Rômulo Augusto Ando

**INTERAÇÃO DE SO₂ COM ESPÉCIES IÔNICAS E MOLECULARES:
ESPECTROSCOPIA RAMAN E CÁLCULOS TEÓRICOS**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de doutor em Química (Físico-
Química)

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos

São Paulo

2009

*Aos meus pais,
por todos os sacrifícios em prol
da educação de seus filhos*

AGRADECIMENTOS

- Ao *pai* do LEM, Prof. Oswaldo Sala
- Ao meu *pai* científico Prof. Paulo S. Santos, *mãe* científica tia Keiko Takashima, e “chefe” Profa. Marcia L. A. Temperini
- À Daniela Colevati e aos amigos do LEM: Antônio C. Sant`Anna, Bruno Giuliano, Carlos E. Bonancea, Celly M.S. Izumi, Cláudio Hanashiro, Daniel Cardoso, Daniel D. Mlot, Deborah R. C. Matazo, Diego P. dos Santos, Fábio Rodrigues, Gustavo F.S. Andrade, Gustavo M. do Nascimento, J. Guilherme Lopes, Laércio G. Lage, Leonardo J.A. Siqueira, Marcelo A. de Souza, Marcelo Morlotti, Pedro Y. Kobata, Ricardo H. Sestrem e Ricardo P. Millen
- Aos Prof. Mauro C. C. Ribeiro, Dalva L. A. de Faria, Paola Corio e Yoshio Kawano
- Paulinho, Nivaldo , D. Elzita e Jair Menegon
- Dr. Ricardo Aroca, Dr. Nikolas Pieckzonka, Dr. Daniel J. Ross (University of Windsor).
- Aos Prof. Dr. Antonio C. Borin, Gianluca C. Azzellini, Fernanda C. C. Bazito, Roberto M. Torresi e Ohmar El Seoud.
- Ao CNPq, FAPESP e IMMC2 pelo apoio financeiro.

“O conhecido é finito, o desconhecido, infinito; intelectualmente permanecemos em uma ilha dentro de um oceano ilimitado de inexplicabilidade. Nosso objetivo em todas as gerações é reivindicar por um pouco mais de terra.”

T.H. Huxley

“The intuitive mind is a sacred gift and the rational mind is a faithful servant. We have created a society that honors the servant and has forgotten the gift”

Albert Einstein

ÍNDICE

Resumo	7
Abstract	8
Objetivos	9
Apresentação da tese	10
1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Dióxido de Enxofre: Propriedades químicas e físicas	14
1.2. Propriedades Espectroscópicas	16
1.3. Interações Intermoleculares em Sistemas Contendo SO ₂	19
1.4. Introdução teórica	28
2. PARTE EXPERIMENTAL	34
2.1. Materiais e reagentes	34
2.2. Obtenção dos complexos de SO ₂ e aminas	38
2.3. Obtenção das soluções de SO ₂ em líquidos iônicos	40
2.4. Obtenção de SO ₂ líquido	40
2.5. Obtenção do complexo bmedach-Ni	42
2.6. Obtenção dos espectros	43
2.7. Detalhes computacionais	43
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.1. Interação entre SO ₂ e aminas	45
3.1.1. Complexos de SO ₂ e aminas alifáticas	45
3.1.2. Complexos de SO ₂ e aminas aromáticas	56
3.1.3. Conclusões parciais - Interação entre SO ₂ e aminas	70
3.2. Interação entre SO ₂ e o complexo sensor bmedach-Ni	71
3.2.1. Conclusões parciais - complexo sensor de SO ₂ bmedach-Ni	79

3.3. Interação entre SO₂ e espécies iônicas	80
3.3.1. Interação entre SO₂ e haletos e pseudo-haletos	80
3.3.2. Interação entre SO₂ e líquidos iônicos	83
3.3.3. Interação entre SO₂ e BMIBr	84
3.3.4. Interação entre SO₂ e haletos de alquil-imidazólio	96
3.3.5. Interação entre SO₂ líquidos iônicos formados por imideto (TFSI)	105
3.3.6. Conclusões parciais - SO₂ e líquidos iônicos	109
4. CONCLUSÕES	110
5. REFERÊNCIAS	111
6. PERSPECTIVAS	119
APÊNDICE	120
Apêndice I - Modos normais de vibração do benzeno na notação de Varsanyi	121
Apêndice II - Determinação das propriedades de transporte do BMIBr puro e na presença de SO₂	122
Apêndice III - Detalhes Computacionais das Simulações de Dinâmica Molecular	125
SÚMULA CURRICULAR	128

**Título: INTERAÇÃO DE SO₂ COM ESPÉCIES IÔNICAS E MOLECULARES:
ESPECTROSCOPIA RAMAN E CÁLCULOS TEÓRICOS**

RESUMO

No presente trabalho foram investigados vários sistemas moleculares contendo o dióxido de enxofre (SO₂) como espécie elétron aceptora e diversas espécies elétron doadoras como aminas (alifáticas e aromáticas), complexos inorgânicos e líquidos iônicos. Estes compostos são chamados de complexos do tipo doador-aceptor, que no caso do SO₂ são caracterizados por apresentarem baixas energias de ligação entre as espécies se comparada à maioria dos complexos desta categoria. A caracterização vibracional dos complexos e adutos de SO₂, assim como do processo de transferência de carga (CT) intermolecular e da estabilidade destes sistemas consistem nos principais objetivos deste trabalho, tendo sido para tanto utilizadas as técnicas de espectroscopia eletrônica (UV-Vis), espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho), cálculos de química quântica (DFT) e cálculos de dinâmica molecular clássica (MD). No caso de complexos entre aminas e SO₂ foi observado que além da basicidade das aminas, o efeito estérico consiste em um fator crucial para a estabilidade. No caso de aminas aromáticas, complexos coloridos foram formados permitindo a obtenção de espectros Raman ressonante. No caso de um complexo inorgânico, com utilidade potencial como sensor de SO₂ foi observada a aplicação da espectroscopia Raman ressonante na caracterização do complexo de estequiometria 2:1. Já no caso da interação de SO₂ e líquidos iônicos (LI) foi observada a capacidade de absorção de SO₂ por LI e a conseqüente mudança das propriedades físico-químicas destes líquidos, o que abre a possibilidade, além de sua potencial utilização no contexto ambiental, de sintonizar propriedades de líquidos iônicos através da adição controlada de SO₂.

Palavras chave: Raman ressonante, sensor de SO₂, transferência de carga, eletroquímica, dinâmica molecular, líquidos iônicos

SUMMARY

In the present work molecular systems bearing the sulfur dioxide (SO₂) as an electron acceptor species and several electron donor species as amines (aliphatic and aromatic), inorganic complexes and ionic liquids were investigated. Such complexes are commonly known as donor-acceptor complexes, and in particular, in the case of SO₂ complexes are characterized by low binding energies when compared with the majority of charge transfer (CT) complexes. The vibrational characterization of the SO₂ complexes, as well as of the intermolecular charge transfer (CT) process and of their stabilities are the main subjects of this work, and for such, electronic spectroscopy (UV-Vis), vibrational spectroscopy (Raman and infrared), quantum chemical (DFT) calculations and molecular dynamics (MD) simulations were used. In the case of complexes formed by amines and SO₂ it was observed that besides the amine basicities, the steric effect plays a crucial role in their stabilities. In the case of aromatic amines, colored complexes were formed allowing the resonance Raman study. The use of Raman spectroscopy in the characterization of an inorganic complex (SO₂ sensor) indicates the potential use of the resonance Raman effect for SO₂ monitoring. In the case of the interaction between SO₂ and ionic liquids it was observed the great capability of ionic liquids as SO₂ absorbers, and the consequent change in the physical-chemical properties of these liquids, what opens the possibility, in addition to its potential use in the environmental context, for tuning the ionic liquids properties via the controlled addition of SO₂.

Keywords: resonance Raman, SO₂ sensor, charge transfer electrochemistry, molecular dynamics, ionic liquids.

OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho estão resumidos abaixo:

- ✓ Caracterizar a natureza das interações que determinam a formação de complexos e adutos de SO_2 , em particular a transferência de carga intermolecular em que o SO_2 atua como espécie elétron aceptora;
- ✓ Correlacionar à capacidade elétron doadora das bases de Lewis investigadas, a estabilidade dos complexos de SO_2 , capacidade de absorção do gás e alterações espectrais, assim como determinar os critérios para a formação de cor nos complexos.
- ✓ Detalhar a atribuição vibracional, com especial atenção para os modos normais diretamente associados à interação entre as espécies;
- ✓ No caso de líquidos iônicos, compreender de que maneira o SO_2 causa drásticas mudanças nas propriedades físicas dos mesmos e determinar sua capacidade de absorção assim como utilizar o SO_2 como uma molécula sonda em diferentes líquidos iônicos.

APRESENTAÇÃO DA TESE

O presente trabalho tem como foco principal a caracterização espectroscópica de diversos complexos e adutos de dióxido de enxofre (SO_2). Apesar de o SO_2 apresentar comportamento anfótero [i], ou seja, atuar tanto como base ou como ácido de Lewis, neste trabalho considerou-se apenas os complexos formados entre SO_2 e bases de Lewis. Estes complexos, comumente classificados como do tipo doador-aceptor [ii], são caracterizados por apresentarem em maior ou menor grau, uma transferência de carga intermolecular (CT) da base para o SO_2 .

A literatura tratando desses sistemas é bastante extensa, e até hoje diversos trabalhos são publicados visando principalmente a caracterização do tipo de ligação química entre as espécies doadora e aceptora [iii-viii], que de uma forma geral envolve interações eletrostáticas, covalentes e de van der Waals. Apesar de muito já ter sido feito para caracterizar estas interações, permanecem ainda muitos aspectos que não foram completamente esclarecidos. Essencialmente este foi o fato que nos motivou a investigar estes sistemas tanto experimental, quanto teoricamente. Por outro lado, dentro do contexto ambiental, o SO_2 representa um dos poluentes mais sérios [ix], estando em concentrações cada vez mais elevadas principalmente nos grandes centros urbanos, o que torna cada vez mais importante a busca por sistemas capazes de absorver, detectar e/ou quantificar este gás. Um dos fatores mais importantes para a utilização de sistemas moleculares para a absorção de SO_2 consiste no melhor compromisso entre as forças de interação para captar o gás e ao mesmo tempo permitir a reciclagem do material absorvedor sem que haja a alteração química do mesmo. Acreditamos que a compreensão das interações entre o SO_2 e os diferentes sistemas investigados neste trabalho sem dúvida consiste em uma contribuição valiosa tanto

em aspectos fundamentais de química, quanto em aspectos práticos para a potencial aplicação destes sistemas no contexto ambiental e tecnológico.

A metodologia consistiu essencialmente em observar nos espectros vibracionais (Raman e infravermelho) o efeito de cada base de Lewis nos modos vibracionais de estiramento do SO_2 , os quais sofrem deslocamento para menores números de onda quando ligados às respectivas bases. Este deslocamento pode ser racionalizado como uma transferência de carga da base para os orbitais antiligantes da ligação $\text{S}=\text{O}$, o que diminui a ordem de ligação e conseqüentemente, as frequências de vibração dos modos de estiramento simétrico, $\nu_s(\text{SO}_2)$, e anti-simétrico, $\nu_{as}(\text{SO}_2)$, ou seja, espera-se que quanto maior a transferência de carga para o SO_2 , maior o deslocamento dos modos vibracionais em comparação à molécula livre. Adicionalmente, foram efetuados cálculos de química quântica *ab initio* e de dinâmica molecular (MD) com o intuito de confirmar e auxiliar as interpretações dos dados experimentais obtidos. É importante salientar que de forma alguma esta tese tenha a intenção de discutir ou apontar as metodologias mais apropriadas de cálculo para o estudo destes sistemas, já que antecipadamente pode-se afirmar que o cálculo preciso da interação entre duas ou mais espécies demandaria um trabalho teórico sistemático, cujo foco seria diferente do apresentado aqui.

Na introdução serão abordados os principais aspectos da química e da espectroscopia do SO_2 , sua relevância ambiental, e uma breve apresentação sobre os tipos de interações intermoleculares envolvidas em diferentes sistemas que contém o SO_2 , com ênfase em complexos do tipo doador-aceptor. Ainda na introdução serão apresentados os principais aspectos teóricos envolvidos na espectroscopia vibracional. Na parte experimental serão mostrados os procedimentos e a aparelhagem necessária para a síntese dos complexos, assim como todos os cuidados para se trabalhar em ambiente anidro. A parte de resultados e discussão será dividida em três capítulos como segue: I) interação entre aminas e SO_2 ; II)

interação entre SO₂ e um complexo inorgânico sensor de SO₂ e III) interação entre líquidos iônicos e SO₂. Esperamos que do conjunto de dados apresentados nesta tese seja possível a compreensão dos principais fatores que determinam a formação e a estabilidade de complexos de SO₂.

- i) Cotton F.A. and Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 3ed. Interscience, New York, 1972.
- ii) Jonas V., Frenking G., Reetz M. T. Comparative Theoretical Study of Lewis Acid-Base Complexes of BH₃, BF₃, BCl₃, AlCl₃, and SO₂. *J. Am Chem. Soc.* **1994**, 116, 8741-8753.
- iii) Leopold K. R., Canagaratna M., Phillips J. A. Partially Bonded Molecules from the Solid State to the Stratosphere. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 57-64.
- iv) Rayon V. M., Sordo, J. A. Acetylene Center dot Sulfur Dioxide Van Der Waals Complexes: A Theoretical Study. *Chem. Phys. Lett.* **2001** 341, 575-584.
- v) Kovalevsky A.Y., Bagley K. A., Cole J. M., Coppens P. Light-Induced Metastable Linkage Isomers of Ruthenium Sulfur Dioxide Complexes. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 140-147.
- vi) Steudel R. Steudel Y. Charge-Transfer Complexes Between the Sulfur Molecules SO₂, S₂O, S₃, SONH, and SOCl₂ and the Amine Donors NH₃ and NMe₃ - A Theoretical Study. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 27, 4385-4392.
- vii) Zhou X., Pan Q. H., Li M. X., Xia B. H., Zhang H. X. Theoretical Studies on Square-Planar Pincer Platinum(II) Complex and its SO₂ Adducts: SO₂ Detector and Potential Luminescent Probe. *J. Mol. Struct. – Theochem* **2007**, 822, 65-73.
- viii) Dehghani H., Fathi F. Molecular Complexation of Meso-Tetraphenylporphyrins with SO₂. *Dyes and Pigments* **2008**, 77, 323-326.
- ix) Molina, M.J.; Molina, L.T. J. Megacities and Atmospheric Pollution. *Air & Waste Manage. Assoc.* **2004**, 54, 644-680.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas tem se verificado um crescente interesse no estudo da química do SO_2 , o que pode ser facilmente constatado pelo aumento exponencial do número de publicações envolvendo aspectos analíticos,¹⁻⁷ estruturais,⁸⁻¹³ catalíticos,¹⁴⁻¹⁸ eletroquímicos,¹⁹⁻²³ entre outros.²⁴⁻²⁷

Uma grande parte desse interesse deriva, sem dúvida, do enorme desafio ambiental representado pelas concentrações crescentes de SO_2 na atmosfera, em grande parte decorrentes da queima de combustíveis fósseis. As estimativas da última década colocam a emissão de SO_2 na atmosfera na escala de 300 milhões de toneladas/ano no mundo.²⁸ Neste particular a situação do Brasil é crítica, principalmente nos grandes centros urbanos, uma vez que o teor de enxofre tanto na gasolina como no diesel é muito alto. Como consequência tem havido um enorme interesse no desenvolvimento de metodologias para a dessulfurização de combustíveis, bem como de metodologias para a remoção do SO_2 antes da sua emissão para a atmosfera. Paralelamente, um grande esforço tem sido feito no desenvolvimento de novas metodologias para o monitoramento da sua concentração no ar. Grande parte do interesse recente pela química do SO_2 provém da sua utilização como catalisador em diversos processos de polimerização²⁹⁻³¹ e do seu uso na otimização das propriedades de baterias de lítio.³²⁻³⁴

Em todos esses aspectos mencionados, ou seja, ambiental, catalítico e eletroquímico, os avanços dependem criticamente de conhecimentos mais aprofundados de suas propriedades em diferentes meios e condições. Nesse particular chama a atenção a relativa escassez de estudos mais aprofundados do seu comportamento químico frente a moléculas de interesse biológico, e a materiais como polímeros e líquidos iônicos, entre outros. De fato, a esmagadora maioria dos trabalhos publicados diz respeito à química do SO_2 em meio aquoso,

o que tem muito pouca relevância no desenvolvimento de metodologias não-convencionais para a sua remoção, detecção e transformação em produtos não poluentes e/ou reaproveitáveis.

Embora possa parecer uma grande simplificação, pode-se dizer que uma das chaves para a remediação do grave problema de sua concentração crescente na atmosfera envolve um conhecimento muito mais aprofundado da sua química em meios não-aquosos, e frente a materiais complexos de relevância em diversos processos industriais onde o SO₂ direta ou indiretamente estará presente.

1.1. Dióxido de Enxofre: Propriedades químicas e físicas

O dióxido de enxofre (SO₂), um gás a temperatura ambiente, representa na química uma das moléculas mais versáteis podendo agir, dependendo das condições experimentais, como espécie elétron doadora (base de Lewis), espécie elétron aceptora (ácido de Lewis), e também como um agente redutor (fraco em meio ácido e forte em meio básico).³⁵ Além disso, na forma líquida (PE = -10°C) o SO₂ pode ser utilizado como solvente polar não aquoso (constante dielétrica ~ 15), como por exemplo, em síntese orgânica, em que apresenta inúmeras vantagens em relação aos solventes usuais.³⁰ Esta grande versatilidade química do SO₂, assim como grande parte dos derivados de enxofre, provém essencialmente do fato de o átomo de enxofre ser um átomo pouco eletronegativo, facilmente polarizável e com número de oxidação variável (II, IV ou VI).³⁵

A molécula de SO₂ possui geometria angular ($\theta \sim 119^\circ$) em que os dois átomos de oxigênio são equivalentemente ligados ao átomo de enxofre ($r \sim 1.43 \text{ \AA}$), e que portanto pertence ao grupo de simetria C_{2v}. A maior eletronegatividade dos átomos de oxigênio frente ao átomo de enxofre confere à molécula um caráter polar, ou seja, um momento de dipolo

permanente, que em fase gasosa assume o valor $\mu \sim 1.6$ D (Debye).³⁶ Apesar de ser uma molécula triatômica relativamente simples, a representação esquemática (estrutura de Lewis) da molécula de SO_2 foi objeto de debate na literatura por muitos anos, em que um dos principais pontos de discussão consistia na participação ou não de orbitais d do átomo de enxofre nas ligações.³⁷ Uma das maneiras de representação mais encontradas em livros texto, e muitas vezes utilizada como exemplo de ressonância, é a que obedece a regra do octeto e descreve o SO_2 como um híbrido de ressonância entre as duas formas seguintes:

Esta representação é baseada no modelo de ligação de valência e apesar de ser válida para explicar tanto a geometria quanto as propriedades observadas na molécula de ozônio (O_3), que é muito similar à molécula de SO_2 , não é adequada para explicar o ângulo de aproximadamente 119° entre as ligações do SO_2 . Neste caso, a representação mais adequada para a molécula de SO_2 é a que considera uma expansão do octeto e, portanto duas ligações duplas $\text{S}=\text{O}$:

Esta representação, baseada inicialmente no simples modelo VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion), está de acordo com o ângulo de 119° observado experimentalmente no SO_2 e foi posteriormente confirmada por cálculos teóricos.³⁷

A presença de elétrons não ligados, como mostrado na estrutura acima, é que confere ao SO_2 o seu caráter de base de Lewis, enquanto que orbitais desocupados localizados principalmente no átomo de enxofre conferem o seu caráter de ácido de Lewis.

1.2. Propriedades Espectroscópicas

Assim como grande parte das moléculas em fase gasosa consideradas sistemas modelos, como por exemplo, ozônio (O_3), amônia (NH_3), metano (CH_4), entre outras, o dióxido de enxofre (SO_2) foi ao longo das últimas décadas exaustivamente investigado por inúmeras técnicas espectroscópicas.³⁸⁻⁴⁹ O conjunto de dados experimentais juntamente com o avanço das metodologias computacionais permitiu uma descrição minuciosa de sua estrutura. Particularmente, neste trabalho serão utilizados os dados de espectroscopia de absorção eletrônica (UV-Vis), espectroscopia no infravermelho (IV) e espectroscopia Raman.

O espectro eletrônico do SO_2 (em fase gasosa) apresenta três bandas de absorção na região do UV-Vis.⁵⁰ A transição de menor energia, observada entre 340 e 400 nm, é uma transição proibida por spin (coeficiente de absorção $\epsilon \sim 0,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A primeira transição permitida ($^1A_2 \leftarrow X^1A_1$), que ocorre na região de 240 a 340 nm, apresenta coeficiente de absorção relativamente moderado ($\epsilon \sim 900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), e a segunda transição permitida ($^1B_1 \leftarrow X^1A_1$), que ocorre entre 190 e 230 nm, apresenta um alto coeficiente de absorção ($\epsilon \sim 3000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A Figura 1 mostra o espectro de absorção eletrônica (UV-Vis) do SO_2 em solução de hexano.

Figura 1. Espectro de absorção eletrônica (UV-Vis) do SO_2 em solução de hexano.

A transição mais intensa (${}^1B_1 \leftarrow X{}^1A_1$) em ca. 200 nm envolve a excitação de um elétron de um orbital π não-ligante para um orbital π^* antiligante, o que causa um enfraquecimento da ligação S=O no estado eletrônico excitado em comparação ao estado fundamental. De fato, a distância de ligação S=O vai de 1.432 Å no estado fundamental para 1.560 Å no estado excitado e, além disso, é observada uma diminuição do ângulo formado entre as ligações, de 119.5° para 104.3°, respectivamente.

A primeira transição permitida (${}^1A_2 \leftarrow X{}^1A_1$) em ca. 290 nm é na realidade uma transição proibida por simetria, porém devido a um acoplamento vibrônico a transição apresenta um coeficiente de absorção relativamente moderado ($\epsilon \sim 900 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ em hexano). Resumidamente, o modo vibracional de estiramento anti simétrico $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ acopla o estado eletrônico excitado 1A_2 ao estado eletrônico excitado 1B_1 , tornando a transição permitida. Este processo é conhecido como acoplamento vibrônico ou efeito Herzberg-Teller (ref.) que caracteriza uma “quebra” da aproximação de Born-Oppenheimer.⁵⁰ Esta transição também envolve a excitação de um elétron de um orbital π não-ligante para um orbital π^* antiligante resultando em um aumento das distâncias de ligação (de 1.432 Å no estado fundamental para 1.530 Å no estado excitado) e uma diminuição do ângulo de ligação (de 119.5° para 99°).

Apesar de não ser possível uma correlação direta entre a excitação eletrônica que ocorre para um orbital π^* antiligante na molécula de SO_2 livre e a ocupação deste mesmo orbital pela interação do SO_2 com qualquer espécie elétron doadora, podemos supor que o efeito causado na geometria do SO_2 pela ocupação deste orbital antiligante, quer seja por uma excitação, ou por uma interação do tipo doador-aceptor, deve ser semelhante. De fato, quando o SO_2 interage com qualquer espécie elétron doadora é observado um aumento nas distâncias de ligação S=O concomitantemente a uma diminuição do ângulo O=S=O, dependendo principalmente da capacidade elétron doadora da base de Lewis. Uma maneira indireta de se

observar a variação das distâncias de ligação S=O devido a interações com diferentes espécies é através da espectroscopia vibracional, já que as frequências de vibração dos modos de estiramento do SO₂ dependem diretamente da força de ligação S=O.

Lembrando que o número de modos normais é dado por $3N-6$, em que $N = n^{\circ}$ de átomos, a molécula de SO₂ possui três modos fundamentais de vibração, que apresentam as seguintes frequências (em número de onda, cm⁻¹): deformação angular, $\delta(\text{SO}_2)$ (gás/líquido) = 519/521 cm⁻¹, estiramento simétrico, $\nu_s(\text{SO}_2)$ (gás/líquido) = 1151/1145 cm⁻¹ e estiramento anti-simétrico, $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ (gás/líquido) = 1361/1338 cm⁻¹.³⁵ Os três modos normais de vibração são ativos tanto no espectro Raman quanto no infravermelho, porém enquanto no espectro Raman o modo de estiramento simétrico $\nu_s(\text{SO}_2)$ dá origem a banda mais intensa, no espectro infravermelho (IR) é o modo de estiramento anti-simétrico $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ que aparece com maior intensidade. Isto se deve ao fato de no primeiro caso ser o modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ o responsável pela maior variação da polarizabilidade (α) com a vibração, enquanto que no segundo, o modo $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ o responsável pela maior variação do momento de dipolo (μ) com o modo normal.

No espectro Raman do SO₂ em fase líquida (Figura 2a) pode-se observar as bandas dos três modos vibracionais, com especial destaque para a intensidade da banda atribuída ao modo de estiramento simétrico, $\nu_s(\text{SO}_2)$ em ca. 1145 cm⁻¹. A Figura 2b mostra o espectro da Figura 1a expandido em cerca de 100 vezes para visualização das bandas atribuídas aos modos $\delta(\text{SO}_2)$ e $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ em ca. 522 e 1336 cm⁻¹, respectivamente. O modo de estiramento simétrico $\nu_s(\text{SO}_2)$ dá origem a uma banda Raman de intensidade tão alta que é possível observar as bandas atribuídas ao $\nu_s(^{34}\text{SO}_2)$ e $\nu_s(\text{S}^{18}\text{O}_2)$ em ca. 1140 e 1120 cm⁻¹, respectivamente.

Figura 2. (a) Espectro Raman do dióxido de enxofre (SO₂) em fase líquida; (b) espectro Raman da Figura 2a expandido em cerca de 100 vezes.

A alta intensidade Raman do modo ν_s(SO₂) (Figura 2a) ilustra como a molécula de SO₂ pode ser utilizada como uma molécula sonda utilizando a espectroscopia Raman, já que além de alta intensidade, a frequência deste modo é sensível ao ambiente químico no qual a molécula de SO₂ se encontra. Isto pode ser observado, por exemplo, na comparação dos valores de frequência ao se ir do estado gasoso, ν_s(SO₂) = 1151 cm⁻¹, para o estado líquido ν_s(SO₂) = 1145 cm⁻¹. É importante notar que a diferença de frequência observada do modo de estiramento anti-simétrico ν_{as}(SO₂) (ca. Δν = 25 cm⁻¹) é bem mais significativa que do modo ν_s(SO₂) (ca. Δν = 6 cm⁻¹), porém sua intensidade Raman é muito menor (Figura 1a). Caso a análise seja realizada por espectroscopia no infravermelho o modo ν_{as}(SO₂) é escolhido, já que é o mais intenso no espectro.

1.3. Interações Intermoleculares em Sistemas Contendo Dióxido de Enxofre

Nesta seção torna-se conveniente uma breve exposição dos conceitos envolvidos na descrição de interações intermoleculares.

1.3.1. Interações intermoleculares

Uma das aproximações teóricas utilizadas para descrever mais detalhadamente o potencial de interação (V^{int}) entre duas moléculas consiste na partição do potencial intermolecular nos seguintes termos (equação 1)⁵¹:

$$V^{\text{int}} = V^{\text{short}} + V^{\text{elec}} + V^{\text{ind}} + V^{\text{disp}} \quad (1)$$

em que os quatro termos representam a contribuição de curto alcance, eletrostática, de indução e de dispersão, respectivamente. O termo de curto alcance (V^{short}) inclui todos os efeitos chamados “químicos”, inclusive as interações de repulsão, decaindo exponencialmente com a distância. O termo eletrostático (V^{elec}) leva em consideração a interação entre os momentos multipolares permanentes. O termo de indução (V^{ind}) descreve o efeito de polarização da nuvem eletrônica de uma espécie provocada pelo campo eletrostático gerado pela outra espécie, e finalmente, o termo de dispersão (V^{disp}) descreve a interação devido às correlações entre os multipolos instantâneos flutuantes entre as duas espécies (forças de London). Em longas distâncias, onde a sobreposição das nuvens eletrônicas é insignificante, os vários termos podem ser definidos separadamente, porém em curtas distâncias esta definição torna-se completamente ambígua. A partição do potencial intermolecular e a quantificação de cada termo que o compõe vêm sendo ao longo das últimas décadas um dos principais desafios da química quântica, em que os mais diversos modelos são propostos na literatura.

Para exemplificar a aplicação de um dentre os diversos modelos foi escolhido um estudo recentemente publicado por Mo et al. Os autores mostram de forma detalhada a partição do potencial de interação entre as moléculas de BH_3 (elétron aceptor) e NH_3 (elétron doador) através dos métodos *ab initio* “valence bond” e “block-localized wave function”.⁵² A Figura 3 ilustra as diversas contribuições dos diferentes termos (em kcal/mol) em função da

distância entre os átomos de B e N (R_{BN} em Å). Neste modelo os termos que compõe o potencial são o eletrostático, de troca, polarização, transferência de carga, correlação e distorção.

Figura 3. Variação dos diversos termos de energia em relação à distância doador-aceptor no sistema BH_3-NH_3 .⁵²

Este exemplo ilustra como as metodologias de cálculo podem auxiliar na compreensão dos principais fatores responsáveis pela formação de um complexo molecular, e mostra como a classificação correta de um determinado complexo a partir do tipo de interação entre as espécies é uma tarefa não trivial

Infelizmente dentre diversos sistemas do tipo doador-aceptor estudados por Mo et al. em nenhum foi considerado o SO_2 como espécie elétron aceptora. Como já mencionado, neste trabalho estamos diretamente interessados em sistemas em que o SO_2 atua como espécie elétron aceptora, ou seja, especificamente na interação de transferência de carga entre uma espécie elétron doadora e a molécula de SO_2 . Apesar de não termos disponível o método de cálculo utilizado por Mo et al. para ilustrar quantitativamente a contribuição da transferência de carga, como mostrado na interação do complexo BH_3-NH_3 , esperamos que a partir dos

dados mostrados nesta tese seja possível qualitativamente através da espectroscopia Raman e cálculos DFT determinar a contribuição da transferência de carga nos sistemas estudados.

1.3.2. Complexos de SO₂ do tipo doador-aceptor parcialmente ligados

A grande maioria dos complexos em fase gasosa contendo SO₂ é classificada como complexos do tipo doador-aceptor parcialmente ligados. De maneira geral, pode-se considerar que a força de ligação neste tipo de complexo é intermediária em relação às forças de ligações covalentes e de van der Waals.⁵³⁻⁵⁵

Como já mencionado, a presença de elétrons não ligados nos átomos de oxigênio, assim como a presença de orbitais desocupados no átomo de enxofre, é que confere ao SO₂ o seu caráter de base e de ácido de Lewis, respectivamente. Desta maneira, o exemplo mais apropriado para ilustrar este caráter anfótero é a formação do dímero de SO₂ em fase gasosa, em que dados experimentais e teóricos mostram que o dímero é formado por duas moléculas de SO₂ não equivalentes. De fato, a interação no dímero de SO₂ ocorre entre os átomos de O de um dos monômeros com o átomo de S do outro monômero como mostra a Figura 4. Embora a transferência de carga seja relativamente baixa entre as moléculas de SO₂ no dímero, este sistema pode ser caracterizado como sendo do tipo doador-aceptor, cujo momento de dipolo estimado é de $\mu = 1,81$ D.⁵⁵

Figura 4. Estrutura molecular do dímero de dióxido de enxofre (SO₂) obtida experimentalmente.⁵⁵

Geralmente pode-se considerar que caso esteja frente a uma espécie elétron aceptora a interação do SO₂ ocorrerá a partir dos átomos de oxigênio, e caso esteja frente a uma espécie elétron doadora a interação ocorrerá a partir do átomo de enxofre neste tipo de aduto.

Muitos exemplos de complexos do tipo doador-aceptor parcialmente ligados (ou complexos de van der Waals) contendo SO₂ são encontrados na literatura, e particularmente, houve um grande aumento do número de publicações na área de química teórica em que o principal objetivo é testar os mais diferentes métodos para o cálculo da energia envolvida em interações intermoleculares. Na grande maioria dos sistemas estudados, mesmo no caso de complexos fracamente ligados, como por exemplo, do complexo metanol-SO₂,⁵⁶ é chamada a atenção para a importância da transferência de carga intermolecular para a estabilidade dos complexos.

1.3.3. Complexos em que o SO₂ atua como elétron doador (base de Lewis)

O número de exemplos encontrados na literatura em que o SO₂ atua como base de Lewis é relativamente pequeno. A grande maioria deles é encontrada no caso da interação entre SO₂ e complexos metálicos, em que o SO₂ interage diretamente com o centro metálico.⁵⁷ No caso de sistemas modelos apenas alguns exemplos são encontrados como é o caso da interação entre SO₂ e CO₂, SO₂ e Cl-F, e SO₂ e o ácido de Lewis típico BF₃. A Figura 5 mostra os dois confôrmeros de menor energia calculados para os complexos SO₂·Cl-F e SO₂·BF₃.^{58, 59}

Figura 5. Confôrmeros calculados para os complexos SO₂·Cl-F e SO₂·BF₃.^{58, 59}

Pode-se observar que em ambos os casos a interação do SO_2 como base de Lewis ocorre através de um dos átomos de oxigênio.

1.3.4. Complexos em que o SO_2 atua como elétron acceptor (ácido de Lewis)

Diferentemente dos casos anteriores, o número de sistemas moleculares contendo o SO_2 como espécie elétron acceptora encontrados na literatura é incomparavelmente maior. Desta maneira torna-se conveniente considerar apenas os exemplos que têm relação direta com os sistemas abordados nesta tese. Particularmente, os casos considerados são: (i) interação entre SO_2 e bases nitrogenadas, (ii) interação entre SO_2 e elétrons π (ex: sistemas aromáticos), e (iii) interação entre SO_2 e haletos e pseudo-haletos (ex: Br^-).

(i) interação entre SO_2 e bases nitrogenadas

A interação entre SO_2 e bases nitrogenadas concentrou-se por muitos anos na análise, tanto teórica quanto experimental, dos complexos de transferência de carga formados entre o SO_2 e a série de bases: NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ e $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. No caso de aminas simples a ordem de afinidade de próton (em fase gasosa) $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH} < (\text{CH}_3)_3\text{N}$ é mantida no caso da afinidade com ácidos de Lewis como I_2 e SO_2 na formação de complexos de transferência de carga.⁶⁰

O complexo $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{SO}_2$ é de longe o mais estudado entre todos os complexos formados entre aminas e SO_2 , apresentando um conjunto de dados experimentais e teóricos suficientes para considerá-lo como o sistema modelo para o estudo de complexos de transferência de carga contendo o SO_2 .⁶¹⁻⁶⁴ Este complexo apresenta-se como um sólido branco (PF=77°C) com uma banda de transferência de carga (UV-Vis) em 276 nm em fase gasosa, e 273 em heptano. As energias de dissociação são de 9.1 kcal/mol em fase gasosa e

11.0 kcal/mol em heptano. O momento de dipolo estimado é de 4.8 D em fase gasosa e 4.95 D em benzeno. A distância de ligação N-S do complexo sólido, determinada por cristalografia de raios-X, é de 2.062 Å, enquanto que em fase gasosa é de 2.26 Å (determinada por espectroscopia de microondas). O fato de o complexo $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{SO}_2$ ser relativamente simples contribuiu para o grande interesse de químicos teóricos em testar diferentes metodologias na tentativa de reproduzir os dados experimentais.

Um trabalho teórico representativo da comparação entre os complexos formados entre SO_2 e as bases NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ e $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ mostra de forma sistemática a relação entre a capacidade elétron doadora das bases e a estabilidade dos complexos.⁶⁰ A Tabela 1 apresenta as distâncias N-S e S-O, momentos de dipolo, energias de ligação, transferência de carga e as frequências do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ para os respectivos complexos, obtidos através de cálculos ab initio. É possível observar a relação direta dos parâmetros com a capacidade elétron doadora da base.

Tabela 1. Distâncias N-S e S-O, momentos de dipolo, energias de ligação, transferência de carga e frequências do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ para os complexos $\text{NH}_3\cdot\text{SO}_2$, $(\text{CH}_3)\text{NH}_2\cdot\text{SO}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{SO}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{SO}_2$.⁶⁰

Complexo	$\text{NH}_3\cdot\text{SO}_2$	$(\text{CH}_3)\text{NH}_2\cdot\text{SO}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{SO}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{SO}_2$
Distância N-S / Å	2.797	2.617	2.459	2.359
Distância S-O / Å	1.475	1.477	1.479	1.482
Momento de dipolo / Debye	3.38	3.66	4.10	4.48
Energias de ligação / kcal mol ⁻¹	7.3	9.36	10.27	13.43
Transferência de carga	0.038	0.077	0.129	0.176
$\nu_s(\text{SO}_2)$ / cm ⁻¹ *	1177	1170	1166	1158

* $\nu_s(\text{SO}_2)$ calculado SO_2 livre = 1182 cm⁻¹

(ii) interação entre SO_2 e elétrons π

Os complexos formados devido à interação entre SO_2 e elétrons π , assim como no caso do dímero de SO_2 , são também classificados como complexos parcialmente (ou fracamente)

ligados. Os complexos desta categoria são obviamente muito mais instáveis que os complexos de transferência de carga entre SO_2 e aminas, o que limita a disponibilidade de dados experimentais. Kuczkowski et al. publicaram nas últimas décadas uma série de trabalhos de diversos complexos de SO_2 utilizando espectroscopia de microondas de alta resolução. Dentre eles estão os complexos formados entre SO_2 e etileno,⁶⁵ acetileno,⁶⁶ propeno,⁶⁷ butadieno,⁶⁸ benzeno⁶⁹ e tolueno.⁷⁰ Na grande maioria deles o átomo de enxofre está direcionado aos orbitais π , o que caracteriza a interação do tipo doador aceptor mesmo neste tipo de complexo fracamente ligado.

A capacidade do SO_2 em formar complexos com núcleos aromáticos foi demonstrada em meados da década de 20 através de estudos de diagramas de fase em baixas temperaturas.⁷¹ A substituição gradual de grupos metila ($-\text{CH}_3$) no anel aumenta a afinidade pelo SO_2 que atua como um ácido de Lewis, o que caracteriza um complexo de transferência de carga. Os espectros de absorção ultravioleta do SO_2 em solventes de diferentes polaridades mostram máximos de absorção na região que variam de 274nm (metanol) a 305 nm (mesitileno = 1,3,5-trimetilbenzeno). Na Figura 6 são mostrados os espectros de alguns complexos de SO_2 com sistemas aromáticos.⁷¹

Figura 6. Espectros de absorção de complexos de SO_2 : (1) CCl_4 , (2) benzeno, (3) tolueno, (4) o-xileno, (5) mesitileno.⁷¹

Desta maneira pode-se inferir que a disponibilidade de elétrons no anel aromático governa a formação do complexo. Considerando a teoria de Mulliken podemos dizer que as forças dominantes nesses complexos são de van der Waals modificadas por contribuições de estruturas de separação de cargas do tipo $C_6H_6^+SO_2^-$.

(iii) interação entre SO_2 e haletos e pseudo-haletos

Os sistemas moleculares formados entre SO_2 e haletos e pseudo-haletos é da mesma maneira que nos casos anteriores classificados como do tipo doador-aceptor, entretanto como dificilmente é obtido um composto estável de estequiometria definida, eles são chamados de adutos moleculares. Esta interação pode ser observada ao se passar SO_2 gasoso em sais como brometo e iodeto de potássio, em que nota-se uma coloração amarela intensa na superfície dos cristais. Caso o fluxo de SO_2 seja cessado e a amostra esteja em ambiente aberto a coloração amarela rapidamente desaparece.

Ânions que possuem alta polarizabilidade, como o iodeto, são favoráveis para a formação de adutos estáveis de SO_2 , em que a CT para as moléculas de SO_2 dá origem a absorção no espectro visível. Entretanto Einfeld e Regitz mostraram através de cálculos *ab initio* entre SO_2 e F^- e Cl^- que as interações eletrostáticas prevalecem.⁷² No caso de ânions altamente eletronegativos como F^- e Cl^- é razoável que de fato as interações eletrostáticas prevaleçam, porém em ânions maiores e com alta polarizabilidade como Br^- e I^- , deve se observar uma maior contribuição da interação de transferência de carga como será mostrado por espectroscopia Raman na seção de resultados e discussão.

1.4. Introdução teórica

Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia vibracional investiga transições vibracionais (ou vibracionais/rotacionais em fase gasosa) com o objetivo de obter informações a respeito da geometria molecular (através do número de modos normais ativos nos espectros Raman e infravermelho), bem como da natureza das ligações químicas presentes na molécula.⁷³

Espectroscopia de absorção no infravermelho (IR)

Envolve essencialmente a interação ressonante entre fótons na região do infravermelho (IR) e os auto-estados vibracionais da molécula, sendo que a energia do fóton absorvido deve ser igual à diferença de energia entre dois particulares auto-estados: $h\nu = E_1 - E_0$ (Figura 7)

$$\mu_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \mu \psi_n d\tau$$

Figura 7. Transição vibracional (IR).

É uma aproximação quase universal da espectroscopia vibracional o modelo do oscilador harmônico, situação na qual o tratamento quântico impõe que as transições permitidas em princípio, envolvem níveis de energia vibracionais separados por $\Delta v = \pm 1$. No entanto, numa molécula poliatômica genérica contendo N átomos e portanto, $3N-6$ graus de liberdade vibracionais, nem todos os modos normais de vibração darão origem a transições vibracionais no espectro IR. Isto se deve à existência de uma regra de seleção específica que

impõe como condição para a atividade de qualquer modo vibracional no IR, que o mesmo cause a variação do momento de dipolo elétrico (μ) da molécula, assim possibilitando o seu acoplamento com o campo elétrico da radiação eletromagnética, ou seja, devemos ter:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0$$

onde Q_i é a coordenada normal associada ao i -ésimo modo normal da molécula.

O parâmetro responsável pela intensidade das transições espectroscópicas, tanto eletrônicas como vibracionais (IR), é o momento de dipolo elétrico de transição, μ_{nm} , que pode ser expresso por (equação 2):

$$\mu_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m^* \mu \Psi_n d\tau \quad (2)$$

onde Ψ_n e Ψ_m representam as funções de onda (vibracionais no caso do IR ou vibrônicas no caso do UV-Vis) que correspondem aos estados inicial e final das respectivas transições, e μ representa o operador de momento de dipolo elétrico. O quadrado do momento de transição, $|\mu_{nm}|^2$, está diretamente relacionado com a chamada absorvidade molar (ϵ).

É uma aproximação válida considerar as transições no infravermelho como puramente vibracionais enquanto que no espectro eletrônico (UV-Vis) as transições envolvidas são de natureza vibrônica, ou seja, envolvem simultaneamente transições eletrônicas e vibracionais, sendo que os estados vibracionais envolvidos pertencem a dois estados eletrônicos diferentes, como representado esquematicamente abaixo na Figura 8:

Figura 8. Transição vibrônica (UV-Vis).

O efeito Raman

Um espectro Raman nos mostra, da mesma maneira que um espectro IR, um conjunto de transições vibracionais da molécula, e o fato dos dois espectros, em geral, não serem idênticos, reflete a existência de diferentes regras de seleção, o que fica mais óbvio no caso de moléculas com maior simetria.

No caso da espectroscopia Raman, além da regra de seleção geral $\Delta v = \pm 1$ válida dentro da aproximação harmônica, devemos considerar a regra de seleção específica:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0$$

onde α representa a polarizabilidade eletrônica molecular.

Uma diferença essencial entre as espectroscopias IR, eletrônica e Raman é que enquanto as duas primeiras envolvem a absorção ressonante de fótons ($h\nu = E_2 - E_1$), na última está envolvido o fenômeno de espalhamento inelástico de fótons. Neste caso devemos considerar a participação de dois fótons sendo que a conservação de energia vai implicar que a diferença de energia entre ambos (fóton incidente e fóton espalhado) deva ser igual à diferença de energia entre dois auto-estados moleculares. Podemos então representar uma transição vibracional Raman de acordo com o esquema apresentado na Figura 9.

Figura 9. Transição vibracional Raman

É importante notar que o fóton incidente ($h\nu_0$) e o fóton espalhado ($h\nu'$) não devem ser considerados separadamente, pois o espalhamento não pode ser considerado como um processo sequencial de absorção e emissão, que é o caso da fluorescência. A escala de tempo envolvida no espalhamento Raman é da ordem de femtosegundos (10^{-15} s), e isso implica que pela relação de incerteza $\Delta E \Delta t \geq \hbar$, a energia do chamado estado virtual (ou intermediário) não precisa satisfazer o princípio de conservação de energia. Esse estado recebe este nome exatamente por essa razão, ou seja, não corresponde a nenhum dos estados estacionários da molécula, na verdade o estado virtual é um auto-estado do sistema molécula + radiação.⁷⁴ Neste ponto é importante chamar a atenção para a importância central da polarizabilidade eletrônica do efeito Raman.

Polarizabilidade eletrônica molecular

O efeito Raman envolve a interação do campo elétrico da radiação eletromagnética com a distribuição da nuvem eletrônica molecular. Usualmente a radiação monocromática utilizada para obtenção do espectro Raman está na região do visível ou ultravioleta, o que corresponde a frequências relativamente altas, condição na qual apenas os elétrons respondem à excitação. A resposta dos elétrons se manifesta através da polarizabilidade eletrônica, α . De fato, o campo elétrico oscilante induz na molécula um momento de dipolo, $\mathbf{P}$, que oscila com a mesma frequência do campo elétrico $\mathbf{E}$, de acordo com (equação 3):

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (3)$$

Podemos considerar a polarizabilidade α como uma medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico $\mathbf{E}$, e assim sendo devemos esperar valores elevados de α para moléculas contendo átomos pesados (grande número de elétrons e baixo potencial de ionização) envolvendo ligações químicas covalentes pouco polarizadas. Se levarmos em conta as vibrações moleculares, os movimentos nucleares irão

induzir flutuações na polarizabilidade com frequências que correspondem aos vários modos normais de vibração. Em outras palavras, na presença de radiação eletromagnética, a polarizabilidade terá o seu valor modulado pela frequência da radiação, bem como pelas frequências das vibrações moleculares. Teremos então três componentes do momento de dipolo induzido, com dependência temporal que varia com ν_0 , $\nu_0 + \nu_v$ e $\nu_0 - \nu_v$ onde ν_v corresponde a uma das $3N-6$ frequências vibracionais da molécula (equação 4):

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (4)$$

O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). No segundo termo aparecem radiações com frequência $\nu_0 + \nu_v$ (espalhamento anti-Stokes) e $\nu_0 - \nu_v$ (espalhamento Stokes). Para os dois últimos termos terem contribuição é necessário que $(\partial \alpha / \partial q)_0 \neq 0$, ou seja, que haja variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio. O espalhamento elástico (Rayleigh) e os espalhamentos inelásticos (anti-Stokes e Stokes) podem ser esquematicamente representados como mostra a Figura 10.

Figura 10. Espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes).

No caso específico do efeito Raman ressonante, em que a energia da radiação excitante corresponde a uma transição eletrônica da molécula (Figura 11), a polarizabilidade de transição passa a depender praticamente de um único estado eletrônico excitado, o que faz com que as intensidades Raman sejam intensificadas em até 5 ordens de grandeza, permitindo a identificação de grupamentos cromofóricos associados a transições eletrônicas em moléculas poliatômicas.⁷⁵

Figura 11. Transição vibracional Raman ressonante

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e reagentes

Dióxido de enxofre (SO_2), 99,9%, MM 64.0, PF -76°C , PE -10°C , White Martins; **Piperidina** ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$), 99,5%, MM 85.1, PF -13°C , PE 106°C , Merck; **Piperazina** ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$), 99%, MM 86.1, PF 119°C , PE 145°C , Aldrich; **Morfolina** ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$), 99%, MM 87.1, PF -7°C , PE 129°C , Aldrich; **2-Aminopiridina** ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$), 99%, MM 94.1, PF 54°C , PE 204°C , Aldrich; **4-Aminopiridina** ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$), 99%, MM 94.1, PF 155°C , PE 273°C , Aldrich; **Hexametilenotetramina** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), 99%, MM 140.2, PF 280°C , Reagen; **Iodeto de potássio** (KI), 99.5%, MM 166, PF 681°C , Vetec; **Tiocianato de potássio** (KSCN), 99%, MM 97.2, PF 173°C , Merck; **1,2-fenilenodiamina**, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, 99.5 %, MM 108.14, PF 102°C , PE 258°C , Aldrich; **1,4-fenilenodiamina**, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, 99 %, MM 108.14, PF 143°C , PE 267°C , Merck; **N,N-dimetilanilina**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 99 %, MM 121.18, PF 1°C , PE 194°C , Reagen; **N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilenodiamina**, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, 99 %, MM 164.25, PF 51°C , PE 260°C , Merck. **Brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio** ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrN}_2$), 99%, MM 219.1; **Brometo de 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio**, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BrN}_2$, 99%, MM 231.1; **Brometo de N,N-butil-metil-piperidínio** ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{BrN}$), 99%, MM 236.2; **Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-metil-imidazólio**, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_2$, 99%, MM 405.3; **Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio** ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_2$), 99%, MM 419.4; **Bis(trifluorometanosulfonil)imida de N,N-butil-metil-piperidínio** ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_2$), 99%, MM 422.4.

2.1.1. Aminas

Figura 12. Aminas estudadas e os respectivos valores de pK_a .⁷⁶

2.1.2. Aminas e SO₂

Figura 13. Complexos de SO₂-Aminas calculados por DFT (b3lyp\6-311++g(d,p)).

2.1.3. Complexo de Ni

bme-dach-Ni

bme-dach-Ni – 2SO₂

Figura 14. Complexos bme-dach-Ni e bme-dach-Ni-2SO₂ calculado (DFT)

2.1.4. Líquidos Iônicos

BMIM
1-butil-3-metilimidazólio

BMMI
1-butil-2,3-dimetilimidazólio

BMP
N,N-butil-metil-piperidínio

TFSI
Bis(trifluorometanosulfonil)
imida

Figura 15. Estruturas dos cátions BMI, BMMI, BMP e do ânion TFSI.

2.2. Obtenção dos complexos de SO₂ e aminas

2.2.1. Complexos de SO₂ e aminas alifáticas

A técnica de síntese mais simples utilizada na preparação de complexos entre SO₂ e aminas alifáticas foi o borbulhamento direto do gás seco em uma solução da base em acetonitrila (CH₃CN). A solução saturada de amina foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL sob agitação magnética em banho de gelo e fluxo de nitrogênio. Logo após o início do borbulhamento de SO₂ nota-se uma grande liberação de calor e alguns minutos depois um sólido branco é formado. Os complexos foram filtrados e deixados em dessecador. Em alguns casos os complexos foram preparados condensando-se o SO₂ diretamente sobre as aminas, especialmente no caso de bases nitrogenadas com mais de um sítio de coordenação como é o caso da piperazina, em que a dissolução em SO₂ líquido e a posterior evaporação do solvente (SO₂) favorecem a coordenação máxima de ligantes no complexo sólido.

É importante mencionar que os complexos formados entre SO₂ e aminas alifáticas são na sua grande maioria caracterizados por apresentarem-se na forma de sólidos brancos, higroscópicos e instáveis ao ar. O fato destes complexos serem sensíveis ao ar e à umidade dificulta a obtenção de resultados experimentais confiáveis, principalmente porque na presença de água o SO₂ dá origem ao ácido sulfuroso ($\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$), que por sua vez pode protonar a base gerando o sal de bissulfito:

2.2.2. Complexos de SO₂ e aminas aromáticas

2.2.1. Complexos entre SO₂ e orto e para fenilenodiaminas

A técnica de síntese usual utilizada na preparação dos complexos (borbulhamento de SO₂ em solução saturada da base em acetonitrila seca) foi suficiente para a precipitação de cristais alaranjados no caso da o-fenilenodiamina (OPD), e amarelos no caso da p-fenilenodiamina (PPD). Porém após a filtração, se deixados em sistema aberto, os complexos perdem sua coloração gradativamente. Isto fez com que os complexos fossem sintetizados condensando o SO₂ sobre as bases puras. Após a completa dissolução da base em SO₂ líquido, foi observada a precipitação dos complexos de mesma coloração dos obtidos no método usual. Posteriormente os tubos de vidros foram vedados, o que manteve os complexos estáveis.

2.2.2. Complexo entre SO₂ e N,N-dimetilanilina

A N,N-dimetilanilina (DMAN) é uma amina líquida a temperatura ambiente (PF 1°C), e portanto para a preparação do complexo, o SO₂ foi borbulhado diretamente na base pura através da utilização de um tubo lavador de gás adaptado. Logo após a o borbulhamento de SO₂ na base (incolor), foi observada a formação de uma solução de coloração vermelha intensa. Neste caso não houve a formação de precipitado, mesmo após a saturação da solução.

2.2.3. Complexo entre SO₂ e N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilenodiamina

No caso da N,N,N',N'-tetrametil p-fenilenodiamina (TMPD) foi utilizado o método do borbulhamento (a partir de solução saturada da amina em acetonitrila seca). Considerando que esta base é extremamente fotossensível, todo o sistema foi protegido da luz durante a síntese. Após o borbulhamento houve a precipitação do complexo sólido de coloração vermelha intensa, que foi filtrado em filtro fechado (Millipore 0,22mm) e deixado em dessecador. O sólido cristalino foi colocado em um tubo de vidro e vedado. Nestas condições o complexo manteve-se estável por tempo indeterminado. Assim como no caso dos complexos OPD-SO₂ e PPD-SO₂, se deixado em sistema aberto, o complexo TMPD-SO₂ perde sua coloração gradativamente.

2.3. Obtenção das soluções de SO₂ em líquidos iônicos

O SO₂ foi diretamente borbulhado nos líquidos iônicos, por aproximadamente 10 minutos, em fluxo contínuo para garantir a saturação de SO₂ nos mesmos. Após a passagem do gás, no caso dos líquidos iônicos que possuem temperatura de fusão maior que a ambiente, houve a imediata formação de uma solução de SO₂ em líquido iônico, independente do ponto de fusão dos sólidos.

2.4. Obtenção de SO₂ líquido

O SO₂ possui um ponto de ebulição de -10°C o que permite sua utilização em fase líquida com facilidade. A vidraria utilizada para a condensação de SO₂ foi elaborada no LEM (Laboratório de Espectroscopia Molecular) pelo Prof. Dr. Osvaldo Sala. A peça consiste em

um tubo com entrada e saída para o gás, com um dedo frio e embaixo há uma saída esmerilhada no qual um pequeno tubo é encaixado para a coleta de SO_2 líquido (Figura 16).

Figura 16. Sistemas para a obtenção de complexos de SO_2 e aminas.

A amina seca foi colocada no tubo posterior e o sistema foi deixado sob purga de N_2 gasoso por 5 minutos para retirada de ar e de umidade residual. Após a passagem de N_2 , o sistema ficou sob fluxo contínuo de SO_2 e lentamente o N_2 líquido foi adicionado no dedo frio. O SO_2 foi gotejado na amina até sua dissolução completa e após a saturação com SO_2 o sistema foi deixado sob atmosfera de N_2 para que o complexo entrasse em equilíbrio.

Para a utilização do SO_2 como solvente foi construído um aparato semelhante com uma modificação na saída, que é mais estreita e permite a conexão de um tubo através de uma mangueira (Figura 16). É importante lembrar que a pressão de vapor do SO_2 é alta (ca. 4 atm à 25°C), o que exige a utilização de tubos de vidro de paredes grossas e cuidado com seu manuseio. Para vedar os tubos, o SO_2 líquido foi congelado em temperatura de N_2 líquido e com o maçarico, foram vedados a uma distância segura de no mínimo 5 cm de distância da amostra.

2.5. Obtenção do complexo bmedach-Ni

O complexo N,N'-bis(2-mercaptoetil)-1,4-diazacicloheptano-níquel(II), bmedach-Ni, foi obtido através das seguintes etapas⁷⁷:

Figura 17. Síntese do complexo bmedach-Ni.⁷⁷

Em um frasco Schlenk de 250 mL, 10.48 g of 1,4-diazacycloheptane, dach (104.8 mmol), foram dissolvidos em 200 mL de benzeno seco. A mistura foi aquecida a 65 °C sob atmosfera de Ar, então 32 mL (526 mmol) de sulfeto de etileno foi adicionado. A mistura foi agitada por 72 h a 65 °C. Um pó fino foi removido por filtração anaeróbica através de um funil apropriado. O solvente foi removido e o mantido à temperatura de 60-65 °C sob vácuo para remover o eventual dach não consumido. O líquido incolor H₂bmedach foi transferido para um frasco Schlenk de 500 mL em 100 mL de tolueno seco. Foi adicionado gota a gota uma solução contendo quantidade equimolar de Ni(acac)₂ dissolvido em 250 mL de tolueno. Forma-se imediatamente um precipitado marron escuro e a mistura é deixada por mais uma hora sob agitação e posteriormente filtradas, lembrando que agora a filtração não precisa ser anaeróbica. A recristalização em uma mistura 1:1 MeOH/H₂O (60 °C) resulta em cristais marron brilhantes na forma de agulhas altamente estáveis à umidade e ao oxigênio. Espectro UV-vis em MeOH (λ_{max} , (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹): 457(290), 278(12500), 236-(11500).

2.6. Obtenção dos espectros

Os espectros Raman das amostras sólidas (complexos de SO₂ e aminas) foram obtidos nos espectrômetros Bruker (FT-Raman RFS 100, laser Nd/YAG, $\lambda_0 = 1064$ nm) e Jobin-Yvon U-1000 (lasers de Ar⁺ e Kr⁺ em que a faixa de comprimentos de onda vai 351 a 800 nm, sistema duplo monocromador e fotomultiplicadora (RCA C31034-A02) resfriada a -20°C acoplada a um contador de fótons EG&G PARC). No caso dos espectros FT-Raman as amostras foram colocadas em celas próprias do equipamento (discos metálicos de 5 mm de diâmetro) e no caso de amostras higroscópicas os sólidos foram colocados entre duas placas de vidro e vedadas com parafilme. Para a obtenção dos espectros Raman das amostras sólidas no Jobin-Yvon, os sólidos foram colocados em pequenos tubos de vidro com tampa. Foi utilizada cela rotatória para evitar aquecimento local e eventual fotodecomposição.

No caso das amostras de SO₂ líquido os espectros Raman foram obtidos em tubos de vidro de parede grossa vedados sob alta pressão. No caso dos espectros Raman pré-ressonante e ressonante a intensa absorção da radiação excitante exige a obtenção de espectros com baixa potência de laser.

É importante mencionar que a obtenção de espectros vibracionais no infravermelho (FT-IR) e de espectros eletrônicos (UV-Vis) ficou extremamente limitada no presente estudo devido a alta sensibilidade das amostras frente à umidade.

2.7. Detalhes computacionais

Os cálculos *ab initio* foram realizados através do programa Gaussian03⁷⁸ utilizando o método DFT (*density functional theory*) utilizando o funcional híbrido B3LYP (*Becke's gradient-corrected exchange correlation in conjunction with the Lee-Yang-Parr correlation functional with three parameters*)⁷⁹⁻⁸¹ e o conjunto de bases atômicas 6-311++g(d,p). Este

método foi escolhido essencialmente por ser um dos mais difundidos na literatura e por ter uma boa relação entre o custo computacional e precisão dos dados obtidos. Todas as geometrias foram otimizadas e a análise de frequências vibracionais não apresentou nenhum valor negativo, indicando que as geometrias estavam em um mínimo da superfície de energia potencial. No caso dos complexos de SO₂ o cálculo foi realizado considerando a correção de *counterpoise* devido ao chamado BSSE (basis set superposition error).⁸² Os espectros Raman DFT foram plotados utilizando um programa desenvolvido por Daniel J. Ross da University of Winsor, ON, Canada, em que foi considerado um fator de escalonamento de 0,9669 e largura de banda igual a 5 cm⁻¹.

Os cálculos de dinâmica molecular foram realizados com um modelo de pares não polarizável em que a função de energia potencial inclui interações Coulombicas e de Lennard-Jones, além de interações intramoleculares para estiramentos, r , deformação angular, θ , e torção de de ângulos diedrais, ψ (equação 5)⁸³:

$$V_{total} = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \left\{ 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} + \sum_{\text{bonds}} k_b (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{dihedrals}} k_\psi [1 + \cos(n\psi - \delta)] \quad (5)$$

onde r_{ij} é a distancia entre os átomos i e j de diferentes ions, r_{eq} e θ_{eq} são os ângulos e distâncias de equilíbrio, n e δ são parâmetros dos ângulos diédricos. Os parâmetros dos termos cruzados são dados pelas usuais regras de combinação: $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$ e $\sigma_{ij} = 1/2(\sigma_i + \sigma_j)$. Efeitos de polarização não foram considerados neste modelo. Detalhes computacionais das simulações de dinâmica molecular estão apresentados no Apêndice III.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Interação entre SO₂ e aminas

3.1.1. Complexos de SO₂ e aminas alifáticas

Foram investigados os complexos de SO₂ formados por quatro aminas cíclicas alifáticas: piperidina (PPN), piperazina (PPZ), morfolina (MOR) e hexametilenotetramina (HMTA). A análise elementar (CHNS) indicou a formação de complexos de estequiometria 1:1 no caso da piperidina (PPN-SO₂) e morfolina (MOR-SO₂) e de estequiometria 1:2 no caso da piperazina (PPZ-2SO₂) e hexametilenotetramina (HMTA-2SO₂). Como mencionado na parte experimental, a obtenção de dados experimentais como espectros UV-Vis, análise termogravimétrica, espectros no infravermelho, etc., foi limitada pela sensibilidade destes complexos frente ao ar e à umidade. Portanto nesta seção serão apresentados e discutidos apenas os espectros Raman das bases puras e dos respectivos complexos de SO₂, já que a obtenção dos mesmos, ao contrário das técnicas mencionadas, pode ser realizada em tubos de vidro vedados. Além disso, serão apresentados os espectros Raman calculados através do método DFT utilizando o funcional B3LYP e o conjunto de bases 6-311++g(d,p) com a correção de counterpoise (BSSE, basis set superposition error), como descrito na parte experimental.

É importante mencionar dois aspectos principais na comparação entre os espectros experimentais e calculados, (i) os espectros experimentais foram obtidos em sua grande maioria no estado sólido e os cálculos realizados para as moléculas no vácuo (fase gasosa). Por exemplo, no caso típico do complexo formado entre a trimetilamina e SO₂, (CH₃)₃N·SO₂, a distância de ligação entre nitrogênio e enxofre (N-S) varia de 2.26 Å em fase gasosa para 2.06 Å no estado sólido.⁶¹ Esta diferença é atribuída às forças de empacotamento e ao elevado

valor do momento de dipolo permanente do complexo (4.80 D). O outro aspecto importante são (ii) as intensidades Raman calculadas, que apesar de em alguns casos estarem razoavelmente de acordo com os espectros experimentais, no nível de cálculo realizado neste trabalho devem ser analisadas com cautela. Embora estes dois fatores prejudiquem o confronto com os dados experimentais, a natureza comparativa do presente trabalho justifica a utilização dos cálculos teóricos e certamente ilustra as vantagens e limitações do cálculo DFT B3LYP/6-311++g(d,p) para o estudo destes sistemas.

A Figura 18 mostra os espectros Raman experimentais e calculados da piperidina (PPN) e do complexo piperidina-SO₂ (PPN-SO₂).

Figura 18. Espectros Raman experimental e teórico da piperidina (PPN) e do complexo piperidina-SO₂ (PPN-SO₂).

Comparando-se os espectros experimentais não são observadas mudanças significativas das principais bandas da PPN com a formação do complexo PPN-SO₂. As bandas intensas que aparecem em ca. 196 e 1074 cm⁻¹, no espectro do PPN-SO₂, podem ser atribuídas a modos associados ao SO₂, ou seja, dobramento fora do plano (*wagging*), $\omega(\text{SO}_2)$, e estiramento simétrico, $\nu_s(\text{SO}_2)$, respectivamente. A Tabela 2 mostra os valores de frequências Raman experimentais e teóricos juntamente com a atribuição tentativa dos modos

vibracionais. Uma diferença sutil no espectro da PPN pura e PPN-SO₂ é a diminuição de frequência em ca. de 10 cm⁻¹ da banda em ca. 817 cm⁻¹ atribuída ao estiramento $\nu(\text{CN})_{\text{breathing}}$, com a formação do complexo, o que sugere que a interação entre o átomo de S e o átomo de N altera a constante de força da ligação C-N. Os espectros Raman calculados (DFT) estão em razoável concordância em relação aos valores de frequência, e em alguns modos até em relação às intensidades, como por exemplo a diminuição da intensidade relativa e do número de onda (ca. 20 cm⁻¹) da banda em ca. 786 cm⁻¹ com a formação do complexo. A alta intensidade relativa da banda em ca. 196 cm⁻¹ no espectro experimental, pode ser atribuída a um efeito do estado sólido em que há o acoplamento da vibração $\omega(\text{SO}_2)$ com algum modo de rede do cristal.

Comparando-se o valor de frequência do modo de estiramento simétrico do SO₂, $\nu_s(\text{SO}_2)$, do complexo PPN-SO₂ com o SO₂ em fase gasosa ($\nu_s(\text{SO}_2) = 1151 \text{ cm}^{-1}$) é observado um deslocamento de ca. 77 cm⁻¹, que pode ser racionalizado como consequência da transferência de carga da base para os orbitais π^* antiligantes do SO₂. A banda marcada com um asterisco e que aparece com alta intensidade apenas no espectro calculado, é atribuído ao estiramento $\nu(\text{CC})$ totalmente simétrico. Se esta banda for retirada do espectro teórico, há uma concordância significativa com o espectro experimental acima de 700 cm⁻¹, mesmo das intensidades relativas. Uma possível explicação para a baixa ou nenhuma intensidade da banda do modo $\nu(\text{CC})$ no espectro experimental é que a simetria do complexo (ou da base pura) no estado sólido é diferente da calculada (vácuo).

Tabela 2. Valores experimentais e teóricos de frequência Raman e atribuição tentativa para os modos vibracionais da piperidina (PPN) e piperidina-SO₂ (PPN-SO₂).

Piperidina		Piperidina-SO ₂		Atribuição
Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	
			113	$\nu(\text{S-N})$
		196	275	$\omega(\text{SO}_2) + \delta(\text{CH})$
438	423	419	437	$\delta(\text{CC}) + \delta(\text{CN}) + \delta(\text{CH})$
448	441	458	441	$\delta(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$
			496	$\delta(\text{SO}_2)_{\text{scissoring}}$
		557	553	$\delta(\text{NH}) + \delta(\text{CH})$
		614		
		648		
817	785	806	786	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{NC})_{\text{breathing}}$
853	830	854	838	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CH})$
1008	978	1005	982	$\nu(\text{CC})^*$ totally symmetric
1036	1009	1023	1007	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{NC})_{\text{David's star}}$
1052	1028	1048	1030	$\nu(\text{CC}) + \omega(\text{CH}_2)$
		1074	1060	$\nu_s(\text{SO}_2)$
1147	1146	1146	1146	$\delta(\text{CH})$
1167	1173	1187	1174	$\delta(\text{CH})$
			1207	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
1267	1237	1272	1244	$\tau(\text{CH}_2)$
	1294	1318	1303	$\tau(\text{CH}_2) + \omega(\text{CH}_2) + \delta(\text{NH})$
1344	1331	1359	1341	$\tau(\text{CH}_2) + \omega(\text{CH}_2)$
1387	1348	1379	1358	$\omega(\text{CH}_2)$
1436	1423	1430	1420	$\delta(\text{NH})$
1444	1435	1449	1441	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{scissoring}}$

A notação para os modos wagging ω , deformation δ e twisting τ são apresentadas no Apêndice I.

A Figura 19 mostra os espectros Raman experimentais e calculados da piperazina (PPZ) e do complexo piperazina-2SO₂ (PPZ-2SO₂).

Figura 19. Espectros Raman experimental e teórico da piperazina (PPZ) e do complexo piperazina-2SO₂ (PPN-2SO₂).

A molécula de piperazina é muito semelhante à molécula de piperidina, porém contém dois sítios de interação. De fato a análise elementar indica a presença de 2 moléculas de SO₂ para cada molécula de piperazina no complexo PPZ-2SO₂. Ao contrário da piperidina, é substancial a mudança do espectro da base na presença de 2 SO₂. Os modos associados às deformações C-H, $\delta(\text{CH}_2)$ diminuem de intensidade enquanto modos $\delta(\text{NH})$ aparecem na região abaixo de 800 cm⁻¹ (Tabela 3).

Apesar da menor basicidade da PPZ, o modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ aparece em menores valores de número de onda, ca. 1045 cm⁻¹, ou seja, um deslocamento de 100 cm⁻¹ em comparação à molécula de SO₂ livre. Obviamente a escala de basicidade é construída para protonação em meio aquoso, e está de acordo com a crescente estabilidade de complexos de SO₂ e aminas alifáticas simples ($\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{H}_3\text{C})_2\text{NH} < (\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$), o que não é o caso de bases cíclicas em complexos de SO₂. O grande volume molar do SO₂ (efeito estérico) é suficiente para provocar mudanças drásticas na estrutura sólida ou até mesmo líquida, como por

exemplo, é o caso de líquidos iônicos imidazólicos (discutidos na terceira seção deste trabalho). A quebra de simetria da molécula de PPZ (simetria C_{2h}) com a formação do complexo de SO_2 para a simetria C_i ocorre devido à quebra do plano que corta os dois átomos de N (Figura 19). Neste caso, assim como no espectro teórico do complexo PPN- SO_2 , a banda atribuída ao $\nu(CC)^*$ totalmente simétrico aparece com grande intensidade e não aparece no espectro experimental. De fato, a geometria do complexo no cristal e no vácuo deve ser diferente, e desprezando a banda em ca. 970 cm^{-1} *, o espectro calculado concorda com o espectro experimental acima de 700 cm^{-1} , inclusive em prever a diminuição da intensidade da banda em ca. 1449 cm^{-1} atribuída ao modo de deformação no plano totalmente simétrico, $\delta(CH_2)_{\text{scissoring}}$ com a formação do complexo.

Tabela 3. Valores experimentais e teóricos de frequência Raman e atribuição tentativa para os modos vibracionais da piperazina (PPZ) e piperazina- $2SO_2$ (PPZ- $2SO_2$).

Piperazina		Piperazina- $2SO_2$		Atribuição
Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	
			118	$\nu(S-N)$
		198	196	$\tau(SO_2)$
		257	274	$\omega(SO_2) + \nu(S-N)$
	369	320	334	$\delta(NH) + \delta(CH)$
425	430	419	412	$\delta(CN) + \delta(NH) + \delta(CH)$
		442	459	$\delta(CN) + \delta(NH)$
467	463	470	463	$\delta(CC) + \delta(CH)$
			496	$\delta(SO_2)_{\text{scissoring}}$
		517		
		552		
		652	592	$\delta(NH) + \delta(CH)$
829	806	820	791	$\nu(CC) + \nu(CN)_{\text{breathing}} + \delta(NH)$
			970	$\nu(CC)^*$ totally symmetric
		1046	1064	$\nu_s(SO_2)$
1061	1099	1067	1097	$\nu(CC) + \nu(CN)$
1110	1142	1132	1143	$\delta(CH) + \delta(NH)$
		1162	1147	$\tau(CH_2)$

1190		1199		
			1214	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$
1296	1289	1220	1227	$\delta(\text{CH})$
1317	1341	1319	1300	$\delta(\text{CH})$
1450	1418	1475	1449	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{scissoring}}$

A Figura 20 mostra os espectros Raman experimentais e calculados da morfolina (MOR) e do complexo morfolina-SO₂ (MOR-SO₂).

Figura 20. Espectros Raman experimental e teórico da morfolina (MOR) e do complexo morfolina-SO₂ (MOR-SO₂).

Assim como no complexo PPN-SO₂ o espectro da base não sofre alterações significativas, porém o valor do $\nu_s(\text{SO}_2)$ é igual ao do complexo PPZ-2SO₂, o que ilustra que definitivamente o valor de pK_a não é o fator determinante para a transferência de elétrons para a molécula de SO₂, principalmente para os complexos em fase sólida. Para se ter uma idéia da quantidade de carga transferida da base para o SO₂ foram realizados cálculos de cargas atômicas através do método NPA (*natural population analysis*) implementado no programa Gaussian03. A lógica desta comparação consiste em, a partir da molécula de SO₂ livre (neutra), quantificar o excesso de carga negativa na molécula de SO₂ no complexo.⁸⁴ A Tabela 4 mostra os valores para os complexos de SO₂ e aminas alifáticas. Pode-se observar

que os valores seguem aproximadamente a ordem de basicidade das aminas, o que é razoável, já que o cálculo do complexo é realizado no vácuo em que apenas duas moléculas interagem, ou seja, a transferência de carga (CT) da base para a molécula de SO₂ é unidirecional e vai depender praticamente da densidade de carga negativa na ligação C-N da amina (Tabela 4).

Tabela 4. Valores de transferência de carga (CT), distância N-S, frequência calculada e experimental do $\nu_s(\text{SO}_2)$ para os complexos formados entre SO₂ e aminas alifáticas.

Complexo	CT	N-S / Å	$\nu_s(\text{SO}_2)$ / cm ⁻¹	$\nu_s(\text{SO}_2)$ Exp. / cm ⁻¹
PPN-SO ₂	0.164	2,47	1060	1074
PPZ-2SO ₂	0.138	2,53	1064	1046
MOR-SO ₂	0.147	2,50	1063	1045
HMTA-2SO ₂	0.112	2,57	1064	1108/1128

Os resultados teóricos mostram que a distância N-S nos complexos é inversamente proporcional à transferência de elétrons, porém o modo de estiramento simétrico $\nu_s(\text{SO}_2)$ praticamente não é afetado. Pode-se observar que não há correlação entre valores experimentais de $\nu_s(\text{SO}_2)$ com os parâmetros calculados. Mais uma vez, os dados experimentais foram obtidos no estado sólido, o que deve afetar significativamente o modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ nos espectros Raman.

No caso do complexo MOR-SO₂ a banda em ca. 825 cm⁻¹ permanece a mais intensa do espectro, e novamente um deslocamento de ca. 10 cm⁻¹ é observado em comparação à base pura. No espectro do complexo MOR-SO₂ calculado a banda do SO₂ é a mais intensa e ao contrário dos casos anteriores, a banda atribuída ao $\nu(\text{CC})^*$ totalmente simétrico aparece no espectro experimental do complexo MOR-SO₂ em ca. 978 cm⁻¹. A Tabela 5 mostra os valores das frequências Raman experimentais e teóricos e atribuição tentativa para a morfolina (MOR) e o complexo MOR-SO₂.

Tabela 5. Valores experimentais e teóricos de frequência Raman e atribuição tentativa para os modos vibracionais da morfolina (MOR) e morfolina-SO₂ (MOR-SO₂).

Morfolina		Morfolina-SO ₂		Atribuição
Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	
			111	$\nu(\text{S-N})$
		239	274	$\omega(\text{SO}_2) + \nu(\text{S-N})$
		308	307	$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{NH})$
422	384	433	413	$\rho(\text{CH}_2)$
444	426	441	445	$\delta(\text{CN}) + \delta(\text{CO}) + \delta(\text{NH})$
477	467	474	470	$\delta(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$
		518	496	$\delta(\text{SO}_2)_{\text{scissoring}}$
		552		
		653	595	$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{NH})$
834	807	825	832	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})_{\text{breathing}} + \delta(\text{NH})$
909	876	876	880	$\delta(\text{NH})$
		978	975	$\nu(\text{CC})^*_{\text{totally symmetric}}$
1011	1013	1019	1015	$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{NH})$
		1045	1063	$\nu_s(\text{SO}_2)$
1098	1086	1084	1081	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN}) + \nu(\text{CO})$
1127	1107	1106	1127	$\delta(\text{CH})$
1144	1125	1149	1175	$\tau(\text{CH}_2) + \delta(\text{NH})$
			1213	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
1201	1230	1197	1232	$\delta(\text{CH})$
1273	1274		1278	$\tau(\text{CH}_2)$
1304	1299	1305	1306	$\tau(\text{CH}_2) + \omega(\text{CH}_2)$
		1404	1366	$\omega(\text{CH}_2)$
1443	1424	1441	1423	$\delta(\text{NH})$
1460	1441	1472	1443	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{scissoring}}$

A Figura 21 mostra os espectros Raman experimentais e calculados da hexametenotetramina (HMTA) e do complexo hexametenotetramina -2SO₂ (HMTA - 2SO₂).

Figura 21. Espectros Raman experimental e teórico da HMTA e do complexo HMTA-2SO₂.

Pode-se observar que os espectros teóricos concordam muito bem com os obtidos experimentalmente. O complexo HMTA -2SO₂ apresenta nitidamente duas moléculas de SO₂ não equivalentes, que dão origem às bandas em ca. 1108 e 1128 cm⁻¹ (Tabela 6). Na verdade este complexo consiste em um complexo de estequiometria 1:1 HMTA:SO₂, com um “solvato” de SO₂. O SO₂ complexado, ou seja, ligado mais fortemente, dá origem à banda em 1108 cm⁻¹, enquanto que o solvato, em ca. 1128 cm⁻¹. Um fato interessante é de que o complexo sob alta pressão de SO₂ apresenta cor amarelada, indicando a presença de mais um solvato no complexo. Infelizmente não foram obtidos espectros da espécie HMTA-3SO₂, mas certamente a transição eletrônica que é deslocada para o espectro visível é a transição CT para o SO₂, banda que nos complexos anteriores situa-se na região do ultravioleta (~ 300 nm).

Tabela 6. Valores experimentais e teóricos de frequência Raman e atribuição tentativa para os modos vibracionais da hexametilenotetramina (HMTA) e hexametilenotetramina-2SO₂ (HMTA-2SO₂).

HMTA		HMTA -2SO ₂		Atribuição
Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	
			88	ν(S-N)
		140	153	τ(SO ₂)
		243	254	ω(SO ₂) + ν(S-N)

464	448	464	443	$\delta(\text{CNC})$
			494	$\delta(\text{SO}_2)_{\text{scissoring}}$
513	492	513	497	$\rho(\text{CH}_2)$
671	655	668	666	$\delta(\text{CNC}) + \rho(\text{CH}_2)$
		699	680	$\delta(\text{CNC}) + \rho(\text{CH}_2)$
779	755	779	754	$\nu(\text{CN})_{\text{breathing}}$
811		798	791	$\nu(\text{CN})$
1042		1041	1009	$\nu(\text{CN})_{\text{breathing Td}}$
		1108	1066	$\nu_s(\text{SO}_2)$
		1128	1072	$\nu_s(\text{SO}_2)'$
1237		1237		$\tau(\text{CH}_2)$
1242	1214	1242	1225	$\tau(\text{CH}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
1349	1346	1349	1356	$\omega(\text{CH}_2)$
1440	1433		1438	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{scissoring}}$
1454	1466	1454	1475	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{scissoring}}$

A diminuição drástica da intensidade da banda em ca. 779 cm^{-1} , atribuída ao modo totalmente simétrico, sugere uma diminuição da simetria da molécula de HMTA com a formação do complexo. O modo que dá origem à banda mais intensa no espectro do complexo HMTA-2SO₂ agora situa-se em ca. 1009 cm^{-1} e é atribuída ao modo de respiração em que apenas os N se movem mantendo a simetria T_d (como mostra a Figura 22).

Figura 22. Modo vibracional da HMTA em ca. 1041 cm^{-1} .

Este complexo (HMTA-2SO₂) foi caracterizado por espectroscopia Raman em 1985 por P. S. Santos e R. Lieder⁸⁵ em que é discutida a natureza da interação do SO₂ ligado mais fracamente na molécula. Compreender o conceito de ligação “fraca” entre duas espécies

moleculares é um dos principais objetivos desta tese. O fato mais intrigante desta interação é que mesmo sendo considerada fraca, ela é capaz de diminuir a energia da primeira transição eletrônica do SO_2 para a região visível do espectro. Em outras palavras pode-se dizer que a interação é substancial no estado eletrônico excitado de transferência de carga. Com o intuito de compreender o efeito da presença de elétrons π nesta interação foram estudados os complexos formados entre aminas aromáticas e SO_2 , que se inicia na próxima seção.

3.1.2. Complexos de SO_2 e aminas aromáticas

A Figura 23 mostra os espectros Raman experimentais e calculados da 2-aminopiridina (2AP) e do complexo 2-aminopiridina- SO_2 (2AP- SO_2).

Figura 23. Espectros Raman experimental e teórico da 2AP e do complexo 2AP- SO_2 .

O complexo 2AP- SO_2 mostrou-se um dos menos estáveis da série estudada, pois facilmente é degradado na presença de H_2O . Mesmo em tubo fechado, se submetido à baixa pressão facilmente perde a molécula de SO_2 . É bem sabido que aminas aromáticas são menos básicas que as alifáticas e, portanto é esperado que os complexos desta categoria possuam

menor estabilidade se comparados aos da seção anterior. Os sítios de coordenação em sistemas π deslocalizados possuem menor densidade de carga já que a carga está parcialmente comprometida no sistema π aromático, o que diminui seu caráter de base de Lewis. A banda atribuída ao $\nu_s(\text{SO}_2)$ aparece com baixa intensidade no espectro Raman do 2AP-SO₂ e pequenas alterações são observadas no espectro da base.

A banda atribuída à respiração do anel $\phi_1 + \nu(\text{C-NH}_2)$ (Tabela 7) permanece inalterada com a formação do complexo, o que sugere que a coordenação da molécula de SO₂ ocorra de fato através do N piridínico e não através do grupo amino NH₂. Apesar da maior basicidade do grupo amino, a estrutura otimizada de menor energia prevista pelo cálculo DFT é a que considera o SO₂ ligado ao átomo de N piridínico (Figura 23).

Tabela 7. Valores experimentais e teóricos de frequência Raman e atribuição tentativa para os modos vibracionais da 2-aminopiridina (2AP) e 2-aminopiridina-SO₂ (2AP-SO₂).

2-aminopiridina		2-aminopiridina-SO ₂		Atribuição*
Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	
			84	$\nu(\text{S-N})$
123		114		
215	193	192	172	$\tau(\text{SO}_2)$
		258	259	$\omega(\text{SO}_2) + \nu(\text{S-N})$
415	390	430	406	$\delta(\text{C-NH}_2) + \phi_{16b}$
		444	491	$\delta(\text{SO}_2)_{\text{scissoring}} + \omega(\text{NH}_2)$
		519	538	$\delta(\text{NH})$
559	554	554	562	$\delta(\text{NH}) + \delta(\text{ring})$
633	620	642	628	ϕ_{6a}
		649		
849	831	852	831	$\phi_1 + \nu(\text{C-NH}_2) + \phi_4$
984	968	970	977	ϕ_{12}
		1001	1032	$\phi_{18a} + \tau(\text{NH}_2)$
1043	1030	1025		
		1048	1070	$\nu_s(\text{SO}_2)$
1146	1105	1134	1114	$\phi_{18b} + \tau(\text{NH}_2)$
1157	1135	1168	1139	ϕ_{9a}

		1258	1220	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$
1279	1268			ϕ_{14}
1325	1291	1338	1271	$\phi_{12} + \nu(\text{C-NH}_2)$
1452	1425	1386	1309	ϕ_{9b}
1485	1461	1486	1466	ϕ_{15}
1558	1557	1551	1554	ϕ_{8b}
1599	1575		1588	ϕ_{8a}
1640	1595	1633	1616	$\delta(\text{NH}_2)$

*a notação utilizada na atribuição dos modos vibracionais para anéis aromáticos foi a de Varsanyi (Apêndice I)

Os espectros calculados concordam razoavelmente com os espectros experimentais e novamente o cálculo DFT foi capaz de prever a diminuição de intensidade da banda atribuída ao modo do anel, chamado de estrela de Davi, ϕ_{12} em ca. 977 cm^{-1} .

A Figura 24 mostra os espectros Raman experimentais e calculados da 4-aminopiridina (4AP) e do complexo 4-aminopiridina-2SO₂ (4AP-SO₂).

Figura 24. Espectros Raman experimental e teórico da 4AP e do complexo 4AP-SO₂.

Apesar do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ também aparecer com baixa intensidade no espectro do complexo 4AP-SO₂, são observadas mudanças significativas das intensidades relativas das bandas da 4AP. As bandas em ca. 825 e 982 cm^{-1} , atribuídas aos modos $\phi_1 + \nu(\text{C-NH}_2)$ e ϕ_{12} (Tabela 8), respectivamente, invertem suas intensidades relativas, e ao contrário do complexo 2AP-SO₂, a banda em ca. 241 cm^{-1} , atribuída ao modo $\omega(\text{SO}_2) + \nu(\text{S-N})$ aparece novamente

como uma das bandas mais intensas. O aparecimento de uma banda em ca. 1084 cm^{-1} na região do $\nu_s(\text{SO}_2)$ confirma a presença de mais um SO_2 ligado à molécula de 4-AP, o que é razoável já que a molécula possui dois sítios de interação, e que agora não sofrem impedimento estérico como no caso do 2AP- SO_2 . Além disso, é observado o aparecimento de um ombro na banda mais intensa em ca. 850 cm^{-1} , que pode ser atribuída à vibração $\phi_1 + \nu(\text{C-NH}_2)$ de um C-NH_2 ligado ao SO_2 , de acordo com a diminuição da frequência Raman observada.

Tabela 8. Valores experimentais e teóricos de frequência Raman e atribuição tentativa para os modos vibracionais da 4-aminopiridina (4AP) e 4-aminopiridina- SO_2 (4AP- SO_2).

4-aminopiridina		4-aminopiridina- SO_2		Atribuição*
Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	
			93	$\nu(\text{S-N})$
116		132		
		186	164	$\tau(\text{SO}_2)$
230	209	241	272	$\omega(\text{SO}_2) + \nu(\text{S-N})$
		426	372	$\delta(\text{C-NH}_2)$
410	435	436	395	$\tau(\text{NH}_2) + \phi_{16b}$
			494	$\delta(\text{SO}_2)_{\text{scissoring}}$
529	515	529	531	ϕ_{6a}
666	661	647	656	$\omega(\text{NH}_2)$
823	794	833	801	ϕ_{11}
846	823	848	825	$\phi_1 + \nu(\text{C-NH}_2)$
992	972	997	982	ϕ_{12}
1053	1046	1035	1046	ϕ_{18a}
		1053	1072	$\nu_s(\text{SO}_2)$
		1084		
			1100	ϕ_{18b}
		1195	1198	ϕ_{9a}
			1222	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
1212	1203	1208	1275	ϕ_{14}
1272	1283	1281	1297	$\nu(\text{C-NH}_2) + \phi_{19a}$
1509	1478	1428	1486	ϕ_{19a}

1597	1581	1539	1550	ϕ_{8b}
1614	1608	1612	1588	ϕ_{8a}
		1643	1610	$\delta(\text{NH}_2)$

*a notação utilizada na atribuição dos modos vibracionais para anéis aromáticos foi a de Varsanyi (Apêndice I)

Além disso, é observado o aumento de intensidade relativa da banda atribuída ao *wagging*, $\omega(\text{NH}_2)$, o que sugere a formação da ligação $\text{SO}_2\text{-NH}_2$, confirmado pelo cálculo DFT (figura 24). Entretanto, a análise elementar (CHNS) indica a presença de apenas um SO_2 por molécula de 4AP. Lembrando que a análise elementar apenas determina a porcentagem média dos átomos, pode-se supor que deve haver a existência do complexo 4AP-2 SO_2 , porém em menor quantidade, o que explica o fato de ele ser apenas detectado no espectro Raman. Assim como no caso da HMTA, infelizmente não foi possível a obtenção dos dados referentes a sistemas sob alta pressão de SO_2 , o que permitiria o deslocamento do equilíbrio para a formação do complexo 4AP-2 SO_2 . Novamente os espectros teóricos apresentaram boa concordância com os espectros experimentais, inclusive no que diz respeito à inversão de intensidade relativa das bandas em ca. 825 e 982 cm^{-1} (Figura 24).

Assim como no caso dos complexos de SO_2 formados com aminas alifáticas, a Tabela 9 mostra os valores calculados para a transferência de carga, distancia N-S e valor do estiramento $\nu_s(\text{SO}_2)$ para os complexos de SO_2 e aminas aromáticas.

Tabela 9. Valores de transferência de carga (CT), distância N-S, frequência calculada e experimental do $\nu_s(\text{SO}_2)$ para os complexos formados entre SO_2 e aminas aromáticas.

Complexo	CT	N-S / Å	$\nu_s(\text{SO}_2)$ / cm^{-1}	$\nu_s(\text{SO}_2)$ Exp. / cm^{-1}
2AP- SO_2	0,104	2,54	1070	1048
4AP- SO_2	0,112	2,52	1072	1053
OPD- SO_2	0,123	2,61	1064	1057
PPD-2 SO_2	0,093	2,71	1075	1101
DMAN- SO_2	0,131	2,62	1057	1111
TMPD-2 SO_2	0,137	2,61	1057	1095

Como esperado, a comparação com as aminas alifáticas, os valores calculados atribuídos à transferência de carga são menores para o caso das aminas aromáticas e as distâncias N-S são maiores. No caso das aminas aromáticas, além da menor basicidade, há um maior impedimento estérico, o que desfavorece a formação dos complexos mas favorece a interação com o sistema π do anel aromático.

Os próximos complexos formados entre SO_2 e aminas aromáticas a serem apresentados apresentam cor, diferentemente dos complexos 2AP- SO_2 e 4AP- SO_2 e os complexos aminas alifáticas- SO_2 , ou seja, absorção eletrônica no visível. Isto abre a possibilidade de utilizar a espectroscopia Raman ressonante para a detecção de quantidades ínfimas de SO_2 , já que em condições de ressonância, o modo de estiramento $\nu_s(\text{SO}_2)$ é intensificado em algumas ordens de grandeza, permitindo a detecção de SO_2 na ordem de ppm. Obviamente a construção de um dispositivo com a amina (ou outro sistema molecular absorvedor de SO_2) adsorvida em um substrato para a detecção seletiva Raman é algo que necessita o trabalho conjunto de diferentes áreas. O que nos interessa no presente trabalho é a caracterização do processo de transferência de carga responsável pelo aparecimento da cor.

A Figura 25 mostra os espectros Raman experimentais e calculados da o-fenilenodiamina (OPD) e do complexo o-fenilenodiamina- SO_2 (OPD- SO_2).

Figura 25. Espectros Raman experimental e teórico da OPD e do complexo OPD- SO_2 .

Devido à instabilidade dos complexos formados entre SO_2 e fenilenodiaminas, os complexos OPD- SO_2 e PPD-2 SO_2 foram obtidos em solução de SO_2 líquido sob alta pressão (~ 4 atm). Em ambos os casos são formados cristais amarelos, enquanto que a solução do complexo dissolvido em SO_2 líquido apresenta coloração alaranjada. Uma característica marcante destes complexos (ou adutos), em que ligações fracas caracterizam a interação, é o efeito de termocromismo destes materiais.⁸⁶ Em baixas temperaturas ($\sim 80\text{K}$) o sólido é esbranquiçado, e à medida que a temperatura sobe, o sólido fica amarelo ($\sim 200\text{ K}$), laranja ($\sim 300\text{ K}$) e vermelho (350 K), sendo este efeito completamente reversível em condições adequadas. O aparecimento de cor em altas temperaturas pode ser explicado pelo aumento populacional de estados eletrônicos excitados de moléculas de SO_2 fracamente ligadas, em que a transferência de carga provavelmente envolve elétrons π do sistema aromático.

Os espectros do complexo sólido amarelo foram obtidos em configuração confocal através da utilização de microscópio acoplado ao espectrômetro Raman (Renishaw), o que permitiu a obtenção do espectro do complexo OPD- SO_2 (e PPD-2 SO_2) sólido sem a interferência do espectro do complexo dissolvido no SO_2 líquido. Porém, mesmo em regime confocal a banda dominante do espectro é a atribuída ao $\nu_s(\text{SO}_2)$ do SO_2 líquido em ca. 1145 cm^{-1} , e não deve ser considerada na análise do espectro dos complexos. A banda do SO_2 no complexo OPD- SO_2 aparece com baixa intensidade relativa, e assim como no caso do 4AP- SO_2 , há uma inversão das intensidades relativas dos modos associados ao anel e C-NH₂ em ca. 755 e 1040 cm^{-1} (Tabela 10) É interessante notar que com a formação do complexo, o modo $\delta(\text{NH}_2)$ em ca. 1643 cm^{-1} aparece com intensidade razoável, ao contrário do espectro da OPD pura. Neste caso, o espectro calculado do complexo OPD- SO_2 , não está de acordo com o experimental, pois há o aparecimento de diversas bandas intensas na região de $800 - 900\text{ cm}^{-1}$ sem qualquer correspondente no espectro experimental.

Tabela 10. Valores experimentais e teóricos de frequência Raman e atribuição tentativa para os modos vibracionais da orto-fenilenodiamina (OPD) e orto-fenilenodiamina-SO₂ (OPD-SO₂).

o-fenilenodiamina		o-fenilenodiamina-SO ₂		Atribuição*
Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	
			96	$\nu(\text{S-N})$
110		120	127	$\tau(\text{SO}_2)$
204	242	198	184	$\omega(\text{SO}_2) + \phi_{16b}$
294	286	297	306	ϕ_{16b}
551	509	532	535	$\tau(\text{NH}_2)$
579	581	588	575	ϕ_{6a}
		654	696	$\omega(\text{NH}_2) + \phi_{11}$
762	743	755	745	$\phi_1 + \nu(\text{C-NH}_2)$
1034	1022	1040	1021	ϕ_1
		1057	1064	$\nu_s(\text{SO}_2)$
1160	1142	1169	1141	ϕ_{9a}
1277	1262	1280	1258	$\phi_{19a} + \nu(\text{C-NH}_2)$
1338	1321	1324	1320	ϕ_{14}
	1577		1571	$\delta(\text{NH}_2) + \phi_{8b}$
1594	1609	1602	1599	$\delta(\text{NH}_2) + \phi_{8a}$
1618	1632	1643	1627	$\delta(\text{NH}_2)$

*a notação utilizada na atribuição dos modos vibracionais para anéis aromáticos foi a de Varsanyi (Apêndice I)

A Figura 26 mostra os espectros Raman experimentais e calculados da p-fenilenodiamina (PPD) e do complexo p-fenilenodiamina-2SO₂ (PPD-2SO₂). A simples mudança de posição (orto→para) do grupo amino é capaz de mudar completamente a formação do complexo de SO₂, como pode ser visto na figura. A mudança mais significativa é a diminuição drástica da intensidade relativa do modo $\phi_1 + \nu(\text{C-NH}_2)$ em ca. 844 cm⁻¹ e o aparecimento da banda em ca. 1006 cm⁻¹, atribuída ao modo ϕ_{12} (Tabela 11).

Figura 26. Espectros Raman experimental e teórico da PPD e do complexo PPD-SO₂.

Isto se deve provavelmente devido a grande diferença de simetria da molécula de PPD livre e complexada com SO₂ no estado sólido. O cálculo teórico não prevê o aparecimento da banda em ca. 1006 cm⁻¹ que está presente no espectro experimental como a banda mais intensa. É importante notar como o perfil espectral da banda em 1006 cm⁻¹ é similar ao perfil da banda em 844 cm⁻¹ da PPD pura, que praticamente desaparece no espectro do complexo. Pode-se sugerir que a banda em 844 cm⁻¹ foi deslocada para 1006 cm⁻¹, devido a um acoplamento entre os modos $\phi_1 + \nu(\text{C-NH}_2)$ e ϕ_{12} com a formação do complexo. O espectro Raman DFT não prevê este deslocamento, ao invés disso, a banda vai de 830 para 773 cm⁻¹. Entretanto o espectro teórico descreve com precisão os modos em ca. 1259 e 1619 cm⁻¹ atribuídos $\nu(\text{C-NH}_2) + \phi_{6a}$ e $\phi_{8a} + \delta(\text{NH}_2)$, respectivamente.

Tabela 11. Valores experimentais e teóricos de frequência Raman e atribuição tentativa para os modos vibracionais da para-fenilenodiamina (PPD) e para-fenilenodiamina-SO₂ (PPD-2SO₂).

p-fenilenodiamina		p-fenilenodiamina-SO ₂		Atribuição*
Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	
			80	$\nu(\text{S-N})$
132		131	109	$\tau(\text{SO}_2) + \tau(\text{NH}_2)$

		197	213	$\omega(\text{SO}_2) + \nu(\text{S-N})$
		225		
367	335	342	362	$\delta(\text{C-NH}_2)$
434	411	420		
470	459	492	463	ϕ_{6a}
648	635			
		723	773	$\omega(\text{NH}_2)$
		835	***	ϕ_{11}
844	828		830***	$\phi_1 + \nu(\text{C-NH}_2)$
		1006		ϕ_{12}
		1101	1075	$\nu_s(\text{SO}_2)$
1175	1161	1182	1164	ϕ_{9a}
1264	1248	1259	1240	$\nu(\text{C-NH}_2) + \phi_{6a}$
1587	1600	1598	1599	$\delta(\text{NH}_2) + \phi_{8a}$
1616	1618	1619	1609	$\phi_{8a} + \delta(\text{NH}_2)$
		1656		$\delta(\text{NH}_2)$

*a notação utilizada na atribuição dos modos vibracionais para anéis aromáticos foi a de Varsanyi (Apêndice I)

A Figura 27 mostra os espectros Raman experimentais e calculados da N,N-dimetilanilina (DMA) e do complexo N,N-dimetilanilina -SO₂ (DMA-SO₂).

Figura 27. Espectros Raman experimental e teórico da DMA e do complexo DMA-SO₂.

Ao contrário das aminas aromáticas estudadas, a dimetilanilina é a única líquida da série. Ao se borbulhar SO₂ diretamente na base pura, uma solução de coloração vermelha

intensa é formada. À medida que a temperatura é diminuída observa-se a formação de um sólido amarelo e que descolore em temperatura de N₂ líquido (77 K), ou seja, o complexo apresenta termocromismo.

A banda $\nu_s(\text{SO}_2)$ aparece em ca. 1111 cm⁻¹ (Tabela 12) o que indica que a molécula de SO₂ está fracamente ligada no complexo DMAN-SO₂ (a banda que aparece ao lado é proveniente do SO₂ dissolvido em solução e não deve ser levada em consideração na análise do espectro do complexo). A coloração vermelha da solução pode ser atribuída a uma transição de transferência de carga de baixa energia da base para o SO₂. Para confirmar esta atribuição, foram obtidos os espectros Raman do complexo DMAN-SO₂ em diferentes radiações de excitação, como mostra a Figura 28.

Tabela 12. Valores experimentais e teóricos de frequência Raman e atribuição tentativa para os modos vibracionais da N,N-dimetilanilina (DMAN) e N,N-dimetilanilina-SO₂ (DMAN-SO₂).

N,N-dimetilanilina		N,N-dimetilanilina-SO ₂		Atribuição*
Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	
			110	$\nu(\text{S-N})$
147	156	142	141	$\rho(\text{CH}_3)$
		355	343	$\delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$
401	390	400	381	$\delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_{\text{scissoring}}$
467	457	469	452	$\delta(\text{CN})$
			492	$\delta(\text{SO}_2)_{\text{scissoring}}$
		556	539	$\phi_{6a} + \delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_{\text{scissoring}}$
618	612	617	611	ϕ_{6b}
741	728	735	721	$\phi_{6a} + \nu_s(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$
946	927	765	749	ϕ_{11}
991	971	999	977	ϕ_{12}
1034	1019	1033	1018	ϕ_{18a}
		1111	1057	$\nu_s(\text{SO}_2)$
1158	1148	1159	1131	$\nu(\text{CN}) + \omega(\text{CH}_3)$
1192	1176	1195	1174	ϕ_{9a}
1345	1322	1301	1282	$\phi_{14} + \nu(\text{C-NH}_2)$
1414	1399	1412	1401	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{umbrella}}$

1446	1443	1436	1428	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{umbrella}}$
1576	1556	1588	1567	ϕ_{8b}
1602	1590	1601	1586	ϕ_{8a}

*a notação utilizada na atribuição dos modos vibracionais para anéis aromáticos foi a de Varsanyi (Apêndice I)

Comparando-se o espectro obtido fora da ressonância ($\lambda_0 = 647 \text{ nm}$), ou seja, com radiação excitante de menor energia que a transição eletrônica, com o espectro em ressonância ($\lambda_0 = 458 \text{ nm}$), é observada a intensificação preferencial do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ do SO_2 em relação ao modo ϕ_{12} do anel em ca. 991 cm^{-1} . Isto confirma a atribuição, já que o modo Raman preferencialmente intensificado na ressonância é aquele que sofre maior variação dos parâmetros geométricos com a excitação eletrônica, ou seja, ligações S=O pelo preenchimento de orbitais π^* antiligantes.

Figura 28. Espectros Raman normal ($\lambda_0=647 \text{ nm}$) e ressonante ($\lambda_0=458 \text{ nm}$) do complexo DMAN- SO_2 .

A grande intensificação do espectro excitado em $\lambda_0 = 458 \text{ nm}$ mostra como a dimetilanilina pode ser usada, tanto como um absorvedor, como um sensor de SO_2 , já que a coloração vermelha não aparece na presença de outros gases ou ácidos, como CO_2 , H_2O , NO_2 e HCl . Através de uma relação entre a absorbância medida em diferentes concentrações de SO_2 (UV-Vis), e as respectivas intensidades relativas da banda $\nu_s(\text{SO}_2)$ (Raman), pode-se

construir uma curva de calibração para se determinar quantitativamente o SO_2 em uma amostra real. A substancial absortividade molar da transição CT possibilita a obtenção de espectros Raman ressonante com concentrações até 1.10^{-4} M de SO_2 . Um dos maiores problemas do uso industrial da DMAN como absorvedor de SO_2 são as perdas por evaporação que chegam a 0,8 Kg de N,N-dimetilanilina por tonelada de SO_2 produzido, o que significam 20 ton de DMAN lançados na atmosfera por ano. A substituição da DMAN por líquidos iônicos para a absorção de SO_2 foi proposta recentemente.⁸⁷ A pressão de vapor “nula” de líquidos iônicos torna sua utilização extremamente vantajosa para a absorção de diferentes gases, o que será detalhadamente discutido na terceira seção.

A Figura 29 mostra os espectros Raman experimentais e calculados da N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilenodiamina (TMPD) e do complexo TMPD-2 SO_2 .

Figura 29. Espectros Raman experimental e teórico da TMPD e do complexo TMPD- SO_2 .

Este caso é diferente dos anteriores, pois no espectro do complexo TMPD-2 SO_2 não há nenhuma banda intensa na região de 600 a 1100 cm^{-1} , atribuída ao modo característico do anel nos outros complexos. A banda mais intensa do espectro aparece em 1095 cm^{-1} e é atribuída ao estiramento simétrico dos 2 SO_2 vibrando em fase. O modo intenso da base no espectro do complexo em 1140 cm^{-1} é atribuída ao modo $\phi_1 + \nu(\text{CN})$. O complexo TMPD-

2SO₂ apresenta coloração laranja e apresenta o efeito de termocromismo mais acentuado da série.

Tabela 13. Valores experimentais e teóricos de frequência Raman e atribuição tentativa para os modos vibracionais da N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilenodiamina (TMPD) e N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilenodiamina-2SO₂ (TMPD-2SO₂).

TMPD		TMPD-2SO ₂		Atribuição*
Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	
			112	v(S-N)
183	174	158	166	$\rho(\text{CH}_3)$
325	315	359	325	$\delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$
413	397	467	443	$\delta(\text{CN})$
			493	$\delta(\text{SO}_2)_{\text{scissoring}}$
503	514	519	514	$\phi_{6a} + \delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_{\text{scissoring}}$
		546		
642	636			
715	700	728	719	ϕ_4
777	767	774	762	$\phi_{6a} + v_s(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$
798			791	ϕ_{10a}
946	924			
		1095	1057	$v_s(\text{SO}_2)$
1130	1110	1140	1126	$\phi_1 + v(\text{CN})$
1156	1141	1157	1141	$\omega(\text{CH}_3)$
	1195	1212	1194	ϕ_{9a}
			1213	$v_{as}(\text{SO}_2)$
1217	1222	1221	1280	$v(\text{C-N}) + \phi_{19a}$
1343	1320	1316	1293	$\phi_{14} + v(\text{C-N})$
1409	1398	1435	1426	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{umbrella}}$
1445	1447	1459	1468	$\delta(\text{CH}_3)$
1620	1610	1608	1598	ϕ_{8a}

*a notação utilizada na atribuição dos modos vibracionais para anéis aromáticos foi a de Varsanyi (Apêndice I)

Os espectros Raman ressonante confirmam a natureza de transferência de carga intermolecular do complexo TMPD-2SO₂. A Figura 30 mostra os espectros em pré-ressonância ($\lambda_0 = 647 \text{ nm}$) e em ressonância ($\lambda_0 = 488 \text{ nm}$) do complexo TMPD-2SO₂. Como

no caso do complexo DMAN-SO₂, há uma intensificação preferencial do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ em relação aos modos da TMPD.

Figura 30. Espectros Raman normal ($\lambda_0=647$ nm) e ressonante ($\lambda_0=488$ nm) do complexo TMPD-2SO₂.

3.1.3. Conclusões parciais – Interação entre SO₂ e aminas

Através da espectroscopia Raman em conjunto com cálculos DFT de complexos de SO₂ e aminas alifáticas e aromáticas foi possível a caracterização detalhada da estrutura dos complexos. Podemos concluir que no caso de aminas alifáticas a transferência de carga do nitrogênio para o SO₂ não é determinada pela ordem de basicidade das aminas. De fato, o empacotamento na estrutura sólida, assim como no caso do complexo (H₃C)₃N-SO₂, parece determinar a interação N-S. Já no caso dos complexos formados por aminas aromáticas, pode-se observar que a interação do SO₂ com o sistema π do anel é responsável pelo aparecimento de cor nos complexos, já que aumentando a densidade de carga no anel através de grupos dimetilamino, foi observada a formação de complexos de coloração vermelha intensa.

Do ponto de vista prático, apesar de termodinamicamente estáveis, os complexos formados entre aminas e SO₂ são decompostos na presença de umidade, o que limita sua utilização como materiais absorvedores de SO₂.

3.2. Interação entre SO₂ e o complexo sensor bmedach-Ni

Um trabalho publicado em 2004 mostra a reação de SO₂ com ditiolatos de níquel, gerando um complexo de transferência de carga intensamente colorido, que permite a detecção visível de SO₂ atmosférico em concentração da ordem de 25 ppm (Figura 31).⁸⁸

Figura 31. Estrutura do complexo bmedach-Ni-2SO₂ utilizado para detecção visual.⁸⁸

Os autores propõem que um dos SO₂ promove uma “ponte” entre duas moléculas do complexo adjacentes (Figura 31). Esta ligação estendida é que seria responsável pela transição de menor energia do complexo bmedach-Ni-2SO₂.

Embora o complexo de bmedach-Ni seja de cor marrom, o contato com SO₂ causa uma mudança imediata de cor como pode ser visto na Figura 32:

Figura 32. Mudança de cor do complexo bmedach-Ni causado pela adição de SO₂.

Na verdade, diversos tons são observados, desde amarelado até tons de vermelho intenso, indicando que mais de uma espécie deve estar presente. Ao contrário da

caracterização por infravermelho de Golden et al., foi possível distinguir os complexos 1:1 e 2:1 através da utilização do microscópio Raman (Renishaw), como mostra a Figura 33.⁸⁹

Figura 33. Espectros Raman do complexo Ni-bme-dach puro e dos complexos Ni-1SO₂ e Ni-2SO₂, experimentais e calculados.

O espectro do complexo amarelo (Ni-1SO₂) apresenta apenas uma única banda em ca. 1080 cm⁻¹, atribuída ao $\nu_s(\text{SO}_2)$, enquanto que o complexo vermelho (Ni-2SO₂) apresenta dois valores de frequência para o $\nu_s(\text{SO}_2)$, em ca. 1070 e 1090 cm⁻¹, sendo este último, o SO₂ que promove a ponte entre duas moléculas do complexo bmedach-Ni.

Os espectros Raman DFT apresentam razoável concordância com os obtidos experimentalmente, e no caso do complexo bmedach-Ni-1SO₂, as intensidades relativas são reproduzidas. O cálculo do complexo bmedach-Ni-2SO₂ de fato mostra a existência de duas moléculas de SO₂ não equivalentes, porém a separação entre as bandas é tão pequena que as bandas não são resolvidas no espectro teórico. Os valores de frequência experimentais e calculados, assim como a atribuição tentativa dos modos são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Valores experimentais e teóricos de frequência Raman e atribuição tentativa para os modos vibracionais do complexo bmedach-Ni e bmedach-Ni-2SO₂.

bmedach-Ni		bmedach-Ni -2SO ₂		Atribuição
Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	
123		118		
		155		
177	173	168		$\delta(\text{S-Ni-S})$
259	265	267		$\delta(\text{C-S-Ni})$
283	304	291		$\rho(\text{CH}_2)$
355	341	340		$\rho(\text{CH}_2)$
374	358	379		$\nu_s(\text{S-Ni}) + \nu_s(\text{N-Ni}) + \delta(\text{chain})$
400	393	405		$\nu_s(\text{S-Ni}) + \tau(\text{CH}_2)$
472	470	481		$\delta(\text{C-N-C}) + \nu_s(\text{N-Ni})$
505	501			$\delta(\text{chain})$
521		527		
596	576	597		$\delta(\text{chain})$
		666		
672	647	675		$\nu(\text{C-S})$
742	717	741		$\delta(\text{chain})$
863	852	870		$\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{chain})$
966	942	970		$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{chain})$
978	957	984		$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{chain})$
1029	1015	1030		$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{chain})$
1038	1045	1045		$\delta(\text{chain})$
1070	1073			$\delta(\text{chain})$
1095	1101			$\delta(\text{chain})$
1140	1121	1141		$\delta(\text{chain})$
1185	1177	1196		$\delta(\text{CH})$
1210	1196	1222		$\tau(\text{CH}_2)$
1230	1216	1239		$\tau(\text{CH}_2)$
1271	1265	1262		$\omega(\text{CH}_2)$
1301	1287	1311		$\delta(\text{CH})$
1335	1314	1326		$\omega(\text{CH}_2)$
1368	1366	1355		$\delta(\text{CH})$
1431	1443	1436		$\delta(\text{CH}_2)_{\text{scissoring}}$
1441	1475			$\delta(\text{CH}_2)_{\text{scissoring}}$
1458		1452		

Os espectros Raman em condições de ressonância são mostrados na Figura 34.

Figura 34. Espectros Raman do complexo Ni-2SO₂ em diferentes radiações de excitação e espectro do complexo Ni-1SO₂ excitado em 633 nm.

Pode-se observar que o modo em 1090 cm⁻¹ domina os espectros excitados em 488 e 458 nm, e a banda em 1070 cm⁻¹ não aparece, o que confirma que o SO₂ ligado mais fracamente de fato seja o responsável pela transição eletrônica de menor energia, já que o modo em 1090 cm⁻¹ é preferencialmente intensificado.

A Figura 35 mostra o espectro UV-Vis do complexo Ni e Ni-SO₂ em solução de metanol. A ligação com o SO₂ causa o aparecimento de uma banda intensa em ca. 360 nm. Esta transição pode ser atribuída à transição de transferência de carga para o SO₂ no complexo de estequiometria 1:1, já que em solução a estrutura estendida (2:1) não deve existir.

Figura 35. Espectro de absorção UV-Vis do complexo Ni em solução de metanol.

O cálculo DFT para este tipo de complexo mostrou-se em razoável acordo, considerando o grande número de átomos e a presença de um metal. Além da atribuição dos modos vibracionais, o cálculo das transições eletrônicas é crucial para a compreensão dos orbitais eletrônicos envolvidos na transferência de carga para o SO_2 . Sabe-se que apesar de extremamente eficiente para a otimização de geometria, o cálculo B3LYP não é adequado para descrever os estados eletrônicos excitados. Neste caso, em um trabalho em colaboração com o Prof. Dr. Antonio Carlos Borin foram calculadas as energias de transição eletrônica a partir do método CASSCF/CASPT2 (Complete Active Space Self Consistent Field and Perturbation Theory 2nd Order)⁹⁰⁻⁹² para o complexo de Ni e para o complexo Ni- SO_2 . A Figura 36 mostra o contorno dos orbitais calculados para o complexo Ni puro.

Figura 36. Contorno do orbitais calculados para o complexo bmedach-Ni.

A Figura 37 mostra o espectro UV-Vis do complexo de bmedach-Ni em solução de CH_3CN (em acetonitrila é possível observar a transição de maior energia em ca. 230 nm).

Figura 37. Espectro de absorção UV-Vis do complexo bme-dach-Ni em solução de CH_3CN .

A Tabela 15 mostra os valores experimentais e calculados das transições eletrônicas observadas no espectro UV-Vis.

Tabela 15. Valores experimentais e calculados (f = força de oscilador) para as transições observadas no espectro UV-Vis do complexo bmedach-Ni em solução de CH_3CN .

λ_{max} exp.	λ_{max} CASPT2	Orbitais envolvidos	Tipo da transição
2.71 eV (457 nm)	1.70 eV (729 nm)	29 $\rightarrow$ 33 ($f=0,0002$)	d-d
4.48 eV (277 nm)	3.00 eV (413 nm)	31 $\rightarrow$ 33 ($f=0,0031$)	CT

A transição com força de oscilador 0,002 é atribuída a uma transição d-d do átomo de Ni e portanto proibida por simetria. Isto explica o baixo valor da absortividade molar da transição em 457 nm observada no espectro eletrônico do complexo dissolvido em metanol (Figura 37). Os contornos dos orbitais envolvidos nas transições são mostrados na Figura 38.

Figura 38. Contorno dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas.

A transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) em 3.00 eV é prevista pelo cálculo com força de oscilador igual a 0,0031 e mostra de maneira clara a transferência de elétrons dos orbitais dos átomos de enxofre para os orbitais d do metal. Apesar de a transição d-d apresentar absorção na região do visível ($\lambda_{\text{max}} = 457$ nm), a baixa absortividade

molar resulta em nenhuma intensificação Raman ressonante ($\lambda_0 = 457.9$ nm), característica de transições proibidas por simetria (d-d).

A Figura 39 mostra o contorno dos orbitais calculados para o complexo Ni-1SO₂.

Figura 39. Contorno dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas do complexo Ni-1SO₂.

Tabela 16. Valores experimentais e calculados (f = força de oscilador) para as transições observadas no espectro UV-Vis do complexo bmedach-Ni-SO₂ em solução de metanol.

$\lambda_{\max}$ (Exp.)	$\lambda_{\max}$ (CASSCF)	Orbitais envolvidos	Tipo da transição
	2.18 eV (569 nm)	94 $\rightarrow$ 87 ($f=0,0002$)	d-d
3.52 eV (352 nm)	3.25 eV (382 nm)	24 $\rightarrow$ 90 ($f=0,0821$)	CT

Os contornos dos orbitais envolvidos nas transições são mostrados na Figura 40.

Figura 40. Contorno dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas do complexo Ni-1SO₂.

A transição vertical em 3.25 eV (382 nm) corresponde à transição de transferência de carga observada em ca. 3.52 eV (352 nm) experimentalmente. Os orbitais envolvidos na transição CT ($f=0,0821$) mostram uma transferência metal-ligante-SO₂.

3.2.1. Conclusões parciais - complexo sensor de SO₂ bmedach-Ni

A espectroscopia Raman dos complexos de estequiometria 1:1 e 1:2 SO₂ mostrou de maneira clara a presença de duas moléculas de SO₂ não equivalentes, de acordo com os dados de difração de raios-X.⁸⁸ O complexo bmedach-Ni-1SO₂ é amarelo e apresenta uma única banda (1080 cm⁻¹), enquanto que o bmedach-Ni-2SO₂ é vermelho e apresenta duas bandas em 1070 e 1090 cm⁻¹. Pode-se afirmar que o SO₂ ligado mais fracamente (1090 cm⁻¹) é responsável pelo aparecimento da transição eletrônica de menor energia.

Os resultados de cálculos CASSCF/CASPT2 obtidos do complexo bmedach-Ni-1SO₂ estão de acordo com os dados obtidos experimentalmente (UV-Vis), em que foi possível prever a diminuição da energia da transição eletrônica com 1 SO₂.

3.3. Interação entre SO₂ e espécies iônicas

3.3.1. Interação entre SO₂ e haletos e pseudo-haletos

O dióxido de enxofre líquido forma adutos de transferência de carga quando haletos (ou pseudohaletos) são dissolvidos.⁹³ A primeira evidência experimental é a coloração amarela intensa da solução desses sais em SO₂ líquido. A utilização da espectroscopia Raman ressonante neste caso é conveniente, pois excitando a solução com fótons que correspondam à energia de transição eletrônica do aduto devemos observar a intensificação dos modos vibracionais associados a esta transição, ou seja, do $\nu_s(\text{SO}_2)$. A solvatação dos anions Γ^- pelas moléculas de SO₂ na solução de KI dissolvido em SO₂ líquido gera o aparecimento de uma banda Raman larga na região de menor número de onda em condições de ressonância (Figura 41).

Figura 41. Espectro Raman do KI em SO₂ líquido em diferentes radiações de excitação na região do estiramento simétrico $\nu_s(\text{SO}_2)$.

A solução formada apresenta uma coloração amarela intensa, o que indica uma absorção na região do violeta. À medida que a radiação excitante se aproxima da energia de transição do complexo ($\lambda_0 = 457.9$ nm, azul) é observada o aparecimento de uma banda larga em números de onda menores que 1145 cm^{-1} . A largura da banda indica a presença de inúmeros SO_2 não equivalentes, sendo que os SO_2 com maior densidade de carga dão origem à banda em ca. 1100 cm^{-1} .

Na Figura 42 são mostrados os espectros do tiocianato de potássio (KSCN) dissolvido em SO_2 líquido em diferentes radiações de excitação. Analogamente ao caso anterior, a solução apresenta coloração amarela intensa.

Figura 42. Espectro Raman do KSCN em SO_2 líquido em diferentes radiações de excitação na região do estiramento simétrico $\nu_s(\text{SO}_2)$.

Neste caso fica evidente a intensificação dos modos atribuídos as moléculas de SO_2 associadas, devido à utilização de radiação excitante de maior energia ($\lambda_0 = 406.7$ nm, violeta), que no caso do KI em $\text{SO}_{2(l)}$ não foi possível devido à fotodecomposição da amostra. A banda larga indica que os modos $\nu_s(\text{SO}_2)$ das moléculas de SO_2 ligadas mais fortemente, ou

seja, com menores números de onda, são preferencialmente intensificados. A CT aumenta a densidade de carga das moléculas de SO_2 , fazendo com que a distância de equilíbrio $\text{S}=\text{O}$ varie substancialmente durante a transição eletrônica, fato responsável pela grande intensificação Raman ressonante.

O estudo prévio da interação entre haletos e SO_2 ,⁹³ permitiu que a idéia fosse aplicada na química de líquidos iônicos (LI), visando a aplicação destes materiais como absorvedores de SO_2 .⁹⁴⁻⁹⁹ A principal vantagem de LI em relação aos solventes orgânicos convencionais (ex. N,N-dimetilanilina, DMAN) consiste na ausência de emissão por evaporação para o meio ambiente.⁸⁷ Apesar de haletos de BMI e BMMI serem sólidos à temperatura ambiente, o mínimo contato com SO_2 gasoso leva a formação de um líquido de baixa viscosidade.¹⁰⁰ Com a adição contínua de SO_2 é observada uma grande liberação de calor e em condições adequadas misturas com até 4 mols de SO_2 / 1 mol de LI (ex: BMIBr) podem ser obtidas à pressão ambiente. Através de cálculos de dinâmica molecular foi possível determinar que a interação específica de CT do SO_2 e os ânions Cl^- , Br^- ou I^- , é responsável por uma ruptura das interações coulombicas de longo alcance, ou seja, o efeito de blindagem ocorre à partir da segunda camada de solvatação. Além disso, medidas de propriedades dinâmicas (condutividade, coef. de difusão e viscosidade) mostram a potencial aplicação de SO_2 como aditivo em LI, já que são obtidas misturas com condutividade e coef. de difusão de até 3 ordens de grandeza maiores, quando comparados com os respectivos LI puros fundidos. Os resultados específicos de espectroscopia Raman, dinâmica molecular e determinação de propriedades dinâmicas serão apresentados para o líquido iônico brometo de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIBr).

Isto mudou a trajetória do projeto inicial e nossa atenção foi voltada para o estudo da interação de gases em líquidos iônicos sendo os resultados apresentados a seguir, publicados no *J. Phys. Chem. B*.^{100, 101}

3.3.2. Interação entre SO₂ e líquidos iônicos

A compreensão das interações em nível microscópico entre solutos neutros e espécies iônicas tem motivado um grande número de estudos espectroscópicos de líquidos iônicos.¹⁰²⁻¹¹⁰ Diferentes técnicas tem sido utilizadas para revelar a estrutura microscópica e a dinâmica destes materiais, como por exemplo, RMN,¹¹¹ espalhamento de nêutrons¹¹² e espectroscopia Raman.¹¹³ A utilização de simulações computacionais para complementar os dados obtidos experimentalmente tem sido de fundamental importância na compreensão das propriedades físicas e químicas de líquidos iônicos.^{83, 114-117} Diversas simulações de dinâmica molecular (MD) tem sido reportadas na literatura, especialmente para sistemas que contém cátions da família 1-alkil-3-metilimidazólio, cuja estrutura é mostrada na Figura 43:

Figura 43. Estrutura do cátion 1-butil-3-metilimidazólio com a respectiva numeração dos átomos.

3.3.3. Interação entre SO₂ e BMIBr

Na presença de SO₂, o BMIBr (sólido à temperatura ambiente) torna-se um líquido de baixa viscosidade, capaz de absorver até 4 mols de SO₂ para cada mol de BMIBr. A Figura 44 ilustra o comportamento do BMIBr sólido na presença de SO₂ gasoso.¹⁰⁰

Figura 44. Adição de SO₂ no BMIBr sólido.¹⁰⁰

A interação específica de transferência de carga do ânion para as moléculas de SO₂ causa uma blindagem efetiva das interações coulombicas entre os íons, e quebra efetivamente as forças de longa distância alterando drasticamente as propriedades dinâmicas de transporte do líquido.^{100, 101} No BMIBr a condutividade e os coeficientes de difusão tem um aumento de até 3 ordens de grandeza (Tabela 18)

Tabela 18. Propriedades físicas do BMIBr fundido e da mistura BMIBrSO₂ a 50°C.¹⁰⁰

LI	Densidade g cm ⁻³	Viscosidade cP	Coeficiente de difusão ^a cm ² s ⁻¹	Condutividade S cm ⁻¹	$\sigma^{\text{exp}}/\sigma^{\text{NE}}$
BMIBr	1.28	1486(25°C)	3.5×10^{-8}	4.5×10^{-4}	0.6
BMIBrSO₂	1.38	5.2	5.5×10^{-5}	2.5×10^{-1}	0.2

^a coef. de difusão para o cátion BMI⁺.

A Figura 45 mostra os espectro FT-Raman do BMIBr na presença de SO₂. A interação entre os SO₂ e os ânions Br⁻ é evidenciada pela diminuição de frequência observada no $\nu_s(\text{SO}_2)$ em ca. 1140 cm⁻¹ em comparação ao SO₂ livre (1148 cm⁻¹).

Figura 45. Espectro Raman ($\lambda_0 = 1064$ nm) do BMIMBr na presença de SO_2 .

A banda do $\nu_s(\text{SO}_2)$ se sobressai em relação às bandas do líquido iônico, pois além de possuir uma alta intensidade intrínseca, a razão molar BMIMBr: SO_2 determinada é de aproximadamente 1:4. Esta grande quantidade de SO_2 absorvida pelo BMIMBr deve-se à interação com os ânions Br^- aliada à microestrutura do líquido iônico que permite o preenchimento de espaços “vazios” com moléculas relativamente pequenas, como o SO_2 e CO_2 .

Comparando-se os espectros do BMIBr fundido e do BMIBr SO_2 líquido, praticamente não são observadas mudanças significativas (Figura 46) no espectro do cátion, a não ser a intensidade relativa dos bandas em 600 e 625 cm^{-1} .

Figura 46. Espectros Raman do BMIMBr fundido e BMIMBr- SO_2 líquido.

Katayanagi et al mostraram através da análise dos espectros Raman (Figura 47) da série BMICl, BMIBr e BMII, que é possível correlacionar a intensidade relativa das bandas em *ca.* 600 e 625 cm^{-1} com as conformações *gauche* e *trans* do cátion BMI^+ , respectivamente.¹¹⁸ De fato, na comparação dos espectros do BMI Cl, Br e I, nota-se que as intensidades relativas das bandas em *ca.* 600 e 625 cm^{-1} mudam dependendo do ânion. A semelhança observada nos perfis espectrais do BMII e do BMIBrSO₂ (Figura 46) sugere que há o favorecimento da conformação *trans* do BMIM na presença de SO₂, em relação ao BMIBr puro.

Figura 47. Espectros Raman do BMIMBr fundido e BMIMBr-SO₂ líquido.¹¹⁸

A presença de moléculas de SO₂ em torno dos íons Br⁻ promove a blindagem das interações coulombicas, o que sugere uma maior separação média entre os íons. A razão entre os valores de condutividade experimentais (σ^{exp}) e os valores estimados pela equação de Nerst-Einstein (σ^{NE}) é extensivamente utilizada para acessar o grau de associação em solução^{119, 120}:

$$\sigma^{\text{NE}} = \frac{q^2}{kT} (n_{\text{cation}} * D_{\text{cation}} + n_{\text{anion}} * D_{\text{anion}}) \quad (3)$$

Para o LI puro, a razão determinada foi $\sigma^{\text{exp}} / \sigma^{\text{NE}} = 0.6$ (Tabela 18), de acordo com os valores reportados para este tipo de eletrólito. Entretanto, para a mistura BMIBrSO₂ esta razão é de 0.2, o que a princípio sugere uma forte associação iônica, que diminui o transporte de carga independente no sistema.

De fato, as simulações de dinâmica molecular (MD) revelam que a distância média cátion-ânion não é alterada em curto alcance. Porém, a partir da primeira camada de solvatação há um aumento das distâncias e o arranjo iônico torna-se menos organizado (Figura 48)

Figura 48. Funções de distribuição radiais calculadas para BMIBr puro e na presença de SO₂ a 400 K. (a) cátion-ânion; (b) cátion-cátion e ânion-ânion; (c) brometo-SO₂; (d) distribuição da primeira camada de vizinhos em torno do Br⁻.

A distância Br-S é representada pela $g(r)$ mostrada na Figura 48c com o pico centrado em 3.60 Å. A primeira camada de solvatação dos ânions Br⁻, (Figura 48d) mostra a presença de 3 moléculas de SO₂ em média e 3 cátions BMI⁺ ao invés de 5 cátions no BMIBr puro.¹⁰⁰ Os cátions BMI⁺ são substituídos por SO₂, o que favorece a atração interiônica BMI⁺Br⁻. Em resumo, as simulações MD mostraram que a distância cátion-ânion da primeira camada de vizinhos não é alterada, indicando que a interação BMI⁺Br⁻ permanece na presença de SO₂.

Nas próximas camadas há um aumento das distâncias e a diminuição de intensidade dos picos nas $g(r)$. Isto indica grande correlação iônica dominada por clusters, de acordo com relação observada ($\sigma^{\text{exp}} / \sigma^{\text{NE}} = 0.2$), o que reflete alto transporte de massa, mas não de carga.

A espectroscopia Raman na região de frequências baixas reflete a dinâmica intermolecular em fase condensada, ou seja, é sensível a eventuais mudanças da dinâmica (*short time*) em diferentes microambientes.¹²¹⁻¹²⁴ A Figura 49 mostra os espectros Raman da mistura BMIBrSO₂ em diferentes temperaturas.

Figura 49. Espectros Raman na região de baixa frequência para o BMIMBr na presença de SO₂ em diferentes temperaturas ($T = 300, 250, 200, 150$ e 100 K).

O resfriamento do sistema leva ao congelamento das relaxações, e a contribuição quasi-elástica é deslocada para baixíssimas frequências (~ 0 cm⁻¹). Com isso é possível observar a dinâmica de baixa frequência da banda larga que se estende de 10-100 cm⁻¹. As duas bandas em ca. 50 e 200 cm⁻¹ são atribuídas aos movimentos do ânion Br⁻ em gaiolas compostas por cátions BMI vizinhos.

A partir das simulações MD foi possível obter a densidade de estados vibracionais (DOS) pela transformada de Fourier da função de autocorrelação temporal da velocidade de

partículas, $C(t) = \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle$, onde $\mathbf{v}_i$ é a velocidade de um dado átomo i . É importante lembrar que a DOS é diferente do espectro experimental, já que o último depende da modulação da polarizabilidade, α , de uma dada dinâmica intermolecular. Pode-se observar que há uma boa concordância do espectro Raman com a DOS calculada para os ânions Br^- (Figura 50).

Figura 50. Densidade de estados parcial do BMIMBr-SO₂: ânions (linha preta); cátions (linha vermelha); e SO₂ (linha verde). O espectro Raman do BMIBr-SO₂ em T=100K (círculos) é mostrado em escala arbitrária. O *inset* mostra a comparação da DOS dos ânions Br⁻ no BMIBr puro (linha tracejada) e do BMIBr-SO₂ (linha cheia).

Na Figura 50 a DOS calculada foi dividida em ânion, cátion, e SO₂. Em uma escala arbitrária, é também mostrado o espectro Raman experimental em T = 100 K, que segue praticamente a DOS parcial dos ânions Br⁻. Portanto, o espectro Raman está representando apenas a dinâmica dos ânions, o que é esperado devido à alta polarizabilidade dos íons Br⁻.

O *inset* na Figura 50 mostra um deslocamento sutil e o alargamento de banda da DOS do ânion na presença de SO₂. A dinâmica dos íons Br⁻ é deslocada para maiores números de onda devido à intensificação das correlações iônicas discutidas anteriormente.

O efeito distinto das interações de curto e longo alcance devido a presença de SO_2 é também indicada pela energia potencial média das interações calculadas pela MD. A contribuição cátion-ânion à energia potencial total pode ser separada em termos de Lennard-Jones e Coulômbico (equação 5, parte experimental). A interação BMI^+Br^- pode ser separada em contribuições correspondentes a $g_{\alpha\beta}(r)$, $r_{ij} \leq 10 \text{ \AA}$, e a contribuição $r_{ij} \geq 10 \text{ \AA}$.

A Tabela 19 mostra as contribuições das interações Coulombicas da interação BMIBr puro e da mistura BMIBr SO_2 .

Tabela 19. Energia coulombica (kJ mol^{-1}) da interação cátion-ânion obtida por MD para o BMIBr puro e da mistura BMIBr SO_2 .

LI	Primeiras camadas	Próximas camadas	Total
	($r_{ij} \leq 10.0 \text{ \AA}$)	($r_{ij} \geq 10.0 \text{ \AA}$)	
BMIBr	- 214.0 $\pm$ 2.1	- 5.0 $\pm$ 0.6	449.0 $\pm$ 2.5
BMIBrSO_2	- 248.0 $\pm$ 2.2	- 2.5 $\pm$ 0.4	466.0 $\pm$ 2.4

De fato, a energia na mistura BMIBr SO_2 é mais negativa, enquanto que no caso de interações de longa distâncias o oposto é observado. A MD indica que a grande quantidade de SO_2 perturba a estrutura de longa distância resultando em um líquido de baixíssima viscosidade à temperatura ambiente, com alto valor de condutividade. Entretanto, como moléculas de SO_2 substituem algumas espécies carregadas, os íons experimentam uma vizinhança menos simétrica, levando à maior associação iônica, de acordo com o baixo valor da relação $\sigma/\sigma^{\text{NE}} \sim 0.2$.

A partir do deslocamento quadrático médio (MSD) é possível, no regime linear, obter o coeficiente de difusão dos íons em solução. A Figura 51 mostra o MSD calculado para BMIM-Br puro a 400K e na presença de SO_2 a 330 K.

Figura 51. Deslocamento quadrático médio dos ânions (linha cheia) e dos cátions (linha tracejada). (a) BMIBr puro (400 K) e (b) BMIBr-SO₂ (330 K)

Pode-se observar que D_{BMI} é maior que D_{Br} para o BMIBr puro que é uma característica comum de líquidos iônicos da família de cátions imidazólicos. Este comportamento na MSD foi previamente determinada por experimentos de NMR¹¹¹ e simulações de MD.⁸³ Na mistura BMIBrSO₂ é observado um aumento de uma ordem de grandeza na MSD e as curvas cátion e ânion são coincidentes, o que sugere que a presença dominante de SO₂ é que determina os altos valores de MSD calculados, e portanto a baixa viscosidade.

Tabela 20. Densidade, viscosidade, coeficiente de difusão, condutividade (Nernst-Einstein), razão $\sigma^{\text{exp}}/\sigma^{\text{NE}}$ e tempo de residência da interação cátion-ânion obtida por MD para o BMIBr puro e da mistura BMIBrSO₂.

LI	Densidade g cm ⁻³	Viscosidade cP	Coeficiente de difusão ^a cm ² s ⁻¹	σ^{NE} mS cm ⁻¹	$\sigma^{\text{exp}}/\sigma^{\text{NE}}$	$\langle \tau_{\text{res}} \rangle$ os
BMIBr	1.22	42	0.2×10^{-6}	5.1	0.6	5720 ± 16
BMIBrSO ₂	1.36	3.2	2.1×10^{-6}	41.4	0.5	1113 ± 1

^a coef. de difusão para o cátion BMI⁺.

A Figura 52 mostra a versão coletiva do deslocamento quadrático médio (MSD_{coll}) calculada para o BMIBr e BMIBrSO₂.

Figura 52. Versão coletiva do deslocamento quadrático médio (MSD_{coll}) para o BMIBr puro (linha tracejada) e BMIBr-SO₂ (linha cheia).

A diferença entre a difusão e a condutividade experimental e teórica é uma falha do modelo, que não inclui efeitos de polarização. É bem sabido que os coeficientes de transporte calculados para sais fundidos tem melhor concordância com as simulações MD com modelos polarizáveis.¹²⁵ Quando um dado íon experimenta uma vizinhança menos simétrica devido à substituição do contra íon por uma molécula de SO₂, efeitos de polarização intensificariam as interações de curto alcance com forte correlação iônica dos deslocamentos e pequeno valor da razão $\sigma/\sigma^{\text{NE}}$.

A Figura 53 mostra a dependência da viscosidade em função do vetor de onda k em que o limite de $k \rightarrow 0$ dá a viscosidade η . A η do BMIBrSO₂ é cerca de uma ordem de grandeza menor do que o BMIBr puro (Tabela 20).

Figura 53. Dependência do vetor de onda da viscosidade calculada por simulação MD do BMIBr puro a 400K e para o BMIBr-SO₂ a 330K.

A escala de tempo para a relaxação da correlação cátion-ânion é revelada pela parte distinta da função de correlação de van Hove, $G_d(r, t)$:

$$G_d(r, t) = \left\langle \sum_i \sum_j \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0)] \right\rangle, \quad (4)$$

onde $\mathbf{r}_i(t)$ é a coordenada da partícula i no tempo t , e $i \neq j$. A Figura 55 mostra a $G_d(r, t)$ para os pares cátion-ânion (BMIBr e BMIBrSO₂). Correlações de curto alcance perdem-se em 1 ns no BMIBrSO₂, onde permanece significativa no BMIBr puro, mesmo depois de 2 ns. Este resultado não discorda do alto grau de correlação iônica sugerida pelo baixo valor $\sigma/\sigma^{\text{NE}}$ no BMIBrSO₂, devido à grande diferença da viscosidade entre o BMIBr puro e da mistura com SO₂.

Figura 54. Parte distinta da função de correlação de Van Hove calculada por simulação MD para o BMIBr puro a 400K e para o BMIBr-SO₂ a 330K.

A relaxação mais rápida das correlações iônicas no BMIBrSO₂ é uma consequência da diferença de viscosidade, portanto uma normalização adequada é necessária para obter a razão $\eta_{\text{BMIBr}}/\eta_{\text{BMIBr-SO}_2}$ para a correta comparação. Uma alternativa microscópica de visualização da relaxação estrutural cátion-ânion é dada pela função de correlação do tempo de residência, $C_{\text{resid}}(t) = \langle H(t) \cdot H(0) \rangle$, onde $H(t)$ é 1 se um dado cátion tem um ânion na primeira camada de coordenação com raio de 6.5 Å, do contrário $H(t)$ assume o valor 0.

A Figura 55 mostra $C_{\text{resid}}(t)$ calculado para o BMIBr e BMIBrSO₂. O regime de tempo longo de $C_{\text{resid}}(t)$ foi ajustada por uma função exponencial (eq. 5):

$$\phi(t) = f \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad (5)$$

onde τ , β , e f são parâmetros ajustáveis. O tempo de residência $\langle \tau_{\text{res}} \rangle$ é a integral no tempo:

$$\langle \tau_{res} \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right). \quad (6)$$

onde $\Gamma(x)$ é a função Gamma. As correlações no tempo cátion-ânion para o BMIBr puro é cinco vezes mais longas do que no BMIBrSO₂ (Tabela 20), e é novamente, uma simples consequência da alta viscosidade do BMIBr, η . A normalização de $\langle \tau_{res} \rangle$ do BMIBr resulta na razão $\eta_{\text{BMIBr}}/\eta_{\text{BMIBr-SO}_2} \sim 14$. Em outras palavras, esta normalização permite inferir o valor de $\langle \tau_{res} \rangle$ que o BMIBr teria na mesma viscosidade do BMIBrSO₂. De fato, após a normalização o $\langle \tau_{res} \rangle$ do BMIBr é cerca de 430 ps, bem menor que o $\langle \tau_{res} \rangle$ para o BMIBrSO₂ (Tabela 20). Portanto, o $\langle \tau_{res} \rangle$ indica que as correlações cátion-ânion permanece por mais tempo no BMIBrSO₂, quando considerada a larga diferença nas viscosidades.

Figura 55. Função de correlação normalizada do tempo de residência da correlação cátion-ânion para o BMIBr puro a 400K e para o BMIBr-SO₂ a 330K.

3.3.4. Interação entre SO₂ e haletos de alquil-imidazol

Espectroscopia Raman e cálculos DFT de líquidos iônicos

Uma das indicações da enorme atividade na área de líquidos iônicos é o grande número de trabalhos publicados, que já ultrapassa 10.000. De fato, muitos trabalhos discutem os espectros Raman, tanto experimental, quanto teoricamente. Em particular, no caso da espectroscopia Raman e cálculos *ab initio* de líquidos iônicos, o artigo de revisão escrito por Rolf W. Berg destaca a aplicação da espectroscopia Raman no estudo de líquidos iônicos.¹¹³

A Figura 56 mostra os espectros Raman, experimental e teórico, do líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMICl).

Figura 56. Espectros Raman, experimental e teórico dos líquidos iônicos BMICl e BMMICl.

Como pode ser observado na figura, a substituição do hidrogênio do carbono 2 do anel imidazólico, por um grupo metila causa uma mudança drástica no espectro Raman. A banda mais intensa atribuída ao modo $\phi + \delta(\text{CH}_3)_{\text{umbrella}}$ em ca. 1413 cm^{-1} no espectro do cátion BMI^+ é deslocada no caso do cátion BMMI^+ para 1518 cm^{-1} com grande participação do

estiramento $\nu(\text{C-CH}_3)$. A Tabela 21 mostra a atribuição dos modos Raman do cátion BMI baseada nos deslocamentos observados no modo normal através do programa Gaussview. O cálculo DFT dos espectros Raman de líquidos iônicos tem excelente concordância com os dados experimentais. O fato de a interação ser praticamente eletrostática permite que a superfície de energia potencial seja razoavelmente descrita pelo método DFT, em que a inclusão de funções difusas na função base, ou seja, os símbolos ++ no código 6-311++g(d,p) é suficiente para a descrição de moléculas carregadas. Obviamente o cálculo é realizado para apenas uma configuração da cadeia lateral (butílica) no vácuo, e como será visto em muitos casos configurações distintas são observadas, tanto em fase cristalina quanto em fase líquida.

A banda em ca. 1018 cm^{-1} no espectro do cátion BMI, e que não aparece no espectro do cátion BMMI, é atribuída a um modo que envolve a deformação $\delta(\text{C}_2\text{H})$ que consiste no sítio mais positivo do cátion. A forte acidez de Lewis do grupo C_2H confere ao hidrogênio uma acidez comparável a de hidrogênios ligados a átomos de oxigênio (ex: fenol). Este fato é responsável pela forte ligação de hidrogênio observada entre os cátions imidazólicos e diferentes ânions, como haletos e triflato. Um estudo recente mostra,¹⁰³ através de espectroscopia no IV e cálculos DFT, que a ligação de hidrogênio é responsável pela maior fluidez do líquido iônico triflato de 1-metil-3-metilimidazólio quando comparado ao triflato de 1-metil-2,3-dimetil-imidazólio. Os autores sugerem que a presença de ligações de hidrogênio causa uma assimetria de carga no sistema, levando a uma diminuição das forças coulombicas de longo alcance. De fato em todos os líquidos iônicos investigados a substituição do hidrogênio ácido por um grupo metila aumenta significativamente o ponto de fusão dos mesmos.

Tabela 21. Valores experimentais e teóricos de frequência Raman e atribuição tentativa para os modos vibracionais do BMICI.

BMICI		Atribuição
Exp.	Teórico	
108		
139		(N-C ₇) _{torção}
210	209	$\delta(\text{cadeia}) + \delta(\text{N-C}_6)$ fora do plano
257	246	(C ₉ -C ₁₀) _{torção}
295	269	$\rho(\text{C}_7\text{H}_2) + \delta(\text{C}_6\text{H}_3)$
338	316	$\omega(\text{anel}) + \delta(\text{cadeia})$
415	398	$\rho(\text{anel}) + \rho(\text{C}_7\text{H}_2) + \rho(\text{C}_6\text{H}_3)$
	422	$\delta(\text{N-C}_7)$ fora do plano + $\delta(\text{N-C}_6)$ fora do plano + $\omega(\text{CH}_2)$
626		$\delta(\text{ring})_{\text{op}} + \delta(\text{C}_2\text{H})_{\text{op}} + \rho(\text{C}_7\text{H}_2) + \delta(\text{C}_8-\text{C}_9)$
665	658	$\nu(\text{N-C}_6) + \delta(\text{anel}) + \delta(\text{C}_2\text{H})_{\text{op}}$ + $\omega(\text{C}_8\text{H}_2) \delta(\text{N-C}_7-\text{C}_8)$
731	708	$\delta(\text{CH anel})_{\text{op}}$
747		$\nu(\text{N-C}_6) + \delta(\text{N-C}_7) + \delta(\text{anel})_{\text{ip}} + \delta(\text{N-C}_7-\text{C}_8)$
792	810	anel C-H fora do plano + CH ₃ bend (umbrella)
811		$\tau(\text{C}_4\text{H}+\text{C}_5\text{H})$
895	883	cadeia CH ₂ sci
914	917	$\delta(\text{cadeia}) + \rho(\text{C}_{10}\text{H}_2)$
1008	998	anel + $\delta(\text{cadeia})$
1059	1069	$\delta(\text{anel}) + \nu(\text{N-C}_6) + \delta(\text{C}_4\text{H}+\text{C}_5\text{H})$
1078	1081	$\delta(\text{C}_4\text{H}+\text{C}_5\text{H}+\text{C}_2\text{H}) + \nu(\text{C}_7-\text{C}_8)$
1100	1114	$\delta(\text{cadeia})$
1124	1144	$\rho(\text{C}_6\text{H}_3) + \delta(\text{anel})$
1130		$\delta(\text{C}_4\text{H}+\text{C}_5\text{H}+\text{C}_2\text{H})$
1214	1195	C6-N C7-N _{str} + anel C-H _{Bend}
1264	1262	$\delta(\text{CH})_{\text{anel}} + \delta(\text{CH}_2)$
1307	1313	anel CH + cadeia CH ₂ wag
1337	1350	anel CH _{bend} + cadeia CH ₂ def
1379	1364	anel + C ₇ H ₂ twi
1413	1402	C ₇ H ₂ C ₉ H ₂ wag
1440	1443	cadeia CH ₂ wag
1458		anel + C ₇ H ₂ twi + C ₆ H ₃ def
1467	1468	C ₁₀ H ₃ def (umbrella)
1481		anel + C ₆ H ₃ def (umbrella)
1560	1545	C ₁₀ H ₃ def

A Figura 57 mostra os espectros Raman, experimental e teórico, do líquido iônico brometo de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIBr).

Figura 57. Espectros Raman, experimental e teórico dos líquidos iônicos BMIBr e BMMIBr.

O BMIBr em sua forma cristalina apresenta a conformação da cadeia butílica na forma trans-gauche (Figura 57), enquanto que no caso anterior, BMICl (Figura 56), a conformação é chamada de anti-anti. Caso o cálculo DFT do espectro Raman do BMIBr for realizado com a conformação anti-anti, obtém-se o seguinte resultado (Figura 58):

Figura 58. Espectros Raman experimental e teórico do BMIBr (conformação anti-anti).

Pode-se observar que o espectro calculado com a conformação trans-gauche leva a uma melhor concordância com o espectro experimental (Figura 57). Isto demonstra como o cálculo DFT pode ser útil na investigação das configurações de menor energia da cadeia butílica em líquidos iônicos.

O BMIBr possui baixo ponto de fusão (45-70°) e após fundido pode se comportar como vidro e levar dias para a recristalização à temperatura ambiente. A Figura 58 mostra os espectros do BMIBr sólido e fundido.

Figura 58. Espectros Raman do BMIBr sólido e fundido.

Um fato interessante é o aparecimento da banda em ca. 600 cm⁻¹ no espectro do BMIBr fundido, atribuída a um modo da cadeia butílica com a conformação anti-anti. A presença desta conformação anti-anti dificulta o empacotamento da estrutura. A banda atribuída ao modo $\delta(\text{C}_2\text{H})$ aparece como uma das bandas mais intensas do espectro do BMIBr fundido e deslocada de ca. 7 cm⁻¹ para maior número de onda.

A Figura 59 mostra os espectros Raman experimental e DFT para o líquido iônico iodeto de BMI e BMML.

Figura 59. Espectros Raman experimental e teórico do BMII e BMMII.

Pode-se observar que a intensidade relativa da banda em ca. 600 cm^{-1} é maior no caso do BMII, indicando a predominância do conformero anti-anti do cátion BMI^+ . Os resultados DFT não apresentam boa concordância como no caso dos outros haletos, provavelmente devido a aproximação ao considerar as camadas internas do átomo de iodo como um pseudo potencial no cálculo DFT, já que átomos pesados como I não são descritos pelo conjunto de bases atômicas 6-311++g(d,p) e devem ser utilizadas as bases LanL2DZ (ou similar).

O comportamento do SO_2 frente ao BMIBr, foi também observado em outros haletos (Cl^- e I^-), e inclusive em líquidos iônicos não imidazólicos como o brometo N,N-butil-metil-piperidínio que possui ponto de fusão $\sim 200^\circ\text{C}$. A mudança de coloração é evidente no caso de haletos, sendo que a banda CT que dá origem a absorção no visível, se desloca para o vermelho à medida que aumenta a polarizabilidade do ânion, como mostra a Figura 60.

Figura 60. Líquidos iônicos saturados de SO_2 .

Fica evidente a interação de CT do SO_2 e os haletos, e pode-se observar que no caso do ânion TFSI, em que a carga está mais deslocizada em função dos grupamentos altamente eletronegativos CF_3 , nenhuma coloração é observada na mistura BMITFSI- SO_2 .

Os espectros Raman dos haletos de alquil-imidazóis com baixa concentração de SO_2 (~1:1) e saturados (~3:1) são apresentados na Figura 61.

Figura 61. Espectros Raman dos haletos de BMI com (a) baixa concentração de SO_2 e (b) saturados de SO_2 .

Analisando o espectro na região do estiramento simétrico $\nu_s(\text{SO}_2)$ pode-se observar que o máximo da banda varia substancialmente com a quantidade de SO_2 . Os valores variam de 1138 cm^{-1} no BMICl para 1118 cm^{-1} no BMII. No caso do BMICl há o aparecimento de uma componente larga em valores de número de onda menores que 1138 cm^{-1} , indicando a presença de moléculas de SO_2 mais fortemente ligadas. No caso dos ânions Br^- e I^- as bandas apresentam-se largas mesmo com quantidades menores de SO_2 (Figura 61a), devido à maior polarizabilidade do ânion o que favorece a transferência de carga para o SO_2 . A saturação dos líquidos com SO_2 indica que diversas moléculas de SO_2 competem pela interação de um único

ânion o que explica os valores deslocados do máximo da banda do estiramento $\nu_s(\text{SO}_2)$ na Figura 61b.

Com o intuito de verificar se há influência da ligação de hidrogênio do C_3 com o ânion na interação com SO_2 , foram obtidos os resultados com os haletos de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMI), como mostra a Figura 62.

Figura 61. Espectros Raman dos haletos de BMMI com (a) baixa concentração de SO_2 e (b) saturados de SO_2 .

Comparando-se os espectros Raman do SO_2 nos líquidos iônicos formados por BMMI com os formados por BMI, nota-se que os valores de frequência são levemente maiores para o cátion BMMI. A principal diferença entre BMI e BMMI, é que no último não há ligação de hidrogênio do $\text{C}_3\text{-H}$ com o respectivo ânion. Infelizmente, devido ao fato de ainda não ser possível um controle fino da quantidade de SO_2 nos LI investigados, não se pode inferir sobre a influência da ligação de hidrogênio na interação do ânion com SO_2 .

Um dos líquidos iônicos estudados, o brometo de N-butil-N-metilpiperidínio, BMPBr, apresenta ponto de fusão ca. 200°C , e da mesma maneira que os LI mostrados anteriormente,

na presença de pequena quantidade de SO_2 torna-se um líquido de baixa viscosidade. Os espectros Raman experimental e calculado do BMPBr e na presença de SO_2 são mostrados na Figura 63.

Figura 63. Espectros Raman do BMPBr puro (experimental e teórico DFT) e na presença de SO_2 .

Uma situação muito similar ao BMIBr é observada no caso do BMPBrSO_2 , ou seja, a banda intensa e fina atribuída ao $\nu_s(\text{SO}_2)$ em ca. 1136 cm^{-1} se sobressai em relação ao espectro do LI devido à sua alta capacidade de absorção de SO_2 . No caso de haletos, pôde-se observar que a interação com SO_2 praticamente independe do cátion utilizado, já que nenhuma alteração substancial no espectro Raman do cátion foi observada com a saturação de SO_2 . Entretanto a quantidade de SO_2 absorvida pelo líquido iônico depende do cátion utilizado, sendo que no caso dos LI estudados neste trabalho o BMIBr foi o que apresentou os melhores resultados de absorção, estabilidade e regeneração. A capacidade de absorção de iodetos também é alta, porém a mistura em poucas horas torna-se escura, devido à formação de I_2 , provavelmente via fotoquímica já que o meio é redutor pela presença de SO_2 .

Com o intuito de investigar a influência dos contra-íons, foram estudados LI formados pelo ânion TFSI, cuja estrutura é mostrada na Figura 64.

Figura 64. Estrutura do ânion imideto de bis(trifluorometanosulfonil), TFSI.

3.3.5. Interação entre SO₂ líquidos iônicos formados por imideto (TFSI).

No caso dos imidetos não houve nenhuma alteração aparente dos líquidos iônicos na presença de SO₂, como por exemplo, a coloração amarela observada no caso dos haletois. Foi apenas observada uma grande liberação de calor quando o SO₂ foi borbulhado no líquido iônico puro, o que indica a dissolução do SO₂ no LI é favorável termodinamicamente. A Figura 65 mostra os espectros Raman dos líquidos iônicos puros e na presença de SO₂. É notável a diferença da intensidade da banda atribuída ao $\nu_s(\text{SO}_2)$ em *ca.* 1146 cm⁻¹ em comparação com os espectros dos haletois na presença de SO₂. Além disso, não há nenhum deslocamento de frequência para menores números de onda da banda atribuída ao $\nu_s(\text{SO}_2)$ em relação ao SO₂ livre, o que indica que no caso dos imidetos há uma absorção “física” do SO₂ e que provavelmente ele se situe nos interstícios da microestrutura gerada nestes líquidos iônicos, embora isso não seja totalmente compatível com o grande calor de “dissolução” do SO₂.

Figura 65. Espectros FT-Raman ($\lambda_0 = 1064$ nm) do (a) BMITFSI, (b) BMMITFSI e (c) BMPTFSI puros e na presença de SO₂. (d) espectro experimental do BMITFSI e TFSI calculado (DFT)

Apesar de não ser observada nenhuma mudança nos espectros da série TFSI há uma diminuição de viscosidade do líquido iônico com a adição de SO₂. Isto nos motivou a iniciar um estudo da dependência da condutividade de íons Li⁺ em líquidos iônicos com a quantidade de SO₂, em um trabalho em colaboração com o Prof. Dr. Roberto M Torresi (IQ-USP), que vem ao longo dos últimos anos estudando a aplicação de LI em sistemas eletroquímicos.

A Figura 66 mostra os espectros Raman do BMMI TFSI com 24% m/m de íons Li^+ com diferentes quantidades de SO_2 . Os valores correspondem a condutividade medida em uma cela de 1 cm de separação entre os eletrodos.

Figura 66. Espectros Raman do BMMITFSI + Li^+ (24% m/m) na presença de diferentes quantidades de SO_2 .

Embora o aumento na condutividade não seja tão significativo como no caso de haletos, o aumento de aproximadamente 4 vezes no caso do BMMITFSI pode ser significativo na construção de um dispositivo. Obviamente a introdução de SO_2 em sistemas eletroquímicos impõe duas condições não triviais, a resistência química do material e ausência de água. O nosso interesse principal consiste na compreensão de como o SO_2 aumenta a condutividade mesmo não interagindo significativamente com nenhuma das espécies iônicas. O que é preciso determinar é se os valores de condutividade são apenas resultado da diminuição de viscosidade com a adição de SO_2 . Em resumo, do ponto de vista físico-químico é preciso compreender de que maneira o SO_2 diminui a viscosidade de LI em geral.

A presença de Li^+ no BMMITFSI causa a formação de pares ou agregados iônicos Li^+TFSI^- que diminuem a condutividade, o que desfavorece a utilização de LI em baterias por exemplo. A idéia, portanto seria utilizar o SO_2 para tentar diminuir a formação de *clusters* iônicos favorecendo a condutividade. O efeito de blindagem das interações eletrostáticas e a mudança estrutural drástica foram apenas observados no caso de haletos, sendo que no caso do ânion TFSI nenhuma alteração do par iônico foi observada, como mostram os espectros Raman na Figura 67.

Figura 67. Espectros Raman do BMMITFSI puro, na presença de Li^+ (24% m/m) e na presença de Li^+ e SO_2 .

A banda que aparece em 747 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu_s(\text{NS}) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{umbrella}}$ de um ânion TFSI ligado a um cátion Li^+ . Este modo aparece deslocado para maior número de onda devido a uma localização da carga negativa sob o átomo de N, o que aumenta a constante de força da ligação N-S. De fato, o cálculo DFT da carga do átomo de N pelo método NPA mostra um aumento de -0,2 u.a. induzida pelo cátion Li^+ . Na presença de quantidades ínfimas de H_2O o par iônico é quebrado e a banda torna-se única novamente. Os espectros mostrados na Figuras 66 e 67 apresentam a banda atribuída ao par iônico o que garante que a mudança

da condutividade não está associada à entrada de umidade no sistema, lembrando que todas as medidas eletroquímicas foram realizadas sob atmosfera de Ar em uma câmara seca onde o grau de umidade é menor que 0.1 ppm. Esperamos dar continuidade no estudo das mudanças de propriedades físicas de líquidos iônicos pela adição de gases como SO₂, CO₂, NO₂, NH₃, entre outros.

3.3.6. Conclusões parciais - SO₂ e líquidos iônicos

Foi determinada a influência das moléculas de SO₂ nas propriedades estruturais e dinâmicas de longo alcance/longo tempo e curto alcance/curto tempo para a mistura BMIBrSO₂. A absorção de SO₂ por BMIBr resulta em um líquido de baixa viscosidade devido ao efeito de blindagem das interações coulombicas. Na presença de SO₂ o íon experimenta um ambiente assimétrico, portanto, a correlação interiônica de curto alcance é aumentada na mistura BMIBrSO₂. O pequeno valor σ/σ^{NE} no BMIBrSO₂ é uma manifestação desta estrutura nos coeficientes de transporte, *i.e.* dinâmicas de tempo longo. A densidade de estados vibracionais e o espectro Raman em baixa frequência é uma prova direta da dinâmica de tempo curto.

A caracterização espectroscópica teórico-experimental de líquidos iônicos na presença de SO₂ permitiu a compreensão dos principais fatores que levam a formação de misturas com baixa viscosidade e alta capacidade de absorção.

4. CONCLUSÕES

Através do estudo sistemático de complexos de transferência de carga contemplando o SO_2 como espécie elétron aceptora frente a aminas, ditiolatos, e espécies aniônicas, foi possível determinar o comportamento geral do SO_2 como ácido de Lewis, e assim compreender os fatores que governam o aparecimento de cor nos complexos. De fato, o estudo de sistemas moleculares que respondem oticamente a um estímulo, pode ser extremamente útil no desenvolvimento de dispositivos tais como sensores de SO_2 . Neste sentido, além do estudo de aminas e SO_2 , a caracterização Raman aliada a cálculos CASPT2 do complexo sensor bmedach-Ni ilustrou a utilidade destas técnicas no planejamento e otimização da engenharia molecular para a captação do gás.

No caso de líquidos iônicos foi observada a grande capacidade de absorção de SO_2 , e cuja vantagem está na recuperação quase total do material absorvedor. Além disso, a presença de SO_2 em líquidos iônicos causa mudanças drásticas nas propriedades físicas, como mostrado no caso do BMIBr em que há um aumento de até 3 ordens de grandeza na condutividade iônica. Isto abre a possibilidade de utilizar o SO_2 como aditivo em meios eletroquímicos como foi mostrado no aumento da condutividade de íons Li^+ no líquido iônico BMMITFSI.

Do ponto de vista prático, os complexos formados entre aminas e SO_2 são apropriados para o estudo da interação com SO_2 , porém sua aplicação em escala industrial é limitada pela toxicidade intrínseca, instabilidade frente à umidade e alta volatilidade das aminas. A única da série estudada que é utilizada industrialmente na produção de SO_2 de alta pureza é a dimetilanimilina.⁸⁷ No caso de complexos de ditiolatos de Ni pode-se observar que este tipo de complexo pode ser utilizado no sensoriamento de SO_2 , já que é estável à umidade e a absorção/desorção de SO_2 é altamente reversível.

5. REFERÊNCIAS

1. Leontiev, A. V.; Rudkevich, D. M., Revisiting noncovalent SO₂-amine chemistry: An indicator-displacement assay for colorimetric detection of SO₂. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (41), 14126-14127.
2. Albrecht, M.; Schlupp, M.; Bargon, J.; van Koten, G., Detection of ppm quantities of gaseous SO₂ by organoplatinum dendritic sites immobilised on a quartz microbalance. *Chemical Communications* **2001**, (18), 1874-1875.
3. Albrecht, M.; Gossage, R. A.; Spek, A. L.; van Koten, G. In *Sulfur dioxide gas detection by reversible eta(1)-SO₂-Pt bond formation as a novel application for periphery functionalised metallo-dendrimers*, 4th European Conference on Molecular Electronics, Cambridge, England, Sep, 1997; Cambridge, England, 1997; pp 1003-1004.
4. Li, H.; Wang, Q. J.; Xu, J. M.; Zhang, W.; Jin, L. T., A novel nano-Au-assembled amperometric SO₂ gas sensor: preparation, characterization and sensing behavior. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2002**, 87, (1), 18-24.
5. Goldoni, A.; Larciprete, R.; Petaccia, L.; Lizzit, S., Single-wall carbon nanotube interaction with gases: Sample contaminants and environmental monitoring. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (37), 11329-11333.
6. Dultsev, F., Search for Receptor Groups for Use in Chemical Gas Sensors. *Analytical Letters* **2008**, 41, (18), 3397-3410.
7. Dultsev, F. N.; Sveshnikova, L. L., The use of the substituted imidazoline radical as a receptor for sulphur dioxide gas sensor. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2007**, 120, (2), 434-438.
8. Mews, R.; Lork, E.; Watson, P. G.; Gortler, B., Coordination chemistry in and of sulfur dioxide. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 197, 277-320.
9. Jenkins, H. D. B.; Glasser, L., Difference rule - A new thermodynamic principle: Prediction of standard thermodynamic data for inorganic solvates. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (48), 15809-15817.
10. Kabir, S. E.; Ruf, M.; Vahrenkamp, H., Reversible insertion of SO₂ into the N-N bond of [Fe-2(CO)(6)(mu-Ph(2)N(2))]. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 512, (1-2), 261-263.
11. Christe, K. O.; Boatz, J. A.; Gerken, M.; Haiges, R.; Schneider, S.; Schroer, T.; Tham, F. S.; Vij, A.; Vij, V.; Wagner, R. I.; Wilson, W. W., Synthesis and characterization of the SO₂N₃⁻, (SO₂)(2)N₃⁻, and SO₃N₃⁻ anions. *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, (16), 4275-4285.
12. Bhuvanesh, N. S. P.; Reibenspies, J. H.; Golden, M. L.; Darensbourg, M. Y.; Zhang, Y. G.; Lee, P. L., The vapochromic behavior, desulfoxidation and structural characterization of the SO₂ adducts of Ni(BME-DACH) from powder data. *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* **2005**, 35, (1), 11-17.
13. Darensbourg, M. Y.; Tuntulani, T.; Reibenspies, J. H., Sulfur Site Adducts of Sulfur-Dioxide in Nickel-Bound Thiolates and Their Conversion to Sulfate. *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, (3), 611-613.

14. Zhang, G.; Yamaguchi, T.; Kawakami, H.; Suzuki, T., Selective Reduction of Nitric-Oxide over Platinum Catalysts in the Presence of Sulfur-Dioxide and Excess Oxygen. *Applied Catalysis B-Environmental* **1992**, 1, (3), L15-L20.
15. Waqif, M.; Saur, O.; Lavalley, J. C.; Perathoner, S.; Centi, G., Nature and Mechanism of Formation of Sulfate Species on Copper Alumina Sorbent Catalysts for SO₂ Removal. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, (10), 4051-4058.
16. Liu, W.; Sarofim, A. F.; Flytzani-Stephanopoulos, M., Reduction of Sulfur-Dioxide by Carbon-Monoxide to Elemental Sulfur over Composite Oxide Catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* **1994**, 4, (2-3), 167-186.
17. Burch, R.; Halpin, E.; Hayes, M.; Ruth, K.; Sullivan, J. A., The nature of activity enhancement for propane oxidation over supported Pt catalysts exposed to sulphur dioxide. *Applied Catalysis B-Environmental* **1998**, 19, (3-4), 199-207.
18. Burch, R.; Crittle, D. J.; Southward, B. W. L.; Sullivan, J. A., The effect of SO₂ on the activity of Pd-based catalysts in methane combustion. *Catalysis Letters* **2001**, 72, (3-4), 153-155.
19. Fuenzalida, F.; Dreyse, P.; Villagra, D.; Matsuhira, B.; Mendoza, L.; Aguirre, M.; Isaacs, M., Electrochemical reduction of SO₂ on poly-Co-3-tetraaminophenylporphyrin glassy carbon modified electrode. *Journal of Coordination Chemistry* **2009**, 62, (1), 130-140.
20. Wang, C.; Liu, H.; Li, X. Z.; Shi, J. Y.; Ouyang, G. F.; Peng, M.; Jiang, C. C.; Cui, H. N., A New Concept of Desulfurization: The Electrochemically Driven and Green Conversion of SO₂ to NaHSO₄ in Aqueous Solution. *Environmental Science & Technology* **2008**, 42, (22), 8585-8590.
21. Fergus, J. W., A review of electrolyte and electrode materials for high temperature electrochemical CO₂ and SO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2008**, 134, (2), 1034-1041.
22. Sathe, B. R.; Risbud, M. S.; Mulla, I. S.; Pillai, V. K., Electrochemical sensing of sulphur dioxide: A comparison using dodecanethiol and citrate capped gold nanoclusters. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2008**, 8, (6), 3184-3190.
23. Un, U. T.; Koparal, A. S.; Ogutveren, U. B., Sulfur dioxide removal from flue gases by electrochemical absorption. *Separation and Purification Technology* **2007**, 53, (1), 57-63.
24. Zhang, Z. M.; Wu, L. B.; Dong, J.; Li, B. G.; Zhu, S. P., Preparation and SO₂ Sorption/Desorption Behavior of an Ionic Liquid Supported on Porous Silica Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48, (4), 2142-2148.
25. An, D.; Wu, L. B.; Li, B. G.; Zhu, S. P., Synthesis and SO₂ absorption/desorption properties of poly(1,1,3,3-tetramethylguanidine acrylate). *Macromolecules* **2007**, 40, (9), 3388-3393.
26. Wu, L. B.; An, D.; Dong, J.; Zhang, Z. M.; Li, B. G.; Zhu, S. P., Preparation and SO₂ absorption/desorption properties of crosslinked poly(1,1,3,3-tetramethylguanidine acrylate) porous particles. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27, (22), 1949-1954.
27. Matsuguchi, M.; Tamai, K.; Sakai, Y. In *SO₂ gas sensors using polymers with different amino groups*, 8th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS-8), Basel, Switzerland, Jul 02-05, 2000; Elsevier Science Sa: Basel, Switzerland, 2000; pp 363-367.
28. Martins, C. R.; de Andrade, J. B., Atmospheric chemistry of sulfur (IV): Emissions, aqueous phase reactions and environmental effects. *Quimica Nova* **2002**, 25, (2), 259-272.

29. Florjanczyk, Z.; Raducha, D., Organic-Reactions of Sulfur-Dioxide. *Polish Journal of Chemistry* **1995**, 69, (4), 481-508.
30. Soares, B. G., Polymerizations in liquid sulfur dioxide. *Progress in Polymer Science* **1997**, 22, (7), 1397-1430.
31. Florjanczyk, Z., On the Reactivity of Sulfur-Dioxide in Chain Polymerization Reactions. *Progress in Polymer Science* **1991**, 16, (4), 509-560.
32. Ratnakumar, B. V.; Smart, M. C.; Ewell, R. C.; Whitcanack, L. D.; Kindler, A.; Narayanan, S. R.; Surampudi, S., Potentiostatic depassivation of lithium-sulfur dioxide batteries on Mars exploration rovers. *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, 154, (7), A715-A724.
33. EinEli, Y.; Thomas, S. R.; Koch, V. R., The role of SO₂ as an additive to organic Li-ion battery electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, 144, (4), 1159-1165.
34. Fey, G. T. K., Li/SO₂ Rechargeable Batteries. *Journal of Power Sources* **1991**, 35, (2), 153-162.
35. G., C. F. A. a. W., *Advanced Inorganic Chemistry*. 3ed ed.; Interscience: New York, 1972.
36. Sokolic, F.; Guissani, Y.; Guillot, B., Computer-Simulation of Liquid Sulfur-Dioxide - Comparison of Model Potentials. *Journal of Physical Chemistry* **1985**, 89, (14), 3023-3026.
37. Purser, G. H., The Significance of the Bond Angle in Sulfur-Dioxide. *Journal of Chemical Education* **1989**, 66, (9), 710-713.
38. De Francesco, R.; Stener, M.; Fronzoni, G., TDDFT calculations of NEXAFS spectra of model systems for SO₂ adsorbed on the MgO(100) surface. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (36), 13554-13563.
39. Fronzoni, G.; De Francesco, R.; Stener, M.; Decleva, P., Spin-orbit relativistic calculations of the core excitation spectra of SO₂. *Journal of Chemical Physics* **2007**, 126, (13).
40. Hirabayashi, S.; Ito, F.; Yamada, K. M. T., Infrared spectra of the (H₂O)(n)-SO₂ complexes in argon matrices. *Journal of Chemical Physics* **2006**, 125, (3).
41. Song, Y.; Liu, Z. X.; Mao, H. K.; Hemley, R. J.; Herschbach, D. R., High-pressure vibrational spectroscopy of sulfur dioxide. *Journal of Chemical Physics* **2005**, 122, (17).
42. Forney, D.; Kellogg, C. B.; Thompson, W. E.; Jacox, M. E., The vibrational spectra of molecular ions isolated in solid neon. XVI. SO₂⁺, SO₂⁻, and (SO₂)(2)(-). *Journal of Chemical Physics* **2000**, 113, (1), 86-97.
43. Gedat, E.; Puttner, R.; Domke, M.; Kaindl, G., S 2p photoexcitation spectra of SO₂ at high resolution. *Journal of Chemical Physics* **1998**, 109, (11), 4471-4477.
44. Yang, T. S.; Myers, A. B., Resonance Raman-Spectra of the S3[-S0 Transition of SO₂-Electronic, Vibrational, and Rotational-Dynamics in Solution. *Journal of Chemical Physics* **1991**, 95, (9), 6207-6217.
45. Bacskey, G. B.; Rendell, A. P. L.; Hush, N. S., Abinitio Quantum Chemical Study of the Molecular and Spectroscopic (Infrared and Raman) Properties of Sulfur-Dioxide - Comparison with Ozone. *Journal of Chemical Physics* **1988**, 89, (9), 5721-5730.
46. Hippler, H.; Nahr, D.; Plach, H. J.; Troe, J., Excitation Dependence of the Ultraviolet-Absorption Spectrum of SO₂. *Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92, (19), 5503-5506.
47. Nimlos, M. R.; Ellison, G. B., Photoelectron-Spectroscopy of SO₂⁻, S-3-, and S₂O. *Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, (12), 2574-2580.
48. Heitz, S.; Schmalzigaug, K.; Vonmoers, F.; Hese, A., Excited-State Dipole-Moments of SO₂ .2. *Journal of Chemical Physics* **1992**, 97, (10), 7174-7179.

49. Vonmoers, F.; Schmalzigaug, K.; Schmoldt, A.; Heitz, S.; Hese, A., Excited-State Dipole-Moments of SO_2 . *Journal of Chemical Physics* **1990**, 92, (11), 6391-6396.
50. Struve, W. S., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy* 1ed.; Wiley: New York, 1989.
51. Buckingham, A. D.; Fowler, P. W.; Hutson, J. M., Theoretical-Studies of Vanderwaals Molecules and Intermolecular Forces. *Chemical Reviews* **1988**, 88, (6), 963-988.
52. Mo, Y. R.; Song, L. C.; Wu, W.; Zhang, Q. N., Charge transfer in the electron donor-acceptor complex BH_3NH_3 . *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (12), 3974-3982.
53. Leopold, K. R.; Canagaratna, M.; Phillips, J. A., Partially bonded molecules from the solid state to the stratosphere. *Accounts of Chemical Research* **1997**, 30, (2), 57-64.
54. Rayon, V. M.; Sordo, J. A., Cyclopropane center dot center dot center dot sulfur dioxide and ethylene center dot center dot center dot sulfur dioxide van der Waals complexes: A theoretical study. *Journal of Chemical Physics* **1999**, 110, (1), 377-384.
55. Talebbendiab, A.; Hillig, K. W.; Kuczkowski, R. L., The Microwave-Spectrum, Structure, and Tunneling Motion of the Sulfur-Dioxide Dimer. *Journal of Chemical Physics* **1991**, 94, (11), 6956-6963.
56. Sun, L. H.; Tan, X. Q.; Oh, J. J.; Kuczkowski, R. L., The Microwave-Spectrum and Structure of the Methanol-Center-Dot- SO_2 Complex. *Journal of Chemical Physics* **1995**, 103, (15), 6440-6449.
57. Nakamoto, K., *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds* 4ed.; John Wiley & Sons: New York, 1986.
58. Garcia, A.; Elorza, J. M.; Ugalde, J. M., Density functional studies of the n center dot a sigma charge-transfer complex between sulfur dioxide and chlorine monofluoride. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, (45), 8974-8978.
59. Peebles, S. A.; Sun, L.; Kuczkowski, R. L.; Nxumalo, L. M.; Ford, T. A., The structure of the boron trifluoride sulfur dioxide complex. *Journal of Molecular Structure* **1998**, 471, (1-3), 235-242.
60. Wong, M. W.; Wiberg, K. B., Structures, Bonding, and Absorption-Spectra of Amine Sulfur-Dioxide Charge-Transfer Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, (19), 7527-7535.
61. Oh, J. J.; Labarge, M. S.; Matos, J.; Kampf, J. W.; Hillig, K. W.; Kuczkowski, R. L., Structure of the Trimethylamine-Sulfur Dioxide Complex. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, (13), 4732-4738.
62. Labarge, M. S.; Matos, J.; Hillig, K. W.; Kuczkowski, R. L., Microwave-Spectrum and Structure of the Trimethylamine Sulfur-Dioxide Charge-Transfer Complex. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, (23), 7222-7223.
63. Douglas, J. E.; Kollman, P. A., Trimethylamine- SO_2 , Prototype Strong Charge-Transfer Complex. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100, (16), 5226-5227.
64. Christia.Sd; Grundnes, J., Charge-Transfer Complex between Sulphur Dioxide and Trimethylamine in Gas Phase and in Heptane. *Nature* **1967**, 214, (5093), 1111.
65. Andrews, A. M.; Talebbendiab, A.; Labarge, M. S.; Hillig, K. W.; Kuczkowski, R. L., Microwave-Spectrum, Structure, Barrier to Internal-Rotation, Dipole-Moment, and Deuterium Quadupole Coupling-Constants of the Ethylene Sulfur-Dioxide Complex. *Journal of Chemical Physics* **1990**, 93, (10), 7030-7040.

66. Labarge, M. S.; Hillig, K. W.; Kuczkowski, R. L., The Microwave-Spectrum and Structure of the Ethylene Sulfur-Dioxide Complex. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1988**, 27, (10), 1356-1358.
67. Xu, L. W.; Kuczkowski, R. L., Structure of the Propene - Sulfur-Dioxide Complex. *Journal of Chemical Physics* **1994**, 100, (1), 15-22.
68. Xu, L. W.; Talebbendiab, A.; Nemes, L.; Kuczkowski, R. L., The Microwave-Spectrum, Structure, and Dipole-Moment of the Butadiene Sulfur-Dioxide Complex. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, (13), 5723-5728.
69. Talebbendiab, A.; Hillig, K. W.; Kuczkowski, R. L., Microwave-Spectrum of Benzene. SO_2 - Barrier to Internal-Rotation, Structure, and Dipole-Moment. *Journal of Chemical Physics* **1992**, 97, (5), 2996-3006.
70. Talebbendiab, A.; Hillig, K. W.; Kuczkowski, R. L., Microwave-Spectrum of Toluene SO_2 - Structure, Barrier to Internal-Rotation, and Dipole-Moment. *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, (5), 3627-3636.
71. Andrews, L. J.; Keefer, R. M., The Interaction of Sulfur Dioxide with Aromatic Substances. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, (9), 4169-4172.
72. Eisfeld, W.; Regitz, M., Energetic and structural aspects of the solvation of anions in liquid SO_2 . *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, (47), 11918-11926.
73. Sala, O., *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 1 ed.; Unesp: São Paulo, 1995.
74. Woodward, L. A., *Raman Spectroscopy – Theory and Practice*. 1 ed.; Plenum Press: New York, 1967; Vol. 1.
75. Clark, R. J. H.; Dines, T. J., Resonance Raman-Spectroscopy, and Its Application to Inorganic-Chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1986**, 25, (2), 131-158.
76. Williams, R., pKa Compilation. In.
77. Smee, J. J.; Miller, M. L.; Grapperhaus, C. A.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. Y., Subtle bite-angle influences on $\text{N}_2\text{S}_2\text{Ni}$ complexes. *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, (14), 3601-3605.
78. Frisch MJ, T. G., Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega, N, Petersson GA, Nakatsuji, H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong, MW, Gonzalez C, Pople JA. *Gaussian03*, Gaussian Inc.: Wallingford, 2004.
79. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J., Ab-Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular-Dichroism Spectra Using Density-Functional Force-Fields. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, (45), 11623-11627.
80. Becke, A. D., Density-Functional Thermochemistry .3. the Role of Exact Exchange. *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, (7), 5648-5652.

81. Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density. *Physical Review B* **1988**, 37, (2), 785-789.
82. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry* 1ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 1999.
83. Urahata, S. M.; Ribeiro, M. C. C., Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. *Journal of Chemical Physics* **2004**, 120, (4), 1855-1863.
84. Szefczyk, B.; Sokalski, W. A.; Leszczynski, J., Optimal methods for calculation of the amount of intermolecular electron transfer. *Journal of Chemical Physics* **2002**, 117, (15), 6952-6958.
85. Santos, P. S.; Lieder, R., On the Interaction of Hexamethylenetetramine and Sulfur-Dioxide. *Journal of Molecular Structure* **1986**, 144, (1-2), 39-45.
86. Hammond, P. R.; Burkardt, L. A., Electron Acceptor-Electron Donor Interaction .15. Examination of Some Weak Charge-Transfer Interactions and Phenomenon of Thermochromism in These Systems. *Journal of Physical Chemistry* **1970**, 74, (3), 639-&.
87. Luis, P.; Garea, A.; Irabien, A., Zero solvent emission process for sulfur dioxide recovery using a membrane contactor and ionic liquids. *Journal of Membrane Science* **2009**, 330, (1-2), 80-89.
88. Golden, M. L.; Yarbrough, J. C.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. Y., Sensing of sulfur dioxide by base metal thiolates: Structures and properties of molecular $\text{NiN}_2\text{S}_2/\text{SO}_2$ adducts. *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, (15), 4702-4707.
89. Ando, R. A.; Santos, P. S., Raman spectroscopy of a sulfur dioxide visual sensor: The origin of the two colors in the solid sample. *Vibrational Spectroscopy* **2009**, 49, (1), 14-16.
90. Roos, B. O., *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*. John Wiley & Sons: Chichester, 1987.
91. Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O., 2nd-Order Perturbation-Theory with a Complete Active Space Self-Consistent Field Reference Function. *Journal of Chemical Physics* **1992**, 96, (2), 1218-1226.
92. Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. In *2nd-Order Perturbation-Theory with a Cassef Reference Function*, International Conf in Honor of Professor John a Pople : Forty Years of Quantum Chemistry, Athens, Ga, Oct 15-19, 1989; Athens, Ga, 1989; pp 5483-5488.
93. Santos, P. S.; Faria, D. L. A.; Santos, J. G. N., The Preresonance Raman Effect of the Species $\text{I}.\text{SO}_2$ and $\text{SCN}.\text{SO}_2$. *Journal of Molecular Structure* **1987**, 161, 15-22.
94. Huang, J.; Riisager, A.; Berg, R. W.; Fehrmann, R., Tuning ionic liquids for high gas solubility and reversible gas sorption. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2008**, 279, (2), 170-176.
95. Jiang, Y. Y.; Zhou, Z.; Jiao, Z.; Li, L.; Wu, Y. T.; Zhang, Z. B., SO_2 gas separation using supported ionic liquid membranes. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, (19), 5058-5061.
96. Yuan, X. L.; Zhang, S. J.; Lu, X. M., Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis, properties, and solubility of SO_2 . *Journal of Chemical and Engineering Data* **2007**, 52, (2), 596-599.
97. Huang, J.; Riisager, A.; Wasserscheid, P.; Fehrmann, R., Reversible physical absorption of SO_2 by ionic liquids. *Chemical Communications* **2006**, (38), 4027-4029.
98. Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F., Measurement of SO_2 solubility in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (31), 15059-15062.
99. Wu, W. Z.; Han, B. X.; Gao, H. X.; Liu, Z. M.; Jiang, T.; Huang, J., Desulfurization of flue gas: SO_2 absorption by an ionic liquid. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, (18), 2415-2417.

100. Ando, R. A.; Siqueira, L. J. A.; Bazito, F. C.; Torresi, R. M.; Santos, P. S., The sulfur dioxide-1-butyl-3-methylimidazolium bromide interaction: Drastic changes in structural and physical properties. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, (30), 8717-8719.
101. Siqueira, L. J. A.; Ando, R. A.; Bazito, F. F. C.; Torresi, R. M.; Santos, P. S.; Ribeiro, M. C. C., Shielding of ionic interactions by sulfur dioxide in an ionic liquid. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, (20), 6430-6435.
102. Barrosse-Antle, L. E.; Hardacre, C.; Compton, R. G., SO₂ Saturation of the Room Temperature Ionic Liquid [C(2)mim][NTf₂] Much Reduces the Activation Energy for Diffusion. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113, (4), 1007-1011.
103. Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R., Strong, Localized, and Directional Hydrogen Bonds Fluidize Ionic Liquids. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, (45), 8731-8734.
104. Barrosse-Antle, L. E.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G., Electroreduction of sulfur dioxide in some room-temperature ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (9), 3398-3404.
105. Weingaertner, H., Understanding ionic liquids at the molecular level: Facts, problems, and controversies. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, (4), 654-670.
106. Hunt, P. A., Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids? *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, (18), 4844-4853.
107. Fujii, K.; Fujimori, T.; Takamuku, T.; Kanzaki, R.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S. I., Conformational equilibrium of bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion of a room-temperature ionic liquid: Raman spectroscopic study and DFT calculations. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (16), 8179-8183.
108. Hunt, P. A.; Gould, I. R., Structural characterization of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair using a initio methods. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 110, (6), 2269-2282.
109. Berg, R. W.; Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Shim, I.; Thompson, J. M., Raman and ab initio studies of simple and binary 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (40), 19018-19025.
110. Wakai, C.; Oleinikova, A.; Ott, M.; Weingartner, H., How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of an imidazolium-based ionic liquid by microwave dielectric spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (36), 17028-17030.
111. Riisager, A.; Fehrmann, R.; Berg, R. W.; van Hal, R.; Wasserscheid, P., Thermomorphic phase separation in ionic liquid-organic liquid systems - conductivity and spectroscopic characterization. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7, (16), 3052-3058.
112. Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Nieuwenhuyzen, M.; Youngs, T. G. A., Structure and solvation in ionic liquids. *Accounts of Chemical Research* **2007**, 40, (11), 1146-1155.
113. Berg, R. W., Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids. *Monatshefte Fur Chemie* **2007**, 138, (11), 1045-1075.
114. Yan, T. Y.; Burnham, C. J.; Del Popolo, M. G.; Voth, G. A., Molecular dynamics simulation of ionic liquids: The effect of electronic polarizability. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (32), 11877-11881.

115. Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J., Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (16), 5300-5308.
116. Hanke, C. G.; Johansson, A.; Harper, J. B.; Lynden-Bell, R. M., Why are aromatic compounds more soluble than aliphatic compounds in dimethylimidazolium ionic liquids? A simulation study. *Chemical Physics Letters* **2003**, 374, (1-2), 85-90.
117. Morrow, T. I.; Maginn, E. J., Molecular dynamics study of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, (49), 12807-12813.
118. Katayanagi, H.; Hayashi, S.; Hamaguchi, H. O.; Nishikawa, K., Structure of an ionic liquid, 1-n-butyl-3-methylimidazolium iodide, studied by wide-angle X-ray scattering and Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **2004**, 392, (4-6), 460-464.
119. Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M.; Watanabe, M., Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (13), 6103-6110.
120. Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Abu Bin Hasan Susan, M.; Watanabe, M., Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (42), 16593-16600.
121. Xiao, D.; Hines, L. G.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L., Intermolecular Vibrational Motions of Solute Molecules Confined in Nonpolar Domains of Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113, (14), 4544-4548.
122. Xiao, D.; Rajian, J. R.; Hines, L. G.; Li, S. F.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L., Nanostructural Organization and Anion Effects in the Optical Kerr Effect Spectra of Binary Ionic Liquid Mixtures. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, (42), 13316-13325.
123. Xiao, D.; Rajian, J. R.; Cady, A.; Li, S. F.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L., Nanostructural organization and anion effects on the temperature dependence of the optical Kerr effect spectra of ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, (18), 4669-4677.
124. Hyun, B. R.; Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L., Intermolecular dynamics of room-temperature ionic liquids: Femtosecond optical Kerr effect measurements on 1-alkyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imides. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, (33), 7579-7585.
125. Ribeiro, M. C. C., Ionic dynamics in the glass-forming liquid Ca_{0.4}K_{0.6}(NO₃)(1.4): A molecular dynamics study with a polarizable model. *Physical Review B* **2001**, 63, (9), 10.

6. PERSPECTIVAS

A presença de transições de baixa energia em certos complexos de SO_2 , além de possibilitar o efeito Raman ressonante na detecção de SO_2 , pode dar origem ao efeito SERRS (Surface Enhance Resonance Raman Scattering), caso o complexo esteja em contato com superfícies metálicas (Ag ou Au) de morfologia adequada para a intensificação SERS. Isto permitiria a detecção de quantidades ínfimas de SO_2 , podendo hipoteticamente alcançar até o regime de “single molecule”.

O estudo detalhado da interação de gases como CO_2 , SO_2 , CO, NO_2 , entre outros e diversos líquidos iônicos é extremamente promissor no que diz respeito à situação mundial em relação aos gases poluentes. Nesse particular, vale a pena enfatizar a situação dramática atual, quando são lançados anualmente da ordem de 300 milhões de toneladas de SO_2 . Além disso, inúmeras vantagens de líquidos iônicos são apontadas na literatura com o intuito de substituir gradativamente o uso de solventes orgânicos convencionais. A otimização de importantes propriedades de líquidos iônicos para sua utilização em sistemas eletroquímicos, como por exemplo, em baterias de Li^+ , assim como de sua capacidade de absorção de poluentes, depende da escolha adequada de cátions e ânions.

Desta maneira pretende-se dar continuidade aos estudos relativos à detecção de SO_2 através da espectroscopia Raman ressonante e SERRS, e investigar a interação de diversas moléculas em meio de líquidos iônicos visando a compreensão destes sistemas moleculares altamente complexos e sua potencial aplicação em diferentes áreas.

APÊNDICE

APÊNDICE I - Modos normais de vibração do benzeno na notação de Varsanyi

APÊNDICE II – Determinação das propriedades de transporte do BMIBr puro e na presença de SO₂.

As medidas de viscosidade e densidade foram realizadas (com o auxílio da técnica Claudia) em um viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM 3000, e um densímetro Anton Paar DMA 4500, respectivamente, situados no semi-industrial da POLI – USP.

Os valores da condutividade (σ^{exp}) do BMIBr puro e na presença de SO₂ foram determinados utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30, Eco Chemie, (situado no Laboratório de Materiais Eletroativos – IQ-USP – Prof. Dr. Roberto M Torresi e Profa. Dra. Susana C. de Torresi). A metodologia consistiu em medir a resistência da solução em diferentes temperaturas (5-95°C) através do método de impedância na faixa de frequências de 0.1-100 kHz. A constante de cela foi calibrada com uma solução aquosa padrão de KCl. Na Figura A1 (a e b) são mostrados os gráficos do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura.

Figura A1. Gráficos do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura para (a) BMIBr puro e (b) na presença de SO₂.

Através da equação abaixo, no regime VTF (Vogel-Tammann-Fulcher) os valores da condutividade podem ser obtidos.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\beta}{T - T_0}$$

onde β é um parâmetro relacionado com a energia de ativação, T é a temperatura absoluta e T_0 é a temperatura ideal de transição vítrea.

Os valores dos coeficientes de difusão foram obtidos através do método PGSE-NMR (Pulse Generation Spin-Echo Nuclear Magnetic Resonance) utilizando um Varian INOVA 500 MHz (situado no LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas) equipado de uma prova de detecção indireta de 5 mm (50 Gcm⁻¹ max) calibrado com água $D = 2.299 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Uma sequência do pulso estimulado *spin-echo* é aplicada, i.e. $90^\circ - \tau_1 - 90^\circ - \tau_2 - 90^\circ - \tau_1$, incorporando um gradiente de pulso em cada período τ_1 . A atenuação do eco se ajusta na seguinte equação:

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = - \gamma^2 g^2 \delta^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \quad (2)$$

onde g é a força do gradient, I_0 é a amplitude do eco quando g tende a zero, γ é a razão giromagnética, δ é a duração do gradient de pulso, e Δ é o tempo entre os gradientes de pulso.

Os experimentos foram conduzidos com $50 < \Delta < 150 \text{ ms}$ e $\delta = 1 - 5 \text{ ms}$.

Os valores de condutividade estimados (σ^{NE}) através dos coeficientes de difusão foram determinados através da equação de Nernst-Einstein:

$$\sigma^{\text{NE}} = \frac{q^2}{kT} (n_{\text{cation}} * D_{\text{cation}} + n_{\text{anion}} * D_{\text{anion}})$$

onde q é a carga do elétron (1.602×10^{-19} C), k é a constant de Boltzmann (1.38065×10^{-23} J/K), T é a temperatura, n é o número de íons e D são os coeficientes de difusão. As condutividades foram obtidas considerando os mesmos valores dos coeficientes de difusão para o BMI^+ e para o Br^- , já que não foi possível a obtenção do D_{Br^-} pelo método PGSE-NMR devido ao fraco sinal do Br.

APÊNDICE III – Detalhes Computacionais das Simulações de Dinâmica Molecular.

As simulações de dinâmica molecular (MD) foram realizadas utilizando um modelo não polarizável em que a função de energia potencial inclui termos intermoleculares de Lennard-Jones and Coulombicos, e interações intramoleculares para estiramento de ligação, r , dobramento de ângulo, θ , e torção de ângulos diédricos, ψ :

$$V_{total} = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \left\{ 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} + \sum_{\text{bonds}} k_b (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{dihedrals}} k_\psi [1 + \cos(n\psi - \delta)] \quad (1)$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos i e j de diferentes íons, r_{eq} e θ_{eq} são distâncias e ângulos de equilíbrio, n e δ são parâmetros dos ângulos diédricos. Os parâmetros inter e intramoleculares são mostrados nas Tabela A1 e A2, respectivamente:

Tabela A1. Parametros do potencial intermolecular utilizado nas simulações do BMIBr e BMIBr-SO₂.

	Epsilon (10 ⁻²⁰ J)	Sigma (Å)	Carga (e)
N1	0.71	3.25	-0.400
N2	0.71	3.25	-0.394
C3	0.443	3.88	0.5999
C4	0.443	3.88	0.2516
C5	0.443	3.88	0.2243
C6	0.865	3.775	0.3448
C7	0.493	3.905	0.2671
C8	0.493	3.905	0.0327
C9	0.493	3.905	0.0374
C10	0.326	3.905	0.0358
Br ⁻	0.09	4.62	-1.00
S ^b	0.213	3.585	0.467
O ^b	0.086	2.993	0.235

^a S. M. Urahata, M. C. C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* 120, 1855 (2004).

^b As ligações e ângulos do SO₂ forma mantidos rígidos, parâmetros LJ foram obtidos de Ribeiro, M.C.C., *J. Phys. Chem. B.* 110, 8789 (2006).

Tabela A2. Parâmetros do potencial intramolecular utilizados na simulação do BMIBr e BMIBr-SO₂.^a

	k_b (kJ/mol Å ⁻²)	r_{eq} (Å)		k_θ (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²)	θ_{eq}
N1-C3	1674.7	1.34	N1-C3-N2	544.3	109.1
N2-C3	1674.7	1.34	C3-N2-C7	544.3	125.9
N1-C4	1674.7	1.38	C5-N2-C7	544.3	125.9
N2-C5	1674.7	1.38	C3-N1-C5	544.3	108.3
N1-C6	921.1	1.47	C3-N1-C4	544.3	108.3
N2-C7	921.1	1.48	N2-C5-C4	544.3	107.2
C4-C5	1716.6	1.36	N1-C4-C5	544.3	107.2
C7-C8	837.4	1.53	C3-N1-C6	544.3	125.8
C _i -C _{i+1} (i>8)	931.6	1.53	C4-N1-C6	544.3	125.8
			N2-C7-C8	586.2	112.6
			C _i C _{i+1} C _{i+2}	244.5	111.6
	k_{ψ_n} (kJ mol ⁻¹)	N		δ (graus)	
C6-N1-C4-C5	58.6	1		0	
C7-N2-C5-C4	58.6	1		0	
C7-N2-C3-N1	58.6	1		0	
C6-N1-C3-N2	58.6	1		0	
C5-N2-C3-N1	58.6	2		180	
N2-C3-N1-C4	58.6	2		180	
N2-C5-C4-N1	58.6	2		180	
C4-C5-N2-C3	58.6	2		180	
C3-N1-C4-C5	58.6	2		180	
C3-N2-C7-C8	0.42	1		180	
C5-N2-C7-C8	0.84	1		0	
C _i -C _{i+1} -C _{i+2} -C _{i+3} (i>6)	0.63	1		0	

^a S. M. Urahata, M. C. C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* 120, 1855 (2004).

Os detalhes computacionais para o as simulações do BMIBr e BMIBr-SO₂ são mostrados na Tabela A3.

Tabela A3. Detalhes computacionais para o as simulações do BMIBr e BMIBr-SO₂.

	Nº cátions	Nº. ânions	Nº. SO ₂	Temperatura (K)	Densidade
BMIBr-SO ₂	125	125	500	330	1.36
BMIBr	200	200	-	400	1.28
	Equil. Run	Prod. run	Time step	Forças de longo alcance	
BMIBr-SO ₂	1ns	1ns	5	Soma de Ewald	
BMIBr	1ns	2 ns	5	Soma de Ewald	

A condutividade σ foi obtida da contraparte coletiva do deslocamento quadrático médio (MSD_{coll}):

$$\sigma = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^2}{6tVk_B T} \text{MSD}_{\text{coll}},$$

onde $\text{MSD}_{\text{coll}} = \sum_{ij}^N q_i q_j \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)] \rangle$, V é o volume, e e é a carga do elétron.

A viscosidade, η , foi calculada pelas simulações MD função de correlação no tempo de corrente de massa dos modos transversais acústicos (TA), $C^{TA}(k, t) = \langle j(k, t) \cdot j^*(k, 0) \rangle$,

onde $j(k, t) = \sum_{i=1}^N m_i \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{v}_i(t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)}$, e m_i é a massa. A viscosidade é relacionada aos limites

inferiores do vetor de onda $k \rightarrow 0$, e de frequência baixa $\omega \rightarrow 0$ da transformada de Fourier de

$$C^{TA}(k, t):^{30,44,52-54}$$

$$\eta(k, \omega = 0) = \frac{\rho}{k^2} \frac{1}{C^{TA}(k, \omega = 0)},$$

onde $C^{TA}(k, \omega = 0)$ é a integral no tempo da função normalizada $C^{TA}(k, t)$.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Rômulo Augusto Ando

Filiação: Maurício Ando e Sueli Tomoko Ando

Local e data de nascimento: Pinhão-PR, dia 25 de fevereiro de 1981

Nacionalidade: Brasileiro

2. ESCOLARIDADE

Ensino Fundamental

Escola Girassol – Pinhão-PR

Ingresso em 1987 – concluído em 1994

2º Grau

Colégio 3º Milênio – Curitiba-PR

Ingresso em 1995 – concluído em 1997

Bacharel em Química (opção Tecnológica)

Universidade Estadual de Londrina – Londrina-PR

Ingresso em 1998 – concluído em 2002

Mestrado em Química (Físico-Química)

Universidade de São Paulo – São Paulo-SP

Título: Espectroscopia Vibracional, Raman Ressonante e Eletrônica de Nitroderivados em Sistemas Conjugados.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos

Ingresso em 2003 – concluído em 2005

Doutorado Sanduíche

University of Windsor – Windsor, ON, Canada

Título: Chromatic Materials for Responsive Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering Systems: A Nanometric pH sensor

Orientador no exterior: Prof. Dr. Ricardo F. Aroca

Ingresso em janeiro de 2008 – concluído em julho de 2008

3. ESTÁGIOS

Iniciação científica sob orientação da Profa. Dra. Keiko Takashima

Universidade Estadual de Londrina

Título: Oxidação de alfa-hidroxiácidos por vanádio(V) em meio ácido

Ingresso em 1999 – concluído em 2002

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)

Universidade de São Paulo

Disciplina QFL2143 - Química dos Elementos sob a supervisão da Profa. Dra. Denise de Oliveira Silva no 2º semestre de 2005

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)

Universidade de São Paulo

Disciplina QFL2144 - Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos sob a supervisão do Prof. Dr. Henrique Eisi Toma no 1º semestre de 2006

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)

Universidade de São Paulo

Disciplina QFL2454 - Química Quântica sob a supervisão do Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro no 2º semestre de 2006

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)

Universidade de São Paulo

Disciplina QFL2144 - Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos sob a supervisão do Prof. Dr. Omar Moneim Abou El Seoud no 1º semestre de 2007

4. PUBLICAÇÕES:

1. ANDO R. A., SANTOS P. S. Raman spectroscopy of a sulfur dioxide visual sensor: The origin of the two colors in the solid sample. *Vibrational Spectroscopy* **2009**, 49, 14-16.
2. CONDELES J. F., ANDO, R. A., MULATO, M. Optical and structural properties of PbI₂ thin films. *Journal of Materials Science* **2008**, 43, 525-529.
3. BARRETO W. J., ANDO R. A., SANTOS P. S., SILVA W.P. Reaction of a Model Siderophore with Ni(II), Co(II) and Zn(II) in Aqueous Solution: Kinetics and Spectroscopy. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2008**, 102, 359-363.
4. ANDO R. A., do NASCIMENTO G. M., LANDERS, R., SANTOS, P. S. Spectroscopic Investigation of Conjugated Polymers Derived from Nitroanilines. *Spectrochimica Acta. Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2008**, 69, 319-326.
5. ANDO R. A., CUNHA R. L. O. R., JULIANO L., BORIN A. C., SANTOS P. S. The Electronic Delocalization in Para-Substituted- β -Nitrostyrenes Probed by Resonance Raman Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations. *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39, 453-459.
6. ANDO R. A., SANTOS A. P. V., HORNER M., SANTOS P. S. Bichromophoric Behavior of Nitrophenyl-Triazene Anions: a Resonance Raman Spectroscopy Investigation. *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39, 607-610.
7. MUGNOL K. C. U., ANDO R. A., NAGAYASU R. Y., FALJONI-ALARIO A., BROCHSZTAIN S., SANTOS P. S., NASCIMENTO O. R., NANTES I. L. Spectroscopic, Structural, and Functional Characterization of the Alternative Low-Spin State of Horse Heart Cytochrome C. *Biophysical Journal* **2008**, 94, 4066-4077.
8. MATAZO D. R. C., ANDO R. A., BORIN A. C., SANTOS P. S. Azo-Hydrazone Tautomerism in Protonated Aminoazobenzenes: Resonance Raman Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 4437-4443.
9. SIQUEIRA L. J. A., ANDO R. A., BAZITO F. C., TORRESI R. M., SANTOS P. S., RIBEIRO M. C. C. Shielding of Ionic Interactions by Sulfur Dioxide in an Ionic Liquid. *Journal of Physical Chemistry B* **2008** 112, 6430-6435.
10. BARRETO W., BARRETO S, ANDO R. A., SANTOS P. S., DIMAURO E., JORGE, T. Raman, IR, UV vis and EPR Characterization of Two Copper Dioxolene Complexes Derived from L-dopa and Dopamine. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2008**, 71, 1419-1424.

11. ANDO R. A., SIQUEIRA L. J. A., BAZITO F. C., TORRESI R. M., SANTOS P. S. The Sulfur Dioxide 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide Interaction: Drastic Changes in Structural and Physical Properties. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 8717-8719.
12. ANDO R. A., BORIN A. C., SANTOS P. S. Saturation of Electron-withdrawing Capability of the NO₂ Group in Nitroaromatic Anions: Spectroscopic and Quantum Chemical Evidences. *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 7194-7199.
13. BARRETO, W. J., ANDO R. A., SANTOS P. S., SILVA W.P. Preparation, UV vis, IR, EPR and Resonance Raman study of Fe, Ni, Co and Zn Dioxolene Complexes. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, 68, 612-618.
14. ANDO R. A., RODRIGUEZ-REDONDO J. L., SASTRE-SANTOS A., FERNANDEZ-LAZARO F., AZZELLINI G. C., BORIN A. C., SANTOS P. S. Resonance Raman Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations of Push-Pull Molecules: 4-Hydroxy-4'-nitroazobenzene and Its Anion. *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 13452-13456.
15. NIEHUES E., ANDO R. A., TAKASHIMA K. Study of the Kinetic Behavior of Mandelic Acid Oxidation by Vanadium(V) in Sulfuric Acid Medium: Effect of CTAB Presence. *Semina - Ciências Exatas e Tecnológicas* **2006**, 27, 183-191.
16. ANDO R. A., RAMINELLI C., BARRETO W. J., TAKASHIMA K. Oxidation of Two Alpha-hidroxy Acids by Vanadium(V). *Monatshefte für Chemie* **2003**, 134, 1321-1331.
17. ANDO R. A., BORIN A. C., SANTOS P. S. The Intramolecular Charge Transfer in a Donor- π -Acceptor Dianion Probed by Resonance Raman Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, aceito.
18. ANDO R. A., PIECZONKA N. P. W., SANTOS P. S., AROCA R. F. Chromatic Materials for Responsive Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering Systems: A Nanometric pH Sensor. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, aceito.