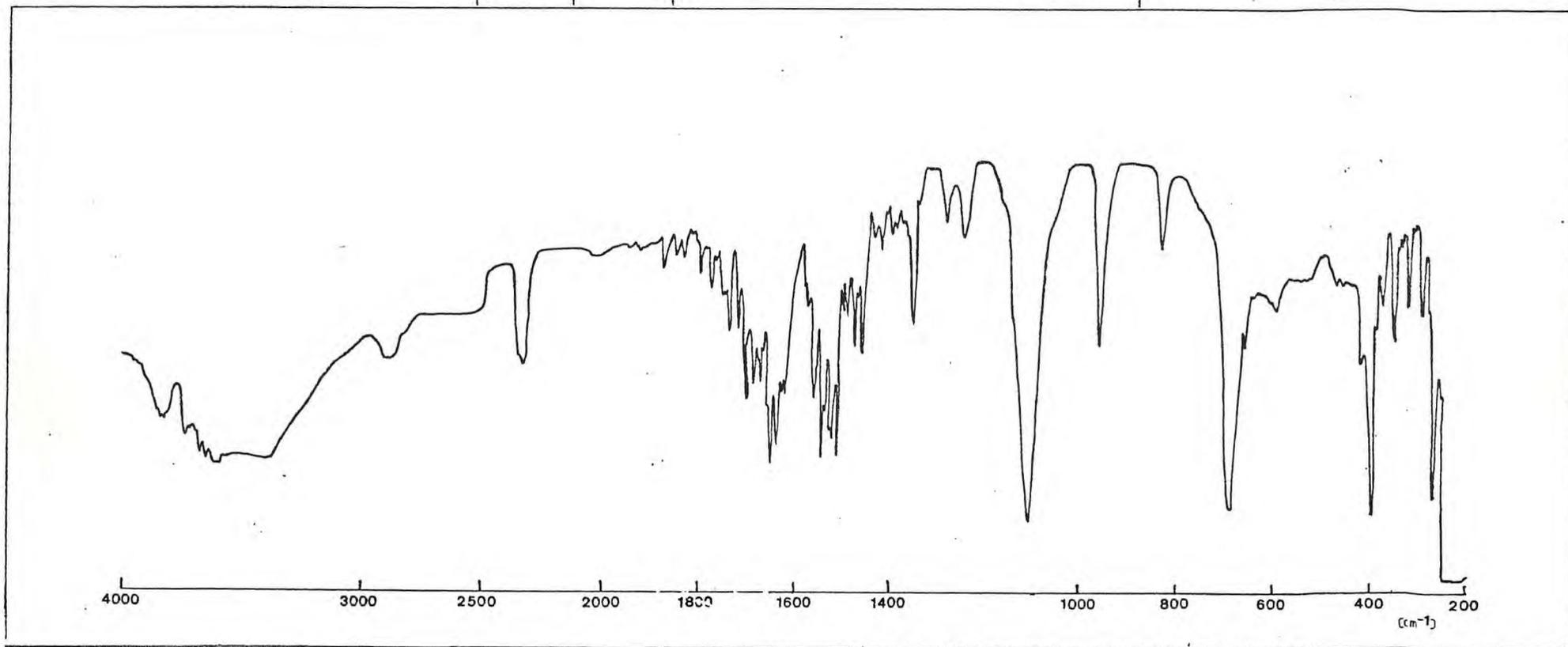


FIGURA 4.20. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo de hexafluoroarsenato de lítio com o 18-coroa-6 em pastilha de KBr.

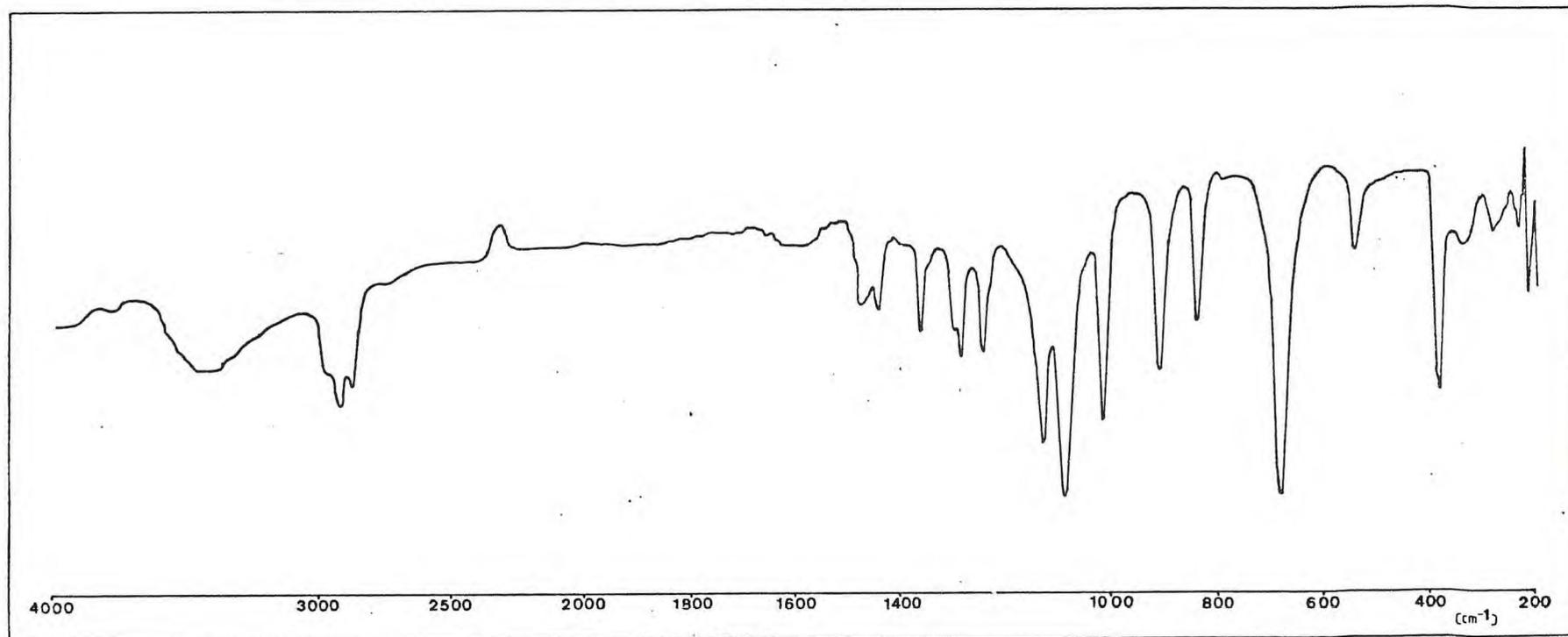


FIGURA 4.21. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo de hexafluoroarsenato de lítio com o 12-coroa-4, em pastilha de KBr.

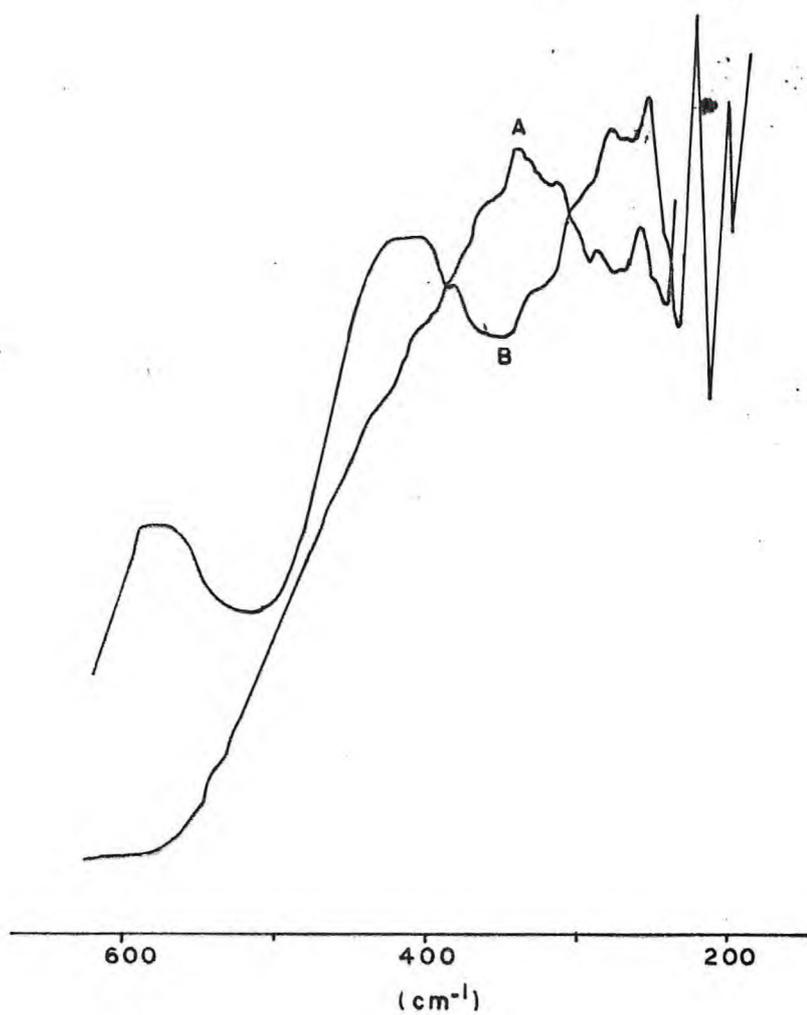


FIGURA 4.22. Espectro vibracional na região do infravermelho de solução milimolar do hexafluoroarsenato de lítio em metanol com razões molares do 12-corona-4 para o lítio de: a) 0,0; b) 0,3.

4.9. DIFRAÇÃO DE R-X

Os dados cristalográficos resultantes da difração de R-X com relação ao composto $[\text{Li}(\text{12-Cr-4})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ são:

Retículo = P

Parâmetros de malha: a) 9,420Å

b) 7,796Å

c) 15,782Å

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 91,02^\circ$$

Volume 1158,8Å³

$(M_o K_\alpha) = 0,7107$

Não centrosimétrico

Posições equivalentes

x, y, z

x, -y, 1/2 + z

A malha cristalina pode ser identificada como monoclinica.

Hã casos citados na literatura, de cristais de complexos metálicos do 12-Cr-4 de forma monoclinica (BUNZLI et al.1982a) e ortorrômbica (GROTH, 1981).

5. CONCLUSÃO

Os complexos em estudo possuem as fórmulas: $\text{Li}(\text{DCh-18-Cr-6})^+|\text{AsF}_6|^-$, $|\text{Li}(\text{18-Cr-6})|^+|\text{AsF}_6|^-$ e $|\text{Li}(\text{12-Cr-4})_2|^+|\text{AsF}_6|^-$. A coordenação ocorre entre o lítio e os oxigênios do anel do poliéter.

Os critérios adotados para indicação da existência de tais complexos foram variados de acordo com o estudo em fase sólida ou em solução.

Para a fase sólida, os efeitos de coordenação foram constatados: a) pela presença de formação de cristais; b) pela alteração da faixa de fusão; c) alteração do espectro infravermelho do ligante após a complexação, d) pela análise elementar; e) espectrometria de NMR; f) análise termogravimétrica e g) difração de R-X.

Quanto aos compostos de coordenação em solução, foram indicados pelos efeitos: a) infravermelho em solução e b) analogia das curvas de titulação com outros reagentes similares publicados por autores idôneos.

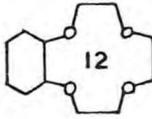
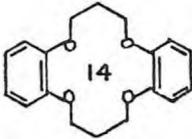
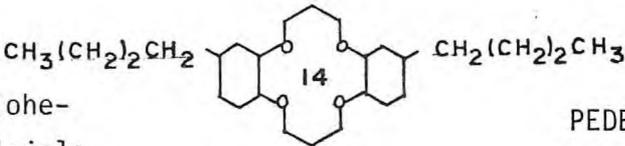
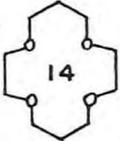
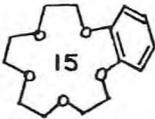
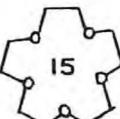
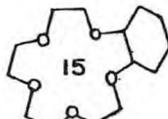
A conclusão é que não há uma regra geral a priori, para escolha do poliéter que junto a um sal de lítio, em solventes orgânicos, forneça um eletrólito de boa condutividade.

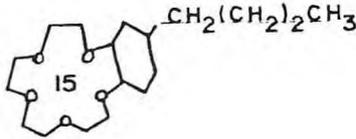
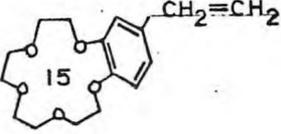
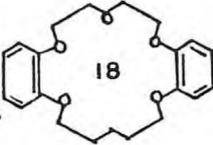
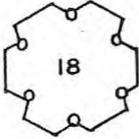
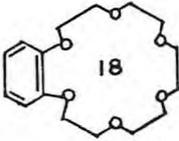
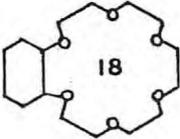
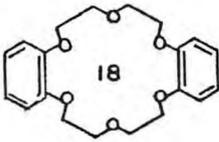
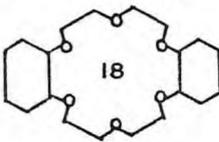
Cada sistema de três componentes selecionados, sal, solvente e complexionante deve ser estudado, otimizando e interpretando à luz de teorias vigentes.

APÊNDICE A

QUADRO V

QUADRO V. POLIÉTERES CÍCLICOS QUE COMPLEXIONAM COM O CÂTION LÍTIO.

Nome	Estrutura	Referência
12-coroa-4		MASSAUX et alii. (1980)
ciclohexil-12-coroa-4		LARDY (1968)
dibenzo-14-coroa-4		PEDERSEN (1967)
1,2-butilciclohexil,3,4-butilciclohexil-14-coroa-4		PEDERSEN (1968)
14-coroa-4		LARDY (1968)
1,2 benzo-15-coroa-5		KOPOLOW (1971)
1,2 butilbenzo-15-coroa-5		PEDERSEN (1967)
1,2 ciclohexil-15-coroa-5		FRENSDORFF (1971)

Nome	Estrutura	Referência
1,2 butilciclohexil- 15-coroa-5		PEDERSEN (1968)
1,2 vinilbenzo 15-coroa-5		PEDERSEN (1967)
dibenzo 18-coroa-5		LARDY (1968)
18-coroa-6		PEDERSEN (1967)
benzo 18-coroa-6		PEDERSEN (1967)
ciclohexil 18-coroa-6		FRENSDORFF (1971)
dibenzo 18-coroa-6		PEDERSEN(1967),(1968) 1968, 75
diciclohexil 18-coroa-6		ARNETT et alii.(1971) WONG et alii.(1970) PEDERSEN(1970),(1968) FRENSDORFF(1971) EISENMAN et alii.(1968)

Nome	Estrutura	Referência
1,2 tert-butilciclohexil,5,6 tert-butilciclohexil 18-coroa-6		FRENSDORFF (1971) EISENMAN et alii.(1974)
1,2 benzo;3,4 benzo; 7,8 benzo 18-coroa-6		LARDY (1968)
1,2 vinilbenzo 18-coroa-6		KOPLOW et alii.(1971)
diciclohexil 21-coroa-7		LARDY (1968) PEDERSEN (1968)
diciclohexil 24-coroa-8		LARDY (1968) PEDERSEN (1968)
diciclohexil 30-coroa-10		LARDY (1968)

APÉNDICE B

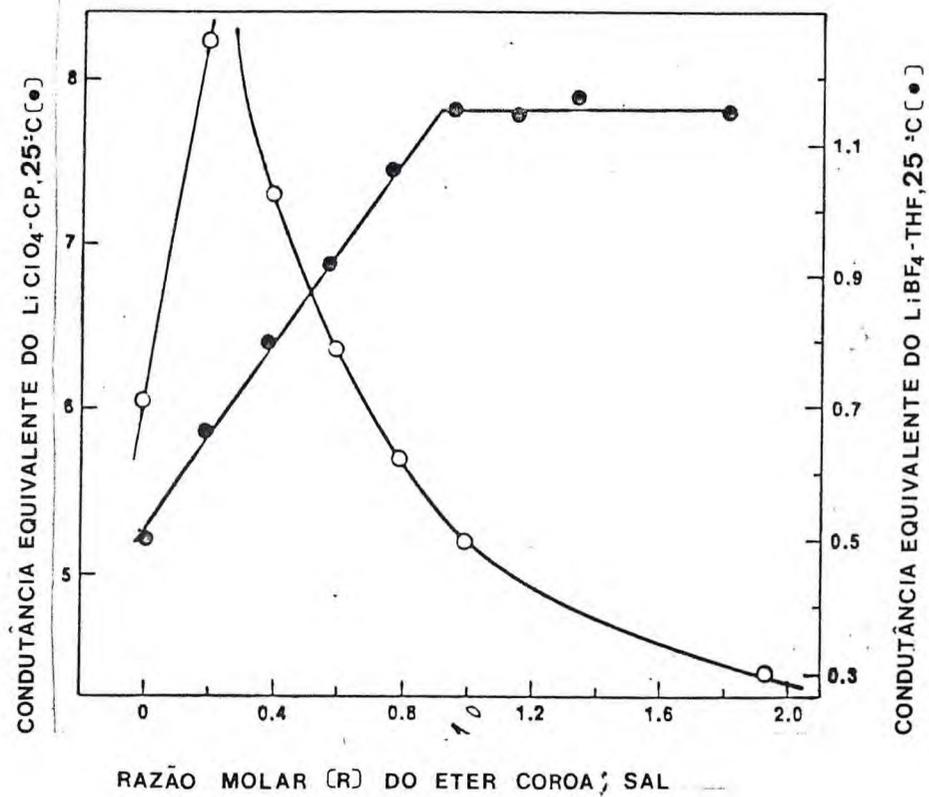


FIGURA 1. Efeito da adição do 12-coroa-4 na condutância de solução: LiClO₄ em CP; 0 LiBF₄ em THF.

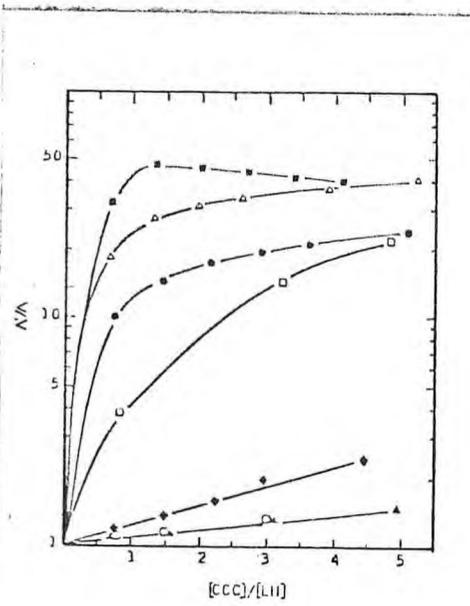


FIGURA 2. Fatores de aumento de condutividade para LiI em dioxolane como função de adição de compostos complexionantes do cátion.
 HMTT (■), 12-Cr-4 (▲), trigline (●), DMSO (□), CP (◆), AN (▲), DME (○).

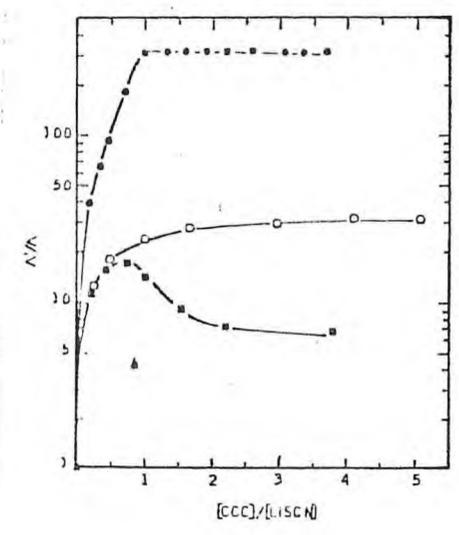


FIGURA 3. Fatores de aumento de condutividade para LiSCN em dioxolane como função da adição de agentes complexionantes.
 HMTT (■), 12-Cr-4 (○), 211C (●).

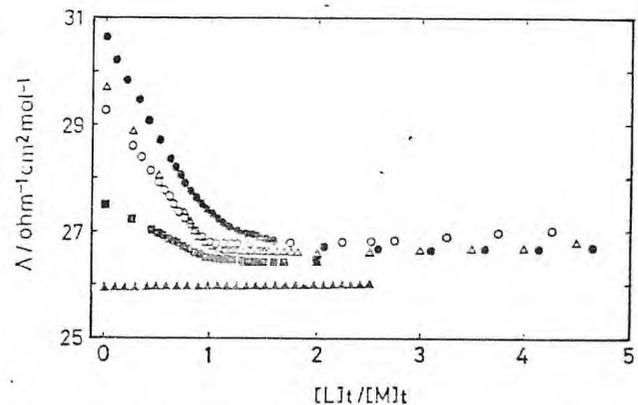


FIGURA 4. Curvas de Λ versus $|L|_t/|M|_t$ para sistemas de 18-coroa-8-percloratos de metais alcalinos em CP a 25°C . \blacktriangle : Li^+ ; \blacksquare : Na^+ ; \circ : K^+ , \triangle : Rb^+ ; \bullet : Cs^+ , $|M|_t = 5 \times 10^{-4}\text{M}$.

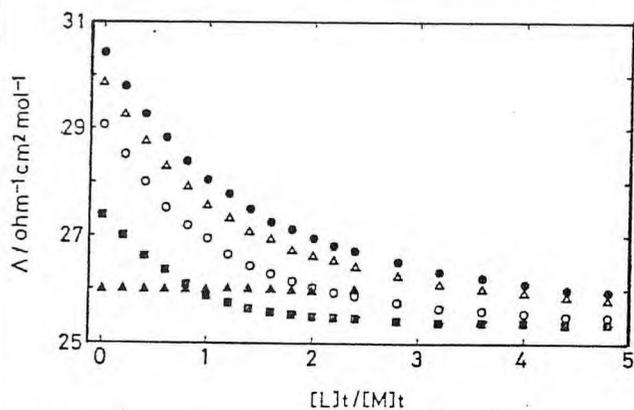


FIGURA 5. Curvas de Λ versus $|L|_t/|M|_t$ para sistemas de DB 24-coroa-8-percloratos de metais alcalinos em CP a 25°C . \blacktriangle : Li^+ , \blacksquare : Na^+ , \circ : K^+ , \triangle : Rb^+ , \bullet : Cs^+ , $|M|_t = 4 \times 10^{-4}\text{M}$.

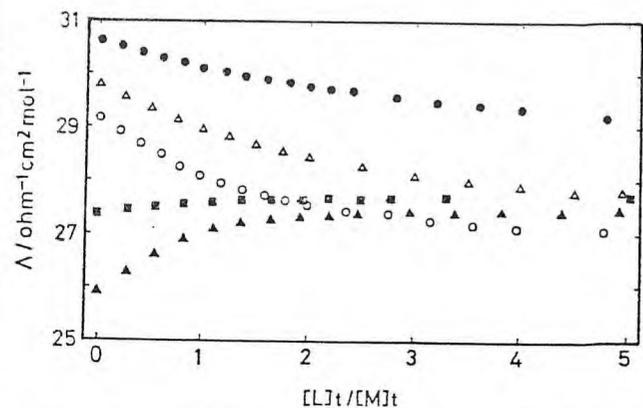


FIGURA 6. Curvas de Λ versus $|L|_t/|M|_t$ para sistemas de 15-coroa-5-percloratos de metais alcalinos em CP a 25°C . \blacktriangle : Li^+ , \blacksquare : Na^+ , \circ : K^+ , \triangle : Rb^+ , \bullet : Cs^+ , $|M|_t = 5 \times 10^{-4}\text{M}$.

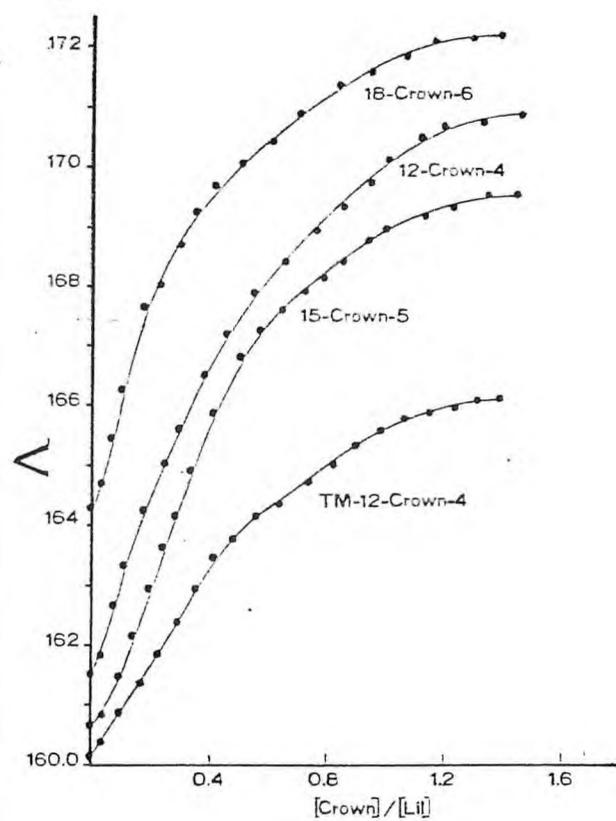


FIGURA 7. Curvas de Δ versus razão molar para LiI em AN versus razão molar éter coroa: LiI.

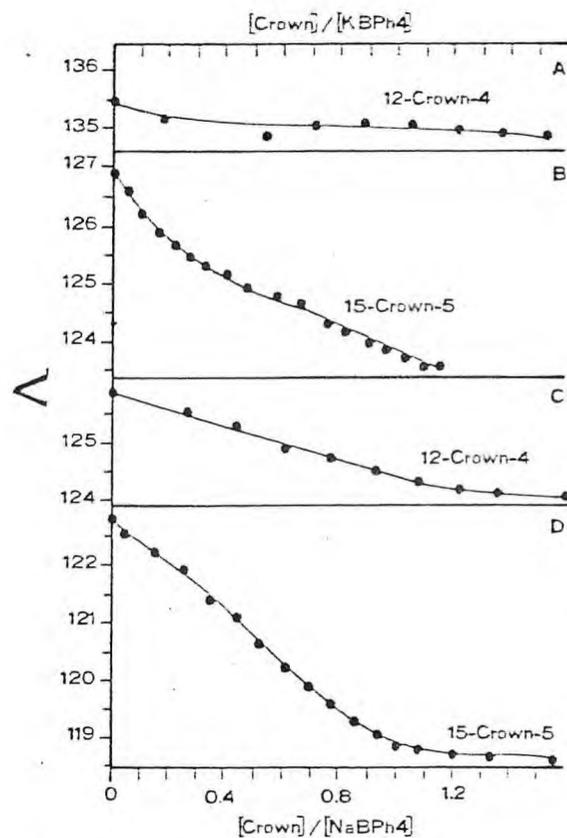


FIGURA 8. Curvas de Δ versus razão molar para KPh_4 e NaPh_4 versus razão molar éter coroa:sal.

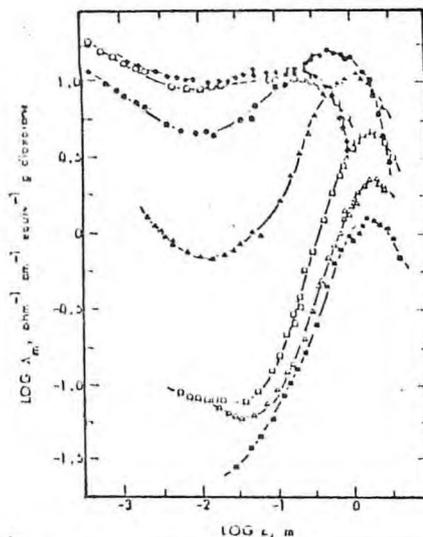


FIGURA 9. Curvas de $\log \Lambda$ versus $\log C$ de sais de metais alcalinos em dioxolane:
 NaBPh_4 (\blacklozenge) LiBPh_4 (\circ), LiBMe_4 (\bullet),
 LiAsF_6 (\blacktriangle), LiClO_4 (\square), LiI (\triangle) e LiSCN (\blacksquare)

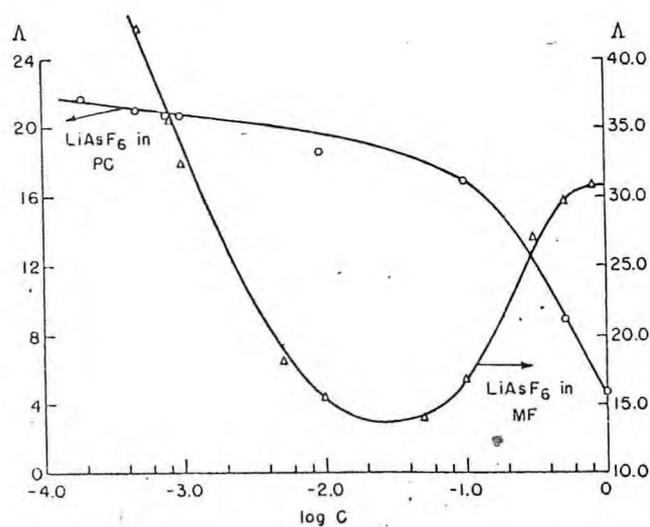


FIGURA 10. Condutância equivalente versus logaritmo do LiAsF_6 em formato de metila e em carbonato de propileno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKMAN, R.G., BROWN, W.H. & WRIGHT, G.H. *J. Org. Chem.* 20, 1147, (1955). Apud. Perderson, C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem.* 89(26):7017 - 7036, (1967).
- ADAMS, R.J. & WHITEHILL, L.N. Many-membered ring compound by direct synthesis from two W, W'. *J. Am. Chem. Soc.*, 63: 2073-2078, (1941).
- AGOSTIANO, A.; CASELLI, M. & MONICA, M.D. *J. Electroanalyt. Chem.*, 74, 95, (1976). Apud Massaux J., Desreux J.F. & Duyckaerts, G. Electrochemical studies on alkali-metal complexes with the small macrocycle 1,4,7,10-tetraoxacyclododecane. Polarographic and potentiometric determination of the stability constants in propylene carbonate. *J.C.S. Dalton*, 865 - 869, (1980).
- ALMY, J.; GARWOOD, D.C. & CRAM, D.J. Electrophilic substitution at saturated carbon XLIV Stereochemical and isotopic driving phenomena. *J. Am. Chem. Soc.* 92: 4321-4330, (1970).
- ANET, F.A.L.; KRANE, J.; DALE, J.; DAASVATN, K. & KRISTIANSEN, P. O. The conformation of 1,4,7,10-tetraoxacyclododecane and its 1:1 lithium salts complexes. *Acta Chem. Scand.* 27(9): 3395-3402, (1973).
- ANGRES, I. & JAMES, S.D. New Organic electrolytes I. Conductivity studies In: EXTENDED ABSTRACTS OF BATTERY DIVISION vol. 79-2

- the Electrochemical Society, Inc. (1979).
- AUBORN, J.J.; FREUCH, K.W.; LIEBERMAN, S.I.; SHAH, V.K. & HELLER, A. Lithium anode cells operating at room temperature in inorganic electrolytic solutions. *J. Electroch. Science and Technology*, 1613-1618, (1973).
- BEGUN, G.M. & RUTENBERG, A.C. Vibrational frequencies and force constants of some IVa and group Va hexafluoride ions. *Inorganic Chemistry*, 6(12): 2212-2216, (1967).
- BLACK, D. St. C. & McLEAN, I.A. *Chem. Commun.* 1004, (1968). Apud Lehn J.A. Design of organic complexing agents in: *Structure and Bonding* 16, Springer Verlag, New York, 1973 p.1-69.
- BLACK, D. St. C. & McLEAN, I.A. New macrocyclic polythioethers. *Tetrahedron Letters* 15, 3961-3964, (1969).
- BLACK, D. St. C. & McLEAN, I.A. *Australian J. Chem.* 24, 1401, (1971). Apud Lehn J.A. Design of organic complexing agents in: *Structure and Bonding*. 16, Springer Verlag, New York, 1973, p. 69.
- BOCH, J.C. Ethers-courone in: *Laboratoire Informations Chimie* n° 77, mai 1978, p.193-195.
- BOGGESE, R.K. & ZAKTO, D.A. The use of conductivity data for the structure determination of metal complexes. *J. Chem. Educ.* 52(10), 649-651, (1975).
- BRIGTH, D. & TRUTER, M.R. Crystal structures of complexes between alkali-metal salt and cyclic polyethers. Part. I. Complexes formed between rubidium sodium isothiocyanate and 2,3,11,12,

- dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca 2,11,-dien(dibenzo 18-crown-6). *J. Chem. Soc. (B)*, 1544-1550, (1970).
- BRUSSET, M.H.; DeLUALLE, P.; GAREIN, J. & RAJAONERA, P. Étude de la purification et de quelques propriétés physico-chimiques del hexametapol in: *Bulletin de la Societé Chimique de France*, 1969.
- BUNZLI, J.C.G.; KLEIN, B. & WESSNER, P. Crystal and molecular structure of the 4:3 complex of 18-crown-6 ether with meodymium. *Inorg. Chem. Acta*, 54, L43-L46 (1981a), idem. *ibid.* Crystal structure and Emission Spectrum of tris (nitrato)-1,4,7,10-tetraozacyclododecane Europium (III), 59, 269 - 274 (1982b).
- BUNZLI, J.C.G.; KLEIN, B.; CHAPUIS, G. & SCHENK, K.J. Crystal structure and emission spectrum of the undecacoordinate complex tris (nitrato) (1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane) europium (III)¹. *Inorganic. Chem.* 21, 808 812 (1982a).
- BUNZLI, J.C.G. & WESSNER, D. Complexes of Lanthanoid Nitrates with 15-crown-5 and 18 crown-6 ethers. *Helvetica Chimica Acta*, 64, (2), 582-598, (1981b).
- BUNZLI, J.C.G.; WESSNER, D. & OANH, H.T.T. Synthesis and characterization of Pr(III) complexes with 15-crown-5 and 18-crown-6 ethers. *Inorg. Chim. Act.* 32, L33-L36, (1979).
- BUSH, M.A. & TRUTER, M.R. Crystal structure of complexes between alkali-metal salts and cyclic polyethers. Part.II. Complex formed from sodium bromide and 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclo-octadeca 2,11-diene(dibenzo-18-crown-6). *J.*

- Chem. Soc. (B)* 1440-1446, (1971).
- BUSCH, D.H. *Helv. Chim. Acta* (Fasc. Extraord. A Werner), 174, 1967. Apud. Lehn J.M. Design of organic complexing agents in: *Structure and Bonding*, 16, Springer Verlag, New York, 1973, p.1-69.
- BUTTER, J.N. Reference Electrodes in aprotic organic solvents in: *Advances in Electrochemistry and Electrochemistry*. Ed. Delahay Tobias T.W., Interscience, 77 (1969).
- CABBINESS, D.K. & MARGERON, D.W. Macrocyclic effect on the stability of copper(II) tetramine complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6540-6541 (1969).
- CANNON, R.C.; STONE, C.C. & WEISBOECK, R.A. Properties of lithium hexafluoroarsenate in: *156th Meeting Electrochemical Society*, Los Angeles, California (1979).
- CHRISTENSEN, J.J.; HILL, J.O. & IZAH, R.N. Ion binding by synthetic macrocyclic compounds. *Science*, 174, 459-467, (1971).
- CHRISTENSEN, J.J.; LAMB, J.D.; IZAFF, S.R.; STAN, S.E.; WEED, G. C. ASTIN, M.S.; STIFF, B.D. & IKATT, R.M. Effect of anion type on rate of facilitated transport of cations across liquid membranes via neutral macrocyclic carries. *J. Am. Chem. Soc.* 100(10), 3219, (1978).
- CHRISTENSEN, J.J.; EATOUGH, D.J. & IZAFF, R.M. The synthesis and ion binding of synthetic multidentate macrocycle compounds. *Chem. Rev.* 74(3), 351-384, (1974).
- CHAN, L.L.; WOUG, K.H. & SMID, J. Complexation of lithium, sodium and potassium carbanion pairs with polyglycol dimethyl ethers

- (Glymes). Effect of chain length and temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1955-1963, (1970).
- COETZEE, J.F. Solvent properties influencing potentials of redox couples. In: Workshop on lithium nonaqueous battery electrochemistry proceedings vol. 80-7 the electrochemical society. Inc. 10 South Main St., Pennington 1980, p. 70-80.
- CROCK, P.B. Relaxation study of complex formation between monovalent cations and cyclic polyethers. In: *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 69, 1939-1942, (1972).
- COSTES, R.M.; FOLCHER, G.; KELLER, N.; PLURIEN, P. & RIGNY, P. Complex of a cyclic polyether 18-crown-6 with uranyl nitrate. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 11, 469-473, (1975).
- DANN, J.R.; CHIESA, P.P.; GATES, J.W., Jr. Sulfur-containing large-ring compounds. The preparation of 4,7,13,16-tetraoxa-1,10-dithiacyclooctadecane and related compounds. *J. Org. Chem.*, 26, 1991-1995, (1961).
- DIETRICH, B.; LEHN, J.M. & SAUVAGE, J.P. *Chem. Commun.*, 1055, (1970) apud Lehn J.M., Design of Organic Complexing Agents. In: *Structure and Bonding* 16, Springer - Verlag, New York, 1973 p. 1-69. Idem - Diazo-Polyoxa Macrocycles et Macrobicycles. *Tetrahedron Letters* 34, 2885-2888, (1969).
- DOWN, J.L.; LEWIS, S.J.; MOORE, B. & WILKINSON, G.W. *Proc. Chem. Soc.*, 209 (1957) apud Pedersen, C. J. Cyclic Polyethers and Their Complexes with metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 89(26), 7017-7036, (1967).

- DUNITZ, J.D. & SEILER, P. *Acta Cryst.* B29, 589, (1973). Apud Mercer, M. & Truter, M.R. Crystal structure of complexes between alkali-metal salts and cyclic polyethers. Part VII. Complexes formed between bibenzo-24-crown-8(6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27) dodecahydrodibenzo b,n -1,4,7,10,13,16,19,22-octaoxacyclotetracosin) and two molecules of potassium isothiocyanate. *J.C.S. Dalton*, 2469-2473, 1973.
- DYE, J.L.; DeBACKER, M.G. & NICELY, V.A. Solubilization of alkali metals in tetrahydrofuran and diethyl ether by use of a cyclic polyether. *J. Am. Chem. Soc.* 92 (17), 5226-5228, (1970).
- EISGNMAN, G.; CIANI, S.M. & STABO, G. *Fed. Am. Soc. Exp. Biol.* 27, 1289, (1968). Apud Hoiland, H. et alii. Cation-crown ether complex formation in water. II. Alkali and alkaline earth cations and 12-crown-4, 15-crown-5, and 18-crown-6. *J. Sol. Chem.* 8(11), 779-791, (1979).
- FARAGO, M.E. Thallium(I) complex with some macrocyclic "crown" polyethers. *Inorganica Chimica Acta.* 23, 211-213, (1977a) - idem, ibid, transition metal complexes of crown ethers, 25, 71-76 (1977b).
- FENTON, D.E.; MERCER, M. & TRUTER, M.R. *Chem. Commun.* 48, 10 (1972a). Apud Truter, M.R. Structure of organic complexes with alkali metal ions in: *Structure and Bonding* 16, Springer-Verlag, New York, 1973, p.71-112.
- FENTON, D.E.; MERCER, M. POONIA, N.S. & TRUTER, M.R. *Chem. Commun.* 66 (1972b). Apud Christensen, J.J. et alii. The synthesis

- and ion binding of synthetic multidentate macrocycle compounds. *Chem. Rev.* 74(3), 351-384, (1974).
- FRENSDORFF, H.K. Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations. *J. Am. Chem. Soc.* 93 (3), 660-606, (1971a).
- FRANSORFF, H.K. Salt complexes of cyclic polyethers distribution equilibrium. *J. Am. Chem. Soc.* 93(19), 4684-4688, (1971b).
- FUOSS, R.M. & KRAUS, C.A. Properties of electrolytic solutions XV. Thermodynamic properties of very weak electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1-4 (1935).
- FUOSS, R.M. & SHEDLOUSKY, T. Extrapolation of conductance data for weak electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1496-1498, (1949).
- GEARY, W.I. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* 7, 81-122, (1971).
- GREENE, R.N. 18-crown-6: A strong complexing agent for alkali metal cations. *Tetrahedron Letters*, 18, 1793-1796, (1972).
- GROTH, P. On the crystal structure of the (1:1) complex between lithium thiocyanate and 1,4,7,10-tetraoxacyclododecane at room temperature. *Acta Chem. Scand. A* 35, 463-465, (1981).
- GROTH, P. On the crystal structure of a complex between potassium p-toluenesulfonate and 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca. *Acta Chem. Scand.* 25, 3189, (1971).
- GUTMANN VIKTOR & WYCHERC. Coordination reaction in non aqueous solutions the role of the donor strength. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 2, 257-260, (1966).

- GORDON, A.J. & FORD, R.A. *The Chemist's Companion*, New York, John Wiley & Sons, Inc. 1972, 537p.
- HAYMORE, B.L. M.S. Thesis, Brigham Young University, Provo, Utah (1972). Apud Izatt, R.M. et alii. Structure of organic complexes with alkali metal ions In: *Structure and Bonding* 16, Springer-Verlag, New York, 1973, p.114-161.
- HOGEN-ESCH, T.T. & SMID, J. -Ion pair structure of divalent carbanion salts. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4580-4581, (1969).
- HOPKINS, H.P. Jr. & NORMAN ALAN B. Conductance and infrared studies on acetonitrile solutions containing crown ethers and metal salts. *J. Phys. Chem.* 84(3); 309-314, (1980).
- HOPKINS, H.P. Jr. JAHAGIRDAR, D.V. & NORMAN, A.B. Conductance studies on lithium salt-acetonitrile solutions at 25°C. *J. Phys. Chem.* 82 (11), 1254-1257, (1978).
- HUBERT-PFALZGRAF, L.G. & TSUNODA, M. Synthesis and characterization of niobium and tantalum crown ether complexes. *Inorganic Chimica Acta* 38(2), 1-6, (1980).
- IZATT, R.M.; TERRY, R.E.; HAYMORE, B.L.; HANSEN, L.D. & DALLEY, N. K. Calorimetric titration study of the interaction of several UNI- and bivalent cations with 15-crown-5, 18-crown-6, and two isomers of dicyclohexo-18-crown-6 in aqueous solution at 25°C and M=0,1. *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7620-7626, (1976a).
- IZATT, R.M.; TERRY, R.E.; NELSON, D.P.; CHAN, Y. & EATOUGH, D. J. Calorimetric titration study of the interaction of some UNI- and bivalent cations with benzo-15-crown-5, 18-crown-6, dibenzo-24-crown-8 and dibenzo-27-crown in methanol - water

- solvents at 25°C and $M=0,1$. *J. Am. Chem. Soc.* 98, (24), 7626-7630, (1976b).
- IZATT, R.M.; EATOUGH, D.J. & CHRISTENSEN, J.J. Thermodynamics of cation-macrocyclic compound interaction. In: *Structure and Bonding* 16, Berlin-Heidelberg, New York, Dunitz J.D. Zurich, 16, 161-189, (1973).
- IZATT, R.M.; RYTTING, J.H.; NELSON, D.P.; HAYMORE, B.L. & Christensen, J.J. Binding of alkali metal ions by cyclic polyethers significance in ion transport process. *Science*, 164, 443-444, (1969).
- IZATT, R.M.; NELSON, D.P.; RYTTING, J.H.; HAYMORE, B.L. & Christensen, J.J. A calorimetric study of the interaction in aqueous solution of several UNI- and bivalent metal ions with the cyclic P. *J. Am. Chem. Soc.* 93(7), 1619, (1971).
- JANSINSKI, R.J. & KIRLAND, S. Analysis and distillation of propylene carbonate. *Analytical Chem.* 39, (13), 1663-1665, (1967).
- KORYTAJ, J. & MITTAL, M.L. *J. Electroanalyt. Chem.* 36(1972). Appendice 14 apud Massaux J. et alii, electrochemical studies on alkali-metal complexes with the small macrocycle 1,4,7,10-tetraoxacyclododecane. Polarographic and potentiometric determination of the stability constants in propylene carbonate. *J.C.S. Dalton*, 865-869, (1980).
- KING, R.B. & HECKLEY, R. Lanthanide nitrate complexes of some macrocyclic polyethers. *J. Am. Chem. Soc.* 96 (10), 3118-3123, (1974).
- LAWLESS, E.W.; WIEGAND, W.; MIZUNOTO, Y. & WEIS, C. *J. Inorg. Chem.*

- 10, 1084-1086 (1971). Apud Cannon, R.C. et alii. Properties of lithium hexafluoroarsenato. In: *156th Meeting Electrochemical Society*, Los Angeles, California (1979).
- LEHN, J.M. Design of organic complexing agents. In: *Structure and Bonding* 16, Springer-Verlag, New York, 1973.
- LINDOY, L.F. & BUSCH, D.H. *Chem. Commun.* 1589 (1968) idem *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4690-4693, (1969). Apud Lehn, J.M. Design of organic complexing agents. In: *Structure and Bonding* 16, Springer-Verlag, New York, 1973, p.1-69.
- LUND & BJERUM, Ber. 64, 210(1931). Apud Perrin, A. Purification of laboratory chemicals Pergamon Press, London, 1966.
- LUTTRINGHANS, A. *Ann.* 528, 181(1937a), idem, *ibid*, 528, 211, (1937b), idem. *ibid* 528, 223(1937c). Apud Pedersen, C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.* 89(26), 7017-7036, (1967).
- LUTTRINGHANS, A. & SICHERT-MODROW, I. *Makromol. Chem.*, 18-19, 511, (1956). Apud Pedersen, C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.* 89(26), 7017-7036, (1967).
- LYCELIKOV, Y. *Physico Chemical Analysis*: Mitz Publishers, Moscow, 1968, p.362.
- LAMMINSON, P.R. & TRUTER, M.R. Crystal structure of complexes between alkali-metal salts and cyclic polyethers. Part. v.1 The 1:2 complex formed between potassium iodide and 2m³,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecin (benzo-15-crown-5). *J. C. S. Perkin II*, 1818-1823, (1972).

- MASSAUX, J. DESREAU, J.F. & DUYCKAERTS, G. Electrochemical studies on alkali-metal complexes with the small macrocycle 1,4,7,10-tetraoxacyclododecane. Polarographic and potentiometric determination of the stability constants in propylene carbonate. *J.C.S. Dalton*, 865-869, (1980).
- MAYER, U. GUTMANN V. & GERGER, W. The acceptor number a quantitative empirical parameter for electrophilic properties of solvents. *Monatshefte fur chemie* 106, 1235-1257, (1975).
- MAYER, U. Solvent effects on ion-pair equilibrium. *Coordination Chemistry Reviews*, 21, 159-179, (1976).
- MAYER, U. The donor-acceptor approach to chemical reactivity in solution. In: *Proceedings of the workshop on Lithium Nonaqueous Battery Electrochemistry* 80-7, pp. 13-33, (1980).
- McLAWGLIN, S.G.A.; SZABO, G.; EISENMAN, G. & CIANI, S. In: Abstract, 14th Annual Meeting of Biophysical Society, Baltimore, Md. Feb. 25-27, 1970, p.96a. Apud Frensdorff, H.K. Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations. *J. Am. Chem. Soc.* 93(3) 600-606, (1971).
- MONTILLARO, L.; RUSSO, M.; CREDALI, L. & CHECCHI, C.D. Synthesis of 1,3,5,7,9,-oxatetrathiacyclododecane and of 1,3,5,7,9,11-oxapentahiacyclododecane. *J. Chem. Soc. C*, 428-429, (1966).
- MUKHERJER, L.M. & BODEN, D.P. Equilibria in propylene carbonate. I. Viscosity and conductance studies of some lithium quaternary ammonium salts, *J. Phys. Chem.* 73(11), 3523 - 4030, (1969).
- OLMSTEAD, W.N. The effect of cation complexing compounds on the

- conductivity of lithium salts in 1,3-dioxilane. In: *Symposium on Lithium Batteries. Proceedings vol. 81-4. The Electrochemical Society, Inc. 10 South Main St. Pennington, 1981a, p. 144-147.*
- OLMSTEAD, W.N. Conductivity of alkali metal salts in 1,3,dioxo lane. In: *Symposium on Lithium Batteries Proceedings vol. 81-4, The Electrochemical Society, Inc. 10 South Main St. Pennington, 1981b, p.150-154.*
- ORE, S. & TJUGUM, O.G. *Acta Chem. Scand.* 24, 2397 (1970). Apud Lehn, J.M. Design of organic complexing agents. In: *Structure and Bonding* 16, Springer-Verlag, New York, 1973, p-1-69.
- PARENTE, L.T.S.; PLATZGRAH, L.H.; JEANHECEUX, F. Compostos de coordenação do poliéter 15-Cr-5 com LiI. *Ciência e Cultura*, 32, julho (1980).
- PEDERSEN, C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.* 89 (26), 7017-7036, (1967).
- PEDERSEN, C.J. Ionic complexes of macrocyclic polyethers. *Federation Proceedings*, 27(6), 1305-1309. (1968).
- PEDERSEN, C.J. Crystalline salt complexes of macrocyclic polyethers. *J. Am. Chem. Soc.* 92(2), 386-391(1970a).
- PEDERSEN, C.J. Macrocyclic polyethers. *J. Am. Chem. Soc.* 92(2), 391-394 (1970b).
- PEDERSEN, C.J. Crystalline complexes of macrocyclic polyethers with thiourea and related compounds. *J. Org. Chem.* 36 (12), 1690-1693, (1971a).
- PEDERSEN, C.J. Macrocyclic polyethers for complexing metals.

- Aldrichimica Acta*. 74(4), 1-5, (1971b).
- PEDERSEN, C.J. Macrocyclic polyether sulfides. *J. Org. Chem.* 36 (2), 254-257, (1971c).
- PEDERSEN, C.J. & FRANSDORFF, H.K. Macrocyclic polyethers and their complexes. *Angew, Chem. Internat. Edit.* 11, 16-25, (1972a).
- PEDERSEN, C.J. Macrocyclic polyethers: dibenzo-18-crown-6, poly ether and dicyclohexil-18-crown-6 polyether. *Organic Synthesis*, Checked by Edith Feng & Herbert O. House, 52, (1972b), pp.66-74.
- PETER, T.; GISSELBRECHT, J.P. & GROSS, M. *Electroanalyt. Chem.* , 86, 115, (1978). Apud Massaux J. et alii. Electrochemical studies on alkali-metal complexes with the small macrocyclic 1,4,7,10-tetraoxacyclododecane. Polarographic and Potentiometric determination of the stability constants in propylene carbonate. *J.C.S. Dalton*, 865-869, (1980).
- POONIA, N.S. & BAJAJ, A.V. Coordination chemistry of alkaline earth cations. *Chem. Rev.* 79, 5, 389-345, (1979).
- ROITMAN, J.N. & CRAM, D.J. *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 2231, (1971). Apud Greene, R.N. 18-crown-6. A strong complexing agent for alkali metal cations. *Tetrahedron Letters*, 18, p. 1793-1796, (1972).
- ROSEN, W. & BUSCH, D.H. *Chem. Commun.* 148, (1969a). Apud Lehn, J.M. Design of organic complexing agents. In: *Structure and Bonding*. 16, Springer-Verlag, New York, 1973, p.1-69.
- ROSEN, W. BUSCH, D.H. Nickel(II) Complexes of cyclic tetratentate

- thioethers. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4694-4697, (1969b).
- STALEY, S.W. & ERDMAN, J.P. Reactions of the 6-methy-6-phenylcyclohexadienyl anion. Role of the counterion. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3832-3833, (1970).
- STEWART, D.G.; WADFAN, D.Y. & BONOWS, E.T. *British Patent*. 785, 229 (oct. 23, 1957).
- TAKEDA, Y.; YANO, H.; ISHIBASHI, M. & ISOZUMI, H. A conductance study of alkali metal ion-15-crown-5, 18-crown-5, 18-crown-6, and dibenzo-24-crown-8 complexes in propylene carbonate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 72-76, (1980).
- TRAVIS, K. & BUSCH, D.H. *Chem. Commun.* 1041, (1970). Apud Lehn, J.M. Design of organic complexing agents. In: *Structure and Bonding* 16, Springer-Verlag, New York, 1973, p. 1-69.
- TRUTER, M.R. Structures of organic complexes with alkali metal ions. In: *Structure and Bonding* 16, Berlin-Heidelberg, New York, Dunitz, J.D., Zurich, 1973, 16, p.71-112.
- TSATSAS, A.T.; STEARNS, R.W. & RISEN, W.M. Jr. Nature of alkali metal ion interactions with the cyclic polyfunctional molecule. I: Vibrations of alkali ions encaged by crown ethers in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 5247-5253, (1972).
- VENKATASETTY, H.V. Properties of nonaqueous electrolyte solutions and their influence on the lithium battery. In: *The Workshop on Lithium Nonaqueous Battery Electrochemistry. Proceedings*, vol. 80-7, *The Electrochemical Society, Inc.*, 10 South Main St. Pennington, 1980, p.46-82.
- VENKATASETTY, H.V. Transport behavior and raman spectra of

- electrolytes in methyl formate and propylene carbonate. *J. Electrochem. Soc.* 122(2), 245-249, (1975).
- VOGUEL, A.J. "textbook of Practical Organic Chemistry, Including Qualitative Organic Analysis", 3rd, Ed. Longmans Green & Co. Ltda, London, 1956, p. 171.
- WENDLANDT, W.W. M. *Thermal Methods of Analysis*, John Wiley & Sons p.179. (1954).
- WILLARD, H.H.; MEIRITT, L.L. Jr. & DEAN, J.A. *Instrumental Methods of Analysis*, p. 748 (D. Van Nostrand Company, 1975).
- WILLIAMS, D.L. & DEACON, L.E. Complexes of crown ethers with uranyl compounds. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1079-1081, (1977).
- WONG, K.H.; KONIZER, G. & SMID, J. Binding of cyclic polyethers to ion pairs of carbanion alkali salts. *J. Am. Chem. Soc.* 92(3), 666-670, (1970).
- WONG, K.H.; YAGI, K. & SMID, J. *J. Membr. Biol.* 18, 379 (1974). Apud Hoiland H. et alii. Cation-crown complex formation in water II. Alkali and alkalidine earth cations and 12-crown-4, 15-crown-5, and 18-crown-6. *J. Sol. Chem.* 8(11), 779-792, (1979).
- WUDL, F. & GAETA, F. A versatile synthesis of chiral crown aminoethers. *J.C.S. Chem. Commun.* 107, (1972).
- YEAGER, E. Identifications of problem areas and fundamental questions in lithium nonaqueous battery development. In: *The Workshop on Lithium Nonaqueous Battery Electrochemistry. Proceedings* vol. 80-7 *The Electrochemical Society, Inc.*, 10 South Main St. Pennington, 1980, p.1-12.