UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

DEBORAH REAN CARREIRO MATAZO DOS SANTOS

Estudos espectroscópicos da interação de dióxido de enxofre com aminoálcoois e complexos de níquel.

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

04/12/2012

DEBORAH REAN CARREIRO MATAZO DOS SANTOS

Estudos espectroscópicos da interação de dióxido de enxofre com aminoálcoois e complexos de níquel.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos

São Paulo

2012

Dedicatórias

Dedicado aos meus queridos pais Antoninho e Regina por seu apoio, cuidado, carinho, dedicação, amor e conselhos. Dedico também ao meu esposo, companheiro e amigo Diego pela força desde o momento em que nos conhecemos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, meus pais Antoninho e Regina e meu irmão Antoninno, e meu esposo Diego pelo apoio em todos os momentos da minha vida e por me encorajarem a prosseguir e me guiarem no melhor caminho.

Agradeço a Deus por tudo, principalmente pela força nos momentos difíceis.

Ao meu orientador Professor Doutor Paulo Sérgio Santos pela orientação e oportunidade de continuar minha formação acadêmica como sua aluna.

À todos os membros do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQUSP (LEM-IQUSP). A cada um dos professores pela ajuda, Prof. Dr. Oswaldo Sala, Profa. Dra. Dalva L. A. de Faria, Profa. Dra. Marcia L. A. Temperini, Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro, Profa. Dra. Paola Corio, Prof. Dr. Rômulo A. Ando e Prof. Dr. Yoshio Kawano. Aos colegas, alunos e ex-aluno, e aos técnicos pelo apoio Elzita, Paulo, Marcelo P., Nivaldo, Marco Antonio.

Ao professor Paulo Roberto Olivato por permitir a utilização da estrutura de seu laboratório “CAEIL”, seus alunos Carlos Cerqueira e Daniel Nopper, pelo auxilio nas sínteses orgânicas.

Às agências de fomento pelo apoio financeiro, ao CNPq pela bolsa de mestrado e a Fapesp pelo projeto temático do laboratório e Capes pela verba para congressos (Capex-Proex).

Aos Funcionários da seção de pós-graduação e da secretária do departamento de Química Fundamental, pelo suporte neste período.

A todos amigos que estiveram ao meu lado nesses anos, em especial, Diego, Fabio, Bruno, Camila, Michele e Jorge, Daniel, Thiago,Tércio, Klester, Nathália.

"*Prefiram a minha instrução à prata, e o conhecimento ao ouro puro,*

pois a sabedoria é mais preciosa do que rubis;

nada do que vocês possam desejar compara-se a ela.

Eu, a sabedoria, moro com a prudência,

e tenho o conhecimento que vem do bom senso."

Proverbios 8:9-12

"Deus escolheu as coisas loucas do mundo para confundir os sábios;

e Deus escolheu as coisas fracas do mundo para confundir as fortes."

I Coríntios 1:27

RESUMO

Matazo, D. R. C., **Estudos espectroscópicos da interação de dióxido de enxofre com aminoálcoois e complexos de níquel**. 2012. 131p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho são apresentados estudos referentes a dois grupos de sistemas contendo dióxido de enxofre como principal foco, tendo em vista a importância desta molécula em sistemas ambientais e sua caracteristicas químicas interessantes como seu caráter anfotérico e sua capacidade de interação com sistemas inorgânicos via oxigênio ou enxofre. Tendo como principais feramentas as espectroscopias vibracionais (espalhamento Raman e absorção no Infravermelho), eletrônica (UV-VIS) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) investigou-se as interações inter e intramoleculares dos sistemas de interesse.

Primeiramente foi investigada a interação do SO_2 com aminoálcoois, sendo que estes sistemas apresentam boa capacidade de absorção do SO_2. Destaca-se a formação de zwitteríons pela interação do SO_2 com o grupamento alcoólico da molécula, observado apenas quando da presença de grupo amino para estabilização da separação de cargas gerada, mostou-se que o poduto fomado é mais estavél quanto menor a separação das cargas e menor o impedimento estérico na amina. Este sistema foi investigado quanto a sua revesibilidade, que foi observada sempre acompanhada de degradação do aminoálcool.

O segundo sistema refere-se a interação do dióxido de enxofre com complexos de níquel em dois estados de oxidação (II/III) com ligante macrocíclico cyclam (1,4,8,11-Tetraazaciclotetradecano); o diferencial deste estudo frente a outros apresentados na literatura é a análise das reações em meio anidro. Nos experimentos em meio livre de O_2 obseva-se a

redução do complexo de Ni (III) a Ni(II) e em meio contendo O_2 observa-se a oxidação do complexo de Ni(II) a Ni(III), mostrando a importância do O_2 para a manutenção de um ciclo catalítico capaz de oxidar SO_2 a SO_4^{2-}. Os resultados aqui apresentados indicam que os mecanismos em meio anidro são bastante semelhantes aos observados em meio aquoso.

Palavras-chave: SO_2, Espectroscopia Molecular, aminoálcool, complexos Ni(cyclam)

ABSTRACT

Matazo, D. R. C. , **Spectroscopic studies on the interaction of sulfur dioxide with aminoalcohols and nickel complexes.** 2012. 131p.. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work we focus on two sulfur dioxide containing systems due to the relevance of this molecule in environmental science and its interesting physico-chemical properties as its amphoteric characteristic and ability to interact with inorganic systems through oxygen or sulfur atoms. The main tools for investigation was vibrational spectroscopy (Raman scattering and Infrared absorption), electronic spectroscopy (UV-VIS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR), whereby the intra and intermolecular interactions were probed.

The first subject of investigation was the study of interactions between SO_2 and amino alcohol. This system shows great ability to capture SO_2, highlighting the zwitterionic formation due to the bonding of SO_2 via the alcoholic part of the amino alcohol molecule, what is only possible due to the presence of the amino group to stabilize the charge separation, the stability of the poduct depends on the steric hindrance and on the charge separation. The reversibility of the system was investigated and it was always accompanied by degradation of the amino alcohol.

The second system consists in the investigation of interactions between SO_2 and two nickel-cyclam (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane) complexes, where the metal is in different oxidation states (II/III). This work is different from previous in the sense that the analyses are carried out in anhydrous environment. In O_2 free environment we were able to see the

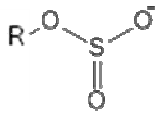
reduction of Ni(III) to Ni(II) complex, and in presence of O_2 the oxidation of Ni(II) to Ni(III) complex occurs, showing the relevance of O_2 to catalytic cicle that is able to transform SO_2 to SO_4^{2-}. Our results suggest that the mechanisms in aqueous and nonaqueous environments are very similar.

Keywords: SO_2, Molecular Spectroscopy, amino alcohol, Ni(Cyclam) complex

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OMS	Organização Mundial da Saúde
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
cyclam	1,4,8,11-Tetraazaciclotetradecano
DBUA	11-(N,N-dibutilamino)-1-undecanol
DBA	Dibutilamina
DEUA	11-(N,N-dietilamino)-1-undecanol
DBHA	6-(N,N-dibutilamino)-1-hexanol
DEHA	6-(N,N-dietilamino)-1-hexanol
DEA	Dietilamina
Cyclam-I_2	1,4,8,11-Tetraazaciclotetradecano com Iodo
Cyclam-SO_2	1,4,8,11-Tetraazaciclotetradecano com SO_2
DBUA-SO_2	11-(N,N-dibutilamino)-1-undecanol com SO_2
DBA-SO_2	Dibutilamina com SO_2
DEUA-SO_2	11-(N,N-dietilamino)-1-undecanol com SO_2
DBHA-SO_2	6-(N,N-dibutilamino)-1-hexanol com SO_2
DEHA-SO_2	6-(N,N-dietilamino)-1-hexanol com SO_2
DEA-SO_2	Dietilamina com SO_2
CQNUMC	Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança Climática
UNFCCC2012	United Nations Framework convention on Climare Change
VSEPR	teoria da repulsão dos pares de elétrons de valência, do inglês Valence Shell Electron Par Repulsion
HTMA	Hexametilenotetramina

IR	Espectroscopia de absorção no Infravermelho
N	estiramento
ν_{sim}	estiramento simétrico
ν_{assim}	estiramento assimétrico
Δ	deformação angular
LUMO	do ingles lowest unoccupied molecular orbital
LEM	Laboratório de Espectroscopia Molecular Hans Ste
IQUSP	Instituto de Química da Universidade de São Paulo
DMA	N,N-dimetilanilina
DFT	Teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory)
DBU	Diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno
TMG	1,1,3,3-tetrametilguanidina
EDPA	Etildiisopropalamina
RMN	Ressonância magnética nuclear
[(bme-dach)Ni].2SO_2	Bismercaptoetanodiazacicloheptanoniquel(II).2SO_2
UV-VIS	Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visivel
Ψ	Função de onda
A	Absorção
E	Absortividade molar
B	Caminho óptico
C	Concentração
I	Intensidade
μ_{el}	Momento de dipolo eletrônico

A	Polarizabilidade
Y	Frequência
K	Constante de força
H	Constante de Planck
E	Energia
P	Momento de dipolo induzido
t	Tempo
I	Momento angular
B_0	Campo magnético externo
Γ	Constante giromagnética
Σ	Constante de blindagem
FT-Raman	Espectro Raman por transformada de Fourier
CCD	Charge-Coupled Device
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por transformade de Fourier
$[Ni(cyclam)](ClO_4)_2R\text{-}OSO_2$	 Alquilsulfito
TG	Análise termogravimétrica
$Ni(II/III)/SO_2$	$[Ni(cyclam)](ClO_4)_2/[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$ com SO_2
Ni(II/III)	$[Ni(cyclam)](ClO_4)_2/[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

FIGURAS

Figura 1- Gráfico da evolução do número de publicações contendo como palavra chave SO_2 ou "*sulfur dioxide*", ao longo das últimas 6 décadas. 26

Figura 2- a) Estrutura de Lewis do SO_2 considerando a expansão da camada de valência. b) estrutura tridimensional do orbital molecular correspondente ao estado fundamental do SO_2; figura extraída de (Feng, Sakai e col. 2000), onde as linhas cheias correspondem a fase positiva e as linhas pontilhadas a fase negativa do orbital molecular. ... 29

Figura 3- Médias mensais de concentração de SO_2 nas estações de controle da qualidade do ar localizadas na região metropolitana da capital paulista e na cidade de Cubatão, medidas em $\mu g/m^3$. (CETESB 2010) 33

Figura 4- Distribuição de espécies de S (IV) em função do pH; Extraído de (Brandt e van Eldik 1995); Condições $[Na_2S_2O_5]$ = 5,0 x 10-2 mol/L, T= 25 ^oC. 35

Figura 5- (a) Tautômeros do HSO_3^-, (b) Equilibrio entre o dímero de HSO_3^- e $S_2O_5^{2-}$. 36

Figura 6- Principais espécies de enxofre e principais transformações ocorridas na troposfera. Adaptado de (Brandt e van Eldik 1995) e (Martins e Andrade 2002) 37

Figura 7- Estrutura do complexo $N(CH_3)_3.SO_2$, (a) determinada a partir de dados de espectroscopia de microondas e cristalografia de Raio-X. (Oh, Hillig e col. 1991). (b) Calculada por DFT, base: B3LYP/6-31G(2df,p), (Steudel e Steudel 2007) 39

Figura 8- Algumas aminas já estudadas no LEM (Santos e colaboradores) 43

Figura 9- a)Estrutura das bases DBU, TMG e EDPA; b) Equação química esquemática da reação entre a mistura base/álcool e SO_2; c) Estrutura dos cátions formados na reação com cada uma das bases 46

Figura 10- Estrutura do complexo (a) (bme-dach)Ni.2SO_2 (b) estrutura do dímero. Adaptada de (Golden, Yarbrough e col. 2004), tendo o metal (Ni) destacado em verde, e os átomos de enxofre destacados e vermelho. 49

Figura 11- Representação esquemática de uma transição vibrônica. Esquema das curvas potenciais dos estados eletrônicos fundamental e excitado (linhas preta e vermelha, respectivamente) e funções de onda vibracionais..... 51

Figura 12- Dois níveis de energia dos protóns, como descritos pela mecânica quântica, em um campo magnético de magnitude B_0, N é a população. A direção do campo magnético (↑↑↑) está para cima, paralelo à ordenada, e B_0 aumenta para direita. Figura extraída (Silverstein, Webster e col. 2005) 61

Figura 13- Espectros de SO_2 em acetonitrila, a) FT-Raman e b) UV-VIS. (* bandas do solvente, acetonitrila)..... 63

Figura 14- Espectro FT-Raman do SO_2 em acetonitrila. Em a) observa-se o espectro expandido cerca de20 vezes;em b) observa-se o ajuste de curva da banda em ca. 1145cm^{-1}. (* bandas do solvente, acetonitrila) 65

Figura 15- Mecanismo proposto para a síntese da DBUA. 70

Figura 16- Síntese geral dos 4 aminoálcoois. 71

Figura 17- Aparelhagens utilizadas para síntese: 1 pelo método de condensação para posterior evaporação do SO_2; 2 pelo método de borbulhamento (Figura adaptada (Ando 2009)). 74

Figura 18- (a) Aparelhagem desenvolvida para a formação dos sistemas aminoálcool-SO_2,(b) Detalhe da parte inferior da aparelhagem, utilizada também para a obtenção dos espectros Raman. 75

Figura 19- (a) Espectros FT-Raman do 11-bromo-1-undecanol e 11-bromo-1-undecanol em presença de SO_2; (b) Espectro IR do 11-bromo-1-undecanol em pastilha de KBr e (c) Espectro IR do 11-bromo-1-undecanol após interação com SO_2.Espectros obtidos em pastilha de KBr. 79

Figura 20-(a) Espectros FT-Raman do 6-bromo-1-hexanol e 6-bromo-1-hexanol reagido com SO_2; (b) Espectro IR do 6-bromo-1-hexanol líquido em cela com janela de KBr e (c) Espectro IR do líquido após borbulhameto de SO_2 em 6-bromo-1-hexanol. O espectro foi obtido com o auxílio de uma cela com janela de KBr. 80

Figura 21- a) Espectros FT-Raman da dibutilamina e dibutilamina reagida com SO_2; b) Espectro IR da dibutilamina e c) Espectro IR da dibutilamina reagida com SO_2. 82

Figura 22- (a) Espectros FT-Raman da dietilamina e dietilamina reagida com SO_2; (b)Espectro IR da dietilamina e (c) Espectro IR da dietilamina reagido com SO_2. 84

Figura 23 - Espectros do DBUA puro: (a) vibracional (Raman linha inferio e IR linha superior) e (b) esquerda: ^{1}H RMN. Na figura é apresentada também a fórmula estrutural da DBUA com uma numeração dos carbonos para análise do espectro ^{1}H RMN. direita: ampliação do espectro ^{1}H RMN na região até 4 ppm. 87

Figura 24- Mecanismo proposto para a reação entre DBUA e SO_2 para a formação do composto zwiteriônico.....89

Figura 25- Espectros do DBUA-SO_2, cuja estrutura considerada é a do zwiteríon apresentada. a) espectros vibracionais (Raman linha inferio e IR linha superior) e b) ^{1}H RMN, em que também são apresentadas ampliações nas regiões até 4 ppm e entre 7,5 e 11 ppm.....90

Figura 26: Espectros ^{13}C RMN antes da DBUA (a) pura e (b) após interação com SO_2, cuja estrutura considerada é a do zwiteríon apresentada.....93

Figura 27: Espectros Raman e IR (Raman linha inferio e IR linha superior) das diferentes etapas de análise da resersibilidade do sistema. (a) DBUA-SO_2 com excesso de SO_2 (em vermelho), (b) DBUA-SO_2 após etapa de eliminação do SO_2 adsorvido fisicamente (em roxo), e (c) DBUA-SO_2 após etapa de proposta para eliminação completa do SO_2 (em azul) 95

Figura 28: Análise termogravimétrica da DBUA-SO_2.....97

Figura 29: Espectros ^{13}C RMN DBUA-SO_2 (a) antes do aquecimento, e (b) após o aquecimento a 70 ^{o}C.....98

Figura 30 Espectros ^{14}H RMN DBUA-SO_2 (a) e (b) antes do aquecimento; (c) e (d) após o aquecimento a 70 ^{o}C.....99

Figura 31: Espectros vibracionais (Raman linha inferio e IR linha superior) da DEUA (a) pura e (b) com SO_2. 102

Figura 32: Espectros Raman (a) DBUA pura (linha preta) e DBUA-SO_2 (linha vermelha), (b) DEUA pura (linha preta) e DEUA-SO_2 (linha vermelha). 102

Figura 33: Esquema da interação intermolecular do (a) DEUA e (b) DBUA. 104

Figura 34: Espectros vibracionais (Raman linha inferio e IR linha superior) (a) DBHA; (b) DBHA-SO_2; (c) DEHA e (d) DEHA-SO_2. 105

Figura 35: Comparação espectros Raman (a) DEHA; (b) DEUA; (c) DBHA e (d) DBUA. 106

Figura 36- Espectros FT-Raman do cyclam puro, com SO_2 (Cyclam-SO_2) e com I_2 (Cyclam-I_2). 109

Figura 37- Espectros Raman obtidos com diferentes radiações incidentes do cyclam (a)puro e (b)com SO_2. 111

Figura 38:Espectros Raman do cyclam puro (linha preta), e dos complexos [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$ (linha laranja) e [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4) (linha verde). 113

Figura 39- Espectros Raman do cyclam puro (linha preta), e dos complexos [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$ (linha laranja) e [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4) (linha verde). 114

Figura 40: Espectros UV-VIS em metanol seco dos complexos [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$ (linha laranja) e [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4) (linha verde). 115

Figura 41: Espectros Raman em diferentes radiações (a) complexos [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$ e (b) [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4) 117

Figura 42: Espectros UV-VIS em metanol seco dos complexos após a passagem de SO_2 [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$ (linha laranja) e [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4) (linha verde). 118

Figura 43: Espectros Raman dos complexos antes e após a passagem de SO_2 (a) [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$ (linha laranja) e [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$-SO_2 (linha preta) e (b) [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4) (linha verde) e [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4)-SO_2 (linha preta). 119

Figura 44 - Espectros UV-VIS em metanol seco dos complexos antes e após a passagem de SO_2 e O_2 ou N_2 (a) [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$- SO_2-N_2 (linha laranja) e [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$-SO_2-O_2 (linha vermelha) e (b) [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4)-SO_2-N_2 (linha verde) e [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4)-SO_2-O_2 (linha vermelha)..... 120

Figura 45: Espectros Raman dos complexos antes e após a passagem de SO_2 e O_2 ou N_2 (a) [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$- SO_2-N_2 (linha preta) e [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$-SO_2-O_2 (linha vermelha) e (b) [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4)-SO_2-N_2 (linha preta) e [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4)-SO_2-O_2 (linha vermelha)..... 121

Figura 46: Estrutura do íon Ni(III)-peroxo..... 122

Figura 47: Espectros Raman em metanol seco dos complexos antes e após a passagem de SO_2 e O_2 ou N_2 (a) [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$- SO_2-N_2 (linha preta) e [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$-SO_2-O_2 (linha vermelha) e (b) [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4)-SO_2-N_2 (linha preta) e [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4)-SO_2-O_2 (linha vermelha)..... 122

TABELAS

Tabela 1 – Estrutura do índice de qualidade do ar utilizado pela CETESB (CETESB 2010), parâmetros considerados: concentrações de SO_2, NO_2, SO_2, CO, O_3 e partículas Inaláveis (MP_{10})..... 32

Tabela 2- Solubilidade de alguns gases em água (Pgás = 1 atm), tabela extraída da referência (Martins e Andrade 2002)..... 34

Tabela 3 – Variação das cargas atômicas (NBO), causada pela formação do complexo$N(CH_3)_3.SO_2$ e frequências em cm^{-1} dos modos de vibração mais relevantes. Dados extraídos de (Steudel e Steudel 2007) 40

Tabela 4- Distâncias de ligação N-S e S-O, transferência de carga (em esu), frequência de vibração do modo de estiramento simétrico do SO_2 nos complexos $NH_3.SO_2$, CH_3NH_2 . SO_2 , $(CH_3)_2NH.SO_2$ e $(CH_3)_3NH$. SO_2 e variação da frequência de estiramento ($\Delta\nu_{sim}SO_2$) com relação ao valor calculado em mesma condição (mesmo nível de teoria) para o SO_2 livre (1182 cm^{-1}). Resultados extraídos de (Wong e Wiberg 1992). * νsSO_2 calculado em mesmas condições = 1182 cm^{-1}. [a] Valores experimentais (Sass e Ault 1984).[b] Valores de pk_{aH} extraídos de (Bruice 2001). 41

Tabela 5- Diferentes geometrias de coodenação do SO_2 e exemplos, onde Z= metal ou ligante e M= Metal. Adaptada de (Kubas 1979) 48

Tabela 6 – relação entre os valores de absortividade molar (ε) e as regras de seleção.55

Tabela 7 - Quadro geral dos reagentes (aminas e álcoois) utilizados para a síntese de cada aminoálcool. 71

Tabela 8- Análise elementar do complexo $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ sintetizado. * Os valores experimentais de porcentagem em massa dos elementos O e Cl não foram determinados por questões experimentais pela central analítica do IQUSP. 72

Tabela 9- Análise elementar do complexo $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$ sintetizado. * Os valores experimentais de porcentagem em massa dos elementos O e Cl não foram determinados por questões experimentais pela central analítica do IQUSP. 73

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 26

1.1- Propriedades químicas do dióxido de enxofre 28

1.2- SO_2 e a questão ambiental 31

1.3 - SO_2 e aminas 38

1.4 - SO_2 e misturas de aminas e alcoóis 44

1.5 - SO_2 e complexos inorgânicos 47

1.6 – Técnicas espectroscópicas utilizadas 50

1.6.1- Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS) 50

1.6.2- Espectroscopia vibracional 56

1.6.3- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear 60

1.7 - Características espectrais do SO_2 62

2- OBJETIVOS 67

3 – MATERIAIS E MÉTODOS 69

3.1- Reagentes 69

3.2 – Síntese dos Aminoálcoois. 69

3.2.1 – Síntese da 11-(N,N-dibutilamino)-1-undecanol 69

3.2.2 – Síntese da 11-(N,N-dietilamino)-1-undecanol, 6-(N,N-dibutilamino)-1-hexanole 11-(N,N-dietilamino)-1-hexanol 70

3.3 – Síntese dos complexos de cyclam com Ni(II) e Ni (III) 72

3.3.1- Síntese do complexo $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ 72

3.3.2- Síntese do complexo $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$ 73

3.4- Reação com SO_2 73

3.4- Equipamentos utilizados 75

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES 78

4.2- Interação entre aminoalcóois e SO_2. 78

4.2.1- Reagentes de partida 78

4.2.1.1- Interação de SO_2 e álcoois – 11-Br-undecanol e 6-Br-hexanol 79

4.2.1.2- Interação de SO_2 e aminas – dietilamina e dibutilamina 81

4.2.2- 11-(N,N-dibutilamino)-1-undecanol (DBUA) 86
4.2.3- 11-(N,N-dietilamino)-1-undecanol (DEUA) 100
4.3- Interação do complexo inorgânico formado entre Ni e Cyclam com SO_2. 108
4.3.1- Interação do ligante Cyclam com SO_2 109
4.2.2- Formação dos Complexos de Ni com cyclam.....113
4.2.2- Interação dos complexos de Ni(cyclam) com SO_2 em metanol seco.....118
5- CONCLUSÕES.....125
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA 128
LISTA DE ANEXOS.....132

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

O dióxido de enxofre (SO_2), a despeito de sua simplicidade estrutural e de ter suas propriedades físicas e químicas investigadas ha muito tempo, ainda é fonte de uma grande quantidade de estudos e publicações, como fica claro na Figura 1, que mostra a evolução com os anos do número de publicações contendo SO_2 ou "*sulfur dioxide*" (do inglês, dióxido de enxofre) como palavra chave no banco de dados do web of science[1].

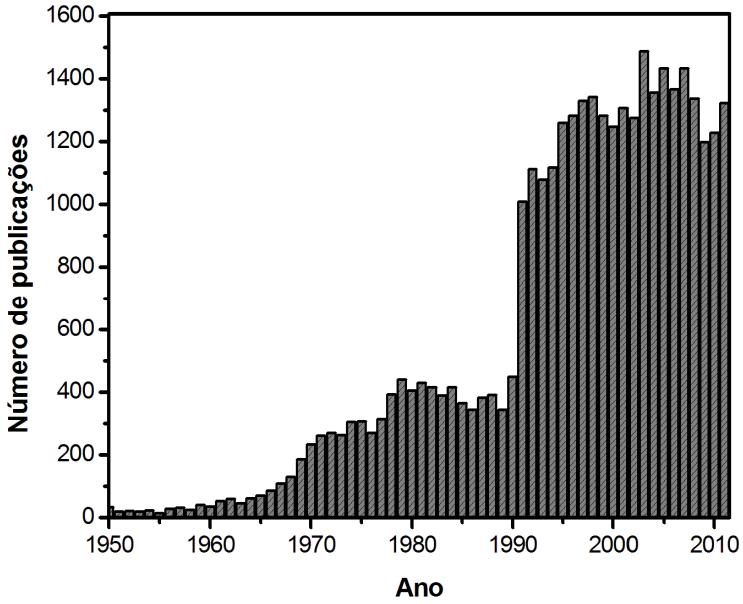


Figura 1- Gráfico da evolução do número de publicações contendo como palavra chave SO_2 ou "*sulfur dioxide*", ao longo das últimas 6 décadas.

É interessante notar que o aumento no número de publicações teve um crescimento acentuado no início da década de 1990, o que pode ser diretamente relacionado a maior preocupação internacional com as questões ambientais, principalmente no que diz respeito a

[1] http://apps.webofknowledge.com - acessado em 01/06/2012

poluição atmosférica, o que resultou em diversas conferências e acordos internacionais iniciados no final da década de 1980, dos quais destacam-se a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança Climática (CQNUMC) de 1992 e o protocolo de Kioto de 1995 (UNFCCC 2012)[2].

Observando detalhadamente os assuntos destas publicações nas últimas três décadas, fica ainda mais claro que a questão ambiental tem se destacado como motivador de estudos relacionados ao dióxido de enxofre, embora não seja a única motivação relevante neste contexto. Nota-se que do número total de publicações envolvendo SO_2 neste período, cerca de 37% estão relacionadas às ciências ambientais, 28% à engenharia química ou química de materiais, 18% à físico-química, 4% à química analítica, 3% à química orgânica, e 1,4% está relacionado especificamente à espectroscopia (total de 439 artigos).

É fato bem conhecido o comportamento do SO_2 como ácido de Brönsted, que em meio aquoso dá origem às espécies H_2SO_3, HSO_3^- e SO_3^{2-}(Brandt e van Eldik 1995), bem como sua natureza de agente redutor, amplamente utilizado em aplicações analíticas [(Verhoef e Barendrecht 1976), (Wünsch e Seubert 1989)]. Por outro lado, o seu comportamento como ácido de Lewis, embora também muito conhecido, só foi investigado de maneira sistemática mais recentemente. É dentro deste contexto, ou seja da interação do SO_2 com bases de Lewis, que o presente trabalho se insere. Mais especificamente serão abordados sistemas envolvendo aminas, álcoois e compostos de coordenação como espécies potencialmente doadoras de pares isolados de elétrons (bases de Lewis) frente ao dióxido de enxofre.

---

[2] UNFCCC - United Nations Framework Convention on Climate Change

A caracterização dessas interações envolverá, neste trabalho, o uso intensivo de espectroscopia vibracional e eletrônica, como detalhado em capítulos subsequentes.

1.1- Propriedades químicas do dióxido de enxofre

A estrutura molecular do dióxido de enxofre em fase gasosa já foi extensivamente estudada tanto experimentalmente (Yamanouchi, Takeuchi e col. 1990) como através de cálculos teóricos (Zhang, Wang e col. 2008) e (Li, Suo e col. 2006)], tendo sido sua geometria no estado fundamental bem estabelecida pela coerência entre resultados experimentais e cálculos teóricos (Zhang, Liang e col. 2000). Sua estrutura é angular, com ângulo de ligação O-S-O de aproximadamente 119,5^{o} e distância de ligação S-O de 1,4 Å.

A descrição da estrutura eletrônica desta molécula, por sua vez, ainda é fonte de discussão na literatura. Em uma descrição simplista utilizando a teoria da repulsão dos pares de elétrons de valência (VSEPR, do inglês Valence Shell Electron Pair Repulsion), e considerando a expansão da camada de valência, chega-se a uma estrutura contendo um par de elétrons livres no átomo de enxofre, como pode ser observado na Figura 2a. Porém, alguns trabalhos discutem se o orbital molecular de maior energia do estado fundamental (HOMO) do SO_2 apresenta ou não certo grau de deslocalização, com densidade eletrônica próxima ao átomo de enxofre, mas também próxima a ambos os átomos de oxigênio, como pode ser observado na Figura 2b.

Figura 2- a) Estrutura de Lewis do SO_2 considerando a expansão da camada de valência. b) estrutura tridimensional do orbital molecular correspondente ao estado fundamental do SO_2; figura extraída de (Feng, Sakai e col. 2000), onde as linhas cheias correspondem a fase positiva e as linhas pontilhadas a fase negativa do orbital molecular.

A presença de densidade eletrônica não ligante na estrutura do SO_2 lhe confere um caráter de base de Lewis, ou seja, sua interação com ácidos de Lewis pode ocorrer pelo compartilhamento dos elétrons do SO_2.

A molécula de SO_2 pode ainda atuar como ácido de Lewis, o que dá origem a interações de transferência de carga do tipo doador-aceptor (donor-acceptor), que em muitos casos dá origem a adutos estáveis e cristalinos (Oh, Hillig e col. 1991; Wong e Wiberg 1992; Ando, Matazo e col. 2010). É o caso por excelência, da interação do SO_2 com aminas e bases nitrogenadas em geral. A grande solubilidade de haletos alcalinos como KBr, KI em SO_2 líquido nada mais é do que uma consequência da interação ácido-base de Lewis entre o SO_2 e os íons haletos (Eisfeld e Regitz 1996) sendo que as soluções resultantes são intensamente coloridas devido a presença de bandas de transferência de carga na região do visível – UV próximo.

No que diz respeito a interação do SO_2 com íons de metais de transição, a interação pode ocorrer através do átomo de oxigênio ou do átomo de enxofre, dando origem às mais variadas geometrias de ligação (Mews, Lork e col. 2000), como será discutido com mais detalhes posteriormente.

Uma das utilizações mais importantes do SO_2 na atualidade é como solvente para sínteses orgânicas (Soares 1997) e inorgânicas (Mews, Lork e col. 2000). Isto só é possível devido às propriedades físicas desta molécula, tais como seu ponto de fusão e ebulição, respectivamente -75,5 ^oC e - 10,0 ^oC (Elving e Markowitz 1960), e alta constante dielétrica, *ca.* 16. Apesar de não ser líquido à temperatura ambiente, o SO_2 pode ser facilmente liquefeito com a utilização de gelo seco e mantido neste estado se armazenado em condições apropriadas. O baixo ponto de fusão, por sua vez, permite que seja retirado facilmente do meio reacional apenas pela variação de pressão quando deixado em temperatura ambiente. Além disso, é considerado um bom solvente para a realização de reações em baixa temperatura, limitada por seu ponto de fusão (-75 ^oC). Outra importante característica física para aplicação de SO_2 como solvente em diversas reações, consiste nas suas propriedades frente a solubilização de compostos, o que está intimamente relacionado à polaridade desta molécula, a qual pode ser correlacionada à constante dielétrica. Quanto maior a constante dielétrica maior a polarização do material quando sujeito a uma perturbação externa, por exemplo, radiação eletromagnética, ou distribuições de cargas elétricas. Apesar de corresponder a uma propriedade de meio contínuo, podemos associar a constante dielétrica para o material da mesma maneira como correlacionamos a polarizabilidade à uma molécula. Portanto, em presença a uma perturbação externa, por exemplo a carga ou dipolo induzido de uma molécula vizinha (soluto), a polarização (resposta à perturbação) será maior quanto maior for a polarizabilidade da molécula do solvente, ou em outras palavras, quanto maior a constante dielétrica do composto.

A constante dielétrica do SO_2 (*ca.* 16, (Elving e Markowitz 1960)) lhe confere propriedades de solvente semelhantes à de alguns álcoois e cetonas. Apesar de baixo em relação à água (constante dielétrica da água ≈ 78), podendo ser considerado como um bom

solvente polar e aprótico, devido não apenas a seu momento de dipolo permanente ($\mu \approx 1,6$ Debye), mas também por suas interações intermoleculares distintas com espécies moleculares e iônicas (Soares 1997), provenientes de seu caráter anfotérico, que permite a solubilidade de espécies bastante distintas.

1.2- SO_2 e a questão ambiental

O SO_2 representa na atualidade uma das principais fontes de poluição em atmosferas urbanas (Molina e Molina 2004). Os índices de qualidade do ar indicados pela organização mundial de saúde (OMS) (WHO 2006) indicam concentrações máximas de SO_2 recomendadas para humanos de 20 $\mu g/m^3$ para a média diária e de um máximo de 500 $\mu g/m^3$ para o caso de exposições agudas para um tempo de 10 minutos.

A exposição crônica ao SO_2 pode levar ao desenvolvimento de doenças cardiovasculares e respiratórias, em especial quando associado a óxidos de nitrogênio (NO_x) e outros poluentes comuns as grandes cidades (Gurjar, Jain e col. 2010). Estudos recentes associam a exposição ao SO_2 como um "gatilho para ataques de asma" [(Samoli, Nastos e col. 2011) (Smargiassi, Kosatsky e col. 2008)] e com o aumento no risco de doenças cardíacas e respiratórias com aumento de taxa de mortalidade associada (Wang, Hu e col. 2009).

No estado de São Paulo, os índices de qualidade do ar são monitorados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) (CETESB 2010), cujos padrões utilizados em tais monitoramentos são diferentes dos estipulados pela OMS, onde são aceitos para a média em um período de 24 horas concentrações de até 365 $\mu g/m^3$. Na Tabela 1 é apresentada a estrutura do índice de qualidade do ar utilizado pela CETESB para o dióxido de enxofre e outros poluentes.

Tabela 1 – Estrutura do índice de qualidade do ar utilizado pela CETESB (CETESB 2010), parâmetros considerados: concentrações de SO_2, NO_2, SO_2, CO, O_3 e partículas Inaláveis (MP_{10}).

Faixa de concentração					Qualidade	Índice	Classificação
SO_2 (µg/m^3)	NO_2 (µg/m^3)	CO (ppm)	O_3 (µg/m^3)	MP_{10} (µg/m^3)			
0 – 80	0 – 100	0 – 4,5	0 – 80	0 – 50	Boa	0-50	Atende ao padrão
81 – 365	100 – 320	4,5 – 9	80 – 160	50 – 150	Regular	51-100	
366 – 800	320 – 1130	9 – 15	160 – 200	150 – 250	Inadequada	101-199	Não atende ao padrão
801 – 1600	1130 – 2260	15 -30	200 – 800	250 – 420	Má	200-299	
> 1600	> 2260	> 30	> 800	> 420	Péssima	> 299	

No estado de São Paulo, apenas 9 estações de qualidade do ar da CETESB realizam medidas de concentração de SO_2 (CETESB 2010). Na Figura 3 são apresentados gráficos das médias mensais de concentração do SO_2 medidas pela CETESB para 4 estações de qualidade do ar, sendo três localizadas na grande São Paulo (Congonhas, Cerqueira César e Osasco) e uma na cidade de Cubatão (polo industrial do estado).

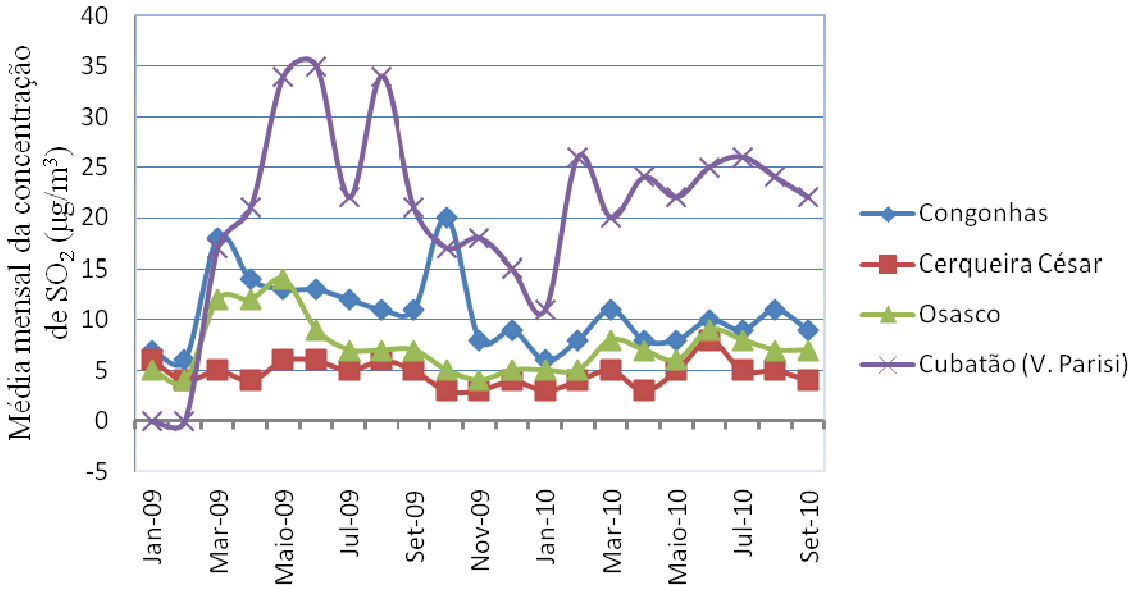


Figura 3- Médias mensais de concentração de SO_2 nas estações de controle da qualidade do ar localizadas na região metropolitana da capital paulista e na cidade de Cubatão, medidas em µg/m³. (CETESB 2010)

Na Figura 3 é interessante notar que as medidas realizadas na cidade de São Paulo não ultrapassam o recomendado pela OMS, enquanto que na cidade de Cubatão são observadas altas concentrações de SO_2, usualmente associadas à queima de combustíveis fósseis, e, mais recentemente, relacionadas a queima de biomassa (Brandt e van Eldik 1995).

Altas concentrações de espécies derivadas de dióxido de enxofre na atmosfera podem acarretar, além dos malefícios à saúde causados pela inalação direta deste gás, grandes impactos ambientais, tais como a diminuição do pH da água da chuva (Khemani, Momin e col. 1994) e a formação de material particulado pela geração de sulfatos inorgânicos (Kerminen 1999).

Sem dúvida o problema mais abordado quando se trata de poluição gerada por SO_2 é a formação de chuva ácida, termo que caracteriza precipitações com valores de pH menor que 5,6 segundo Khemani (Khemani, Momin e col. 1994), embora em diversos países o valor de pH da chuva pode variar em uma faixa bastante larga, de 4 a 7,e valores mais extremos já

foram observados como em torno de 2 observado em Los Angeles e na Suiça e 9 observado na India. Este valor depende de diversos fatores dentre eles o tipo de poluente presente na atmosfera local, a temperatura e umidade (Khemani, Momin e col. 1994). Os problemas causados pela formação da chuva ácida são bastante conhecidos, tais como a deterioração de objetos e estruturas de mármore e outros materiais inorgânicos, mudança do pH de ambientes aquáticos e do solo. Apesar de menos conhecido a formação de material particulado, também causa importante impacto ambiental, sendo os mais importantes o impacto no sistema respiratório. Além disso a presença de material particulado causa diminuição da visibilidade devido ao espalhamento da luz (Kerminen 1999).

As reações de oxidação de espécies de enxofre com número de oxidação +4, S (IV), tal qual o SO_2, podem ocorrer por diversos mecanismos na atmosfera, tanto em fase gasosa como em fase aquosa, visto que a solubilidade do SO_2 em H_2O é bastante alta, *ca.* 94 $g.L^{-1}$ à 25 ^oC, como pode ser visto na Tabela 2 que apresenta a solubilidade em água de alguns gases atmosféricos importantes .

Tabela 2- Solubilidade de alguns gases em água (Pgás = 1 atm), tabela extraída da referência (Martins e Andrade 2002)

Gás	*Solubilidade em água (g. L^{-1})*			Referência
	10 ^oC	**20 ^oC**	**25 ^oC**	
O_2	0,0545	0,0443	0,0406	*(Battino 1981)*
O_3	0,802	0,610	---	(Kirk-Othmer 1967)
SO_2	153,9	106,6	94,1	(Kaltofen 1982), (Aylward e Findlay 1981)
NO	0,0770	0,0630	0,0577	*(Young 1981)*
CO_2	---	1,69	1,45	(Aylward e Findlay 1981)

Quando em fase aquosa, diferentes espécies de S (IV) estão presentes, como pode ser visto pelas reações 1, 2 e 3, apresentadas a seguir, com suas respectivas constantes de equilíbrio a 25 ^{o}C (Brandt e van Eldik 1995).

$$SO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons SO_2.H_2O \qquad K= 1{,}23 \text{ mol. } L^{-1} \text{ atm}^{-1} \qquad \textbf{Reação 1}$$

$$SO_2.H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \qquad K= 1{,}33 \times 10^{-2} \text{ mol. } L^{-1} \qquad \textbf{Reação 2}$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \qquad K= 6{,}42 \times 10^{-8} \text{ mol. } L^{-1} \qquad \textbf{Reação 3}$$

As reações acima indicam a possibilidade de se controlar as concentrações relativas de cada uma das espécies de S (IV) através do controle do pH do meio, como indicado na Figura 4, que apresenta as distribuições de diferentes tipos de espécies de S (IV) em função do pH. Considerando o pH médio da água atmosférica (pH= 4 – pH= 6) (Brandt e van Eldik 1995), temos, então, que a espécie predominante esperada para esta condição é o HSO_3^-.

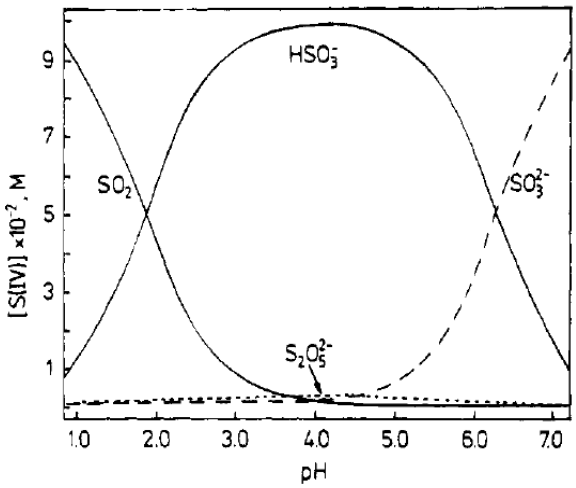


Figura 4- Distribuição de espécies de S (IV) em função do pH; Extraído de (Brandt e van Eldik 1995); Condições [$Na_2S_2O_5$] = 5,0 x 10-2 mol/L, T= 25 ^{o}C.

É interessante ressaltar a presença de dois tautômeros do HSO_3^- em solução aquosa, apresentados na Figura 5a, sendo que o tautomero II (HSO_3) (hidrogenosulfito) está presente em maior proporção que o tautomero I (sulfonato). As estruturas indicam que o tautomero I por ter o enxofre menos impedido estericamente devido a sua estrutura triangular que é mais suscetível ao ataque nucleofílico (Brandt e van Eldik 1995). A existência do tautomero II, no qual o hidrogênio está diretamente ligado ao enxofre foi comprovada por espectroscopia vibracional (Littlejohn, Walton e col. 1992) e absorção de Raios-X (Risberg, Eriksson e col. 2007), o que explica o valor elevado de pKa desta molécula (*ca.*8).

A presença dos dois tautômeros em solução leva em concentrações maiores (*ca.* 10^{-2}M) à formação do dímero que está em equilíbrio com a espécie que $S_2O_5^{2-}$.

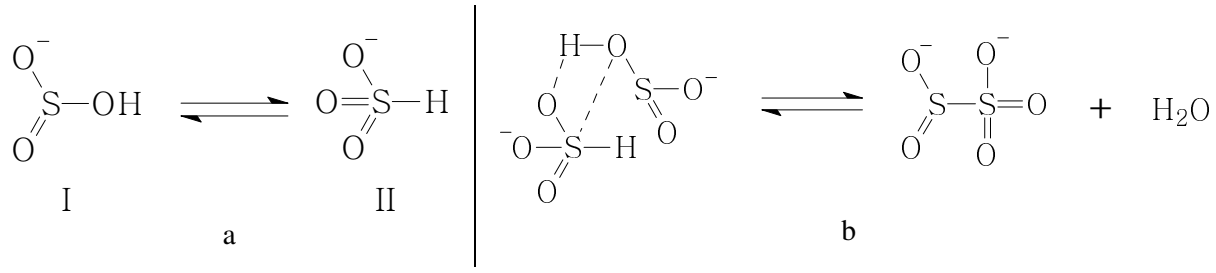


Figura 5- (a) Tautômeros do HSO_3^-, (b) Equilibrio entre o dímero de HSO_3^- e $S_2O_5^{2-}$.

A oxidação de espécies de S (IV) à espécies de S (VI), como H_2SO_4, podem ocorrer por diversas vias, sendo as principais as que envolvem H_2O_2, O_3 ou óxidos de nitrogênio (NO e NO_2). Além destes, o oxigênio O_2 também pode agir como agente oxidante, embora os mecanismos envolvidos neste caso ainda sejam bastante controversos quando se trata da reação não catalisada (Martins e Andrade 2002). É importante destacar que esta rota não apresenta grande taxa de conversão de espécies de S (IV) à espécies de S (VI), sendo a taxa cerca de 6 ordens de grandeza menor que a observada para a oxidação com O_3 (Brandt e van Eldik 1995), contudo a presença de íons de metais de transição torna esta via mais relevante.

Diversos mecanismos têm sido propostos na literatura para esta reação, dentre os quais destacam-se o mecanismo proposto por Bäckstrom, que envolve a formação de radical livre ($SO_3^{\bullet -}$) pela redução do metal, seguido de reações destes radicais com O_2. O mecanismo proposto por Basset e Parker, conhecido como mecanismo polar, o qual envolve a formação de um complexo entre o metal e o sulfito e a posterior reação do oxigênio com este complexo, com transferência de elétrons.

Do exposto acima, fica claro que a química do SO_2 é de grande complexidade e, consequentemente, uma distribuição de diferentes espécies de enxofre são esperadas na atmosfera. Na Figura 6, são apresentadas as diferentes espécies de enxofre presentes na camada mais inferior da atmosfera e as principais transformações que ocorrem nesta região.

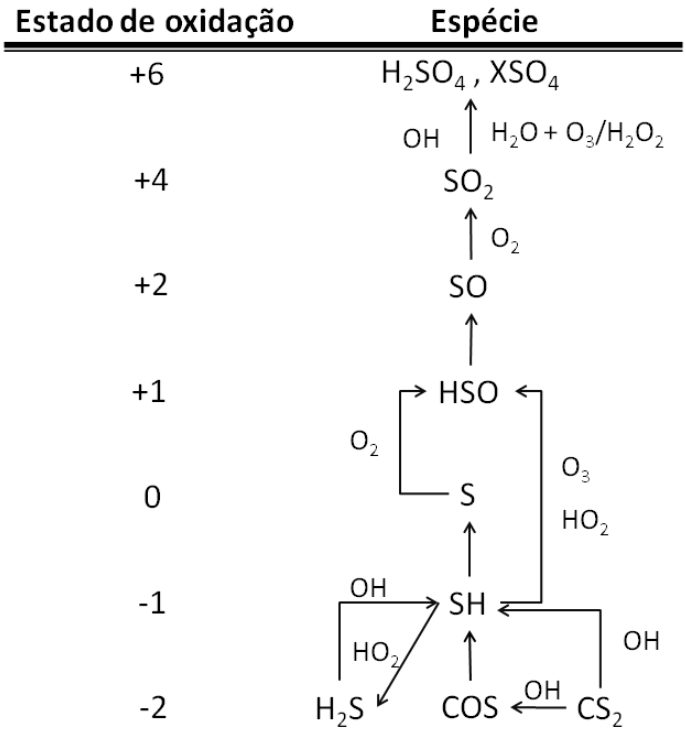


Figura 6- Principais espécies de enxofre e principais transformações ocorridas na troposfera. Adaptado de (Brandt e van Eldik 1995) e (Martins e Andrade 2002)

Apesar de não ser a única fonte de enxofre atmosférico, o dióxido de enxofre é a principal fonte antropogênica de enxofre atmosférico (Martins e Andrade 2002), sendo portanto a principal via de emissão passível de ser minimizada. Juntando-se a isso a preocupação com as altas concentrações de SO_2 observadas em áreas metropolitanas e industriais, justifica-se a busca de novos sensores e absorvedores deste gás.

Neste sentido, a interação de SO_2 com bases de Lewis, em especial aminas alifáticas e aromáticas, vem sendo estudada há várias décadas (Santos e Lieder 1986), (Pawelka, Maes e col. 1981) e (Faria e Santos 1988), sendo que ao longo dos últimos anos esses estudos foram estendidos para sistemas mais complexos, como é o caso de líquidos iônicos (Siqueira, Ando e col. 2008).

1.3 - SO_2 e aminas

Como discutido anteriormente, na interação com aminas, o SO_2 assume o papel de ácido de Lewis, ou seja, atua recebendo um par de elétrons. Esta interação se dá pela formação de complexos de transferência de carga nitrogênio → enxofre.

Entre os diversos sistemas estudados na literatura, um dos mais abordados é o complexo entre trimetilamina e SO_2, $[N(CH_3)_3.SO_2]$, o qual já foi estudado por diversas técnicas, tais como cristalografia, espectroscopia de microondas (Oh, LaBarge e col. 1991) cálculos teóricos (Steudel e Steudel 2007), entre outras.

Os dados experimentais mostram claramente a interação direta entre o nitrogênio e o enxofre, com distâncias de ligação de *ca.* 2,06 Å em fase sólida (determinado por cristalografia de Raios-X) e 2,26 Å em fase gasosa (determinado por espectroscopia de

microondas). O valor teórico de *ca.* 2,42 Å, não apresenta uma concordância perfeita com os dados experimentais, porém, tais desvios podem ser considerados como sendo resultado das forças intermoleculares não previstas nos cálculos e também pela diferença dos valores obtidos por diferentes métodos de análises dos dados experimentais (Steudel e Steudel 2007) As estruturas obtidas pelos dois métodos (experimental e cálculo teórico) podem ser visualizadas na Figura 7.

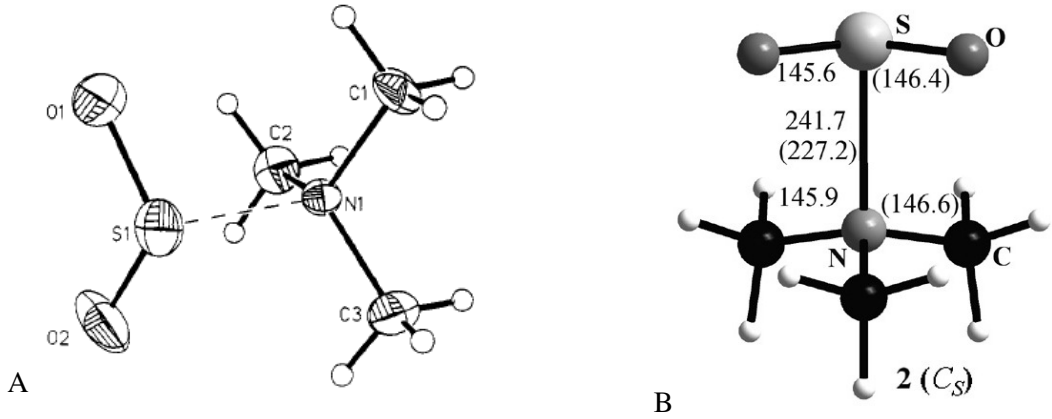


Figura 7- Estrutura do complexo $N(CH_3)_3.SO_2$, (a) determinada a partir de dados de espectroscopia de microondas e cristalografia de Raio-X. (Oh, Hillig e col. 1991). (b) Calculada por DFT, base: B3LYP/6-31G(2df,p), (Steudel e Steudel 2007)

Os cálculos teóricos permitiram a determinação de outros parâmetros relevantes, como, por exemplo, a variação das cargas atômicas causada pela formação do complexo, o que é apresentado na Tabela 3. Observando os dados da tabela nota-se a transferência de carga entre as moléculas através de uma significativa variação de carga no átomo mais eletronegativo do aceptor (oxigênio) e no menos eletronegativo do doador (hidrogênio). A transferência de carga do $N(CH_3)_3$ para o SO_2 foi calculada em 0,16 unidades eletrostáticas (esu, 1esu $\approx$ $3{,}34.10^{-10}$ C), estando de acordo com a formação de um complexo de transferência de carga (Steudel e Steudel 2007). Foram também calculadas as frequências dos

principais modos vibracionais do complexo formado que, quando comparadas com os valores de frequência do SO_2 livre, mostram deslocamentos para menores frequências.

Tabela 3 – Variação das cargas atômicas (NBO), causada pela formação do complexo$N(CH_3)_3.SO_2$ e frequências em cm^{-1} dos modos de vibração mais relevantes. Dados extraídos de (Steudel e Steudel 2007), * valor experimental.

Composto	Carga atômica calculada				Frequências de vibração (cm^{-1})				
	S	O	N	H	$\nu_{sim}SO_2$	$\nu_{ass}SO_2$	δSO_2	νNS	νCS
SO_2 e $N(CH_3)$ livres	+1,64	-0,82	-0,5	+0,22	1171	1381	525*	--	--
Complexo $SO_2.N(CH_3)_3$	+1,64	-0,90	-0,5	+0,24	1137	1319	529	819	128

Os dados da Tabela 3 indicam a diminuição da constante de força de ligação S=O com o aumento da carga, o que esta refletido na diminuição da frequência de vibração dos modos de estiramento simétrico e assimétrico (ν_{sim} e ν_{ass}) das ligações O=S=O. Esta relação entre a variação da frequência vibracional e a constante de força de ligações pode ser entendido pela ocupação do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO, do inglês "*lowest unoccupied molecular orbital*") do SO_2 que é um orbital anti-ligante.

No caso de aminas alifáticas as transições eletrônicas de transferência de carga são observadas na região do ultravioleta (*ca.*250 nm), e por tanto, estes complexos são incolores, enquanto que para aminas aromáticas os complexos são geralmente coloridos, devido a presença de transições eletrônicas no visível/ultravioleta que, de forma geral, envolvem a interação do sistema π do anel aromático com o SO_2(Ando 2009).

A mesma tendência com relação à constante de força é observada para diversos complexos entre SO_2 e aminas. Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos por Wong e Wiberg (Wong e Wiberg 1992) através de cálculos teóricos, para uma série de complexos

entre SO_2 e bases nitrogenadas simples, relacionando a capacidade doadora de elétrons da base e as características do complexo formado. Em ordem de afinidade protônica, foram estudadas as bases $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3NH$.

Tabela 4- Distâncias de ligação N-S e S-O, transferência de carga (em esu), frequência de vibração do modo de estiramento simétrico do SO_2 nos complexos $NH_3.SO_2$, $CH_3NH_2 . SO_2$, $(CH_3)_2NH.SO_2$ e $(CH_3)_3NH . SO_2$ e variação da frequência de estiramento ($\Delta\nu_{sim}SO_2$) com relação ao valor calculado em mesma condição (mesmo nível de teoria) para o SO_2 livre (1182 cm^{-1}). Resultados extraídos de (Wong e Wiberg 1992). * νsSO_2 calculado em mesmas condições = 1182 cm^{-1}. [a] Valores experimentais (Sass e Ault 1984).[b] Valores de pk_{aH} extraídos de (Bruice 2001).

Complexo	Distância N-S (Å)	Distância S-O (Å)	Transferência de carga	$\nu_{sim}SO_2$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{sim}SO_2$ (cm^{-1})	pK_{aH} da base[b]
SO_2	--	1,414	--	1182 (1167)[a]	0	--
$NH_3 . SO_2$	2,764	1,418	0,038	1177 (1149)[a]	- 5 (- 18)[a]	9,4
$CH_3NH_2 . SO_2$	2,654	1,419	0,0077	1170	-12	10,7
$(CH_3)_2NH . SO_2$	2,589	1,421	0,0129	1166 (1121)[a]	-16 (-46)	---
$(CH_3)_3N . SO_2$	2,525	1,422	0,176	1158 (1120)[a]	-24 (-47)	---

Observa-se a partir dos dados da Tabela 4 a diminuição na força de ligação S-O, refletida tanto na frequência de vibração, como no aumento da distância de ligação S-O em relação ao SO_2 livre, indica que a ligação S-O fica realmente mais fraca nos complexos. Estes resultados também permitem concluir que a afinidade por próton e pelo SO_2, dois ácidos de Lewis, seguem a mesma tendência quando se trata de aminas. Sendo assim, a análise de valores de pKa (ou pK_{aH}), apesar de não ser diretamente relacionado com o problema estudado, pode ser utilizado como uma ferramenta para previsões iniciais de afinidade de

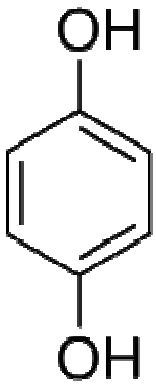
aminas pelo SO_2. Deve-se, no entanto, levar em conta no caso de aminas, ou moléculas doadoras em geral, que questões de impedimento estérico podem alterar esta correlação.

Diversos sistemas envolvendo SO_2 e diferentes tipos de espécies doadoras já foram estudados no Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQUSP (LEM) e podemos destacar alguns exemplos. O primeiro estudo envolvendo o uso de espectroscopia Raman na investigação da interação de SO_2 com moléculas orgânicas no LEM (Santos e Isolani 1979) investigou a formação do clatrato de SO_2 em hidroquinona, com formação de um complexo de transferência de carga do anel aromático da hidroquinona e o SO_2. Tal estrutura foi investigada utilizando o efeito Raman pré-Ressonante (espectro obtido utilizando radiação excitante com comprimento próximo à transição eletrônica do clatrato), o que mostrou a intensificação preferencial dos modos atribuídos à deformação fora do plano e estiramento do anel da hidroquinona, em 700 e 1258 cm^{-1}, respectivamente.. Notou-se, também, a intensificação do modo em 1148 cm^{-1} atribuída ao $\nu_{sim}SO_2$, indicando a formação efetiva do complexo de transferência de carga.

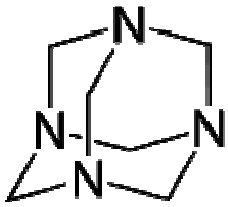
No caso de aminas alifáticas, o sistema hexametilenotetramina (HTMA) (Santos e Lieder 1986), mostra-se bastante interessante do ponto de vista da interação com o SO_2 pela presença de 4 nitrogênios (estrutura do tipo gaiola), o que poderia conferir a esta molécula a capacidade de "armazenar" o SO_2, e pela alta simetria desta molécula. Esta interação leva, como esperado, à formação do complexo de transferência de carga, porém a proporção HTMA:SO_2 dificilmente poderia ser prevista. Observou-se a formação de complexos 1:2, contendo duas moléculas de SO_2 não equivalentemente ligadas para cada molécula de HTMA. A espectroscopia Raman auxilia esta interpretação pela diminuição na frequência de vibração do modo de estiramento totalmente simétrico do SO_2 ($\nu_{sim}SO_2$), mostrando claramente a presença de 2 bandas distintas atribuídas a este modo vibracional, ou seja, cada uma das

moléculas de SO_2 interagindo com o HTMA de forma distinta. Além disso, destaca-se neste sistema a quebra de simetria do HTMA quando ligado ao dióxido de enxofre, corroborando a interpretação da ligação não equivalente do SO_2 com os 4 átomos de nitrogênio.

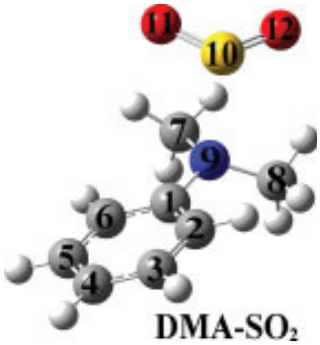
A interação de uma série de aminas aromáticas com SO_2 foi estudada via espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção no infravermelho (IR) (Faria e Santos 1988). Em geral estes complexos apresentam transições eletrônicas na região do visível/UV próximo, o que permitiu explorar o efeito Raman pré-Ressonante. Dentre os sistemas estudados (Faria e Santos 1988), a N,N-dimetilanilina (DMA) foi recentemente reinvestigada por Ando, Matazo e Santos (Ando, Matazo e col. 2010), utilizando a espectroscopia Raman Ressonante e cálculos teóricos (DFT) para o auxílio da atribuição dos modos vibracionais. Os resultados experimentais e a análise por cálculos teóricos permitiram elucidar a interação que ocorre entre as duas moléculas, destacando a relevância do sistema π do anel aromático na transferência de carga.



(Santos e Isolani 1979)



(Santos e Lieder 1986)



(Faria e Santos 1988)

(Ando, Matazo e col. 2010)

Figura 8- Algumas aminas já estudadas no LEM (Santos e colaboradores)

Recentemente estes sistemas foram bem elucidados na tese de doutorado do prof. Dr. Rômulo Ando (Ando 2009), através de técnicas espectroscópicas (Infravermelho, Raman,

Raman Ressonante) e cálculos teóricos (DFT), sendo mostrada a relevância da utilização de técnicas de espectroscopia vibracional e eletrônica na análise deste tipo de interação.

1.4 - SO_2 e misturas de aminas e alcoóis

A reação de misturas de aminas e álcoois com SO_2 em meio aquoso é utilizada para a determinação de quantidades traços de água, conhecida como a técnica de Karl-Fischer. A mistura mais utilizada nesta técnica contém metanol, Piridina, SO_2 e I_2. Apesar de extensamente utilizada, o mecanismo desta reação ainda é fonte de discussão na literatura (Verhoef e Barendrecht 1976; Wünsch e Seubert 1989).

Recentemente Heldebrant e colaboradores [(Heldebrant, Yonker e col. 2009), (Heldebrant, Koech e col. 2010) e (Heldebrant, Koech e col. 2010)] estudaram uma série de compostos absorvedores de gases e vapores, como SO_2, CO_2 e CS_2, em misturas compostas por bases nitrogenadas e alcoóis, assim como por moléculas contendo estes dois grupos funcionais.

Considerando a correlação entre pKa e afinidade para interação com SO_2, mostrada na Tabela 4, é de se esperar, comparando-se os valores de pK_{aH} para aminas e alcoóis, uma maior reatividade do SO_2 frente a aminas ($pK_{aH\ \text{aminas terciárias}}$ ~ 9-10 (Hall 1957)) do que a alcoóis (pK_{aH}~ -2,5, (Bruice 2001)), o que é efetivamente observado quando se trata de sistemas isolados, como já discutido a interação de SO_2 e aminas é bem estabelecida, porém até onde sabemos não existem trabalhos reportando a interação entre alcoóis e SO_2 diretamente. Porém como veremos a seguir quando existe uma mistura de aminas e alcoóis, a interação do SO_2 não é tão simples.

Misturas entre alcoóis e aminas, contendo de três tipos de bases, 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) e etildiisopropalamina (EDPA), com 1-hexanol reagiram com SO_2, estando as estruturas das 3 bases bem como a reação ocorrida pela passagem de SO_2 nas misturas apresentadas na Figura 9. As reações foram acompanhadas por medidas de condutividade e os produtos obtidos analisados por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e IR. Em todos os casos foram observados aumentos bastante significativos da condutividade com a passagem de SO_2 na mistura. No caso do DBU, por exemplo, os valores medidos corresponderam a uma variação de 5μS para 2900 μS, sendo que a passagem de SO_2 pelo álcool ou base pura não causaram variações significativas nesta medida. O valor de 2900 μS, pode ser explicado pela formação de íons no meio e, portanto, a reação com SO_2 gera um meio iônico, que se mantém no estado líquido, sendo classificada pelos autores como líquido iônico.

A estrutura dos íons formados foi analisada pelos dados de RMN de ^{1}H e ^{13}C e por IR. Os espectros de ^{1}H RMN mostraram o surgimento, com a passagem de SO_2, em todas as misturas de picos em 10,6 ppm, 10,5 ppm e 9,2 ppm para a DBU, TMG e EDPA, respectivamente, atribuídos à presença de sal de amônio. Além disso, não foram observados picos do hidrogênio livre do álcool em nenhum dos casos, indicando que o composto formado não apresenta hidrogênio ligado ao oxigênio. Os espectros de ^{13}C RMN mostraram deslocamentos dos picos dos carbonos ligados aos nitrogênios (marcados na Figura 9c) (*ca.* 6 ppm) e no carbono do álcool (*ca.* 3ppm). Estes dados levaram a proposta de que o SO_2 estaria se ligando ao álcool e não à amina, formando estruturas do tipo alquilsulfito (no ânion) e sal de amônio (no cátion), proposta reforçada pelos espectros vibracionais, nos quais foram observadas bandas de estiramento N-H e bandas de sais de alquilsulfito.

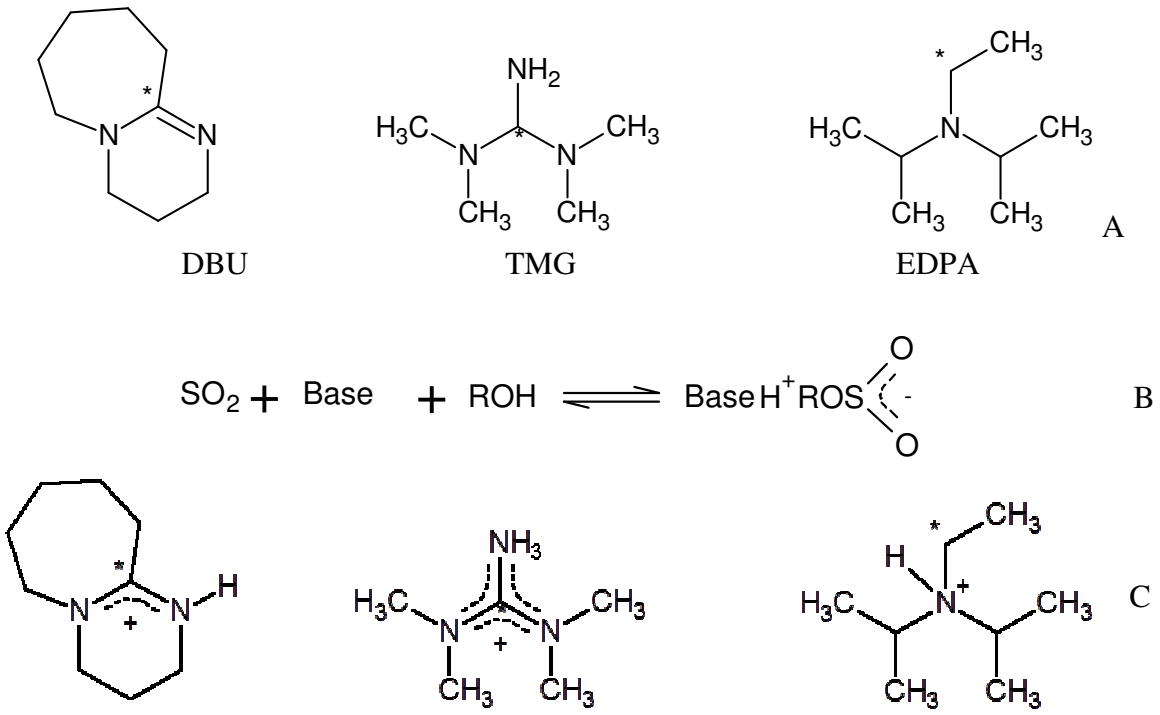


Figura 9- a)Estrutura das bases DBU, TMG e EDPA; b) Equação química esquemática da reação entre a mistura base/álcool e SO_2; c) Estrutura dos cátions formados na reação com cada uma das bases

No caso de sistemas contendo aminoalcoois, na reação com CO_2 ou SO_2 novamente foi observada a ligação ao álcool e não à amina. Como estes sistemas contém ambos os grupos funcionais em uma só molécula, a formação de íons resultou em compostos zwiteriônicos com carga parcial positiva no nitrogênio e negativa no átomo de oxigênio. O composto absorvedor de SO_2 sintetizado por este grupo, o 11-(N,N-dibutilamino)-1-undecanol no qual o grupo amínico, dibutilamina, e o OH estão separados por uma cadeia carbônica relativamente longa (11 carbonos), ao reagir com SO_2 forma um zwitteríon e, assim como nas misturas físicas, mantém o estado físico líquido, porém bastante viscoso à temperatura ambiente e que é capaz de absorver fisicamente mais moléculas de SO_2 sendo ambos os processos (químico e físico) reversíveis com a variação de temperatura, o que torna esse sistema um promissor absorvedor de SO_2.

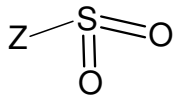
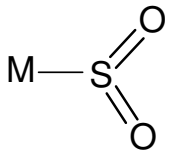
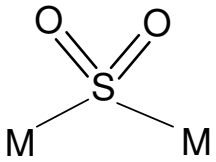
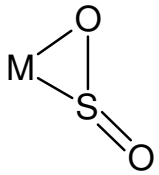
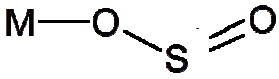
Entretanto, este sistema demanda uma maior atenção, principalmente no que diz respeito do esclarecimento de sua estrutura molecular. Neste sentido nesta dissertação será discutida uma investigação mais detalhada deste sistema através da utilização de técnicas de espectroscopia vibracional (Raman e IR), espectroscopia RMN e termogravimetria. Além disso, foram sintetizados outros 3 sistemas variando as distâncias entre os dois grupos funcionais amina e álcool na molécula e o impedimento estérico na base, para analisar como tais fatores influenciam na interação com o SO_2 para captura deste gás. Ensaios para análise da reversibilidade real deste sistema foram realizados a partir da análise das medidas termogravimétricas.

1.5 - SO_2 e complexos inorgânicos

A interação de SO_2 com diversos sistemas inorgânicos já foram extensivamente abordados na literatura (Mews, Lork e col. 2000), sendo caracterizados suas estruturas e propriedades físico-químicas. Diversos compostos de coordenação foram propostos como possíveis detectores ou conversores de SO_2.

É interessante destacar que o SO_2 pode interagir de diversas formas nestes compostos, através da interação com o metal ou ligante, e via enxofre ou oxigênio (Kubas 1979). Na Tabela 5, são apresentadas a diferentes geometrias de coordenação do SO_2 com compostos de coordenação e exemplos relevantes para cada geometria.

Tabela 5- Diferentes geometrias de coodenação do SO_2 e exemplos, onde Z= metal ou ligante e M= Metal. Adaptada de (Kubas 1979)

Geometria de coordenação	Exemplos
 **Piramidal**	$IrCl(CO)(PPh_3)_2(SO_2)$, Z = Metal, (La Placa e Ibers 1966) $RhCl(CO)(PPh_3)_2(SO_2)$, Z = Metal, (Muir e Ibers 1969) $Pt(CH_3)(PPh_3)_2I\text{-}SO_2$, Z = Ligante, (Snow e Ibers 1973)
 **Coplanar**	$[RuCl(NH_3)_4(SO_2)]Cl$, (Vogt, Katz e col. 1965) $Ni(PPh_3)_2(SO_2)$, (Moody e Ryan 1976) $Co(NO)(PPh_3)_2(SO_2)$, (Moody e Ryan 1976)
 **Ponte**	$Fe_2(CO)_8(SO_2)$, (Meunierp.J, Piret e col. 1967) $Pt_3(PPh_3)_3(SO_2)_3$, (Moody e Ryan 1977) $[IrI_2(CO(PPh_3))]_2SO_2$, (Angoletta, Malatesta e col. 1977)
 **Ligante quelato**	$Rh(NO)(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}SO_2)$, (Moody e Ryan 1977) $RuCl(NO)(\eta^2\text{-}SO_2)(PPh_3)_2$, (Wilson e Ibers 1978)
 **Ligante-O**	F_5SbOSO, (Moore, Baird e col. 1968)

Um exemplo de sistema bem caracterizado proposto como detector de SO_2, pela drástica mudança de cor associada a interação com SO_2, é o complexo bismercaptoetanodiazaciclohepta noniquel(II).2SO_2 [(bme-dach)Ni].2SO_2, caracterizado por cristalografia de Raios-X, IR, absorção eletronica e termogravimetria (Golden, Yarbrough e col. 2004; Ando e Santos 2009) e também por espectroscopia Raman Ressonate (Ando e Santos 2009). A estrutura do composto mostrada na Figura 10, indica a interação do enxofre do SO_2 com o átomo de enxofre do ligante, observando-se a estrutura de dimeros é observada a interação do SO_2 pelos átomos de S e O com o Ni do complexo vizinho. Os dados de espectroscopia Raman permitiram a caracterização de 2 SO_2 não equivalentemente ligados quando da formação do complexo 1:2, pela presença de duas banda atribuidas ao estiramento simétrico do SO_2 em 1070 e 1090 cm^{-1}. Estando estes resultados de acordo com os dados de difração de Raios-X, nos quais são observadas diferentes distâncias de ligação S(ligante)-S(SO_2), S(1)-S(4) 2,660 Å e S(2)-S(3) 2,5567 Å.

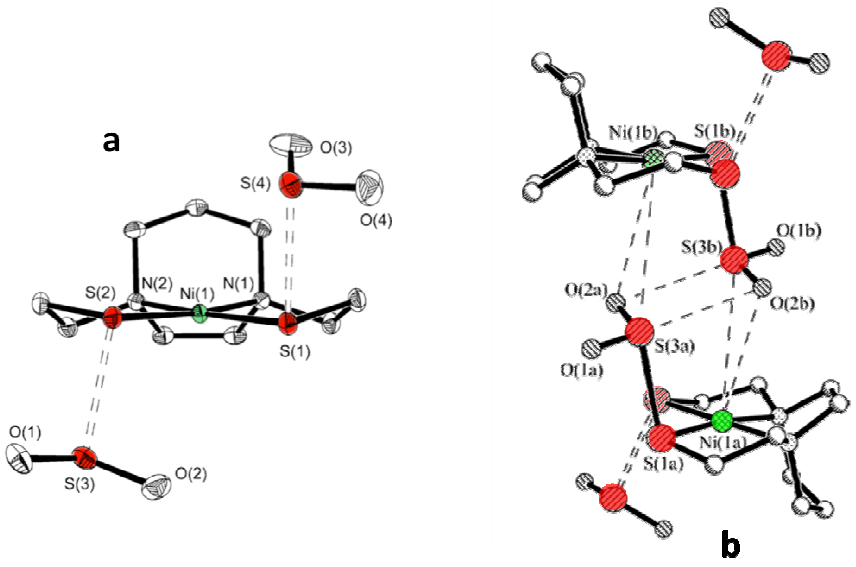


Figura 10- Estrutura do complexo (a) (bme-dach)Ni.2SO_2 (b) estrutura do dímero. Adaptada de (Golden, Yarbrough e col. 2004), tendo o metal (Ni) destacado em verde, e os átomos de enxofre destacados e vermelho.

1.6 – Técnicas espectroscópicas utilizadas

1.6.1- Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

Transições entre o estado eletrônico fundamental e um estado eletrônico excitado de uma molécula geralmente envolvem valores de energia na região do UV-VIS. Estas transições podem ser investigadas por diferentes técnicas, dentre as quais a mais comum é a espectroscopia de absorção, na qual a radiação incidente deve ter comprimento de onda de mesmo valor que a diferença entre dois níveis eletrônicos da molécula.

O estado (fundamental ou excitado) da molécula não é descrito unicamente pela sua estrutura eletrônica, pois cada estado eletrônico contém uma série de estados vibracionais e rotacionais e, portanto, a absorção de radiação no UV-VIS é acompanhada por transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais.

Cada um destes estados é inteiramente descrito por uma função de onda, , que corresponde a uma autofunção da equação de Schroedinger molecular.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

onde $\hat{H}$ corresponde ao operador Hamiltoniano. Esta função de onda pode ser aproximado pelo produto das funções de onda eletrônica, vibracional e rotacional, as quais são obtidas da resolução da equação de Schroedinger utilizando-se operadores de energia potencial correspondentes ao problema em questão. Por exemplo, no caso das funções de onda vibracionais, uma descrição aproximada para o operador de energia potencial é o potencial de um oscilador harmônico (Levine 1975).

As absorções de radiação UV-VIS são observadas como bandas e não linhas, visto que cada par de estados vibracional e rotacional de cada um dos estados eletrônicos envolvidos é responsável por uma linha, que somadas resultam em uma banda de absorção, as quais podem ser resolvidas, por exemplo, nas suas componentes vibracionais quando na análise do espectro de absorção UV-VIS se em condições apropriadas de resolução. A estas componentes vibracionais da transição eletrônica atribui-se o termo transição vibrônica, como indicado na Figura 11, onde as curvas preta e vermelha correspondem às curvas de energia potencial dos estados eletrônicos fundamental e excitado respectivamente; as linhas horizontais indicam os estados vibracionais em cada um dos estados eletrônicos e as funções periódicas são uma representação das funções de onda destes estados vibracionais. A seta vertical pontilhada indica o sentido da transição eletrônica, nesta figura. Em fase condensada não se observam transições rotacionais e, portanto, não precisamos mais considera-las no que se segue.

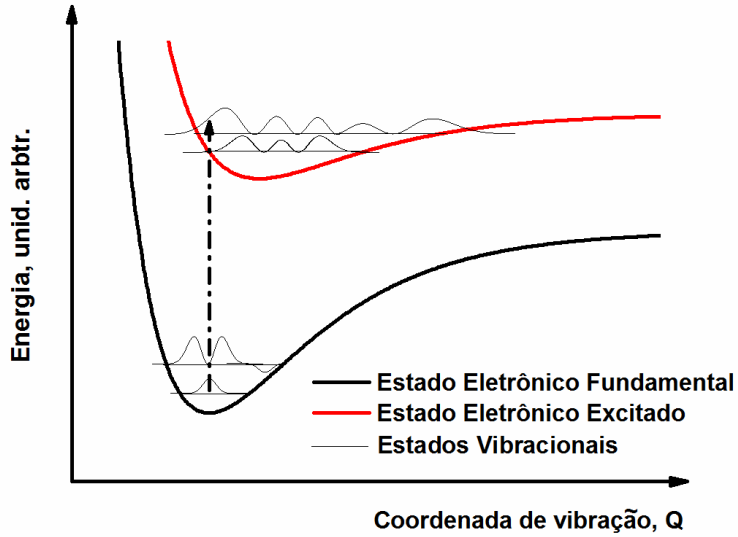


Figura 11- Representação esquemática de uma transição vibrônica. Esquema das curvas potenciais dos estados eletrônicos fundamental e excitado (linhas preta e vermelha, respectivamente) e funções de onda vibracionais.

Neste trabalho usaremos o termo transição eletrônica para a absorção de radiação no UV-VIS, mas deve-se ter em mente que estas transições na realidade são vibrônicas (ou em um nível de maior resolução rovibrônicas, ou seja, rotacional, vibracional e eletrônica, mas nos limitaremos apenas à parte vibrônica destas transições).

Devido a natureza de cada um dos processos envolvidos, estas funções de onda envolvem as dinâmicas dos elétrons e núcleos, podendo ser descrita como o produto de uma função de onda nuclear (ψ_N) e uma função de onda eletrônica (ψ_{el}), $\psi_T = \psi_N + \psi_{el}$. Considerando a regra de seleção para transições eletrônicas de que deve existir variação do momento de dipolo eletrônico (μ_{el}) e considerando que tanto a dinâmica de elétrons quanto a de núcleos pode causar tal efeito, podemos escrever o operador de momento de dipolo como a soma de operadores de momento de dipolo em função das coordenadas eletrônicas e nucleares da molécula, $\hat{\mu}_T = \hat{\mu}_{el} + \hat{\mu}_N$.

Portanto, podemos estudar a transição eletrônica referente ao processo de absorção através da probabilidade de que esta transição ocorra, a qual está relacionada ao momento de dipolo de transição $\langle \psi'_T | \hat{\mu}_T | \psi''_T \rangle$, conforme a Equação 1. Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, ou seja, considerando a posição do núcleo uma variável paramétrica na dinâmica eletrônica, podemos reescrever a integral do momento de dipolo de transição conforme a Equação 2.

$$\langle \psi' | \hat{\mu}_T | \psi'' \rangle = \iint \psi'^*_{el} \psi'^*_N (\hat{\mu}_{el} + \hat{\mu}_N) \psi''_{el} \psi''_N \, d\tau_{el} d\tau_N$$

Equação 1- momento de dipolo de transição

$$\langle \psi' | \hat{\mu}_T | \psi'' \rangle = \int \psi'^*_N \psi''_N \, d\tau_N \int \psi'^*_{el} \hat{\mu}_{el} \psi''_{el} \, d\tau_{el}$$

Equação 2 - Momento de dipolo de transição reescrito considerando a aproximação de Born-Oppenheimer

Nas Equação 2, ψ' correspondem à funções de onda no estado eletrônico fundamental e ψ'' à funções de onda no estado eletrônico excitado.

Uma transição permitida (ou do ponto de vista experimental, de alta intensidade) se caracteriza pelo fato de que $\langle \psi'_T | \hat{\mu}_T | \psi''_T \rangle \neq 0$. O termo $\int \psi'^*_N \psi''_N \, d\tau_N \approx \int \psi'^*_{Vib} \psi''_{Vib} \, d\tau_N$, é conhecido como integral de recobrimento vibracional. É importante lembrar que ψ'_{Vib} e ψ''_{Vib} são funções de onda vibracionais de diferentes estados eletrônicos, ou seja, são autofunções de diferentes operadores e, portanto, estas funções de onda não são ortogonais e, desta forma, do ponto de vista de ortonormalidade de funções de onda (Levine 1975) não existe motivo para que $\int \psi'^*_{Vib} \psi''_{Vib} \, d\tau_N = 0$. A integral de recobrimento vibracional, contudo, pode ser igual a zero, caso as funções de onda consideradas estejam completamente fora de fase. Portanto, intensidades destas transições vibrônicas variam de acordo com o recobrimento das funções de onda vibracionais. Considerando transições verticais, como representado na Figura 11, este recobrimento depende da diferença de fase entre as funções de onda vibracionais.

Uma transição eletrônica envolvendo o primeiro estado vibracional do estado eletrônico fundamental e o primeiro estado vibracional do estado excitado envolveria funções de onda vibracionais com algum grau de defasagem, já que usualmente o mínimo da curva potencial do estado eletrônico excitado encontra-se deslocada em relação ao mínimo da curva correspondente estado eletrônico fundamental ao longo da coordenada vibracional e, portanto, a integral de recobrimento pode se aproximar a zero, como indicado no esquema da Figura 11, o que reflete em pequena intensidade para esta transição. Se observarmos na Figura 11 a transição para o segundo estado vibracional teremos funções de onda com pequena diferença de fase, o que levaria a uma integral de recobrimento com valor elevado e, portanto, transição com grande intensidade.

Considerando o segundo termo da equação, referente à parte eletrônica, temos para uma transição permitida que $\int \psi'^{*}_{el}\, \hat{\mu}_{el} \psi''_{el}\, d\tau_{el} \neq 0$. Para que isso ocorra algumas regras de seleção devem ser obedecidas. A regra de spin, em que ΔS = 0, impõem que a transição ocorra com conservação do momento angular total de spin.

Levando em conta que $\int \psi'^{*}_{el}\, \hat{\mu}_{el} \psi''_{el}\, d\tau_{el}$ deve ser diferente de zero podemos usar argumentos de simetria para prever o caráter permitido ou proibido da transição. O integrando deve ser totalmente simétrico, pois a integral de funções totalmente simétricas em todo o espaço é não-nula. Se considerarmos, por exemplo, o caso da espectroscopia eletrônica de átomos, o operador $\hat{\mu}_{el}$ é uma função ímpar, ou seja, não-totalmente simétrica. Desta forma, para que o produto triplo das representações de simetria do integrando seja totalmente simétrico, ou seja, uma função par, o produto $\psi'^{*}_{el}\, \psi''_{el}$ deve ser uma função ímpar. Portanto, neste exemplo, observa-se que transições atômicas do tipo s-s, p-p, d-d (transições sem alteração no momento angular orbital total, L), não satisfazem tal regra e, portanto, são ditas proibidas. Transições d-d são bastante importantes no estudo por espectroscopia de absorção UV-VIS de complexos de metais de transição e se caracterizam por uma baixa intensidade (baixo valor de ε) se comparadas a transições que cumpram a referida regra de seleção, a qual é conhecida como regra de Laporte. Nesta regra de seleção, transições permitidas apresentam variação unitária no momento angular orbital total, ou seja, ΔL = ±1.

A intensidade total da banda de absorção eletrônica depende da conjunção de todos estes fatores e, portanto, do cumprimento de cada uma destas regras de seleção, visto que $Intensidade \propto \langle \psi' | \hat{\mu} | \psi'' \rangle^2$. Analiticamente é possível relacionar a intensidade desta banda através do valor de absortividade molar, dada pela Lei de Beer-Lambert.

A absorção eletrônica em um determinado comprimento de onda tem intensidade descrita pela lei de Beer-Lambert, indicada na Equação 3, onde A é chamada Absorbância e

corresponde a $A = -\log\left(I/I_0 \right)$, sendo I_0 e I, respectivamente, as intensidades da radiação incidente e transmitida por uma amostra de caminho óptico b. Portanto, a absortividade é uma medida que descreve quão permitida é uma absorção eletrônica.

$$A = \varepsilon\, bc$$

Equação 3- Lei de Beer-Lambert

Da Equação 3 observa-se que a absorbância é diretamente proporcional à concentração da solução (**c**), ao caminho óptico (**b**) e à absortividade molar (**ε**), uma propriedade particular de cada sistema e que está associada à natureza da transição eletrônica na molécula e à probabilidade de ocorrer esta transição, ou seja, este valor será maior para transições que cumpram todas as regras de seleção e que apresente integral de recobrimento vibracional elevado. Parâmetros empíricos relacionam o valor da absortividade molar com as regras de seleção de spin e de Laporte. A Tabela 6 mostra esta relação seguida de alguns exemplos.

Tabela 6 – relação entre os valores de absortividade molar (ε) e as regras de seleção.

ε (mol/L.cm)	Restrição	Exemplos
< 1	Proibida por Spin Proibida por Laporte	Íons d^5 campo fraco, O_h
1 a 10	Proibida por Spin Proibida por Laporte	Íons d^5 campo Td
10 a 1000	Permitida por Spin Proibida por Laporte	Íons d^n em ambiente O_h, com elevado grau de covalência (ligantes orgânicos) -Íons d^n em ambiente T_d,
> 1000	Totalmente permitidos	Transições de transferência de carga Transições s-p, d-p, f-d Transições entre orbitais moleculares.

Os valores de absortividade molar determinados experimentalmente nos permitem inferir características importantes da transição eletrônica. Observa-se, portanto, que transições eletrônicas de diferentes naturezas, como transferência de carga ou d-d em compostos de

coordenação, ou transições de transferência de carga apresentam valores de ε com diferença de ordens de magnitude e, desta forma, a análise dos valores de ε auxilia na atribuição do tipo de transição observada. Além disso, a magnitude do valor de ε é de extrema importância para outra técnica utilizada nesta dissertação, a espectroscopia Raman Ressonante, que permite estudar e melhor caracterizar transferências de carga, tão importantes para o estudo da interação entre SO_2 e aminas.

1.6.2- Espectroscopia vibracional

A espectroscopia vibracional (Sala 2008) investiga, de forma geral, as transições entre os níveis vibracionais de um mesmo nível eletrônico das moléculas, o que permite a obtenção de informações sobre a geometria e ligações químicas. Para entender as transições vibracionais, o modelo mais simples utilizado é o do oscilador harmônico clássico, que resulta da Lei de Hooke para uma mola em movimento periódico e que descreve frequências vibracionais como sendo função da razão entre a constante de força desta mola e a massa reduzida do sistema, como pode ser visto na Equação 4. Porém a natureza quantizada das energias vibracionais não pode ser descrita por este modelo e, para tanto, é necessário a utilização da mecânica quântica, que ainda dentro da aproximação de que o operador de energia potencial pode ser descrito por uma função idêntica à usada para descrição da energia potencial para o caso clássico. Essa aproximação (oscilador harmônico) leva à dependência das energias dos níveis vibracionais como descrito na Equação 5.

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Equação 4- Frequência vibracional para o oscilador harmônico clássico.

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Equação 5 – Níveis de energia do oscilador harmônico quântico.

Se considerarmos a transição vibracional causada pela absorção de um fóton, podemos igualar a diferença de energia entre dois estados vibracionais à energia do fóton (Equação 6), seguindo a regra de seleção para o oscilador harmônico quântico que impõe que apenas transições entre níveis de energia com $\Delta v = \pm 1$ são permitidas. Temos então a equação que descreve a frequência de uma vibração de um modo normal (Equação 7), que pode ser reorganizada para expressar seu valor em número de onda.

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = h\nu$$

Equação 6-Variação de energia entre dois níveis consecutivos para o oscilador harmônico quântico.

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [\text{Hz}]$$

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Equação 7- Frequência de vibração expressa em Hz e em unidades de número de onda.

A espectroscopia de absorção no infravermelho (IR) baseia-se na absorção de radiação de comprimento de onda da exata energia de uma transição vibracional. Para que determinado modo normal seja ativo no infravermelho, este deve obedecer à regra de seleção de que a transição vibracional deve envolver a variação do momento de dipolo elétrico, para que este momento de dipolo oscilante da molécula possa interagir com o campo elétrico da radiação.

Outra maneira de se estudar a dinâmica vibracional das moléculas é através do efeito Raman, que envolve o espalhamento inelástico da radiação eletromagnética de forma que a diferença entre a energia da radiação incidente e espalhada consiste em um quantum vibracional. A origem dos fenômenos é muito diferente e, portanto, regras de seleção

diferentes devem ser obedecidas. No caso da espectroscopia Raman deve ocorrer variação do momento de dipolo induzido, P, na molécula devido à interação com o campo elétrico, E, da radiação incidente. Este momento de dipolo induzido pode ser descrito por:

$$P = \alpha E$$

onde α corresponde à polarizabilidade molecular. Para que a regra de seleção no Raman seja obedecida, ou seja, variação do momento de dipolo induzido, deve-se ter alteração de α com a vibração molecular. Se consederarmos α como uma função da coordenada normal de vibração, Q, em uma expansão em série de Taylor, temos que:

$$\alpha(Q,t) = \alpha_0(t) + \left(\frac{\partial \alpha(Q,t)}{\partial Q}\right)_0 Q(t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \alpha(Q,t)}{\partial Q^2}\right)_0 Q(t)^2 + \ldots$$

Considerando apenas o termo de primeira ordem nesta expansão, e descrições periódicas para o campo elétrico da radiação incidente e para a coordenada normal de vibração, temos:

$$Q(t) = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \text{ e } E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

onde, ν_0 e ν_v correspondem às frequências da radiação incidente e de vibração para um particular modo normal Q. Portanto,

$$P(t) \approx \alpha_0(t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha(Q,t)}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \cos(2\pi\nu_v t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Considerando que

$$\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}\left[\cos(a+b) + \cos(a-b)\right]$$

Podemos reescrever P(t) através de:

$$P(t) \approx \alpha_0(t)E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\alpha(Q,t)}{\partial Q}\right)_0 Q_0 E_0 \{\cos[2\pi(\nu_0+\nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0-\nu_v)t]\}$$

Equação 8

Da Equação 8, podemos observar três padrões de oscilação do momento de dipolo induzido à frequências ν_0, $\nu_0+\nu_v$ e $\nu_0-\nu_v$, dando origem aos espalhamentos Rayleigh (espalhamento elástico) e inelásticos de maior frequência (espalhamento anti-Stokes) e menor frequência (espalhamento Stokes), respectivamente, sendo estes últimos a origem para o espectro Raman. Ainda se considerando a regra de seleção para o Raman, podemos identificar que para que o espectro Raman possa ser observado, ou seja, para que o segundo termo da Equação 8 seja diferente de zero, temos que obedecer à regra de seleção:

$$\left(\frac{\partial\alpha(Q,t)}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$$

ou seja, para que exista atividade no Raman, deve-se ter variação da polarizabilidade molecular com a vibração molecular.

Dependendo da simetria das moléculas, transições vibracionais que não são visíveis na espectroscopia no infravermelho podem ser observadas através do efeito Raman, e vice-versa, sendo, portanto, técnicas complementares.

Uma vantagem da espectroscopia Raman é a possibilidade de intensificação do sinal da radiação espalhada inelasticamente. Um dos mecanismos utilizados, conhecido como efeito Raman Ressonante, consiste na excitação da molécula com radiação incidente em frequência equivalente à de uma transição eletrônica, elevando essa molécula a um estado

eletrônico real, e não virtual, como ocorre no Raman normal, e, portanto, com maior duração, tendo, como resultado, a intensificação das bandas associadas aos grupos cromóforos da molécula.

1.6.3- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é baseada na absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência entre estados de spin dos núcleos orientados num campo magnético.

Assim como observado para elétrons, núcleos apresentam um momento angular intrínseco, representado por *I.* A maioria dos núcleos apresentam spin igual a zero, enquanto alguns núcleos, como ^{1}H, ^{13}C e ^{31}P, apresentam I=1/2, e núcleos como ^{2}H, ^{14}N apresentam I=1. São os núcleos que apresentam $I \neq 0$ que são sondados pela RMN.

O número de orientações possíveis para o spin é dado por (2I+1) e sendo assim os núcleos que apresentam I=1/2, tais como ^{1}H e ^{13}C, podem assumir duas diferentes orientações quando da aplicação de campo magnético externo, chamadas aqui de α (+1/2) e β (-1/2) com população regida pela distribuição de Boltzmann e valores de energia dados por $\Delta E = \frac{h\gamma}{2\pi} B_0$ (Equação 9), onde o valor de energia é proporcional apenas a intensidade do campo magnético externo (B_0). Na Figura 12, é apresentado um modelo esquemático para os níveis de energia dos prótons, como descritos pela mecânica quântica.

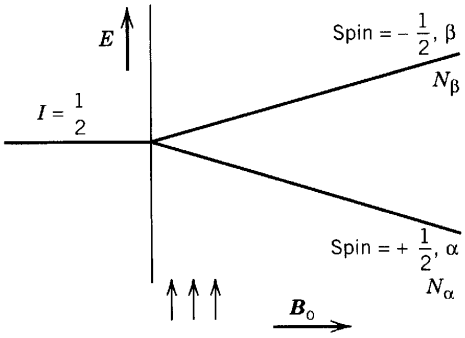


Figura 12- Dois níveis de energia dos protóns, como descritos pela mecânica quântica, em um campo magnético de magnitude B_0, N é a população. A direção do campo magnético (↑↑↑) está para cima, paralelo à ordenada, e B_0 aumenta para direita. Figura extraída (Silverstein, Webster e col. 2005)

Como este é um processo de absorção, é necessária a ressonância entre a diferença de energia de dois estados envolvidos na transição e a energia do fóton absorvido. Podemos, igualando os valores de energia dos dois processos, determinar a relação entre a frequência do fóton absorvido (ν_1), o campo aplicado, e ainda o valor da constante giromagnética γ (Equação 10), constante esta que relaciona o momento magnético μ e o de spin I, segundo a Equação 11.

$$\nu_1 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

Equação 10- Relação entre frequência da radiação absorvida e o campo aplicado.

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI} B_0$$

Equação 11- constante giromagnética

Segundo a Equação 10 seria esperado apenas um sinal de absorção para núcleos de um mesmo isótopo. Porém o efeito conhecido como "blindagem", causado pelas nuvens eletrônicas vizinhas a cada núcleo, geram variações na frequência de absorção com a variação do ambiente químico sentido por cada núcleo. Considerando este efeito a equação que descreve a frequência de absorção deve considerar a constante de blindagem (σ), cujo valor é

proporcional ao grau de blindagem sentido por cada núcleo, obtendo-se assim a frequência efetiva de ressonância (ν_{ef}) (Equação 12).

$$\nu_{ef} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma)$$

Equação 12-Frequência efetiva de ressonância

O grau de blindagem de cada núcleo depende da densidade eletrônica em torno deste, pois o efeito de blindagem está relacionado ao campo magnético gerado pela circulação dos elétrons induzida pela aplicação do campo magnético externo. Este campo gerado pela movimentação dos elétrons altera o campo sentido pelo núcleo em questão.

A diferença da frequência de absorção entre um determinado núcleo e seu padrão é chamado de deslocamento químico. Em resumo, núcleos em diferentes ambientes químicos apresentam diferentes deslocamentos químicos, característica nos permite utilizar a espectroscopia de ressonância magnética nuclear na identificação de prótons ou carbonos em diferentes ambientes, tais como, diferenciar prótons ligados a diferentes átomos como carbono, oxigênio ou nitrogênio.

1.7 - Características espectrais do SO_2

Reações entre ácidos ou bases de Lewis e SO_2 podem ser observadas, entre outras maneiras, à partir da investigação dos espectros vibracionais Raman e IR. As alterações espectrais podem ser diversas, como por exemplo, aparecimento de bandas referentes à modos vibracionais relacionados à interação entre o SO_2 e o ligante (tipicamente orgânico) e/ou deslocamentos de frequências de modos vibracionais observados nas moléculas individuais. Devido ao exposto, é de fundamental importância conhecer as características espectroscópicas do SO_2 livre para então entender as transformações moleculares quando na reação deste com

compostos de interesse. Na Figura 13 são apresentados os espectros Raman e UV-VIS do SO_2 em solução de acetonitrila seca.

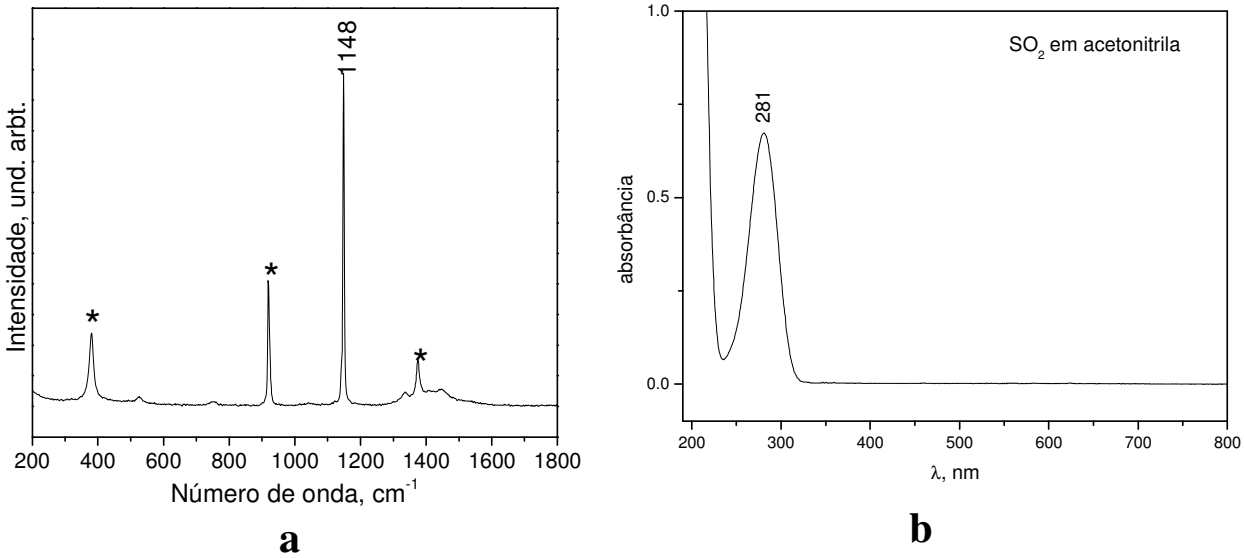


Figura 13- Espectros de SO_2 em acetonitrila, a) FT-Raman e b) UV-VIS. (* bandas do solvente, acetonitrila)

A banda observada no espectro UV-VIS em cerca de 281 nm (Figura 13b) é atribuída à transição de transferência de carga de um orbital não-ligante (majoritariamente orbital 3d do enxofre (Zhang, Wang e col. 2008)) para um orbital anti-ligante da molécula SO_2. Esta transição eletrônica na realidade não é permitida por simetria, porém a sua observação se deve a um acoplamento vibrônico (entre os estados eletrônicos e vibracionais), o que causa uma quebra na aproximação de Born-Oppenheimer (Ando 2009). Esta aproximação leva em conta que pelo fato de haver uma grande diferença entre as escalas temporais de movimento dos elétrons e dos núcleos, pode se tratar cada dinâmica de movimento separadamente, de tal forma que a posição dos núcleos constitui uma variável paramétrica para o problema eletrônico. Este acoplamento vibrônico deve ser considerado na resolução da equação de Schrödinger para obtenção dos estados do sistema. A consideração de tal acoplamento

permite a transição entre estados que anteriorente poderia ser considerada proibida por argumentos de simetria dentro da referida aproximação.

Na região do ultravioleta-vísivel existem ainda outras duas transições eletrônicas na molécula de SO_2 (Struve 1989). Na região de 200 nm existe uma banda muito intensa, que está acima da escala de detecção do equipamento no espectro mostrado. Esta transição é permitida e também envolve uma transição entre um orbital não-ligante e um orbital anti-ligante na molécula. Na região de 340-400 nm há uma transição proibida por spin e, portanto, com absortividade molar muito pequena em relação às demais, não podendo ser observada neste espectro.

Quanto aos espectros vibracionais espera-se para a molécula de SO_2 3 modos vibracionais, uma vez que, para moléculas não lineares com N átomos, são esperados 3N-6 modos vibracionais, sendo estes modos de deformação angular, e estiramentos simétrico e assimétrico. Na Figura 13a (espectro FT-Raman de SO_2 em acetonitrila) observa-se, entretanto, apenas uma banda em *ca.* 1148 cm^{-1} correspondente ao SO_2 (as bandas marcadas com * na figura são referentes ao solvente acetonitrila). Esta banda em 1148 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento simétrico da molécula, $\nu_s(SO_2)$. As bandas referentes aos outros 2 modos vibracionais, são pouco intensas no espectro Raman. Para uma análise mais detalhada do espectro Raman do SO_2 em acetonitrila apresenta-se na Figura 14 uma ampliação do espectro da Figura 13 no eixo das intensidades (a) e uma ampliação somente da banda referente ao modo totalmente simétrico (b).

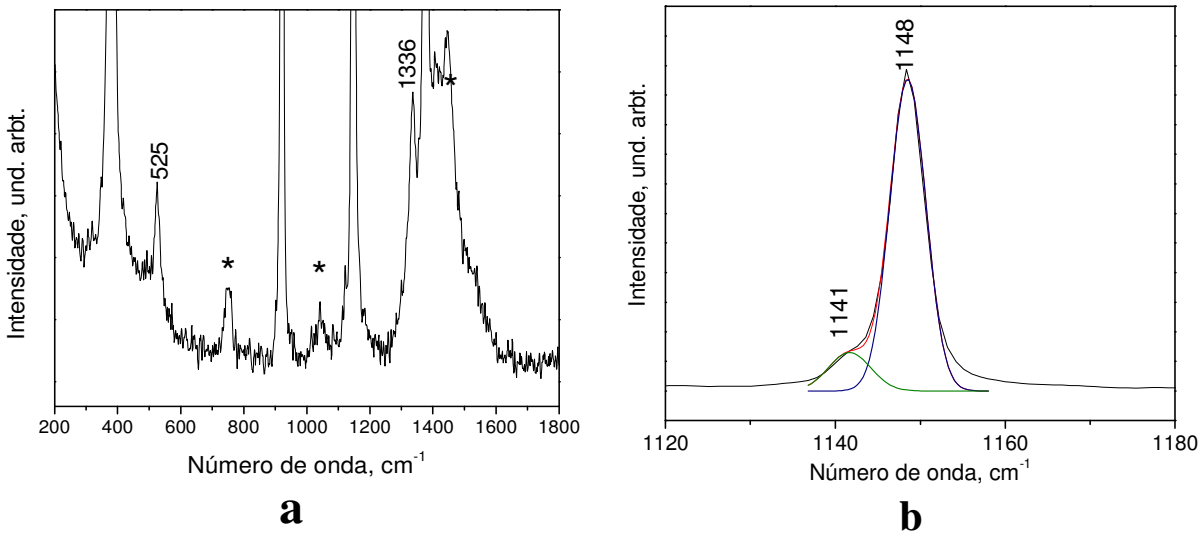


Figura 14- Espectro FT-Raman do SO_2 em acetonitrila. Em a) observa-se o espectro expandido cerca de20 vezes;em b) observa-se o ajuste de curva da banda em ca. 1145cm^{-1}. (* bandas do solvente, acetonitrila)

Na Figura 14a é possível observar as demais bandas do SO_2, sendo as bandas em 525 cm^{-1} e 1336cm^{-1} atribuídas aos modos de deformação angular, $\delta(SO_2)$, e estiramento assimétrico, $\nu_{as}(SO_2)$, respectivamente.

Observando-se detalhadamente a banda de estiramento simétrico (*ca.* 1148 cm^{-1}), nota-se através do ajuste de curva a presença de duas bandas. Lembrando da **Equação 7**, que descreve a frequência de vibração para o modelo do oscilador harmônico, percebe-se que esta grandeza é dependente da massa reduzida da molécula e, sabendo que a porcentagem isotópica natural do enxofre[18] é de 95,0% para o isótopo ^{32}S e 4,4% para o isótopo ^{34}S, pode-se, então, atribuir as duas bandas observadas ao efeito isotópico, sendo a banda em 1148 cm^{-1} do modo $\nu_s(^{32}SO_2)$ e a banda em 1141 cm^{-1} do modo ν ($^{34}SO_2$).

Devido à maior intensidade, as análises posteriores das reações de SO_2 com os ligantes de interesse neste trabalho serão grandemente focadas na análise das alterações espectrais nesta região do espectro Raman.

OBJETIVOS

2- OBJETIVOS

Compreender como se dá a interação do dióxido de enxofre com aminoálcoois de cadeia longa gerando estrutura zwitterionica. Propostos como sistemas absorvedores de SO_2 a análise da reversibilidade destes sistemas, aminoalcool-SO_2, foi realizada como forma de avaliar sua viabilidade na utilização como absorvedor de SO_2 em sistema real.

Compreender a interação do dióxido de enxofre com complexos de níquel e cyclam (1,4,8,11-Tetraazaciclotetradecano), sendo esta uma forma de investigar o mecanismo de oxidação de SO_2 à SO_4^{2-} como uma forma de minimizar a concentração do composto de enxofre gerado em sistemas industriais. Analisando-se a interação do SO_2 com o ligante orgânico e com os compostos com Ni em diferentes estados de oxidação, possibilita-se um entendimento mais detalhado da reação em meio não aquoso.

MATERIAIS E MÉTODOS

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Reagentes

Os reagentes dióxido de enxofre (White Martins, 99,9%,), oxigênio industrial (Air products), 11-bromo-1-undecanol (aldrich), dibutilamina (Aldrich) ≥99,5%, 6-bromo-1-hexanol (Aldrich), dietilamina (Aldrich), 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam) (Aldrich), perclorato de níquel (II) hexahidratado (Aldrich), foram utilizados sem tratamento prévio. Como auxiliares, foram utilizados os solventes etanol, clorofórmio, metanol e dietiléter, os sais sulfato de magnésio ($MgSO_4$), carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH), persulfato de amônia $(NH_4)_2S_2O_8$, e ácidos clóridrico (HCl), perclórico ($HClO_4$) e nítrico (HNO_3) igualmente sem tratamento prévio.

Os solventes utilizados durante reações com SO_2, acetonitrila e metanol foram previamente purificados e secos seguindo procedimentos descritos na literatura (Armarego e Chai 2009).

3.2 – Síntese dos Aminoálcoois.

3.2.1 – Síntese da 11-(N,N-dibutilamino)-1-undecanol

O composto 11-(N,N-dibutilamino)-1-undecanol (DBUA) foi sintetizado seguindo o procedimento descrito por Heldebrant e colaboradores (Heldebrant, Koech e col. 2010), pela reação de 55,70 mmol de dibutilamina (DBA) com 15,92 mmol de 11-bromo-1-undecanol em meio de etanol (100 mL) e em refluxo por *ca.* 18 horas, sob atmosfera de argônio. Após o resfriamento do sistema à temperatura ambiente, o excesso de etanol foi retirado por

rotoevaporação, resultando em um sólido de cor amarelo-pálido. Este sólido foi então dissolvido em água deionizada (100mL), que teve o pH ajustado a *ca.* 9, usando Na_2CO_3 sólido. Em seguida, foi feita extração com clorofórmio ($CHCl_3$) (3x 30 mL) e à fase orgânica foi acrescentado $MgSO_4$ anidro para a remoção de água. Depois de filtrada, a solução foi novamente rotoevaporada para retirada do $CHCl_3$, resultando em um óleo amarelo. A última etapa foi, então, a destilação deste óleo para retirada da dibutilamina restante, obtendo-se assim um líquido amarelo e pouco viscoso, a DBUA pura e seca com um rendimento de *ca.* 80 %. A reação ocorre segundo o mecanismo apresentado na Figura 15.

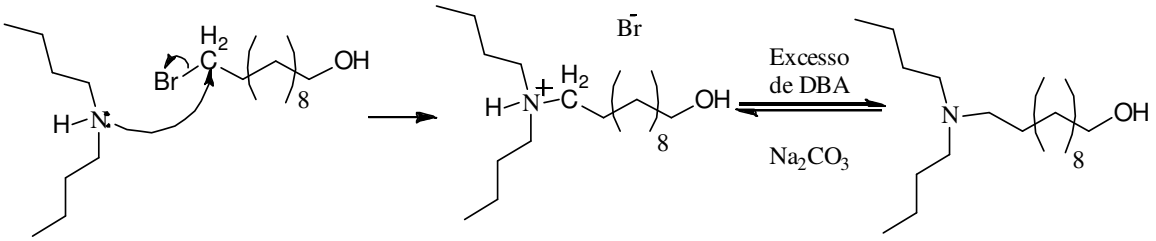


Figura 15- Mecanismo proposto para a síntese da DBUA.

3.2.2 – Síntese da 11-(N,N-dietilamino)-1-undecanol, 6-(N,N-dibutilamino)-1-hexanole 11-(N,N-dietilamino)-1-hexanol

As sínteses dos aminoálcoois 11-(N,N-dietilamino)-1-undecanol (DEUA), 6-(N,N-dibutilamino)-1-hexanol (DBHA) e 6-(N,N-dietilamino)-1-hexanol (DEHA) foi adaptada da síntese da DBUA descrita por Heldebrant [Heldebrant et al. 2010]. De forma geral síntese destes compostos foi realizada pelo refluxo por 18-24h em etanol de *ca.* 16 mmol de bromoálcool (6-Br-hexanol e 11-Br-undecanol) e 56mmol de amina (dietilamina e dibutilamina), seguido da retirada do solvente, dissolução em H_2O e ajuste de pH ≈ 9 para os compostos com grupamento dibutilamina e pH ≈ 11 para compostos com grupamento

dietilamina. A etapa seguinte foi a extração com $CHCl_3$ e secagem com $MgSO_4$ anidro, seguido de rotoevaporação do solvente e então a destilação para retirada de resquícios de solvente ou base não reagida. Na Figura 16 é apresentado o resumo geral da síntese dos 4 aminoálcoois estudados e na Tabela 7 a combinação entre aminas e bromoálcoois utilizadas para a síntese de cada um deles.

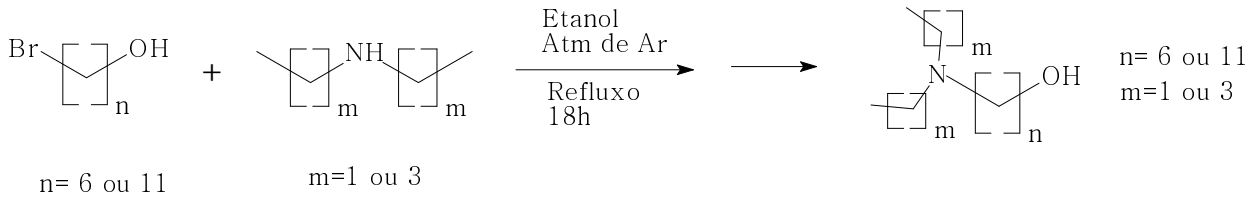


Figura 16- Síntese geral dos 4 aminoálcoois.

Tabela 7 - Quadro geral dos reagentes (aminas e álcoois) utilizados para a síntese de cada aminoálcool.

Álcool / **Amina**	Br–(CH2)6–OH 6-Br-hexanol	Br–(CH2)11–OH 11-Br-undecanol
HN(CH2)2 DEA	N(CH2)6–OH DEHA	N(CH2)11–OH DEUA
HN(CH2)4 DBA	N(CH2)6–OH DBHA	N(CH2)11–OH DBUA

3.3 – Síntese dos complexos de cyclam com Ni(II) e Ni (III)

3.3.1- Síntese do complexo [Ni(cyclam)](ClO_4)$_2$

A síntese do complexo [Ni(cyclam)](ClO_4)$_2$ foi realizada seguindo o procedimento descrito na literatura (Bosnich, Tobe e col. 1965), pela reação de 0,9 g de perclorato de níquel(II) em 40 mL de etanol e 0,5g de cyclam em 20 mL de etanol. Esta mistura foi então evaporada a *ca.* 15 mL, os cristais amarelos formados foram dissolvidos em acetona e reprecipitados com éter, em seguida filtrados e lavados com éter gelado. Obtendo-se um sólido amarelo, cujos dados de análise elementar estão apresentados na Tabela 8. A reação apresentou um redimento de *ca.* 84%.

Tabela 8- Análise elementar do complexo [Ni(cyclam)](ClO_4)$_2$ sintetizado. * Os valores experimentais de porcentagem em massa dos elementos O e Cl não foram determinados por questões experimentais pela central analítica do IQUSP.

Elemento	% em massa teórica	% em massa experimental
Ni	12,8	12,25
C	26,22	26,13
H	5,24	5,17
N	12,23	12,10
Cl	15,51	---
O	27,97	---

3.3.2- Síntese do complexo $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$

A preparação do complexo, foi realizada adaptando-se o procedimento descrito na literatura (Gore e Busch 1973), pela adição de HNO_3 concentrado (3 mL) ao $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ (1g), seguido da adição lenta de H_2O (6mL), obtendo-se um precipitado verde que foi filtrado, lavado com metanol gelo, e seco em vácuo. Os resultados referentes a análise elementar do composto obtido são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Análise elementar do complexo $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$ sintetizado. * Os valores experimentais de porcentagem em massa dos elementos O e Cl não foram determinados por questões experimentais pela central analítica do IQUSP.

Elemento	% em massa teórica	% em massa experimental
Ni	12,17	11,84
C	24,89	25,05
H	4,87	4,92
N	17,42	17,54
Cl	7,36	---
O	33,18	---

3.4- Reação com SO_2

A preparação dos compostos contendo SO_2 foi realizada em sistemas fechados, sob fluxo de N_2 seco, para garantir a ausência de ar e água, uma vez que SO_2, na presença deste solvente, resulta na formação de H_2SO_3 que por sua vez é facilmente oxidado a H_2SO_4.

Os complexos foram preparados por dois métodos, os quais foram desenvolvidos anteriormente no laboratório de espectrocopia molecular (LEM), conforme descrito por Faria (Faria 1985) e Ando (Ando 2009).

O primeiro método consiste no borbulhamento direto do $SO_{2(g)}$ na solução do reagente de partida, sendo que para otimizar este processo e evitar a entrada de água no sistema utiliza-se um tubo lavador de gás adaptado. O segundo método, por sua vez, consiste na condensação de SO_2 líquido sob o reagente de partida sólido, formando uma solução que pode ser vedada em tubo de vidro sob pressão, mantendo assim o SO_2 líquido. Pode-se ainda evaporar o SO_2 em excesso mantendo-se apenas o produto de interesse. Na Figura 2 são mostradas as aparelhagens utilizadas nos dois métodos aqui descritos.

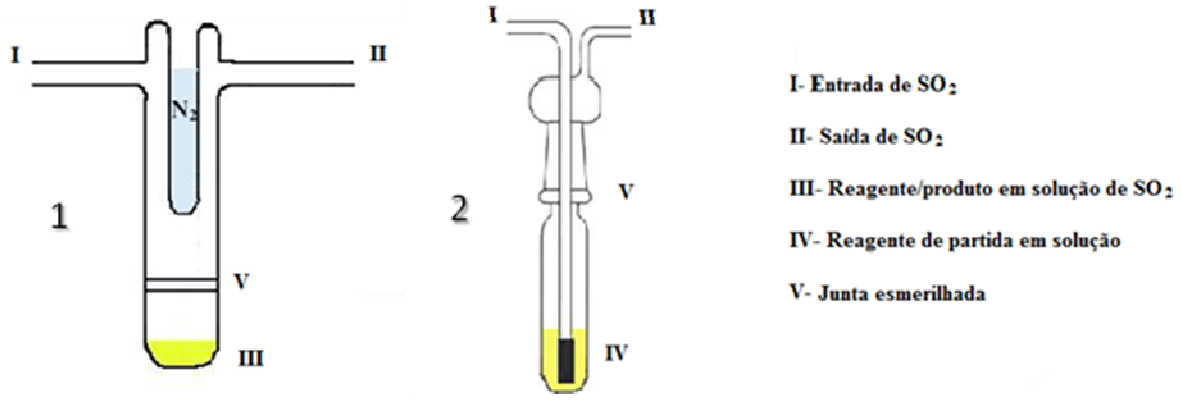


Figura 17- Aparelhagens utilizadas para síntese: 1 pelo método de condensação para posterior evaporação do SO_2; 2 pelo método de borbulhamento (Figura adaptada (Ando 2009)).

Devido a alta viscosidade dos produtos formados a partir da reação do SO_2 com aminoálcoois fez-se necessário desenvolver e construir um novo conjunto de vidrarias que permitissem a obtenção dos espectros Raman diretamente na cela na qual a reação era realizada, sem se fazer necessário a vedação deste a fogo, visto que pretendia-se realizar os estudos de reversibilidade destes sistemas. Com o auxilio do Prof. Dr. Oswaldo Sala,

professor aposentado do IQUSP, a vidraria apresentada esquematicamente na Figura 18 foi construída, sendo que as manipulações de abertura do sistema para colocação da tampa foram realizadas em glove bag sob atmosfera de N_2.

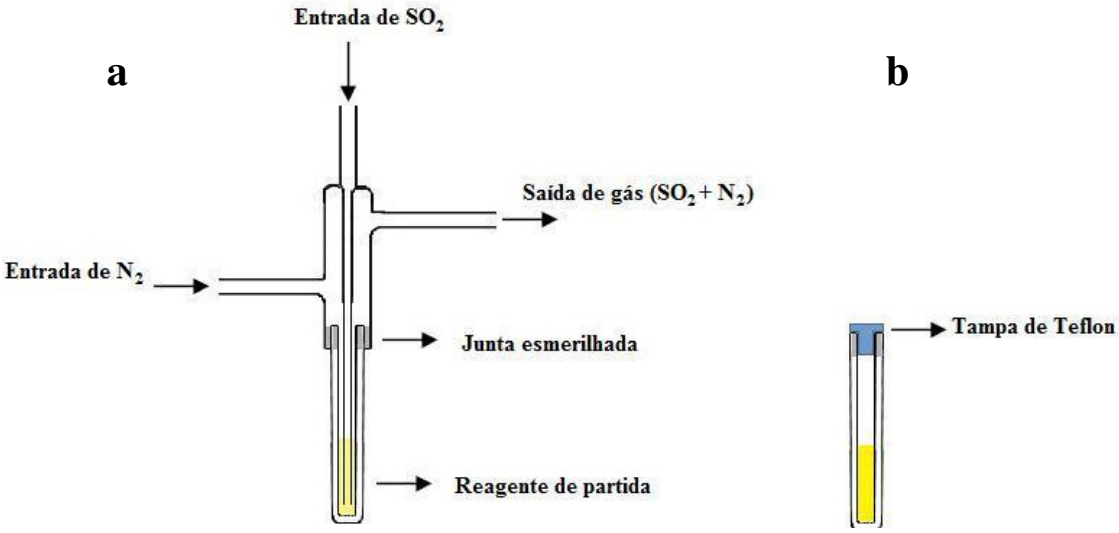


Figura 18- (a) Aparelhagem desenvolvida para a formação dos sistemas aminoálcool-SO_2,(b) Detalhe da parte inferior da aparelhagem, utilizada também para a obtenção dos espectros Raman.

3.4- Equipamentos utilizados

Os espectros UV-VIS foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro UV-VIS-NIR Shimadzu UV-PC-3101, em cubetas de quartzo Hellma de diferentes caminhos ópticos.

Os espectros Raman foram obtidos no espectrômetro FT-Raman Bruker RFS 100, contendo laser Nd^{3+}/YAG com excitação em 1064 nm, Raman ressonante foram obtidos no espectrômetro Jobin-Yvon T64000 equipado com sistema triplo monocromador e CCD (Charge-Coupled Device) (RCA C31034-A02) e utilizando-se o laser misto de "Ar-Kr" (Coherent INNOVA 70 C) com diferentes linhas de laser na faixa de comprimentos de onda entre 351 e 800 nm.

As medidas de microscopia Raman foram realizadas nos equipamentos Renishaw System 3000 equipado com microscópio Raman confocal Olympus (BH2-UMA) e as medidas foram realizadas com lentes de ampliação de 50 X com abertura numérica de 0,5. A radiação excitante utilizado foi a linha em 488,0 nm de um laser Ar (Coherent 31-2140-000). E Renishaw inVia equipado com microscópio Leica DM 25000 M, com radiação incidente em 632,8 nm de um laser de He-Ne (Renishaw RL633).

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos utilizando-se os instrumento FTIR-Bomen MB-100, e Bruker ALPHA, ambos com óptica de KBr.

Os espectros de RMN foram realizados na central analítica do IQUSP, nos equipamentos Bruker DPX300 e Bruker DRX500. As medidas termogravimétricas (TG) também foram realizadas na central analítica do IQUSP, com faixa de medida de 25º-500°C, rampa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de nitrogênio a uma taxa de 10mL/min.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.2- Interação entre aminoalcóois e SO_2.

A abordagem utilizada neste trabalho envolve a comparação direta dos resultados obtidos da interação dos reagentes de partida na síntese dos aminoálcoois (amina secundária e álcool), bem como dos aminoálcoois sintetizados, com o dióxido de enxofre. Desta forma, seguiremos como ordem de análise dos resultados primeiramente o estudo da interação do SO_2 com os reagentes de partida puros e em seguida com os aminoálcoois. O primeiro sistema (SO_2 + reagentes de partida) é tomado como base para interpretação e um melhor entendimento da interação entre o SO_2 e os aminálcoois.

4.2.1- Reagentes de partida

Como em princípio os aminoálcoois apresentam na sua estrutura dois grupos do tipo base de Lewis (amina e álcool) enquanto que o SO_2 apresenta caráter anfotérico, uma reação do tipo ácido-base de Lewis seria possível a partir da interação entre o SO_2 e cada um destes grupos. Desta maneira, o entendimento da reação entre o SO_2 e o aminoálcool requer o estudo dos espectros do álcool e da amina (separadamente) na ausência e na presença de SO_2. Com intuito, realizamos estudos prévios com os reagentes de partida, ou seja, com os alcoóis dos dois tamanhos de cadeia investigados (11-bromo-1-undecanol e 6-bromo-1-hexanol) e com as aminas (dietilamina e dibutilamina) com grupos substituintes que geram maior ou menor impedimento estérico, o que poderia alterar as características das interações ácido-base com o SO_2

4.2.1.1- Interação de SO_2 e álcoois – 11-Br-undecanol e 6-Br-hexanol

Apresentamos a seguir as análises espectroscópicas referentes aos álcoois e aos sistemas álcool/SO_2. Na Figura 19 são mostrados os espectros vibracionais do 11-Br-undecanol puro e após a condensação direta de $SO_{2(l)}$ sobre o sólido, seguida da evaporação do SO_2. Na Figura 20 são apresentados os espectros do 6-Br-hexanol puro e após o borbulhamento de SO_2 diretamente no líquido.

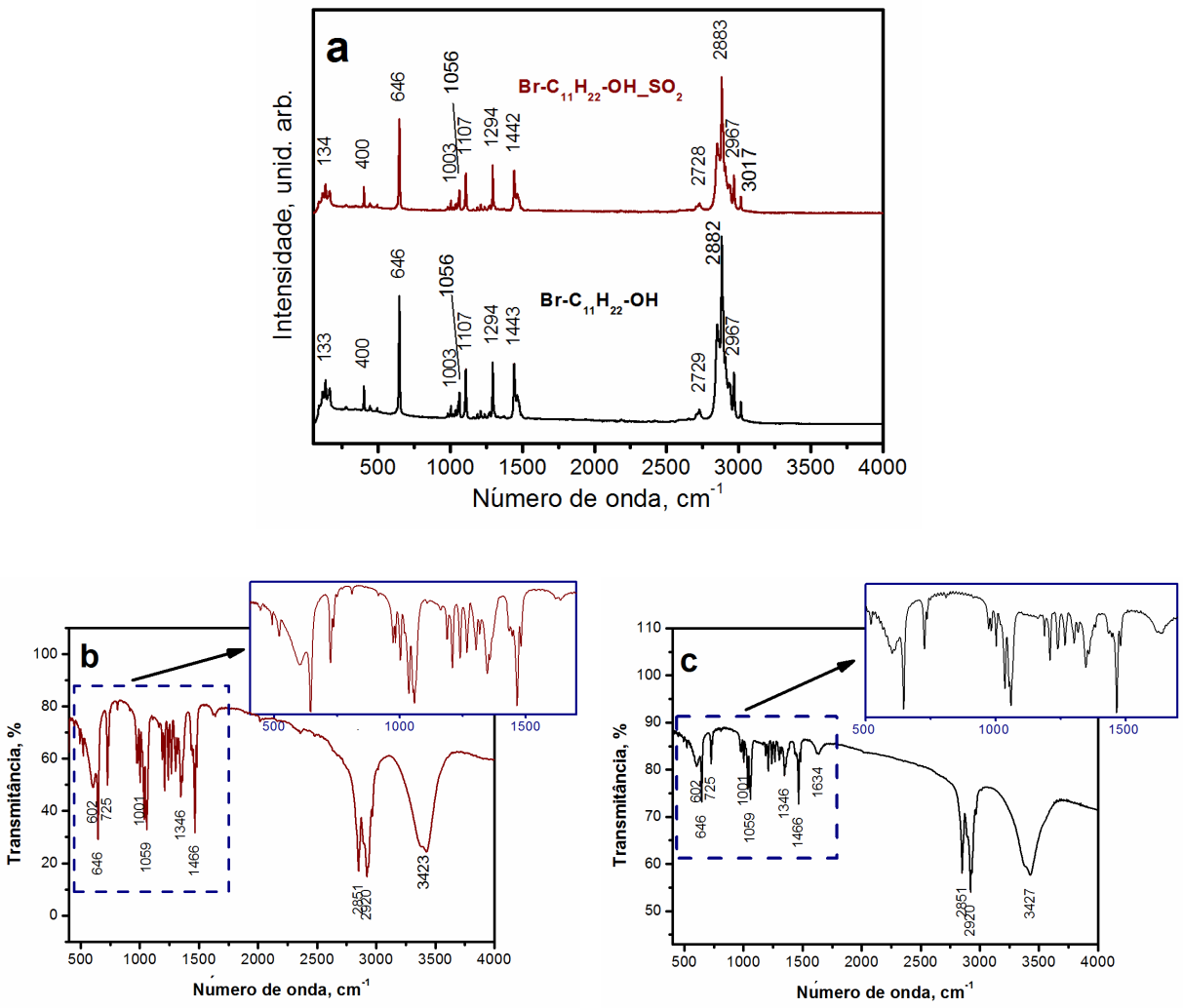


Figura 19- (a) Espectros FT-Raman do 11-bromo-1-undecanol e 11-bromo-1-undecanol em presença de SO_2; (b) Espectro IR do 11-bromo-1-undecanol em pastilha de KBr e (c) Espectro IR do 11-bromo-1-undecanol após interação com SO_2.Espectros obtidos em pastilha de KBr.

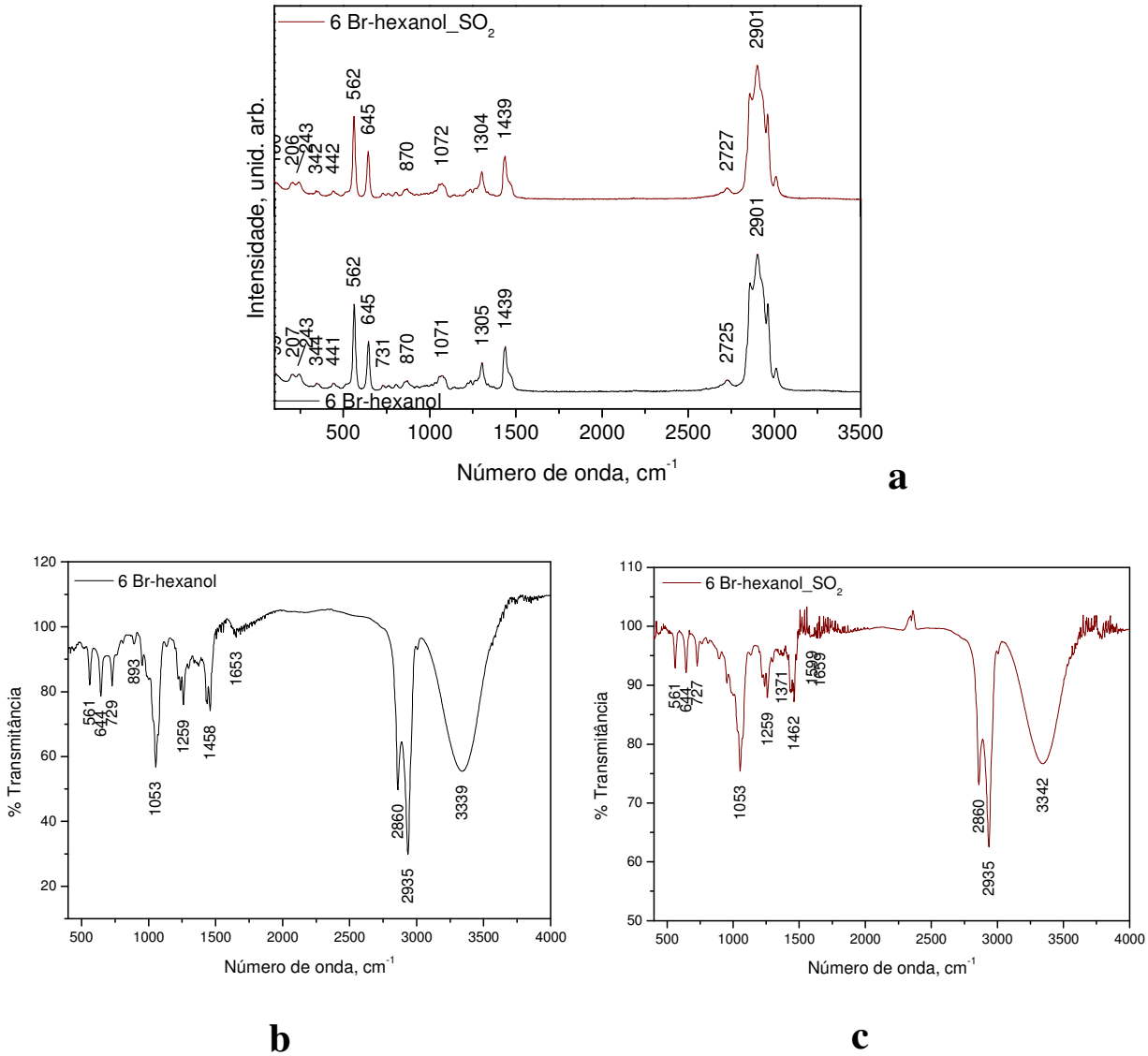


Figura 20-(a) Espectros FT-Raman do 6-bromo-1-hexanol e 6-bromo-1-hexanol reagido com SO_2; (b) Espectro IR do 6-bromo-1-hexanol líquido em cela com janela de KBr e (c) Espectro IR do líquido após borbulhameto de SO_2 em 6-bromo-1-hexanol. O espectro foi obtido com o auxílio de uma cela com janela de KBr.

Analisando-se as Figura 19 e Figura 20, observamos que não são observadas alterações espectrais quando na inserção de SO_2 no sistema contendo o álcool, o que indica que o SO_2 não reage diretamente com o mesmo. Este resultado é interessante, pois dá um

indício de que as possíveis alterações espectrais devido às interações entre SO_2 e os compostos do tipo aminoálcoois não deveriam ocorrer via interação com o grupo álcool destes compostos. Desta forma, possíveis alterações espectrais observadas poderiam ser produto de uma interação entre o SO_2 e o grupo amina destes dos aminoálcoois. Para tanto, no que segue as interações entre as aminas alifáticas e SO_2 serão investigadas.

4.2.1.2- Interação de SO_2 e aminas – dietilamina e dibutilamina

Para uma melhor interpretação dos resultados obtidos foram também analisadas as possíveis alterações espectrais quando na exposição de SO_2 às aminas utilizadas para as sínteses dos aminoálcoois. As aminas dibutilamina e dietilamina são substâncias líquidas à temperatura ambiente e desta forma a exposição de SO_2 foi feita através de borbulhamento do mesmo. Nas Figura 21 e Figura 22 são apresentados os espectros vibracionais das aminas da dibutilamina (DBA) e dietilamina (DEA), respectivamente, e os mesmos após a exposição à SO_2.

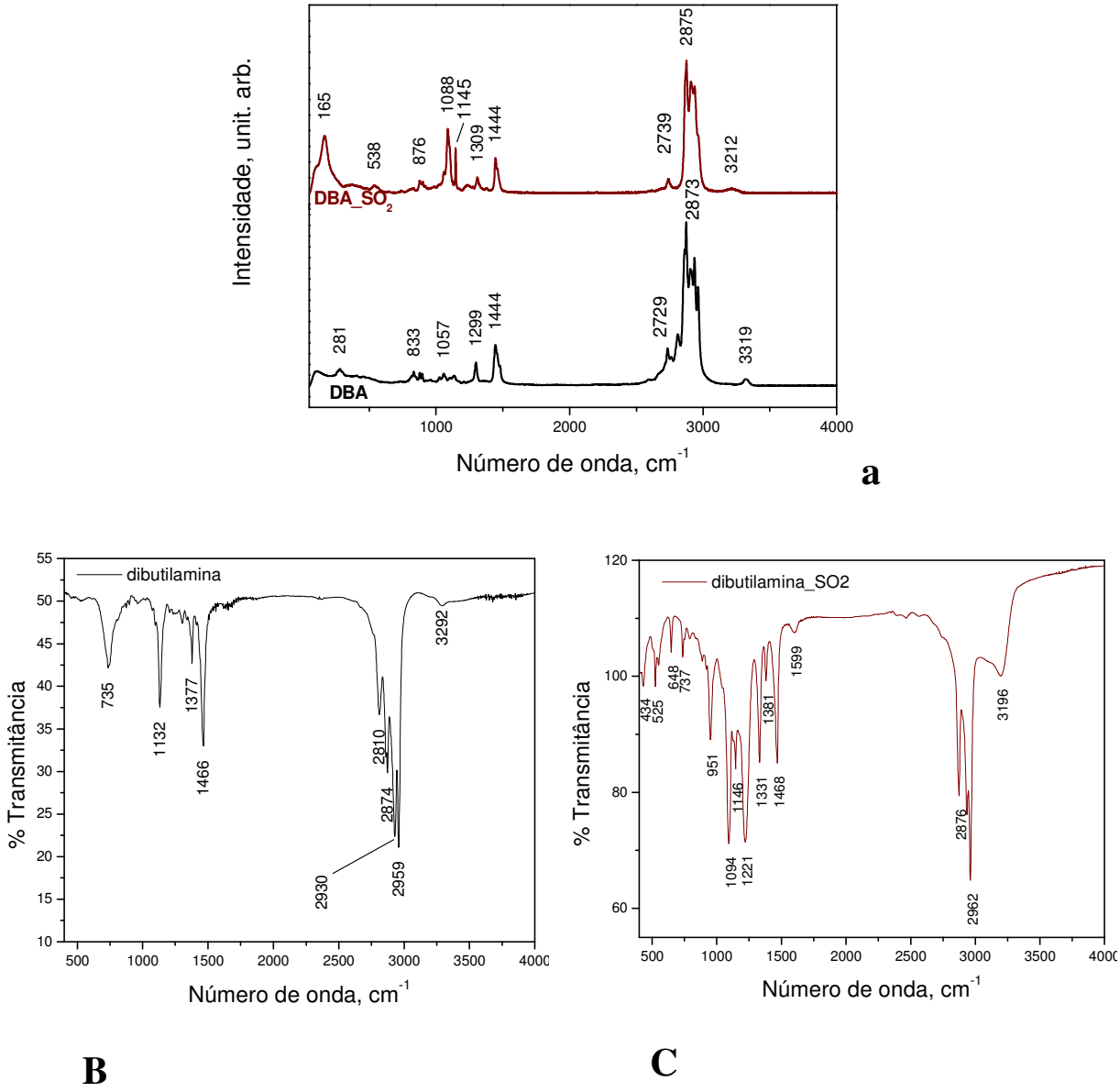


Figura 21- a) Espectros FT-Raman da dibutilamina e dibutilamina reagida com SO_2; b) Espectro IR da dibutilamina e c) Espectro IR da dibutilamina reagida com SO_2.

Ao contrário do observado para os álcoois no ítem anterior, a inserção de SO_2 nos sistemas contendo aminas leva a observação de importantes alterações espectrais. Nos espectros Raman da Dibutilamina (DBA) pura e com SO_2 (Figura 21a) nota-se claramente a presença de duas bandas intensas na região de ca. 1100 cm^{-1} apenas na amostra contendo SO_2. A banda em ca. 1145 cm^{-1} apresenta alta correspondência com a banda de estiramento

totalmente simétrico do espectro de SO_2 em acetonitrila apresentado na Figura 13. Na verdade, a banda é muito semelhante, tanto na posição quando no formato (banda fina), o que nos leva a interpretar como sendo sinal referente ao SO_2 que não apresenta interação forte com a DBA, ou seja, que não apresenta uma ligação química forte com a DBA.

A outra alteração espectral importante é a existência de uma banda intensa em 1088 cm^{-1} que não é observada no espectro da DBA pura. Esta banda pode ser atribuída à molécula de SO_2 interagindo com a DBA através de uma ligação química por meio de recobrimento entre os orbitais n da amina e π^* (orbital "*pi*"anti-ligante) do SO_2. Pelo fato de que a ligação se dá via tranferência de elétrons para um orbital anti-ligante do SO_2 (ou seja, SO_2 agindo como um ácido de Lewis) há um decréscimo da constante de força das ligações SO e, portanto, uma diminuição da frequência de estiramento do SO_2 ligado quimicamente, o que justifica o deslocamento da banda para menor frequência. Note que neste caso o SO_2 está ligado quimicamente e, portanto, o modo normal correspondente a esta banda em 1088 cm^{-1} apresenta contribuições correspondentes à amina, mas que pode ser aproximado como sendo majoritariamente constituído por movimentos vibracionais do grupo $-SO_2$. O formato mais alargado desta banda em relação ao caso do espectro do SO_2 em acetonitrila pode ser um reflexo de interações muito mais pronunciadas que o SO_2 experimenta neste caso, devido a sua vizinhança química.

No espectro IR observam-se grandes variações nos espectros da DBA e DBA-SO_2. As mais evidentes e que comprovam a presença de SO_2 no produto é o aparecimento das bandas em 1331 e 525 cm^{-1}, que podem ser atribuídas ao SO_2 (estes são modos de estiramento assimétrico e deformação angular, respectivamente). Outra alteração substancial ocorre na região alta do espectro, em que a banda em *ca.* 3300 cm^{-1}, que pode ser atribuída ao

estiramento N-H na DBA, desaparece, dando origem a uma banda em *ca.* 3200 cm^{-1}, com formato de banda completamente diferente em relação à primeira. Esta mudança nos espectros, em conjunto com a alteração da banda previamente atribuída ao estiramento da ligação N-H, estão de acordo com o esperado em relação à interação da DBA com SO_2, ou seja, que se dá através da transferência de carga do par de elétrons do N para o orbital anti-ligante do SO_2.

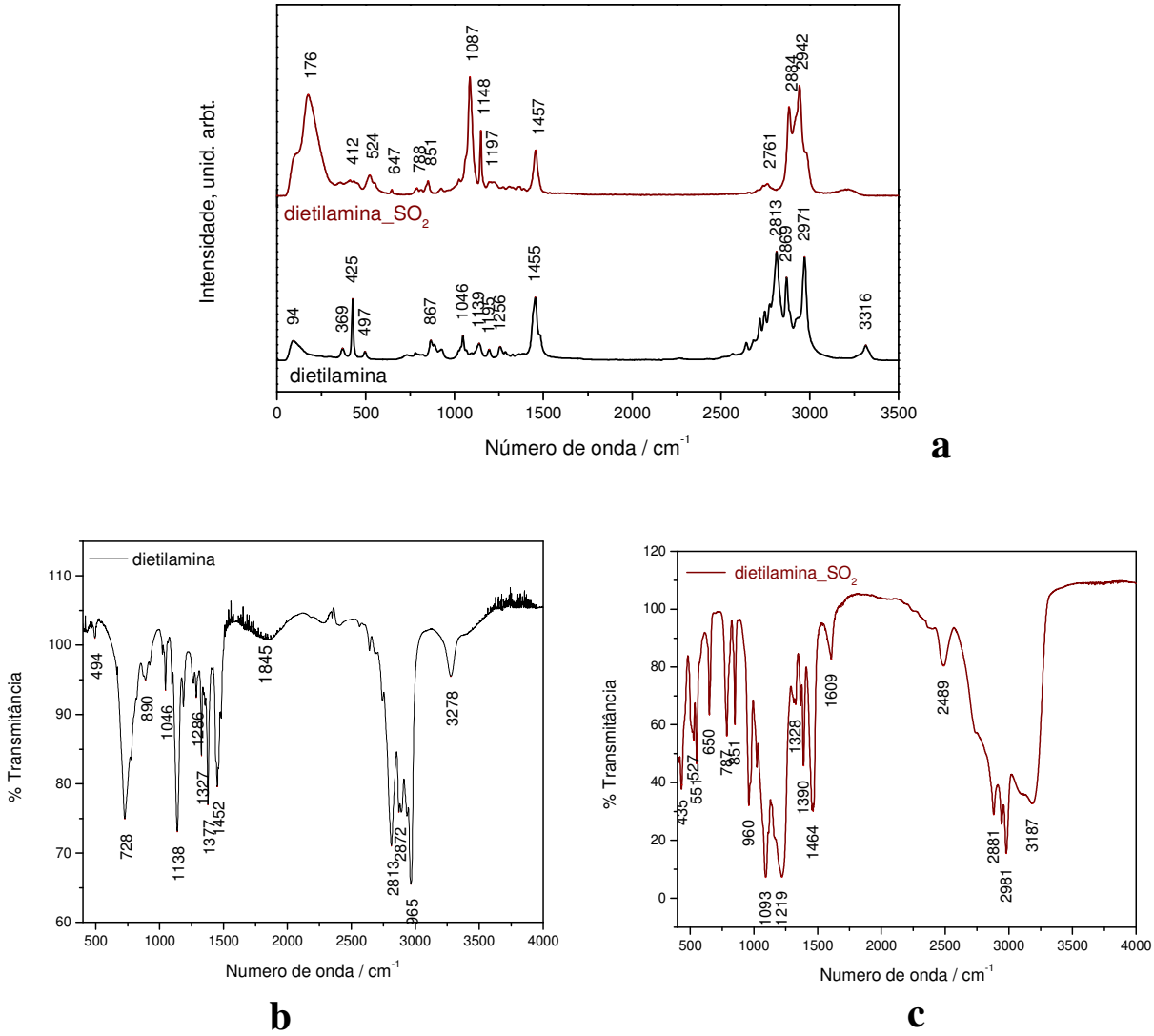


Figura 22- (a) Espectros FT-Raman da dietilamina e dietilamina reagida com SO_2; (b)Espectro IR da dietilamina e (c) Espectro IR da dietilamina reagido com SO_2.

No caso da DEA, alterações espectrais semelhantes às discutidas para os espectros dos sistemas DBA e DBA-SO_2 são também observadas para os sistemas DEA e DEA-SO_2, ou seja, novamente observa-se o aparecimento de duas bandas em torno de 1100 cm^{-1} quando na presença de SO_2, além de alterações na região em que se encontra a banda de estiramento N-H. Estes resultados sugerem que ocorre o mesmo tipo de interação entre SO_2 e a DEA, ou seja, via tranferência de carga do orbital n da amina para o π^* do SO_2. Note que as alterações na região alta do espectro é bastante mais pronunciada para o caso da DEA em relação à DBA. Além da presença de uma banda mais intensa em ca. 2490 cm^{-1} atribuída aos modos de combinação do SO_2 (Song, Liu e col. 2005), nota-se um alargamento e deslocamento das bandas atribuídas à amina. Tais resultados podem indicar que a interação do SO_2 com a amina secundária de menor cadeia alifática é mais forte, uma vez que esta interação resulta em um a maior perturbação ao sistema. Esta nova banda quando na incorporação do SO_2 poderia ser atribuída à estiramento do tipo O-H resultante da interação do próton da amina pura com os oxigênios do SO_2 para estabilização de cargas no nitrogênio após ligação com o SO_2. Esta extensão da interação entre o próton e o grupo -SO_2 será dependente da extensão da cadeia alifática, uma vez que a mesma que pode estabilizar a carga positiva no nitrogênio por efeito do tipo indutivo, sendo este efeito tanto maior quanto maior as cadeias alquílicas. Como no caso da DBA este efeito de estabilização de carga positiva no nitrogênio é maior do que na DEA, a interação entre o próton e os oxigênios na DBA pode ocorrer em menor extensão. Esta característica poderia levar a menores alterações na região alta do espectro (região em torno de 3000 cm^{-1}) no caso da DBA em relação à DEA, fato que é realmente observado nos espectros IR das Figura 21 e Figura 22 e, portanto, pode ser utilizado como possível explicação para as alterações espectrais observadas.

Os resultados apresentados para a interação entre SO_2 e os dois tipos de reagentes (álcool e amina) sugere que semelhantes alterações espectrais sejam observadas para a interação entre SO_2 e compostos do tipo aminoálcool. A seguir avaliaremos a qualidade desta previsão analisando os espectros do produto da interação entre o aminoálcool 11-(N,N-dibutilamino)-1-undecanol e o SO_2.

4.2.2- 11-(N,N-dibutilamino)-1-undecanol (DBUA)

O sistema proposto por Heldebrand e *col.(Heldebrant, Koech e col. 2010)* consiste na utilização de um aminoálcool como capturador de SO_2. A proposta dos autores é a de que o produto da reação entre o SO_2 e tais compostos levaria à formação de um zwiteríon. Esta formação do composto zwiteriônico seria devida a presença conjunta dos grupos álcool e amina na molécula, possibilitando uma reação do tipo ácido-base entre o SO_2 e o grupo álcool via estabilização de cargas no oxigênio pela transferência do próton para o grupo amino da molécula. Note que este comportamento diferente do que se observou para o caso da interação entre um álcool e o SO_2 discutida na sessão anterior, em que nenhuma reação foi observada, tornando, desta forma o sistema por si de grande interesse para o entendimento das interações entre SO_2 e possíveis sistemas de captadores deste gás e, consequentemente, "*design*" de novos capturadores. Nossa intenção nesta sessão é a de investigar a possibilidade de formação deste zwiteríon através da sua investigação espectroscópica e em seguida, analisar as propriedades deste sistema frente à captura de SO_2 quando diferentes combinações de aminas e alcoóis são empregadas para a formação dos aminoálcoois.

O primeiro sistema investigado nesta proposta foi o descrito por (Heldebrant, Koech e col. 2010), no qual efetuamos estudos espectroscópicos (Raman, IR e RMN) para analisar o produto da reação e a possível formação de um composto zwiteriônico como o descrito

anteriormente. Este sistema foi utilizado como modelo para a interpretação dos espectros obtidos após reação de SO_2 com os diferentes aminoálcoois preparados.

Na Figura 23 são apresentados os espectros vibracionais e o ^{1}H RMN do 11-(N,N-dibutilamino)-1-undecanol puro, bem como a fórmula estrutural do mesmo com uma numeração dos carbonos da molécula para interpretação do espectro ^{1}H RMN.

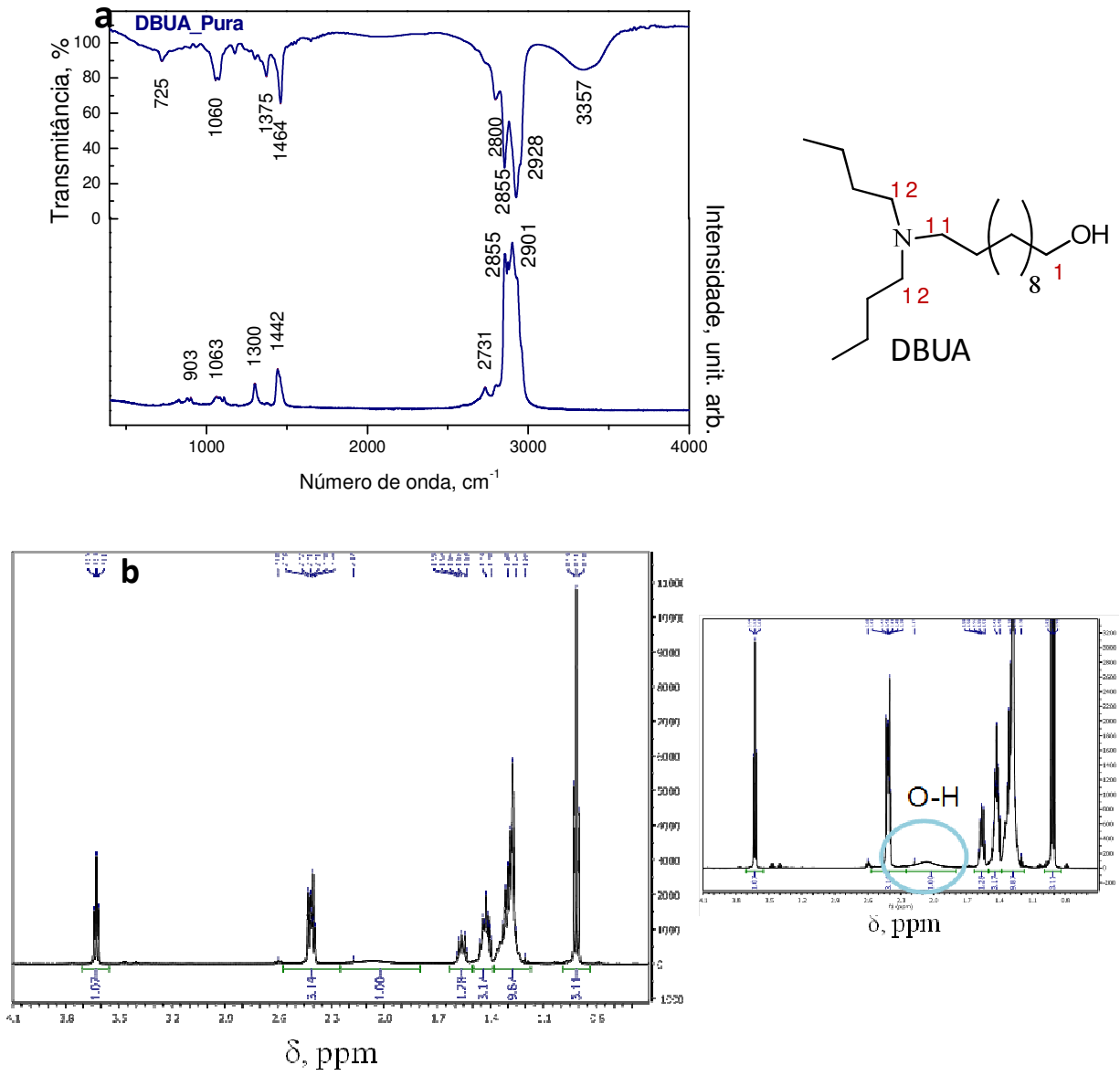


Figura 23 - Espectros do DBUA puro: (a) vibracional (Raman linha inferio e IR linha superior) e (b) esquerda: ^{1}H RMN. Na figura é apresentada também a fórmula estrutural da DBUA com uma numeração

dos carbonos para análise do espectro ^{1}H RMN. direita: ampliação do espectro ^{1}H RMN na região até 4 ppm.

Considerando-se a reação entre DBUA e SO_2, na decrição mecanística de (Heldebrant, Koech e col. 2010) a reação ocorre através do grupo álcool da molécula, e, portanto, esperamos observar alterações nos espectros vibracionais de regiões características de modos que envolvem os grupos álcool e amina da DBUA. Por exemplo, se a reação realmente ocorre através do grupo álcool esperamos observar desaparecimento da banda correspondente ao estiramento O-H que aparece como uma banda larga na região de 3350 cm^{-1} e o surgimento de uma banda referente ao estiramento N-H (Heldebrant, Koech e col. 2010). Além disso, novas bandas no espectro vibracional são esperadas a partir da reação com o SO_2, além das características desta molécula que já foram discutidas anteriormente neste trabalho (Heldebrant, Koech e col. 2010).

Nos espectros de ^{1}H RMN da Figura 23b, as principais características observadas são um pico em 3,6 ppm referente aos hidrogênios ligados ao carbono adjacente (α) ao grupo OH, os picos em 2,4 ppm referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos adjacentes ao nitrogênio da amina terciária e uma série de outros picos atribuídos aos hidrogênios da cadeia carbônica. Na região de 1,9-2,3 ppm observa-se uma banda larga característica da presença de grupamento álcool. Estes espectros apresentados na Figura 23, referentes à DBUA pura servirão de base de comparação com o produto da reação entre a mesma e o SO_2. O mecanismo proposto para a reação entre este aminoálcool e o SO_2 é apresentado na Figura 24.

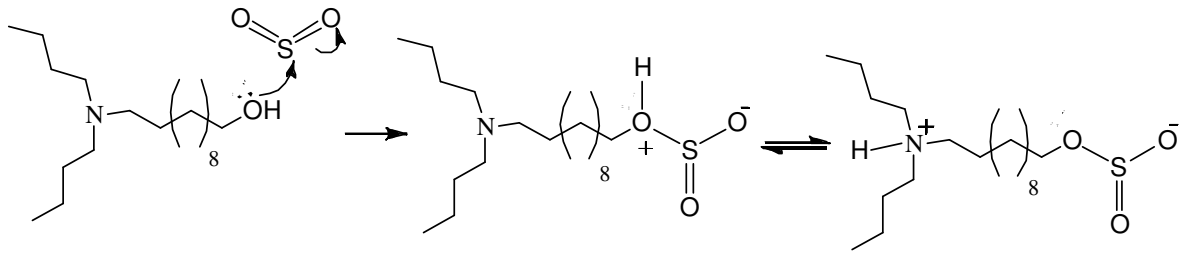


Figura 24- Mecanismo proposto para a reação entre DBUA e SO_2 para a formação do composto zwiteriônico.

De acordo com o mecanismo proposto na Figura 24, adaptada de (Heldebrant, Koech e col. 2010), o produto final da reação apresenta o grupo amina protonado e um grupo do tipo alquilsulfito ($R\text{-}SO_3^-$). Se um produto semelhante à estrutura apresentada na Figura 24 pode ser formado quando na presença de SO_2, modos vibracionais referentes ao estiramento N-H e que apresentam alta contribuição do grupo alquilsulfito devem ser observados nos espectros Raman e IR.

Na Figura 25 são apresentados os espectros vibracionais e ^{1}H RMN da DBUA após passagem direta do $SO_{2(g)}$ pela amostra líquida pura. Na Figura 25 é apresentada a estrutura do produto zwiteriônico do mecanismo da reação apresentado na Figura 25 para uma melhor discussão dos espectros de ^{1}H RMN

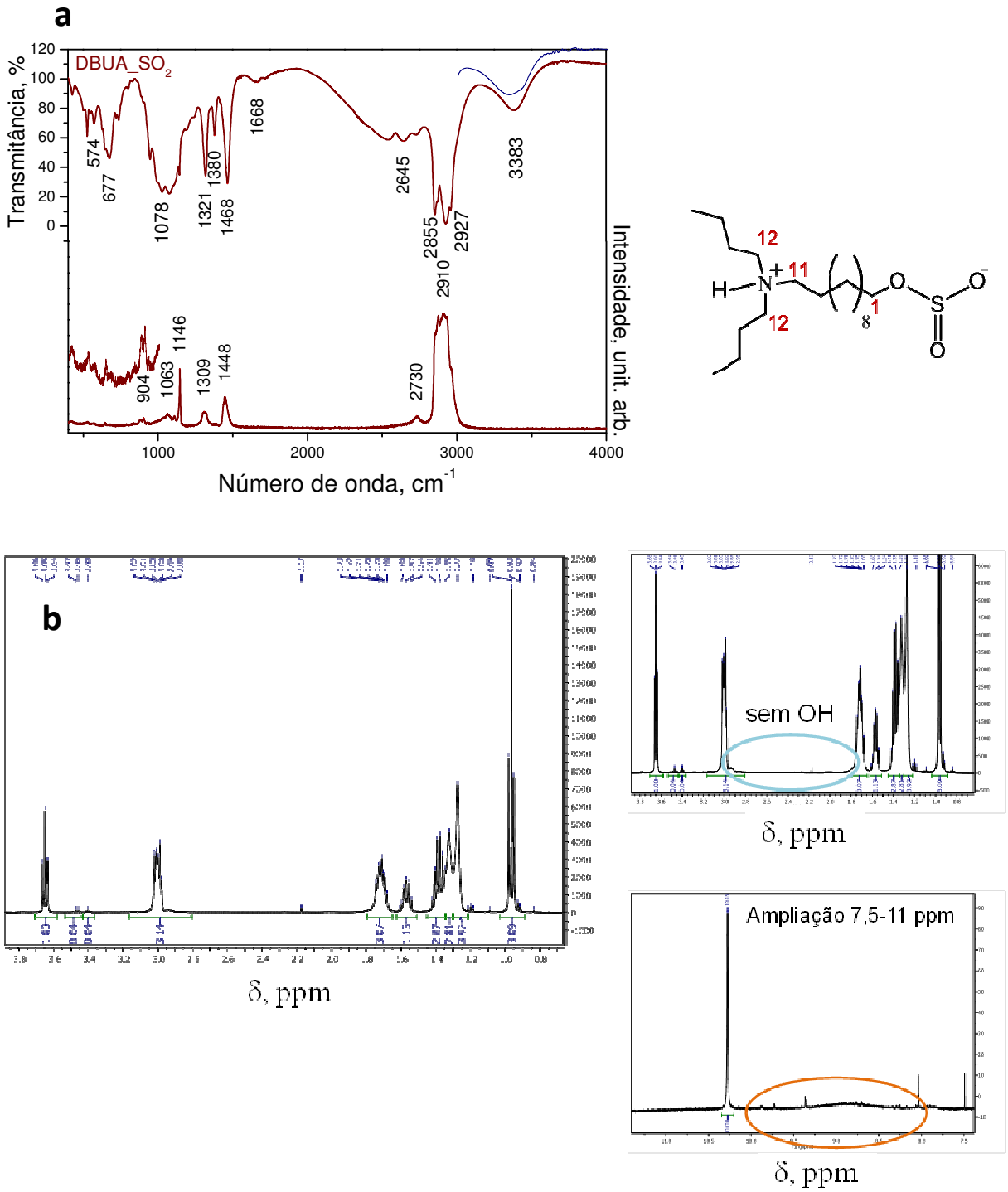


Figura 25- Espectros do DBUA-SO_2, cuja estrutura considerada é a do zwiteríon apresentada. a) espectros vibracionais (Raman linha inferio e IR linha superior) e b) ^{1}H RMN, em que também são apresentadas ampliações nas regiões até 4 ppm e entre 7,5 e 11 ppm.

Na Figura 25a são apresentados os espectros Raman (parte inferior) e IR (parte superior) do produto da interação entre SO_2 e DBUA. No espectro IR, na região em torno de

3300 cm^{-1} é apresentada junto com a observada no espectro da DBUA pura (linha azul) para fins de comparação. No espectro Raman, na região abaixo de 1000 cm^{-1} é apresentada uma ampliação, uma vez que na escala em que o espectro é apresentado, bandas nesta região dificilmente podem serem visualizadas. Comparando-se os espectros Raman e IR das Figura 25a e Figura 23a, nota-se que os espectros são completamente distintos. Por exemplo, a região em torno de 1050 cm^{-1} no espectro IR da DBUA-SO_2 apresenta-se como um envelope de um número consideravelmente grande de bandas, enquanto que no caso da DBUA pura, podem ser facilmente visualizadas bandas mais finas e resolvidas. Além disso, observa-se uma variação no formato da banda em torno de 3300 cm^{-1} no espectro IR. Esta banda está associada ao grupo-OH no caso dos espectros da DBUA pura. Outra observação interessante no espectro IR é a banda intensa em torno de 1320 cm^{-1}, frequência bastante próxima à do estiramento assimétrico do SO_2 livre (1336 cm^{-1}).

No espectro Raman, observa-se claramente a presença no sistema DBUA-SO_2 de uma banda intensa e fina em 1146 cm^{-1}, que apresenta perfeita correspondência com o modo de estiramento totalmente simétrico do SO_2 como discutido da Figura 13, o que indica a presença de SO_2 não ligado químicamente, já que neste caso seria esperada diminuição desta frequência devido transferência de carga na reação ácido-base da Figura 24. Outra característica importante, realçada na região abaixo de 1000 cm^{-1} é a presença de uma banda em torno de 670 cm^{-1}, facilmente visível e de grande intensidade no espectro IR. Esta banda é tipicamente encontrada em alquilsulfitos, ou seja, R-OSO_2, o que indica também a presença de SO_2 ligado quimicamente,na forma de sulfito

Note que, do ponto de vista do mecanismo da reação apresentada na Figura 24, a presença de banda característica de tais sais é um forte indício para confirmar o mecanismo

proposto por Heldebrand e *col*. Para auxiliar na análise de tal mecanismo, foram também obtidos espectros ^{1}H RMN, nos quais devem ser observadas alterações nas regiões espectrais em que são usualmente observados sinais de próton nos grupos OH e NH, caso o mecanismo considerado esteja correto. Percebe-se que os espectros ^{1}H RMN da DBUA pura e da DBUA-SO_2 são claramente distintos entre si. Porém, devido a necessidade que encontramos em entender o mecanismo da reação focaremos nas regiões acima citadas, ao invés de atribuir todos os picos observados no espectro. À direita da Figura 25b são apresentadas as regiões de deslocamento químico até ~4 ppm (figura superior) e entre 7,5 e 11 ppm (parte inferior), como indicado. Na região em torno de 2 ppm onde era observado uma banda referente ao próton do grupo OH, já não pode ser observada no caso do espectro da DBUA-SO_2. Ao contário, é observado um sinal corresponde a um próton lábil (banda larga no ^{1}H RMN) em *ca.* 9 ppm, o qual é usualmente atribuído ao grupo NH de sal terciário de amônio. Este resultado está em completo acordo com o mecanismo apresentado na Figura 24. O ataque nucleofílico do grupo OH ao SO_2 leva a uma estrutura do tipo alquilsulfito com protonação no oxigênio ligado à cadeia carbônica, o qual é transferido para o grupo amina para estabilização de cargas, sendo que esta transferência pode em princípio ser tanto por via inter ou intramolecular, em que a última possívelmente é mais favorável do ponto de vista entrópico. Para completeza, são apresentados na Figura 26 os espectros ^{13}C RMN antes da DBUA pura (a) e após interação com SO_2 (b).

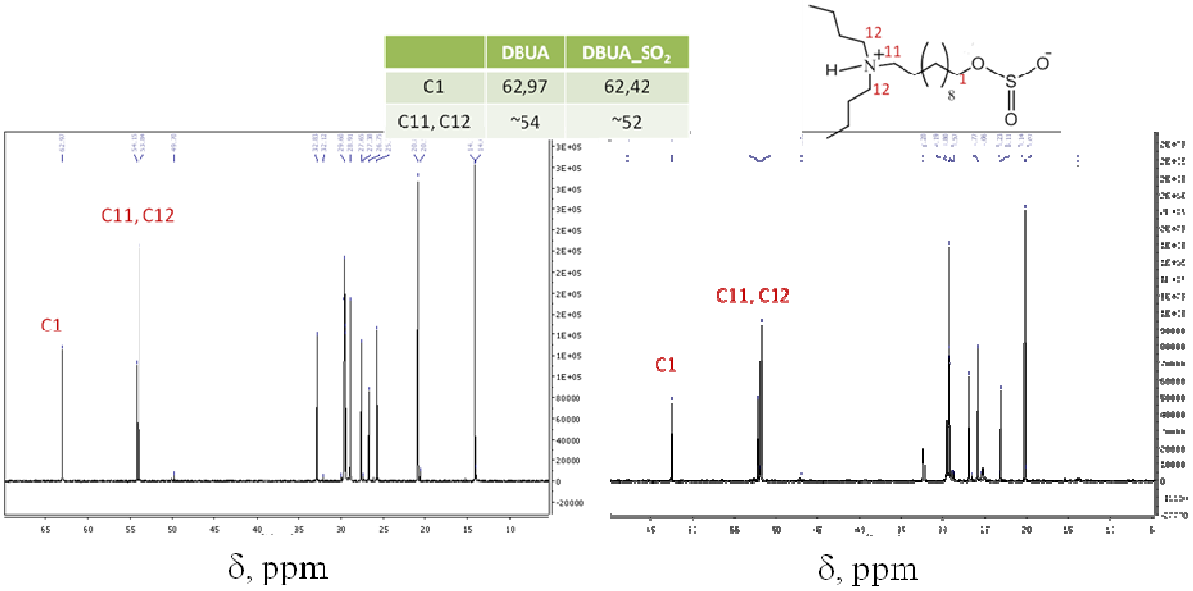


Figura 26: Espectros ^{13}C RMN antes da DBUA (a) pura e (b) após interação com SO_2, cuja estrutura considerada é a do zwiteríon apresentada

Na Figura 26 observam-se importantes alterações espectrais, sobretudo na região entre 25 e 30 ppm e na região entre 50 e 65 ppm. Se considerarmos esta última região, por exemplo, nota-se maior variação na posição para os picos em torno 50 ppm em relação aos picos em torno de 63 ppm. Sabe-se que o átomo de enxofre apresenta elevado efeito de blindagem nos espectros de RMN e, portanto, espera-se que o efeito na variação da posição dos picos no espectro de RMN devido a incorporação do SO_2 seja menos pronunciado que o efeito devido a presença de uma carga, como por exemplo, por causa da protonação no átomo de N indicada pelo mecanismo avaliado. Estas considerações nos levam a atribuir os picos em torno de 50 e 63 ppm como sendo referentes aos carbonos C11, C12 e C1 (indicados na estrutura da molécula). Os deslocamentos químicos antes e após interação com SO_2 estão apresentados na tabela). Portanto, os resultados tanto de ^{1}H RMN e ^{13}C RMN quanto por espectroscopia vibracional concordam com o mecanismo proposto por Heldebrand e *col*.

Uma característica importante é o fato de que ao contrário do que se esperava segundo os resultados da interação entre SO_2 e álcoois e entre SO_2 e aminas, no caso do aminoálcool a reação ácido-base ocorre através do ataque nucleofílico do grupo OH ao SO_2, e não através da amina. Aqui percebemos que a simples consideração da ordem crescente de pKa pode não concordar com a realidade das reações de transferência de carga e, novamente, reforçamos que tal ordem de pKa corresponde a um bom parâmetro inicial para a consideração dessas reações.

Os resultados acima sugerem a possibilidade de utilização do aminoálcool DBUA como sistema captudor de SO_2 atmosférico. Para que um sistema possa ser utilizado para tal aplicação, o mesmo deve apresentar uma característica extremamente importante, a reversibilidade, para que o SO_2 capturado possa, após armazenado, ser convertido em uma forma menos nociva ao ambiente. Portanto, estudos sobre a reversibilidade da reação DBUA + SO_2 tornam-se indispensáveis. Segundo Heldebrandt e *col.* o SO_2 capturado fisica e quimicamente pode ser liberado após um processo de purga com N_2 em pressão reduzida, seguida de aquecimento à 70ºC por um período de 40 min. Para verificar tal reversibilidade efetuamos o procedimento descrito e, em cada etapa do processo, foram obtidos espectros Raman e IR, os quais são apresentados na Figura 27.

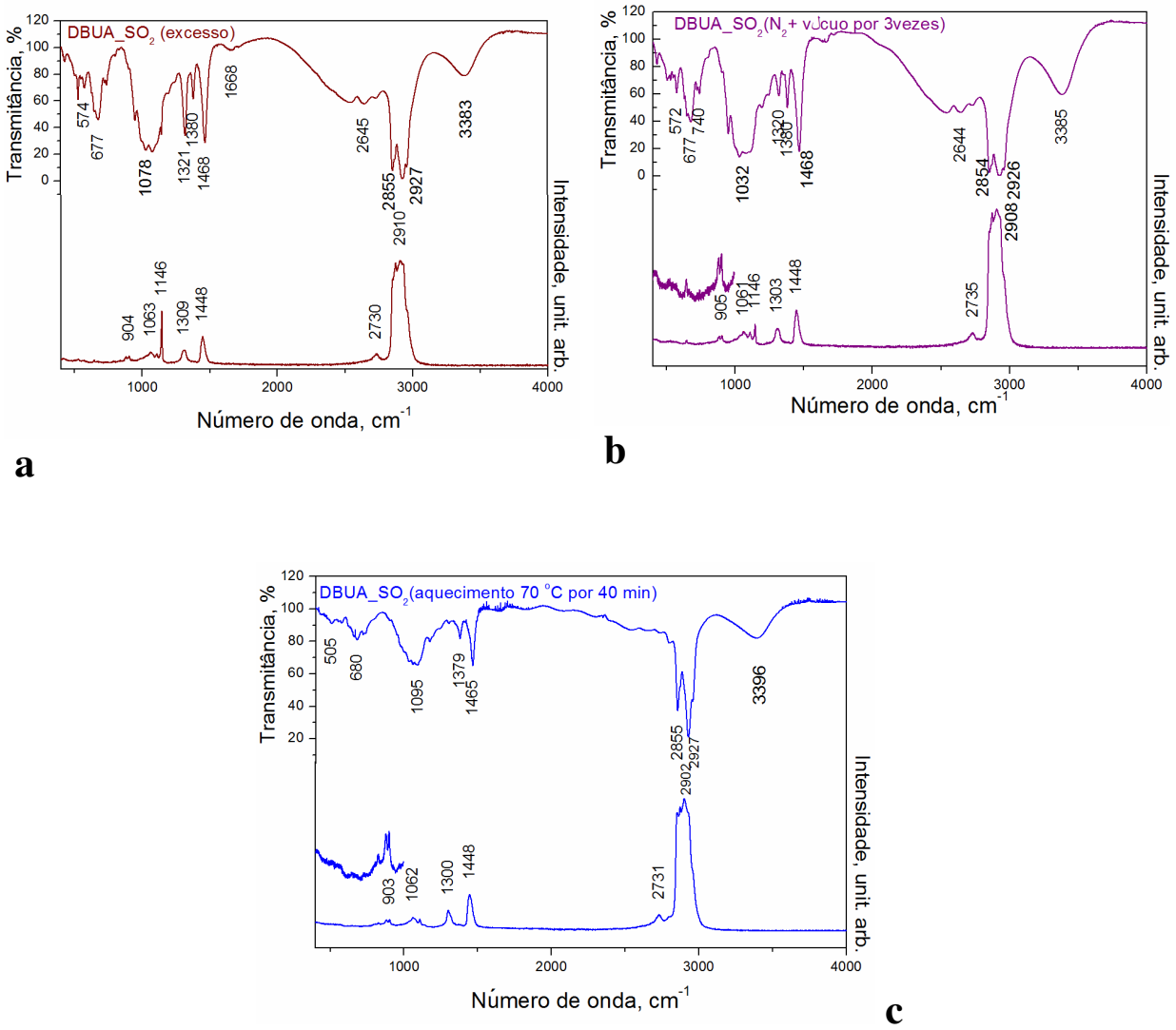


Figura 27: Espectros Raman e IR (Raman linha inferio e IR linha superior) das diferentes etapas de análise da resersibilidade do sistema. (a) DBUA-SO_2 com excesso de SO_2 (em vermelho), (b) DBUA-SO_2 após etapa de eliminação do SO_2 adsorvido fisicamente (em roxo), e (c) DBUA-SO_2 após etapa de proposta para eliminação completa do SO_2 (em azul)

Na Figura 27a são apresentados os espectros da DBUA pura, como na Figura 23a, para efeito de comparação com os espectros obtidos após purga com N_2 (Figura 27b) e aquecimento à 70ºC por 40 min (Figura 27c). Analisando-se os espectros, observa-se que após purga em N_2 há uma variação apenas na intensidade da banda em *ca.* 1146 cm^{-1} (espectro Raman), que, como já discutido anteriormente, é correspondente ao modo de estiramento do

SO_2 não-ligado quimicamente, ou seja, o processo é capaz de retirar um "excesso" de SO_2 livre absorvido pelo sistema, mas que no tempo empregado (ca. 45 minutos) não é capaz de retirar todo o SO_2 livre. Observa-se (Figura 27c) um maior decréscimo desta banda com o aquecimento da amostra. Além disso, após este procedimento, outras alterações espectrais podem ser visualizadas. Por exemplo, na região em torno de 670 cm^{-1} observa-se um desaparecimento no espectro Raman das bandas anteriormente atribuídas a sais do tipo alquisulfônico. Além disso, o espectro IR do produto obtido após aquecimento não apresenta perfeita correlação com o espectro da DBUA pura, o que não deveria ser o caso, se o procedimento adotado é capaz de remover as moléculas de SO_2 no sistema DBUA-SO_2, sem prejuízos a estrutura da molécula de partida. Isto pode ser observado pelo formato alargado na região em torno de 1000 cm^{-1} e em torno de 680 cm^{-1}. As demais bandas do espectro apresentam grande correspondência com o espectro da DBUA pura. Uma possível interpretação para estes resultados é de que o aquecimento da amostra pode levar a algum grau de decomposição da mesma. Para verificar tal hipótese, foram efetuadas medidas termogravimétricas (TG) na central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Os resultados são apresentados na Figura 28.

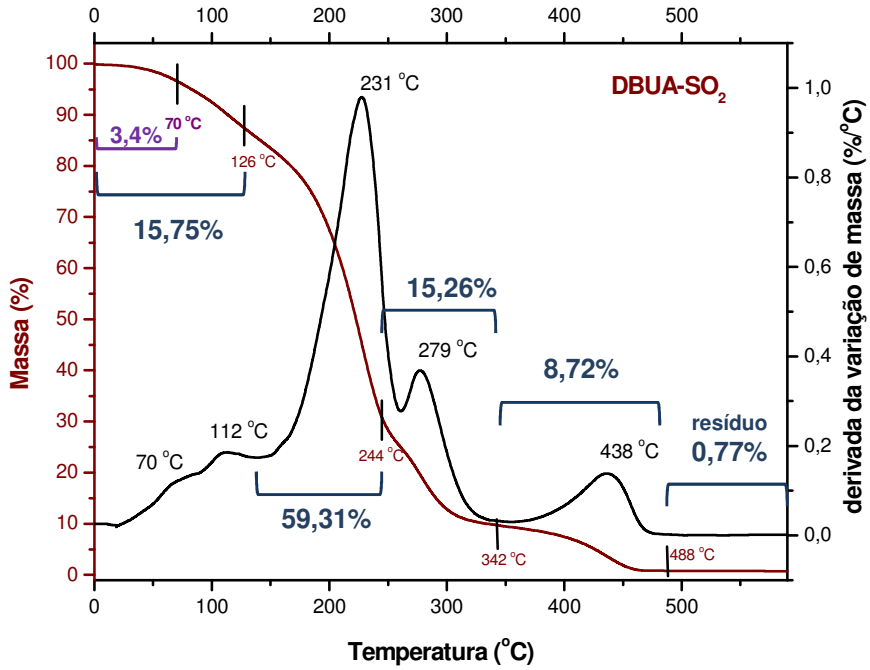


Figura 28: Análise termogravimétrica da DBUA-SO_2.

Espera-se que a eliminação de SO_2 do composto zwitteriônico cause uma variação teórica de massa de *ca.* 17%, o que analisando a curva TG ocorre até uma temperatura de 125ºC, aproximadamente. Desta forma, analisando-se os dados de TG não se observam alterações de massa na temperatura em que foram realizados os ensaios de reversibilidade que correspondam à perda de massa atribuída a SO_2 (até uma temperatura de 70ºC uma variação de apenas 3,4% de massa é observada). Este resultado estaria, em princípio, em desacordo com as interpretações obtidas a partir das análises dos espectros vibracionais apresentados na Figura 27. Vale destacar, porém, que os ensaios de reversibilidades foram realizados sob pressão reduzida, mas não as medidas de TG. Em situação de pressão reduzida espera-se que a temperatura necessária para eliminação de SO_2 seja inferior à 125ºC (TG), tendo em vista que a redução de pressão deve deslocar o equilíbrio no sentido de formação do aminoálcool, favorecendo, portanto, a retirada de $SO_{2(g)}$.

Considerando-se a discussão acima, se tal é a situação do sistema quando na realização dos experimentos de reversibilidade, pode-se esperar que também a degradação da cadeia carbônica possa ocorrer à menor pressão, possívelmente à temperatura igual ou inferior a 70ºC. Nota-se, ainda, na análise termogravimétrica que as perdas de massa ocasionadas pela eliminação do SO_2 (*ca.* 125°C) e do início de degradação do composto (máximo em *ca.* 230°C) não são eventos separados, como verifica-se pela convolução dos processos de perda de massa mesmo quando analisa-se a curva da derivada primeira (em preto). Uma maior separação entre estes processos poderia levar a uma maior reversibilidade para o discutido sistema de captura de SO_2 através da técnica de aquecimento proposta.

Uma possível alternativa para corroborar experimentalmente a interpretação de decomposição do aminoálcool com o ensaio de reversibilidade é a análise de espectros de RMN antes e após o aquecimento à 70ºC, apresentados nas Figura 29 (^{13}C RMN) e Figura 30 (^{1}H RMN).

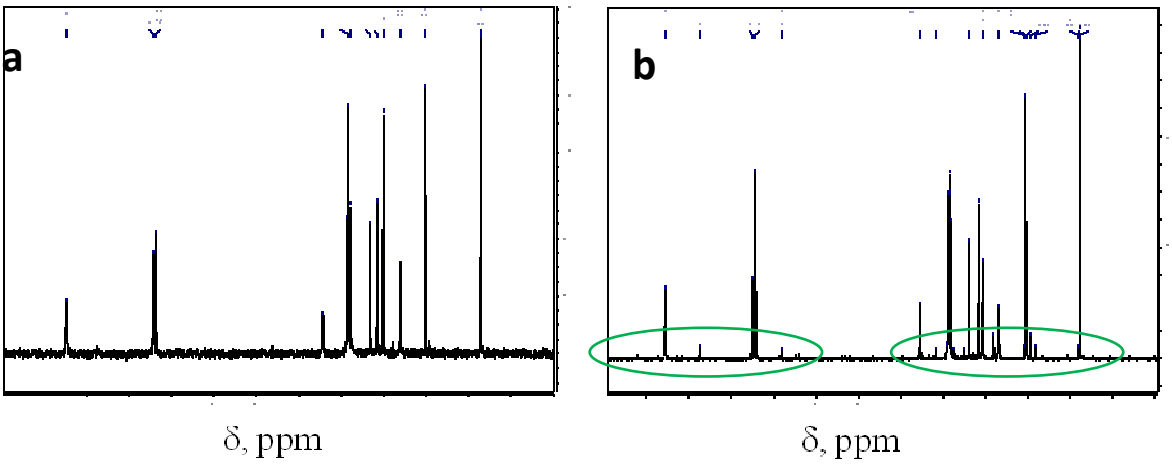


Figura 29: Espectros ^{13}C RMN DBUA-SO_2 (a) antes do aquecimento, e (b) após o aquecimento a 70 °C.

Na Figura 29 observa-se em algumas regiões do espectro, como por exemplo as indicadas pelos circúlos em verde (além de outras) em que alguns picos de baixa intensidade

são observados no espectro obtido da amostra após aquecimento à 70ºC. Estes resultados indicam a presença de contaminações possívelmente constituídas por fragmentos de cadeias carbônicas gerados pela decomposição da amostra. A baixa intensidade destes picos pode dificultar tal observação. Por este motivo apresentamos, também, os espectros ^{1}H RMN na Figura 30, em que **a** e **c** correspondem aos espectros obtidos da amostra antes do aquecimento e após aquecimento, respectivamente, enquando **b** e **c** são ampliações da região entre 8 e 11 ppm, região que apresenta maiores alterações espectrais.

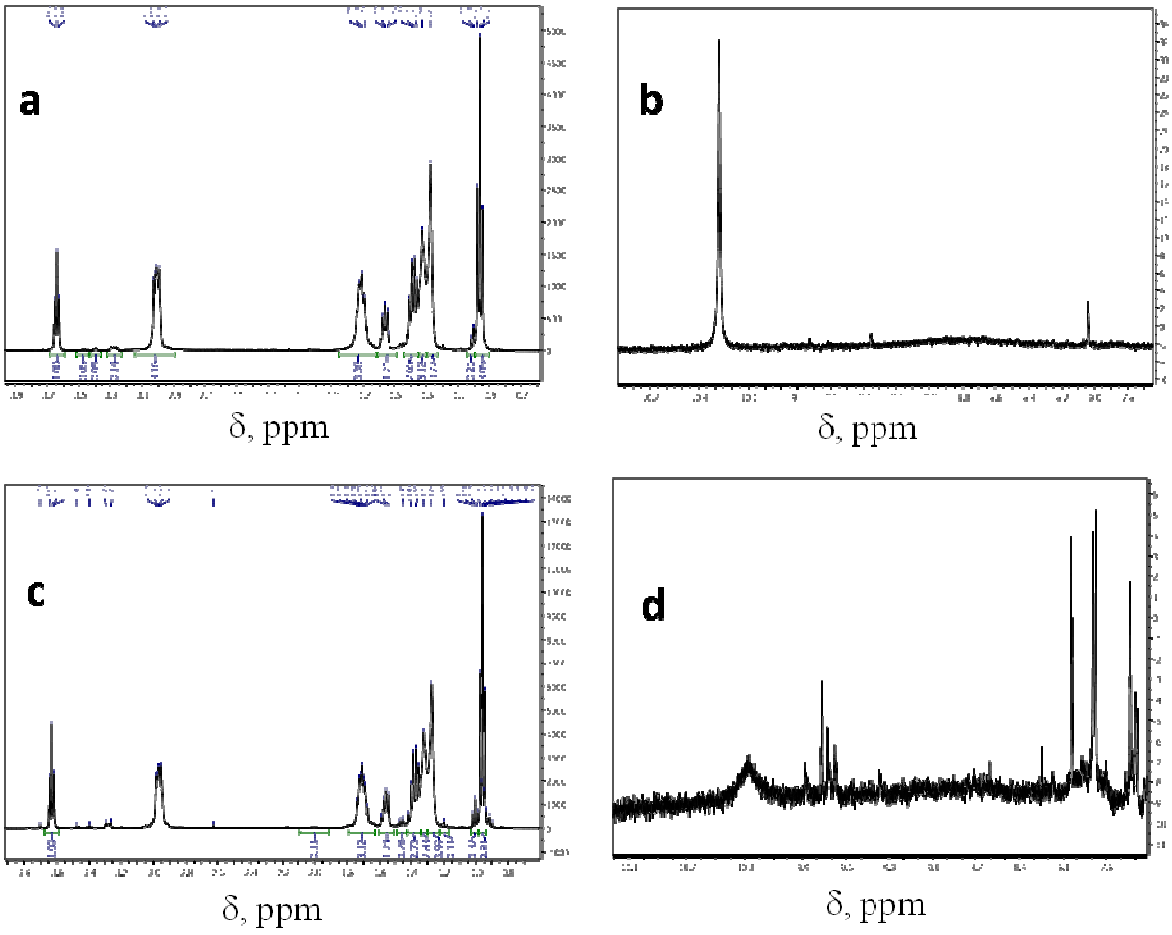


Figura 30 Espectros ^{14}H RMN DBUA-SO_2 (a) e (b) antes do aquecimento; (c) e (d) após o aquecimento a 70 ºC.

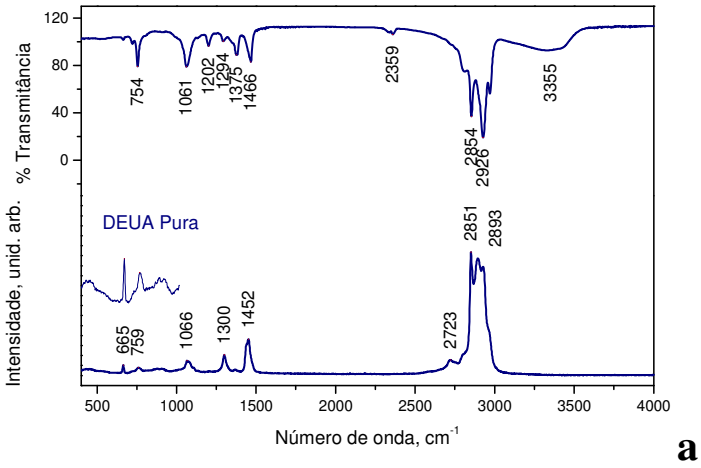
Nota-se na Figura 30 (região de ampliação) nítidas alterações espectrais, o que corrobora a interpretação de decomposição do aminoálcool além da liberação do SO_2. Não cabe aos objetivos desta dissertação a atribuição de todos os picos observados nos espectros de RMN para possível análise mecanística do processo de degradação, mas sim a identificação do mesmo como meio para interpretar as diferenças observadas nos espectros vibracionais durante os estudos de reversibilidade. É importante destacar que tal processo de degradação não ocorre em grande escala, o que pode ser notado tanto através dos espectros vibracionais quanto de RMN, uma vez que os espectros após aquecimento não perdem completamente correlação com os espectros anteriormente ao aquecimento (algumas semelhanças podem ser identificadas). Porém, em se considerando a possibilidade de se utilizar tais sistemas para captura deste gás, esta degradação acabaria por destruir o substrato capturador, inviabilizando seu uso em médio prazo.

Outro aspecto relevante comentado anteriormente é de que os espectros vibracionais e RMN indicam que a estratégia proposta por Heldebrant e col, não foi eficiente para eliminação completa do SO_2 ligado quimicamente, devido a observação de algumas bandas nos diversos espectros atribuídas à ligação desta molécula ao aminoálcool, que persistem após aquecimento, mesmo sendo observado algum grau de degradação da amostra. É importante destacar que o simples aumento da temperatura não poderia ser utilizado como estratégia para eliminação completa deste SO_2 ligado, visto que o início da degradação da cadeia carbônica à pressão ambiente ocorre em *ca.* 130°C.

4.2.3- 11-(N,N-dietilamino)-1-undecanol (DEUA)

Apesar da degradação parcial, o aminoálcool DBUA se apresenta como um ótimo absorvedor de SO_2, sendo que esta absorção se dá tanto química quanto fisicamente. Uma

questão natural que pode surgir é a do efeito do tamanho da cadeia carbônica separando os grupos amina e álcool, e o efeito do tamanho da amina utilizada para formar o aminoálcool. Neste ponto pretendemos investigar este último através da análise da DEUA (11-(N,N-dietilamino)-1-undecanol) frente a interação com SO_2, de forma semelhante ao que foi exposto para a DBUA. Uma importante observação experimtental é a de que ao se passar SO_2 pela DEUA (um líquido) obteve-se um sólido branco, o que mostra uma mudança significativa em relação à DBUA (em que se teve a formação de um líquido viscoso). Para análise deste resultado, segue na Figura 31 os espectros vibracionais (Raman e IR) da DEUA pura (a) e da mesma após interação com SO_2 (DEUA-SO_2, b).



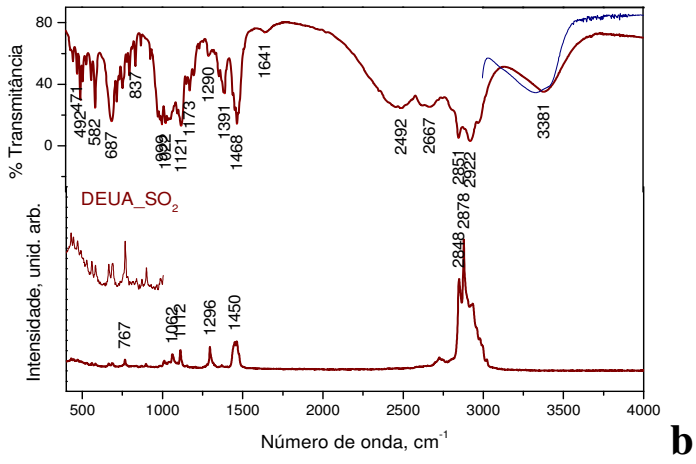


Figura 31: Espectros vibracionais (Raman linha inferio e IR linha superior) da DEUA (a) pura e (b) com SO_2.

As alterações espectrais a serem observadas na Figura 31 são bastante scemelhantes ao caso do sistema DBUA e DBUA-SO_2. Notam-se alterações espectrais na região em torno de 700 cm^{-1}, o que pode ser associado, por comparação ao discutido anteriormente, à formação de sais do tipo alquilsulfito. Além disso, alterações na região alta (3300 cm^{-1}) do espectro sugerem a formação de ligações do tipo N-H onde antes eram observadas a banda de estiramento O-H. Estas semelhanças nos permitem atribuir a este sistema semelhante interpretação à da interação entre a DBUA e o SO_2, ou seja, tem-se a formação de um composto zwiteriônico quando na interação entre DEUA e SO_2. Uma mudança significativa, porém pode ser observada na região em torno de 1100 cm^{-1} nos dois zwiteríons mencionados (DBUA-SO_2 e DEUA-SO_2), como pode ser visualizado na Figura 32.

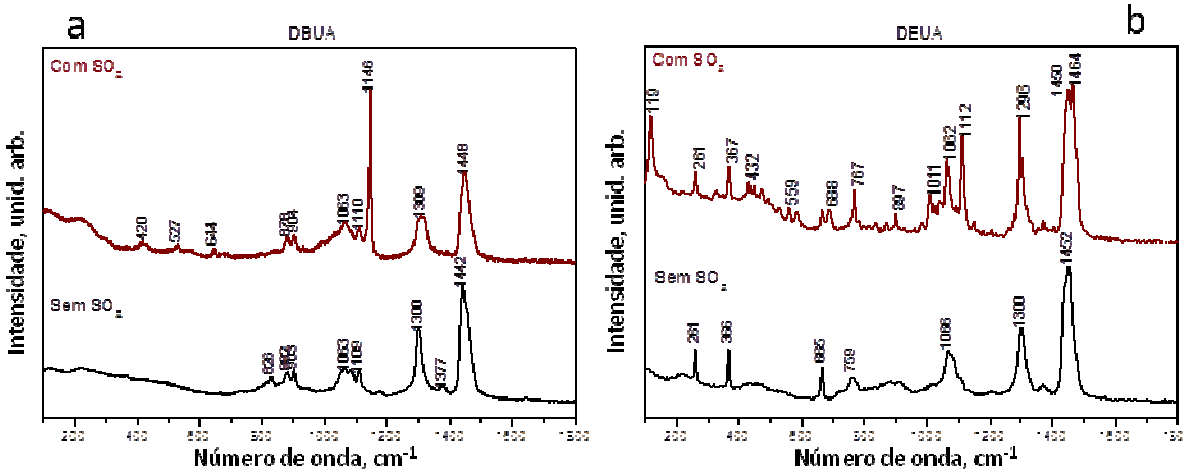


Figura 32: Espectros Raman (a) DBUA pura (linha preta) e DBUA-SO_2 (linha vermelha), (b) DEUA pura (linha preta) e DEUA-SO_2 (linha vermelha).

Na Figura 32 são apresentados espectros Raman no intervalo de 200 a 1800 cm^{-1} para a DBUA (a) e DEUA (b) com e sem SO_2 (vinho e preto, respectivamente). Nota-se para o

caso o DBUA-SO_2, como já discutido, uma banda bastante intensa em 1149 cm^{-1} correspondente ao SO_2 ligado fisicamente. No caso do DEUA-SO_2, porém, não é observada banda em torno de 1140 cm^{-1} corresponde ao SO_2 ligado fisicamente, mas apenas uma banda (intensa) em 1112 cm^{-1}, referente ao SO_2 ligado quimicamente. Este resultado pode ser devido ao fato de que a amostra de DEUA-SO_2 é um sólido, enquanto que o DBUA-SO2 é um líquido viscoso. Ou seja, neste último moléculas de SO_2 injetadas no seio da solução ("*bulk*") podem ficar aprisionadas por solvatação (pelo zwiteríon ou pelo aminoálcool não-reagido), de tal forma que a captura deste gás se dá, não somente pela formação do complexo de transferência de carga, mas por interações intermoleculares. No caso do DEUA-SO_2 a situação é um pouco mais complicada. A formação de um sólido sugere interações intermoleculares mais fortes no zwiteríon DEUA-SO_2 do que no DBUA-SO_2. Por se tratar de um zwiteríon, é de se esperar que as interações intermoleculares ocorram através da região de carga positiva de uma molécula com a região de carga negativa de outra molécula. Em se considerando interação puramente eletrostática entre estas regiões carregadas, espera-se que as interações sejam tão mais fortes quanto mais próximos os centros destas cargas. A distância entre os centros das cargas serão dadas pelo tamanho da amina, ou seja, o grupo amínico menos volumoso deve apresentar menor distância de interação com o grupo sulfito. Neste caso, por ser a DEA menos volumosa que a DBA, espera-se menor distância de interação entre os grupos carregados positiva e negativamente nos zwiteríons e, consequentemente, maior força de interação intermolecular para a DEA, como indicado no esquema da Figura 33, onde os círculos azul e vermelho indicam as densidades eletronicas dos grupos amínico e sulfito, respectivamente. O esquema da Figura 33 é de fato observado experimentalmente através da formação de um sólido no caso da DEA.

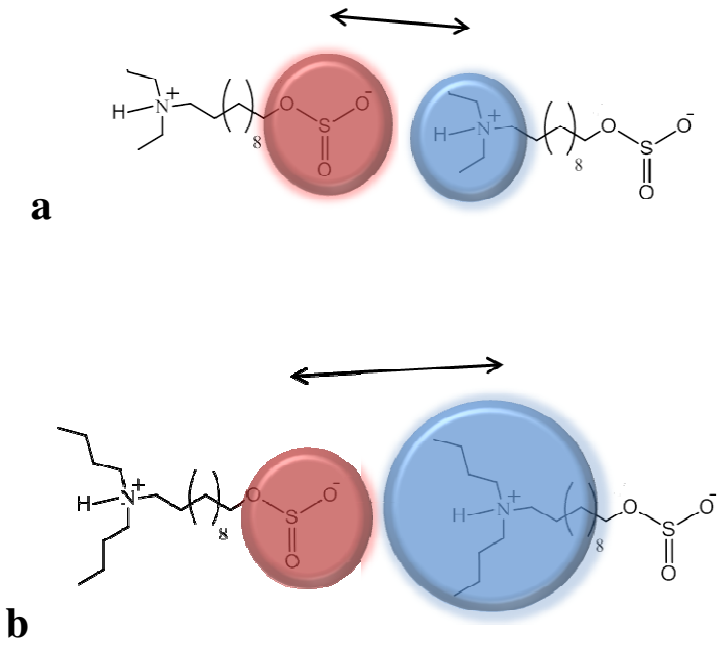


Figura 33: Esquema da interação intermolecular do (a) DEUA e (b) DBUA.

A formação do sólido na DEUA-SO_2 leva a uma diminuição do número de moléculas de SO_2 capturadas por interação física. O motivo para isto é de que somente moléculas de SO_2 que possam se intercalar na estrutura do sólido ou as adsorvidas na superfície do mesmo serão capturadas via este mecanismo e, portanto, seu número será consideravelmente menor do que as moléculas solvatadas no líquido. Vale destacar que se espera que as interações entre SO_2 não-ligado e o zwiteríon seja bastante favorável, tanto por interações do tipo íon-dipolo quanto por interações do tipo ligação de hidrogênio por meio do grupo amínico protonado.

Os resultados acima sugerem uma riqueza de informações estruturais e dinâmicas na fase condensada para estes sistemas, reveladas por meio da espectroscopia vibracional (Raman). Para sondar ainda melhor estas interações experimentalmente, preparamos zwiteríons com aminoálcoois formados com os dois tipos de amina (DEA e DBA), porém com álcool de diferente tamanho de cadeia, sendo neste caso o 1-hexanol. A interação dos

aminoálcoois DEHA e DBHA com o SO_2 leva à formação de composto zwiteriônico de forma semelhante ao discutido até o momento, como pode se evidenciar pelas alterações espectrais observadas após interação dos aminoálcoois com o SO_2, as quais estão apresentadas na Figura 34 para o DBHA (a e b) e DEHA (c e d). Na figura, são apresentados os espectros Raman e IR dos aminoálcoois puros na coluna da esquerda e na coluna da direita para os complexos com SO_2.

4.2.4- 11-(N,N-dibutilamino)-1-hexanol (DBHA) e 11-(N,N-dietilamino)-1-hexanol (DEHA).

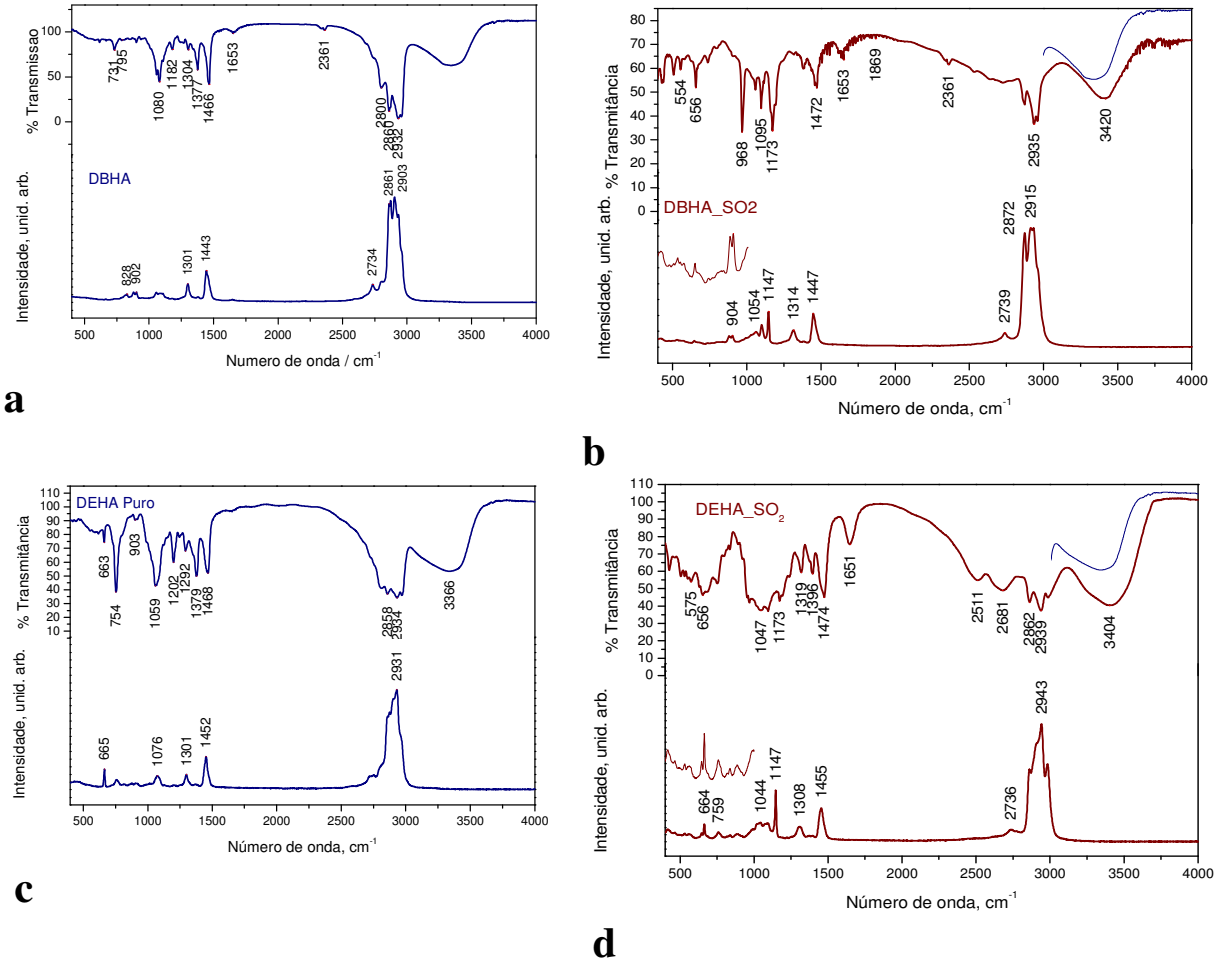


Figura 34: Espectros vibracionais (Raman linha inferio e IR linha superior) (a) DBHA; (b) DBHA-SO_2; (c) DEHA e (d) DEHA-SO_2.

Na Figura 35 são apresentados apenas os espectros Raman dos compostos zwiteriônicos na região entre 200 e 1800 cm^{-1}, para fins de comparação das frequências referentes ao SO_2 ligado fisicamente e quimicamente.

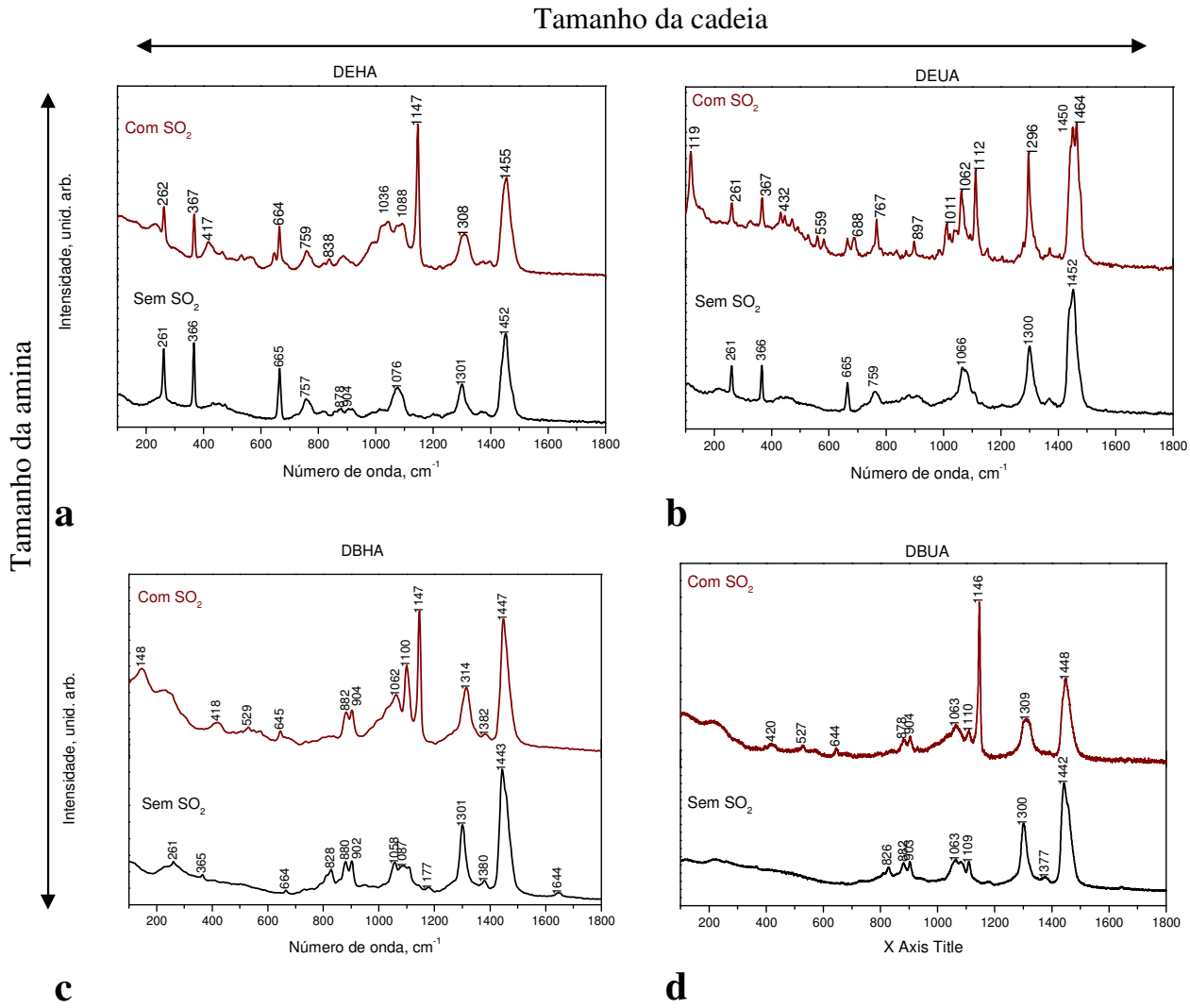


Figura 35: Comparação espectros Raman (a) DEHA; (b) DEUA; (c) DBHA e (d) DBUA.

Na Figura 35, na coluna da esquerda é apresentado as variações em tipo de amina (mais e menos impedida) para a interação dos aminoálcoois gerados a partir do 1-hexanol. Na coluna da direita é apresentado o mesmo, porém para o aminoálcool gerado a partir de 1-undecanol. Nesta sequência de combinações, com exceção do DEUA-SO_2 (sólido), todas as demais amostras obtidas são líquidos viscosos e em todos os seus respectivos espectros pode

ser observa a banda do SO_2 ligado fisicamente em torno de 1145 cm^{-1}. As setas na figura são para auxiliar a visualização das comparações que se pretende efetuar, ou seja, entre os espectros na primeira linha e coluna da esquerda.

Se considerarmos a primeira linha, comparação entre diferentes tamanhos de cadeia (DEHA e DEUA), verificamos que há uma variação da posição da banda do SO_2 ligado quimicamente em relação a banda em 1145 cm^{-1}. No caso do DEHA-SO_2 esta banda é observada em 1088 cm^{-1}, enquanto que no DEUA-SO_2 o valor é de 1112 cm^{-1}. Lembrando que o deslocamento para menor número de onda reflete a força da interação, estes resultados mostram que a diminuição da cadeia carbônica reflete em interações sentidas pelo SO_2 no complexo muito mais pronunciadas. O mesmo pode ser observado para o caso da diminuição do impedimento estérico, no caso da DBHA onde esta frequência é da ordem de 1100 cm^{-1}, frente aos 1088 cm^{-1} da DEHA. Ou seja, a presença de uma amina menos impedida estericamente leva a interações muito mais fortes com o SO_2 ligado quimicamente. Estas interações dependem da estrutura do líquido, ou seja, da organização das moléculas, o que, indicam os resultados, variam em cada uma das combinações de zwiteríon preparadas.

Estes resultados mostram claramente que o SO_2 é uma ótima sonda para provar as interações inter e intramoleculares em tais complexos, o que pode guiar estudos do ponto de vista físico-químico sobre a estrutura e dinâmica de tais líquidos (ou sólidos) com ou sem SO_2 ligado fisicamente. É incontestável que técnicas experimentais, tais como difração de raios-x, ou simulações por dinâmica molecular possam auxiliar no entendimento das interações nestes sistemas, o que poderia levar a uma metodologia para criar sistemas em que a liberação do SO_2 não seja, por exemplo, acompanhada por degradação do substrato, ou mesmo, sistemas

em que a combinação de amina e álcool com determinadas propriedades possa gerar um zwiteríon com elevada capacidade absorvente de SO_2.

4.3- Interação do complexo inorgânico formado entre Ni e Cyclam com SO_2.

O sistema Complexo Ni(II/III)-SO_2 a ser discutido nesta sessão têm sido proposto na literatura como um possível sistema para conversão de SO_2 para compostos de S menos nocivos. Este sistema foi estudado por exemplo por Pezza e Coichev (Pezza e Coichev 1999) do ponto de vista do mecanismo das reações entre SO_2 e o complexo de Ni nos estados de oxidação +2 e +3 em meio aquoso na presença e na ausência de O_2. Os resultados indicam um mecanismo que requer, além da presença de Ni^{2+}, o metal no estado de oxidação +3 para atuar como catalisador em uma reação que forma espécies de S radicalares, que se propagam em uma reação em cadeia até a geração de espécies oxidadas de S, como, por exemplo, sulfato, $S_2O_6^{2-}$ e $S_2O_8^{2-}$. Uma característica importante nestes estudos reside no fato de que os mesmos foram conduzidos em solução aquosa, o que parece ser de fundamental importância nos mecanismos sugeridos pelos autores. Dentro deste contexto, esta parte da dissertação corresponde a um relato do esforço na tentativa de verificar se esta transformação de SO_2 à formas menos nocivas se limita ao caso da utilização de água como solvente, de Ni^{3+} como catalisador e da presença de oxigênio no meio.

Na sessão anterior, foi mostrado o poder da técnica de espalhamento Raman (auxiliada por outras técnicas espectroscópicas) para deteção de compostos de S, como o SO_2. Este poder não se limita única e exclusivamente ao caso de interações entre o SO_2 e aminas, mas se

estende a diversos sistemas, que incluem o caso de complexos de metais de transição, como discutido na introdução desta dissertação.

Nesta sessão apresentaremos alguns resultados obtidos quanto à investigação da possibilidade de transformação de SO_2 na presença de complexos de [Ni(cyclam)]2+ e $[Ni(cyclam)]^{2+}$ à formas oxidadas menos nocívos em meio não aquoso (metanol seco).

4.3.1- Interação do ligante Cyclam com SO_2

Antes do estudo da interação entre SO_2 e os complexos de Ni(II/III), a exemplo da estrategia adotado no caso do estudo da interação entre SO_2 e aminas, nosso estudo foi guiado através da análise prévia da possível interação entre SO_2 e o ligante orgânico, cyclam. Na Figura 36 são apresentados os espectros Raman do cyclam puro (linha preta), de cyclam com SO_2 preparado a partir de SO_2 líquido (linha vinho) e para título de comparação cyclam com I_2 (linha azul).

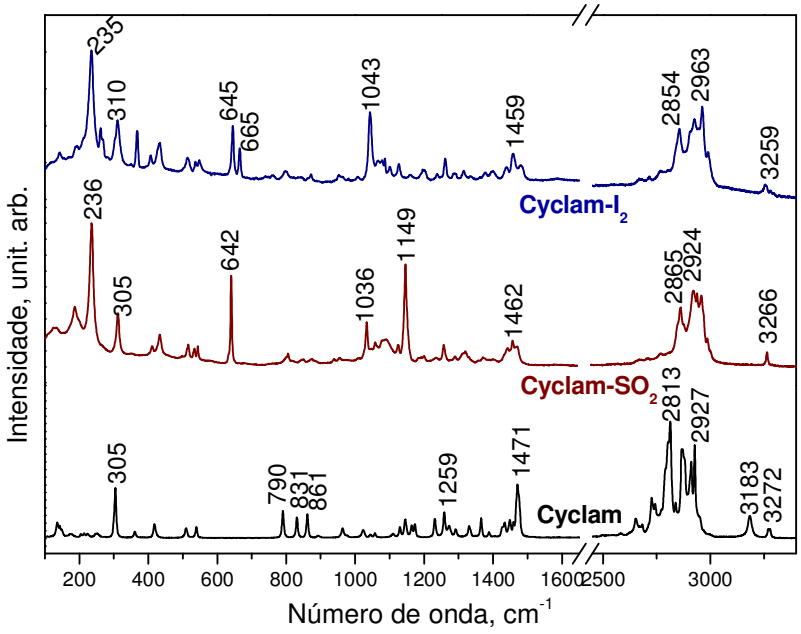


Figura 36- Espectros FT-Raman do cyclam puro, com SO_2 (Cyclam-SO_2) e com I_2 (Cyclam-I_2).

Comparando os espectros do cyclam puro e com SO_2, além de se notar a presença da banda do SO_2 em 1149 cm^{-1}, são observadas significativas variações no espectro do cyclam. Na região alta nota-se que as bandas atribuídas (Makowska-Janusik, Kassiba e col. 2010) ao C-H, *ca.* 2600-3000 cm^{-1} sofrem deslocamentos para maiores frequências, e que as bandas do N-H, *ca.* 3200 cm^{-1}, que no cyclam puro eram duas, no complexo aparece como apenas uma. Na região baixa, as principais variações são o surgimento das bandas em 1036, 642 e 236 cm^{-1}, além da diminuição das bandas entre 750 e 860 cm^{-1}.

Para efeito de comparação preparou-se o composto contendo iodo e as variações observadas no espectro do cyclam quando reagido com I_2 são as mesmas que observadas com SO_2, indicando que a estrutura do cyclam se altera da mesma forma nos dois casos. É substancial a semelhança entre os espectros dos complexos Cyclam-I_2 e Cyclam-SO_2 com exceção à algumas poucas bandas que são observadas em um espectro e não no outro, como por exemplo a banda do SO_2 (em 1149 cm^{-1}, note que não se apresenta deslocada em relação ao que foi reportado anteriormente para o SO_2) ou a banda em 665 cm^{-1} no composto com I_2. As demais bandas podem ser facilmente identificadas em ambos espectros, com algum desvio para menor ou maior número de onda. Observa-se nos complexos Cyclam-I2 e Cyclam-SO_2 apenas uma banda em torno de 3200 cm^{-1} (atribuída a um modo de vibração com grande contribuição do estiramento N-H), enquanto que no caso do cyclam puro são observadas duas bandas que poderia ser devido a uma não equivalência entre os modos de vibração destes estiramentos, devido à estrutura da molécula. Iremos chamar este caso da observação de duas bandas de estiramento N-H de sistema com nitrogênios não equivalentes.

Obtivemos também os espectros em diferentes radiações incidentes, para o cyclam puro e para o cyclam com SO_2 apresentados na

Figura 37, o que foi feito com o intuito de se observar intensificações preferenciais de algumas bandas pelo efeito Raman ressonante do eventual complexo doador-aceptor formado.

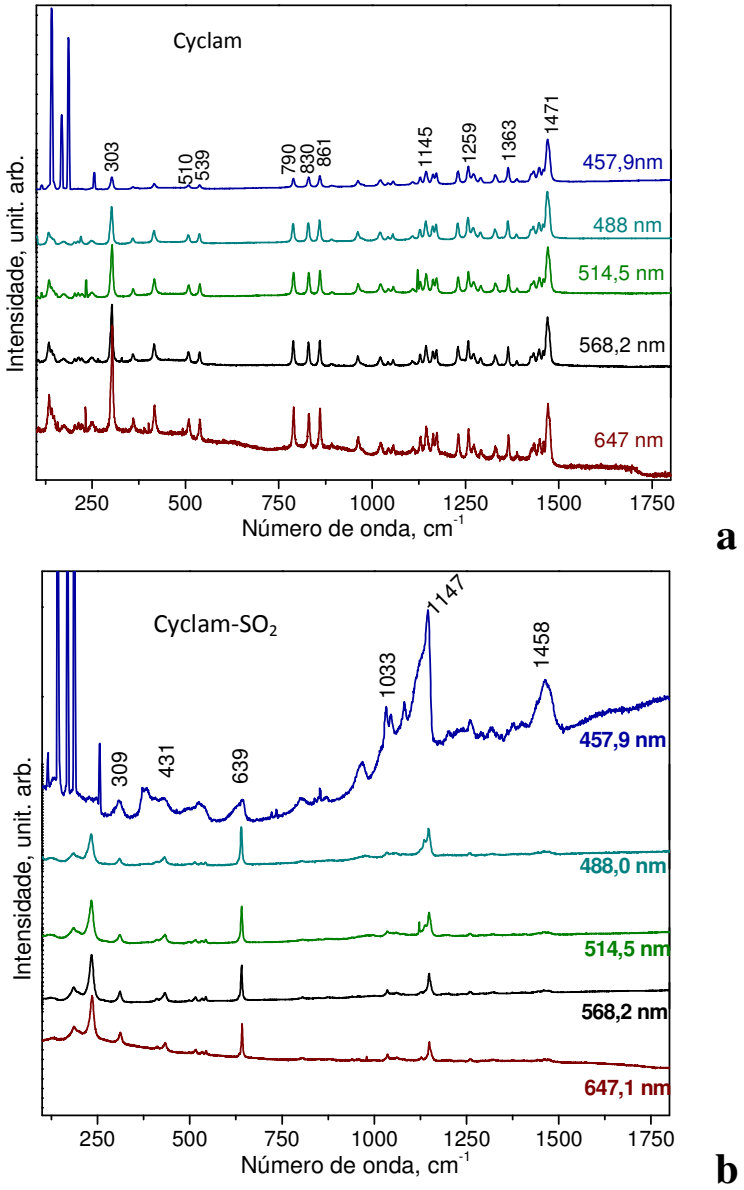


Figura 37- Espectros Raman obtidos com diferentes radiações incidentes do cyclam (a)puro e (b)com SO_2. Comparando-se os espectros obtidos para o cyclam com radiações incidentes de diferentes energias, observa-se uma ligeira mudança de intensidade relativa com a diminuição da energia da radiação incidente entre as bandas em ca. 1470 cm^{-1} e em 303 cm^{-1}, bem como da banda em 1470 cm^{-1} em relação ao grupo de bandas entre 790 e 860 cm^{-1}, porém, estas alterações não são substanciais quando se compara o mesmo experimento realizado com o complexo entre cyclam e SO_2 (

Figura 37b). A passagem de SO_2 no sistema contendo cyclam levou a formação de composto amarelado e, que portanto, deve apresentar alguma absorção na região do azul. Esta característica justifica as consideráveis alterações espectrais para este complexo para radiaçãoe excitante em torno de 458 nm.

Os resultados acima indicam que o sistema cyclam-SO_2 apresenta interações que caracterizam um complexo de transferência de carga, o que pode ser observado pelas alterações espectrais comparando-se os casos cyclam puro/ cyclam-SO_2, bem como as alterações espectrais em função do comprimento de onda de excitação, que sugerem a presença de uma contribuição ressonante (ou pré-ressonante) em 458 nm, que não era observada anteriormente, indicando diferenças consideráveis nas estruturas eletrônicas nos dois sistemas, o que novamente, pode indicar a formação de um complexo entre o SO_2 e a amina, de forma semelhante ao que foi discutido para o caso das aminas na sessão anterior.

Uma diferença considerável entre este sistema e o caso das aminas ou aminoálcoois discutidos anteriormente está no fato de não ter sido observada alteração significativa na frequência de estiramento da ligação S=O, como naquele caso. Um grande deslocamento de frequência deste modo indicaria a presença de uma forte ligação entre SO_2 e o cyclam através de transferência de densidade eletrônica para o SO_2. Esta observação pode indicar que a interação entre o SO_2 e o cyclam não é tão forte como no caso das aminas e aminoálcoois citados e discutidos anteriormente nesta dissertação. Esta característica pode ser de grande utilidade para a aplicação de conversão de SO_2 à formas mais oxidadas, como o sulfato, pelos complexos de $[Ni(cyclam)]^{2+/3+}$. Isto porque no caso desta aplicação espera-se que esta conversão ocorra através da interação entre o SO_2 e o centro metálico, não com a amina. Se a interação com a amina for muito forte, ela poderia eventualmente destruir o complexo metálico e inviabilizar a aplicação proposta.

O próximo passo é, então verificar a interação entre o SO_2 e os complexos de Ni e com cyclam, ou seja, avaliar as alterações espectrais com inserção de SO_2 nos sistemas

contendo estes complexos para verificar a possibilidade de formação de ligações entre o SO_2 e o centro metálico, ou entre o SO_2 e a amina, que poderia eventualmente levar a destruição do complexo metálico para formação de complexo entre SO_2 e cyclam, embora este último seja pouco provável de ocorrer.

4.2.2- Formação dos Complexos de Ni com cyclam

Como a reação de conversão de SO_2 a SO_4^{2-} descrita na literatura ocorre na presença dos complexos de cyclam com Ni^{2+} e Ni^{3+}, ambos os complexos metálicos foram preparados conforme descrito na parte experimental desta dissertação. O complexo de Ni^{2+}, $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$, apresentou coloração amarela, enquanto que o complexo de Ni^{3+}, $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$, apresentou coloração verde. Na Figura 38 são apresentados os espectros FT-Raman do cyclam (linha preta), e dos complexos de Ni(cyclam) em que o Ni apresenta números de oxidação +3 (linha verde) e +2 (linha laranja).

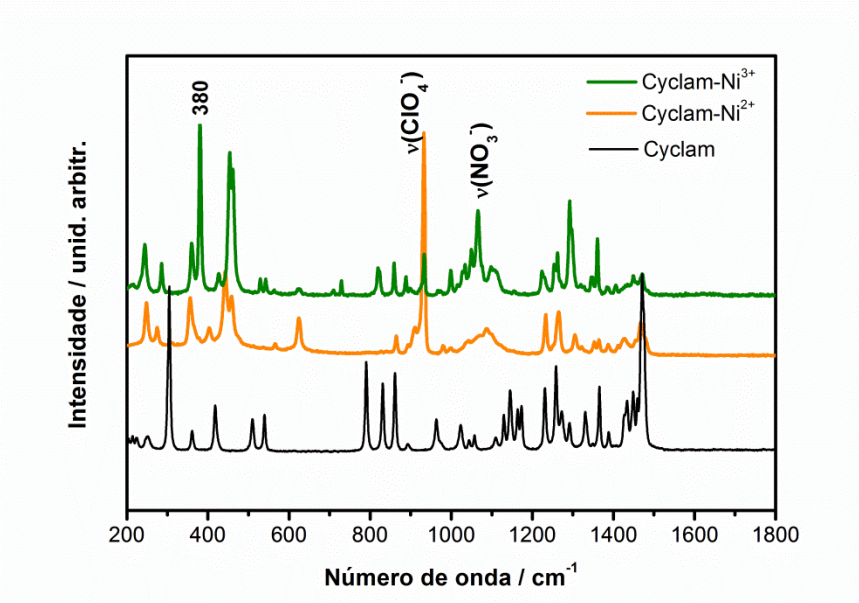


Figura 38:Espectros Raman do cyclam puro (linha preta), e dos complexos $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ (linha laranja) e $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$ (linha verde).

Os espectros da Figura 38 mostram claras diferenças espectrais entre os três compostos, onde podem também ser observadas as bandas referentes aos estiramentos totalmente simétricos do nitrato, $\nu(NO_3^-)$, e do perclorato, $\nu(ClO_4^-)$. Além disso, podem ser facilmente identificadas alterações espectrais na região baixa quando se compara o cyclam puro com os complexos com Ni. Para melhor visualização dessa região, uma ampliação da Figura 38 no intervalo espectral de 200 a 700 cm^{-1} é apresentada.

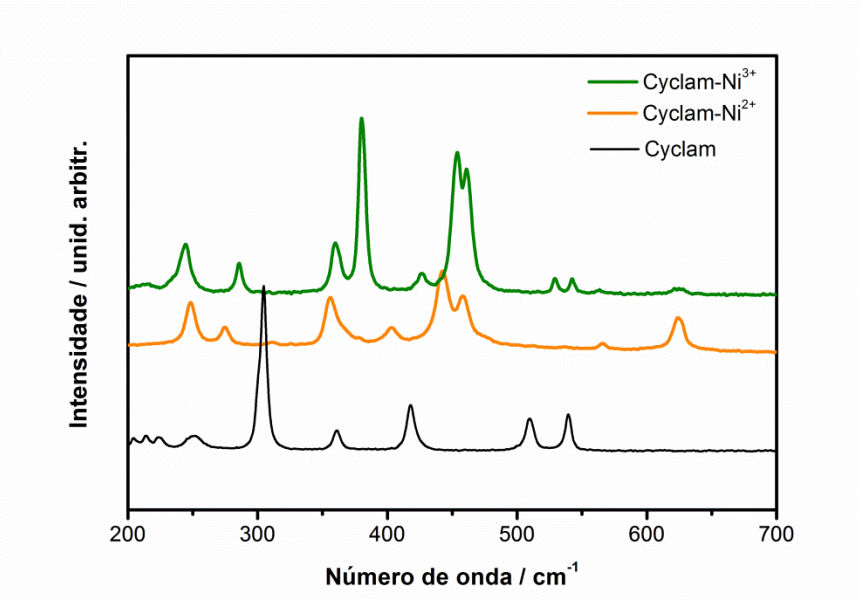


Figura 39- Espectros Raman do cyclam puro (linha preta), e dos complexos $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ (linha laranja) e $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$ (linha verde).

Ao compararmos os espectros do cyclam puro com os complexos de Ni(cyclam), observamos o surgimento de bandas nos espectros dos complexos que não são observadas no espectro do cyclam puro, como por exemplo as bandas em torno de 450 cm^{-1} em ambos os complexos e a banda em *ca.* de 380 cm^{-1} no caso do complexo de Ni(III), ou seja, $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$. É conhecido de que os modos metal-ligante são observados na região de baixa frequência (abaixo de 500 cm^{-1}) nos espectros vibracionais. Portanto, essas

alterações espectrais entre os espectros do cyclam e dos complexos podem, então, ser atribuídas a modos envolvendo o Ni e o ligante (Suffren, Rollet e col. 2011).

A diferença estrutural entre os dois complexos de Ni está no fato de que o complexo de Ni(II), $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$, apresenta como ligante apenas o cyclam, sendo o perclorato contra íon. No complexo de Ni(III), além do cyclam, o nitrato também está coordenado ao metal. Esta diferença estrutural pode ser o motivo pelo qual as bandas em torno de 450 cm^{-1} ou entre 200 e 300 cm^{-1} apresentam deslocamentos se compararmos os espectros de Ni(II) e Ni(III). Além disso, o surgimento de uma banda intensa em torno de 380 cm^{-1} pode ser tentativamente atribuída a um modo com uma contribuição de modos de estiramento N- Ni (Suffren, Rollet e col. 2011).

Na Figura 40 são apresentados os espectros eletrônicos dos sólidos dos dois complexos, obtidos através de reflectância difusa.

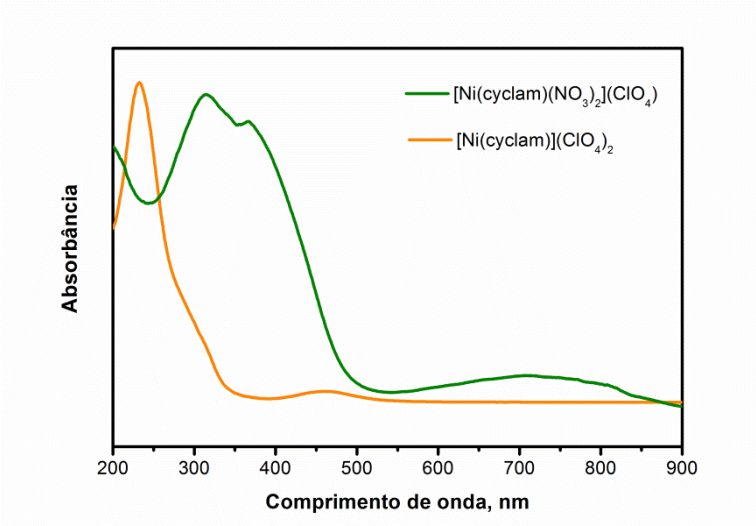


Figura 40: Espectros UV-VIS em metanol seco dos complexos $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ (linha laranja) e $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$ (linha verde).

Observa-se na Figura 40 no complexo de Ni(III) transições eletrônicas em torno de 300 nm e uma banda em torno de 700 nm, enquanto que para o complexo de Ni(II) observa-se uma banda em torno 220 nm e outra em torno de 450 nm. Para estes dois complexos a banda mais intensa é devido a transição permitida, enquanto que a menos intensa é proibida por spin (transição d-d) ($\varepsilon \approx 17\ M^{-1}.cm^{-1}$ (Linn, Dragan e col. 1990)). Dessa forma, se utilizarmos radiação em torno de 400 nm, modos relacionados ao cromóforo em ambos os complexos devem apresentar intenficações diferentes, ou seja, o complexo de Ni(III) deve apresentar maior intensificação Raman ressonante, o que de fato é observado na Figura 41 para a banda em *ca.* 1600 cm^{-1} para ambos os complexos, a qual está na mesma região onde são observadas deformações angulares N-H de aminas (Nakamoto 2009).

Na Figura 41 são apresentados espectros Raman em três diferentes radiações 488, 633 e 785 nm para os complexos de Ni(II), Figura 41a, e Ni(III), Figura 41b.

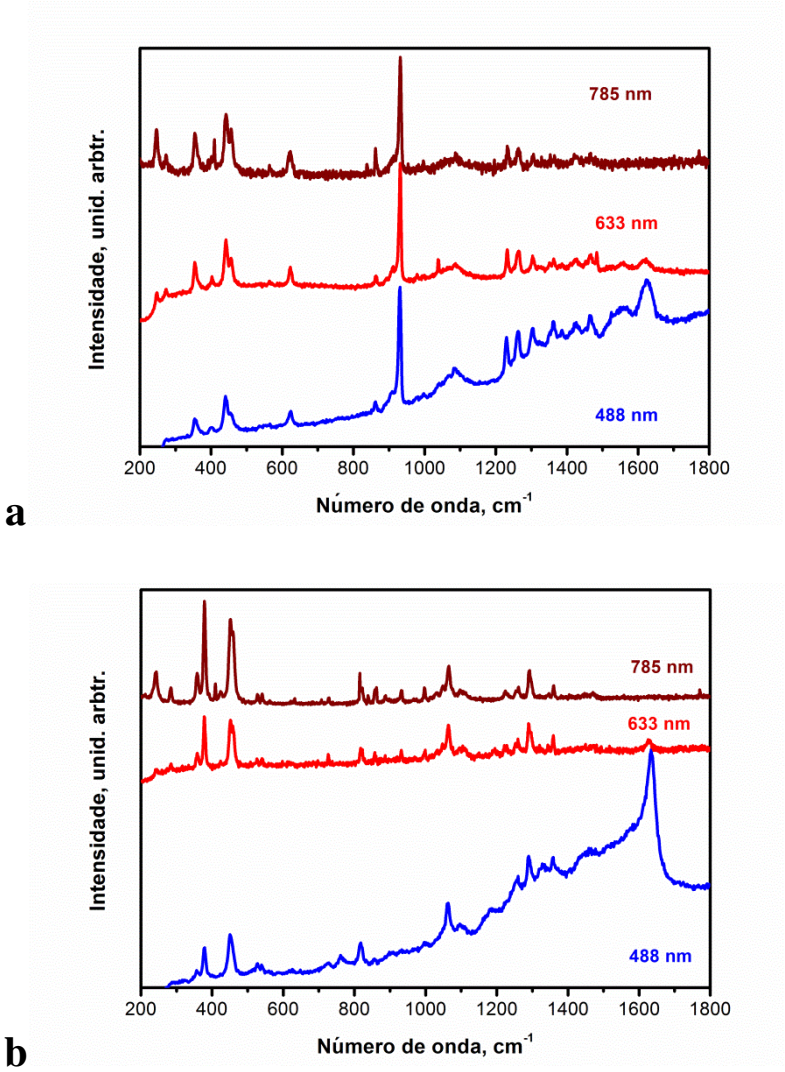


Figura 41: Espectros Raman em diferentes radiações (a) complexos $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ e (b) $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$.

Os resultados de espectroscopia eletrônica e Raman para estes complexos sintetizados estão de acordo com as estruturas propostas como sendo $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$ e $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$. No que segue, pretendemos então investigar as interações entre estes complexos e o SO_2 na ausência e presença de O_2 em meio não aquoso.

4.2.2- Interação dos complexos de Ni(cyclam) com SO_2 em metanol seco

Para analisar as interações entre SO_2 e os complexos de Ni(cyclam) efetuou-se dissolução dos mesmos em metanol seco e, seguida de passagem de N_2 e SO_2 pela amostra. Na Figura 42 são apresentados os espectros eletrônicos obtidos para as soluções dos dois complexos após passagem de SO_2 pela solução.

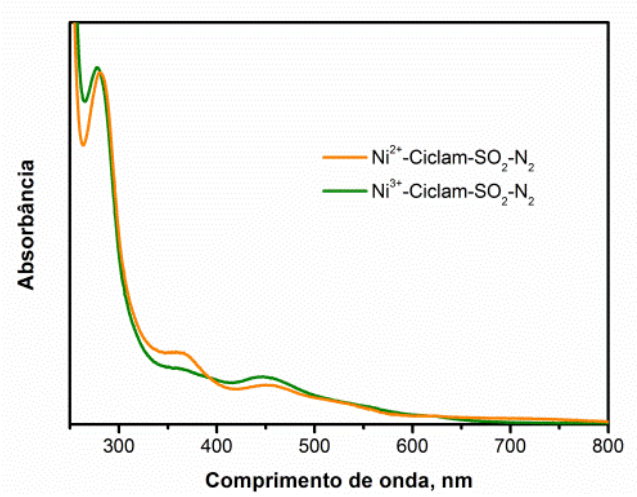


Figura 42: Espectros UV-VIS em metanol seco dos complexos após a passagem de SO_2 $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ (linha laranja) e $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$ (linha verde).

Os espectros eletrônicos dos complexos após passagem de SO_2, apresentados na Figura 42 são muito semelhantes entre si e com o espectro eletrônico do complexo de $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$. Estes resultados sugerem que a interação entre o SO_2 e o complexo Ni(III) leva à redução do centro metálico para Ni(II). Para confirmação destes resultados, são apresentados na Figura 43 os espectros Raman com radiação excitante em 488 nm do complexo de Ni(II) antes e após interação com SO_2(a), bem como os espectros do complexo de Ni(III) antes e após interação com SO_2(b).

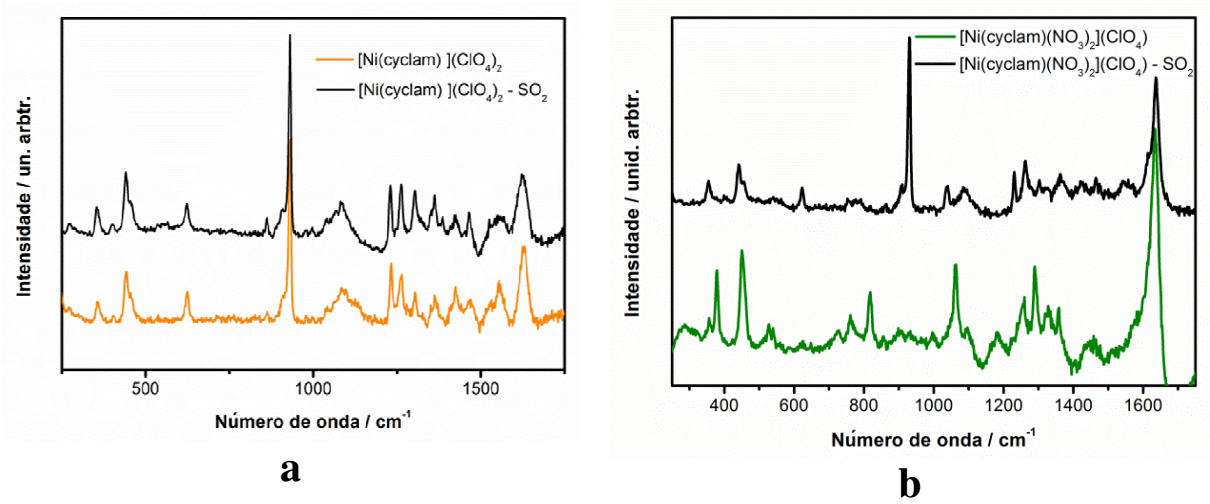


Figura 43: Espectros Raman dos complexos antes e após a passagem de SO_2 (a) $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ (linha laranja) e $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$-SO_2 (linha preta) e (b) $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$ (linha verde) e $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$-$SO_2$ (linha preta).

Os espectros Raman dos complexos de Ni(cyclam) antes e após passagem de SO_2 pela solução indicam à semelhança dos espectros eletrônicos, que a passagem de SO_2 pela amostra de Ni(II) não leva a alterações espectrais significativas, enquanto que a passagem de SO_2 pela amostra contendo Ni(III) leva a substanciais alterações espctrais, em que o produto apresenta espectro Raman com alta correspondência com os espectros de $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$. Nota-se substancial diminuição da banda correspondente ao estiramento totalmente simétrico do NO_3^-. Estes resultados sugerem que o SO_2 provoca não apenas a redução do complexo de Ni(III) como também altera a sua estrutura, onde os ligantes NO_3^- são retirados do complexo. Em meio aquoso, é conhecido que a conversão de SO_2 a sulfato somente ocorre se houver na solução, além do complexo de Ni(II), o complexo de Ni(III), o qual atua como catalisador do processo e, portanto, pode estar em pequenas quantidades em relação ao complexo de Ni(II). Esta necessidade pode ser justificada pelas observações experimentais apresentas nas Figura 42 e Figura 43 em que a interação entre o complexo de Ni(III) e o SO_2 leva a redução deste último a, possívelmente, uma forma radicalar que inicia a etapa de propagação de cadeia,

como amplamente discutido na literatura para as reações em fase aquosa ((Linn, Dragan e col. 1990; Pezza e Coichev 1999)).

Uma dos etapas importantes para estas reações de propagação de cadeia é a presença de O_2 para formação de radicais. Por este motivo, investigamos a influência da passagem de O_2 pelas amostras anteriores, ou seja, após passagem de SO_2. Os espectros eletrônicos e Raman com radiação excitante em 488 nm estão apresentados nas Figura 44 e Figura 45.

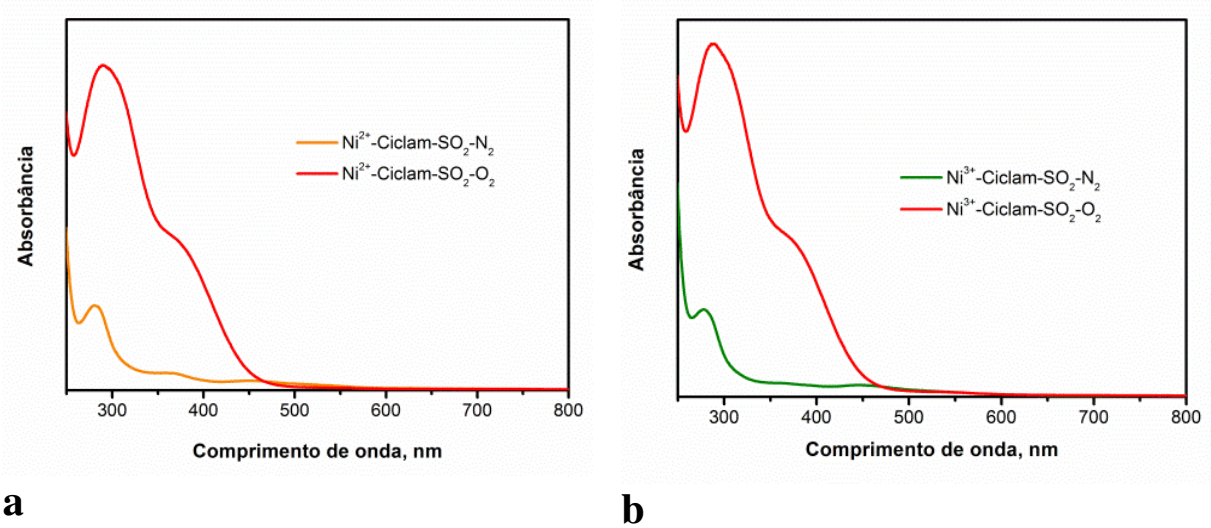
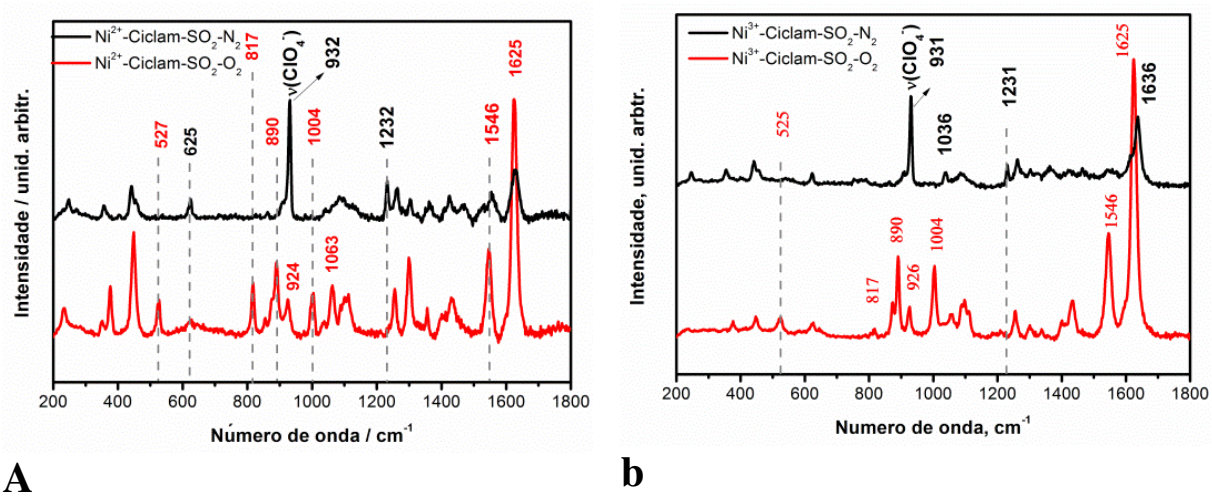


Figura 44 - Espectros UV-VIS em metanol seco dos complexos antes e após a passagem de SO_2 e O_2 ou N_2 (a) $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$- SO_2-N_2 (linha laranja) e $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$-SO_2-O_2 (linha vermelha) e (b) $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$-$SO_2$-$N_2$ (linha verde) e $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$-$SO_2$-$O_2$ (linha vermelha).

Na Figura 44a são apresentados os espectros para o complexo de Ni(II) após passagem de SO_2 e N_2 (linha laranja) e SO_2 e O_2 (lina vermelha). A passagem de um grande volume de O_2 em um intervalo de cerca de 2 horas que resultou no espectro em vermelho levou à observação de uma solução de coloração vermelha. A passagem de O_2 pela amostra levou a grandes alterações no espectro eletrônico, as quais foram também observadas para a amostra de Ni(III) submetida ao mesmo procedimento experimental (Figura 44b). Os espectros após a passagem de O_2 pela amostra tem formato muito parecido com os espectros eletrônicos para o complexo de Ni(III), $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$, o que sugere a oxidação do centro metálico de Ni(II) para Ni(III). Os espectros Raman em 488 nm sugerem a mesma conclusão.



A b

Figura 45: Espectros Raman dos complexos antes e após a passagem de SO_2 e O_2 ou N_2 (a) [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$- SO_2-N_2 (linha preta) e [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$-SO_2-O_2 (linha vermelha) e (b) [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4)-SO_2-N_2 (linha preta) e [Ni(cyclam)$(NO_3)_2$](ClO_4)-SO_2-O_2 (linha vermelha).

Os espectros Raman da Figura 45 sugerem a conclusão de que o SO_2 na ausência de O_2 leva a redução do Ni(III) à Ni(II), mas não provoca nenhuma alteração na estrutura do complexo de Ni(II). A passagem de O_2 à amostra de Ni(II) sugere pela comparação entre os espectros eletrônico e Raman do produto com os espectros do complexo de Ni(III) que o O_2 leva a oxidação de Ni(II) à Ni(III).

Os espectros Raman obtidos para o experimento realizado com Ni(II) apresentam boa correlação com os espectros Raman do Ni(III). Porém algumas diferenças podem ser notadas, como por exemplo o surgimento de uma banda consideravelmente intensa em *ca.* 1004 cm^{-1} no produto após passagem de O_2. Vale lembrar a observação de que este produto tinha coloração vermelha, não verde como é o caso do complexo de Ni(III), o que sugere que além da oxidação, o O_2 provoca alguma alteração na estrutura do complexo. Isto sugere que o O_2 se coordena ao centro metálico após oxidação do Ni(II) e esta banda em 1004 cm^{-1} está bem próxima da banda referente ao estiramento ^{16}O-^{16}O (1002 cm^{-1}, (Cho, Sarangi e col. 2009)) presente em estruturas do tipo Ni(III)-peroxo, como indicado pelo esquema da Figura 46 extraído da (Cho, Sarangi e col. 2012)

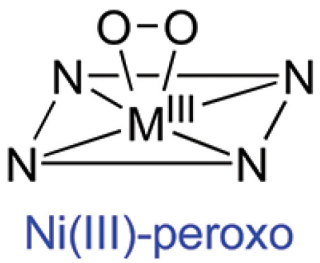


Figura 46: Estrutura do íon Ni(III)-peroxo

Para comparação são apresentados na Figura 47 os espectros Raman no mesmo comprimento de onda de excitação (488 nm) para soluções aquosas dos complexos de Ni(cyclam) sujeitos ao mesmo procedimento experimental, passagem de SO_2 e N_2 (espectros em preto) e passagem de SO_2 e O_2 (espectros em vermelho) para os complexos $[Ni(cyclam)]^{2+}$ (Ni(II), Figura 47a) e $[Ni(cyclam)(NO_3)_2]^+$ (Ni(II), Figura 47b).

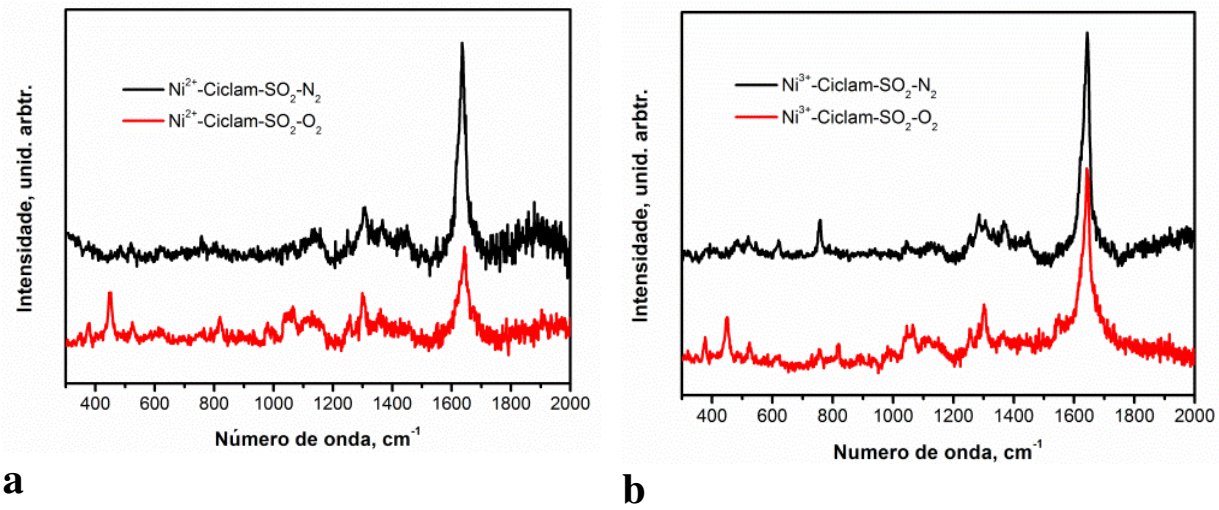


Figura 47: Espectros Raman em metanol seco dos complexos antes e após a passagem de SO_2 e O_2 ou N_2 (a) $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$- SO_2-N_2 (linha preta) e $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$-SO_2-O_2 (linha vermelha) e (b) $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$-$SO_2$-$N_2$ (linha preta) e $[Ni(cyclam)(NO_3)_2](ClO_4)$-$SO_2$-$O_2$ (linha vermelha).

Os espectros da Figura 47 para o experimento em meio aquoso, para o qual sabe-se que o sistema Ni(II)/Ni(III)-cyclam apresenta alta eficiência na conversão de SO_2 a formas oxidadas menos nocivas, apresentam grande correlação com os espectros Raman obtidos para

os experimentos em meio anidro (metanol seco), o que sugere que a mesma conversão de SO_2 a formas mais oxidadas de S em meio não aquoso.

Apesar de bem estabelecida a relevancia da presença de água no sistema catalitico, os resultados obtidos em meio não aquoso indicam que reações de oxido-redução semelhantes são observadas em ambos os casos. Porém investigações futura mais detalhadas do mecanismo em meio não aquoso, do ponto de vista cinético, como os apresentados na literatura para o sistema aquoso serão bastante relevantes para a elucidação deste sistema.

CONCLUSÕES

5- CONCLUSÕES

Nesta dissertação buscou-se compreender a interação do dioxido de enxofre em dois sistemas de interesse ambiental, sistemas absorvedores baseado em compostos bifuncionais amina e alcóol, e um sistema capaz de converter espécies de S(IV) à formas menos nocivas de enxofre, baseado em reações de oxidoredução com complexos de Ni (II/III). Tendo ambos sido estudados através de técnicas espectroscópicas.

Considerando o sistema absorvedor de SO_2 ficou clara a formação do zwitteríon pela interação do SO_2 com o grupo álcool do composto, e importância do grupo amino para a estabilização da carga formada. Também foi investigada a capacidade de absorção química e física do SO_2, por todas as combinações de aminoalcoois estudados. De forma bastante relevante mostrou-se que a reversibilidade do sistema DBUA vem acompanhada de uma porcentagem de degradação, para uma possível aplicação deste sistema uma análise mais detalhada da reversibilidade é de grande importância visto que o impacto ambiental gerado pela degradação do sistema absorvedor não seja mais nocivo que do próprio SO_2.

Destaca-se que outros pontos ainda podem ser fonte de investigação, tais como estudos sistemáticos utilizando diversos tamanhos de cadeia e grupos amínicos, em busca de um sistema com uma menor taxa de degradação, assim como a análise de dinâmica molecular destes sistemas esclarecendo as interações intermoleculares destes sistemas. Destaca-se ainda que estudos da interação destes sistemas com outros gases ácidos, como o CO_2 seria de grande interesse para verificar uma possível seletividade e/ou outras aplicações desta classe de compostos.

O sistema inorgânico proposto como conversor de SO_2 a formas menos nocivas, já bastante estudado em meio aquoso, foi aqui analisado em meio anidro buscando analisar a interação do SO_2 diretamente ao complexo inorgânico e não de outras espécies de S (VI), além da análise previa da interaçao do SO_2 apenas com o ligante orgânico cyclam. Os dados experimetais indicaram que as reações oxido-redução Ni(II)/Ni(III)-cyclam e SO_2 observadas em meio aquoso e anidro são bastante semelhantes. Um estudo cinético e mecanístico desta reação em meio não aquoso ainda é um ponto a ser estudado de forma sistemática.

REFERÊNCIAS BIBLIOGÁFICAS

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

Ando, R. A. (2009). Interação de SO_2 com espécies iônicas e molecuares: Espectroscopia Raman e Cálculos Teóricos. Instituto de Química. São Paulo, Universidade de São Paulo. **Doutorado**.

Ando, R. A., D. R. C. Matazo, e col. (2010). "Detailed analysis of the charge transfer complex N,N-dimethylaniline-SO_2 by Raman spectroscopy and density functional theory calculations." Journal of Raman Spectroscopy **41**(7): 771-775.

Ando, R. A. e P. S. Santos (2009). "Raman spectroscopy of a sulfur dioxide visual sensor: The origin of the two colors in the solid sample." Vibrational Spectroscopy **49**(1): 14-16.

Angoletta, M., L. Malatesta, e col. (1977). "Reactions of bis[tricarbonyl(triphenylphosphine)iridium] with triphenyl phosphite, triphenylphosphine, and sulphur dioxide." Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions(21): 2131-2134.

Armarego, W. L. F. e C. L. L. Chai (2009). Purification of Laboratory Chemicals, Butterworth-Heinemann.

Aylward, G. H. e T. J. V. Findlay (1981). Summary of data chemistry in SI units. Weinheim, Verlag Chemie.

Battino, R. (1981). IUPAC Solubility Data Series, ed.; Pergamon Press.

Bosnich, B., M. L. Tobe, e col. (1965). "Complexes of Nickel(II)with a Cyclic Tetradentate Secondary Amine." Inorganic Chemistry **4**(8): 1109-1112.

Brandt, C. e R. van Eldik (1995). "Transition Metal-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) Oxides. Atmospheric-Relevant Processes and Mechanisms." Chemical Reviews **95**(1): 119-190.

Bruice, P. Y. (2001). Organic chemisty, Prentice Hall.

CETESB. (2010). Retrieved 22/09/2010, 2010, from http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_indice_padroes.asp.

CETESB. (2010). Retrieved 23/09/2010, 2010, from http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_automatica_localizacao.asp.

CETESB. (2010). Retrieved 24/09/2010, 2010, from http://java.cetesb.sp.gov.br/qualar/relMediaMensal.do?method=gerarRelatorio.

Cho, J., R. Sarangi, e col. (2009). "Geometric and electronic structure and reactivity of a mononuclear 'side-on' nickel(III)-peroxo complex." Nature Chemistry **1**(7): 568-572.

Cho, J., R. Sarangi, e col. (2012). "Mononuclear Metal-O-2 Complexes Bearing Macrocyclic N-Tetramethylated Cyclam Ligands." Accounts of Chemical Research **45**(8): 1321-1330.

Eisfeld, W. e M. Regitz (1996). "Energetic and Structural Aspects of the Solvation of Anions in Liquid SO_2." Journal of the American Chemical Society **118**(47): 11918-11926.

Elving, P. J. e J. M. Markowitz (1960). "Chemistry of solutions in liquid sulfur dioxide." Journal of Chemical Education **37**(2): 75.

Faria, D. L. A. e P. S. Santos (1988). "Raman and infrared spectra of some aromatic amine–sulphur dioxide molecular complexes." Journal of Raman Spectroscopy **19**(7): 471-478.

Faria, D. L. A. d. (1985). Estudos Espectroscópicos de complexos moleculares formados entre algumas amina aromáticas e dióxido de enxofre. Instituto de Química. São Paulo, Universidade de São Paulo. **Mestrado**.

Feng, R., Y. Sakai, e col. (2000). "Orbital imaging for the valence shell of sulphur dioxide: comparison of EMS measurements with near Hartree–Fock limit and density functional theory." Chemical Physics **260**(1–2): 29-43.

Golden, M. L., J. C. Yarbrough, e col. (2004). "Sensing of sulfur dioxide by base metal thiolates: Structures and properties of molecular NiN_2S_2/SO_2 adducts." Inorganic Chemistry **43**(15): 4702-4707.

Gore, E. S. e D. H. Busch (1973). "Stable octahedral, low-spin nickel(III) complexes of a tetradentate macrocyclic ligand having saturated nitrogen donors." Inorganic Chemistry **12**(1): 1-3.

Gurjar, B. R., A. Jain, e col. (2010). "Human health risks in megacities due to air pollution." Atmospheric Environment **44**(36): 4606-4613.

Hall, H. K. (1957). "Correlation of the Base Strengths of Amines1." Journal of the American Chemical Society **79**(20): 5441-5444.

Heldebrant, D. J., P. K. Koech, e col. (2010). "Reversible zwitterionic liquids, the reaction of alkanol guanidines, alkanol amidines, and diamines with CO(2)." Green Chemistry **12**(4): 713-721.

Heldebrant, D. J., P. K. Koech, e col. (2010). "A reversible zwitterionic SO_2-binding organic liquid." Energy & Environmental Science **3**(1): 111-113.

Heldebrant, D. J., C. R. Yonker, e col. (2009). "Reversible Uptake of COS, CS_2, and SO_2: Ionic Liquids with O-Alkylxanthate, O-Alkylthiocarbonyl, and O-Alkylsulfite Anions." Chemistry-a European Journal **15**(31): 7619-7627.

Kaltofen, R. (1982). Tabellenbuch Chemie (Book of Tables Chemistry) VEB Deutscher Verlag für grundstoffindustrie.

Kerminen, V.-M. (1999). "ROLES OF SO_2 AND SECONDARY ORGANICS IN THE GROWTH OF NANOMETER PARTICLES IN THE LOWER ATMOSPHERE." Journal of Aerosol Science **30**(8): 1069-1078.

Khemani, L. T., G. A. Momin, e col. (1994). "Atmospheric pollutants and their influence on acidification of rain water at an industrial location on the West Coast OF India." Atmospheric Environment **28**(19): 3145-3154.

Kirk-Othmer (1967). Encyclopedia of Chemical Technology. Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley. **14**.

Kubas, G. J. (1979). "DIAGNOSTIC FEATURES OF TRANSITION-METAL-SO_2 COORDINATION GEOMETRIES." Inorganic Chemistry **18**(1): 182-188.

La Placa, S. J. e J. A. Ibers (1966). "Structure of Chlorocarbonyl(sulfur dioxide)bis(triphenylphosphine)iridium." Inorganic Chemistry **5**(3): 405-410.

Levine, I. N. (1975). Molecular spectroscopy, Wiley.

Li, A. Y., B. Suo, e col. (2006). "Potential energy surfaces for low-lying electronic states of SO_2." Science in China Series B-Chemistry **49**(4): 289-295.

Linn, D. E., M. J. Dragan, e col. (1990). "Catalysis of the autoxidation of aqueous sulfur dioxide using [Ni(III)(cyclam)]: evidence for a novel radical chain mechanism." Inorganic Chemistry **29**(22): 4356-4358.

Littlejohn, D., S. A. Walton, e col. (1992). "A RAMAN-STUDY OF THE ISOMERS AND DIMER OF HYDROGEN SULFITE ION." Applied Spectroscopy **46**(5): 848-851.

Makowska-Janusik, M., A. Kassiba, e col. (2010). "Mesoporous Silica Functionalized by Cyclam-Metal Groups: Spectroscopic Studies and Numerical Modeling." Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials **20**(4): 761-773.

Martins, C. R. e J. B. d. Andrade (2002). "Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental." Química Nova **25**: 259-272.

Meunierp.J, P. Piret, e col. (1967). "STRUCTURE DU DIFER-SULFONYLE-OCTACARBONYLE FE2(CO)8SO2." Bulletin Des Societes Chimiques Belges **76**(5-6): 374-&.

Mews, R., E. Lork, e col. (2000). "Coordination chemistry in and of sulfur dioxide." Coordination Chemistry Reviews **197**: 277-320.

Molina, M. J. e L. T. Molina (2004). "Megacities and atmospheric pollution." Journal of the Air & Waste Management Association **54**(6): 644-680.

Moody, D. C. e R. R. Ryan (1976). "Sulfur dioxide bonding in four-coordinate complexes. Crystal and molecular structure of the toluene solvate of bis(sulfur dioxide)bis(triphenylphosphine)platinum." Inorganic Chemistry **15**(8): 1823-1826.

Moody, D. C. e R. R. Ryan (1977). "Novel sulfur dioxide coordination in nitrosyl(sulfur dioxide)bis(triphenylphosphine)rhodium and an oxygen-18 study of its reaction with molecular oxygen." Inorganic Chemistry **16**(10): 2473-2478.

Moody, D. C. e R. R. Ryan (1977). "Pyramidal metal-sulfur dioxide coordination. Chemistry of bis(triphenylphosphine)bis(sulfur dioxide)platinum and synthesis and molecular structure of

tris(triphenylphosphine)tris(sulfur dioxide)triplatinum.toluene.sulfur dioxide." Inorganic Chemistry **16**(5): 1052-1055.

Moore, J. W., H. W. Baird, e col. (1968). "Crystal and molecular structure of the 1:1 adduct of antimony(V) fluoride and sulfur dioxide." Journal of the American Chemical Society **90**(5): 1358-1359.

Muir, K. W. e J. A. Ibers (1969). "Structure of chlorocarbonyl(sulfur dioxide)bis(triphenylphosphine)rhodium, $RhCl(CO)(SO_2)(P(C_6H_5)_3)_2$." Inorganic Chemistry **8**(9): 1921-1928.

Nakamoto, K. (2009). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, Wiley.

Oh, J. J., K. W. Hillig, e col. (1991). "STRUCTURE OF THE DIMETHYLAMINE SULFUR-DIOXIDE COMPLEX." Journal of Physical Chemistry **95**(19): 7211-7216.

Oh, J. J., M. S. LaBarge, e col. (1991). "Structure of the trimethylamine-sulfur dioxide complex." Journal of the American Chemical Society **113**(13): 4732-4738.

Pawelka, Z., G. Maes, e col. (1981). "RAMAN-STUDY OF COMPLEXES BETWEEN SULFUR-DIOXIDE AND SOME PYRIDINE-DERIVATIVES." Journal of Physical Chemistry **85**(23): 3431-3435.

Pezza, H. R. e N. Coichev (1999). "Kinetics and mechanism of the induced redox reaction of [Ni(cyclam)](2+) promoted by SO5 center dot-." Journal of Coordination Chemistry **47**(1): 107-119.

Risberg, E. D., L. Eriksson, e col. (2007). "Sulfur x-ray absorption and vibrational spectroscopic study of sulfur dioxide, sulfite, and sulfonate solutions and of the substituted sulfonate ions X3CSO3- (X = H, Cl, F)." Inorganic Chemistry **46**(20): 8332-8348.

Sala, O. (2008). Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho. São Paulo, Editora Unesp.

Samoli, E., P. T. Nastos, e col. (2011). "Acute effects of air pollution on pediatric asthma exacerbation: Evidence of association and effect modification." Environmental Research **111**(3): 418-424.

Santos, P. S. e P. C. Isolani (1979). "The pre-resonance raman effect of the SO_2 clathrate of hydroquinone." Chemical Physics Letters **67**(2–3): 487-490.

Santos, P. S. e R. Lieder (1986). "ON THE INTERACTION OF HEXAMETHYLENETETRAMINE AND SULFUR-DIOXIDE." Journal of Molecular Structure **144**(1-2): 39-45.

Sass, C. S. e B. S. Ault (1984). "MATRIX-ISOLATION INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF SULFUR-DIOXIDE AMINE COMPLEXES." Journal of Physical Chemistry **88**(3): 432-440.

Silverstein, R. M., F. X. Webster, e col. (2005). Spectrometric identification of organic compounds, John Wiley & Sons.

Siqueira, L. J. A., R. A. Ando, e col. (2008). "Shielding of ionic interactions by sulfur dioxide in an ionic liquid." Journal of Physical Chemistry B **112**(20): 6430-6435.

Smargiassi, A., T. Kosatsky, e col. (2008). "Risk of Asthmatic Episodes in Children Exposed to Sulfur Dioxide Stack Emissions from a Refinery Point Source in Montreal, Canada." Environ Health Perspect **117**(4).

Snow, M. R. e J. A. Ibers (1973). "Halogen to sulfur doxide band. Structure of iodo(sulfur dioxide)methylbis(triphenylphosphine)platinum, $Pt(CH_3)(PPh_3)_2I\text{-}SO_2$." Inorganic Chemistry **12**(1): 224-229.

Soares, B. G. (1997). "Polymerizations in liquid sulfur dioxide." Progress in Polymer Science **22**(7): 1397-1430.

Song, Y., Z. X. Liu, e col. (2005). "High-pressure vibrational spectroscopy of sulfur dioxide." Journal of Chemical Physics **122**(17).

Steudel, R. e Y. Steudel (2007). "Charge-Transfer Complexes between the Sulfur Molecules SO_2, S_2O, S_3, SONH, and $SOCl_2$ and the Amine Donors NH_3 and NMe_3 – A Theoretical Study." European Journal of Inorganic Chemistry **2007**(27): 4385-4392.

Steudel, R. e Y. Steudel (2007). "Charge-transfer complexes between the sulfur molecules SO_2, S_2O, S-3, SONH, and $SOCl_2$ and the amine donors NH_3 and NMe_3 - A theoretical study." European Journal of Inorganic Chemistry(27): 4385-4392.

Struve, W. S. (1989). Fundamentals of molecular spectroscopy, Wiley.

Suffren, Y., F. G. Rollet, e col. (2011). "RAMAN SPECTROSCOPY OF TRANSITION METAL COMPLEXES: MOLECULAR VIBRATIONAL FREQUENCIES, PHASE TRANSITIONS, ISOMERS, AND ELECTRONIC STRUCTURE." Comments on Inorganic Chemistry **32**(5-6): 246-276.

UNFCCC, U. N. F. C. o. C. C.-. (2012). "Background on the UNFCCC: The international response to climate change."

Verhoef, J. C. e E. Barendrecht (1976). "Mechanism and reaction rate of the karl-fischer titration reaction: Part I. Potentiometric measurements." Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry **71**(3): 305-315.

Vogt, L. H., J. L. Katz, e col. (1965). "The Crystal and Molecular Structure of Ruthenium-Sulfur Dioxide Coordination Compounds. I. Chlorotetraammine(sulfur dioxide)ruthenium (II) Chloride." Inorganic Chemistry **4**(8): 1157-1163.

Wang, X. Y., W. Hu, e col. (2009). "Long-term exposure to gaseous air pollutants and cardio-respiratory mortality in Brisbane, Australia." Geospatial Health **3**(2): 257-263.

WHO (2006). Air quality guidelines : global update 2005 : particulate matter, ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide. Copenhagen, Denmark :, World Health Organization.

Wilson, R. D. e J. A. Ibers (1978). "Structure of chloronitrosyl(.eta.2-sulfur dioxide)bis(triphenylphosphine)ruthenium-Dichloromethane, RuCl(NO)(.eta.2-SO_2)($P(C_6H_5)_3)_2$.CH_2Cl_2." Inorganic Chemistry **17**(8): 2134-2138.

Wong, M. W. e K. B. Wiberg (1992). "Structures, bonding, and absorption spectra of amine-sulfur dioxide charge-transfer complexes." Journal of the American Chemical Society **114**(19): 7527-7535.

Wünsch, G. e A. Seubert (1989). "Reaction mechanisms in modern Karl-Fischer-reagents." Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie **333**(7): 771-771.

Yamanouchi, K., S. Takeuchi, e col. (1990). "Vibrational level structure of highly excited SO[sub 2] in the electronic ground state. II. Vibrational assignment by dispersed fluorescence and stimulated emission pumping spectroscopy." The Journal of Chemical Physics **92**(7): 4044-4054.

Young, C. L. (1981). IUPAC Solubility Data Series. Oxford, Pergamon Press.

Zhang, D., F. Liang, e col. (2000). "Ab initio study of the reorganization barrier for bent triatomic species." Chemical Physics Letters **317**(3–5): 430-436.

Zhang, Y.-f., M.-s. Wang, e col. (2008). "Ground and low-lying excited states of SO_2 studied by the SAC/SAC-CI method." Journal of Molecular Structure: THEOCHEM **859**(1–3): 7-10.

ANEXOS

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Deborah Rean Carreiro Matazo dos Santos
Local e data de nascimento: Rio de Janeiro, 23 de junho de 1986.

2.EDUCAÇÃO

Escola de Aplicação da Faculdade de Educação da Universidade de São Paulo (EA-FEUSP), São Paulo, 2003. Ensino fundamental e médio.

Instituto de Química de Universidade de São Paulo (IQ-USP), São Paulo, 2009. Bacharelado em Química.

Instituto de Química de Universidade de São Paulo (IQ-USP), São Paulo, 2010. Licenciatura em Química.

3.OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPq, 01/09/2009 a 01/09/2011

Professora de ensino fundamental II e médio (01/2012 a atual)

4.PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

Artigos publicados:

- R.A. Ando, *D.R.C. Matazo*, P.S. Santos, "Detailed analysis of the charge transfer complex N,N-dimethylaniline-SO_2 by Raman spectroscopy and density functional theory calculations."J. Raman Spectrosc.**41**, 771-775 (2010).
- *D.R.C. Matazo*, R.A. Ando, A.C. Borin, P.S. Santos, "Azo-Hydrazone Tautomerism in Protonated Aminoazobenzenes: Resonance Raman Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations"J. Phys. Chem. A **112**, 4437–4443 (2008).

Resumos em Congressos:

- MATAZO, D. R. C. ; SANTOS, P. S. "Estudo espectroscópico da interação entre SO_2 e aminoálcoois - formação de sistemas zwitteriônicos" Belo Horizonte, II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (Enbraer), 2011.- Apresentação Oral
- MATAZO, D. R. C. ; SANTOS, P. S. . Estudo espectroscópico do sistema capturador de SO_2,N,N-dibutilundecanolamina / N,N-dibutilundecanolamina-SO_2. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Anais da 34 RASBQ, 2011.
- MATAZO, D. R. C. ; SANTOS, P. S. . Estudos espectroscópicos de corantes trifenilícos com ácidos de Lewis. In: 33ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 33 RASBQ, 2010. v. 11.
- MATAZO, D. R. C. ; ANDO, R. A. ; SANTOS, P. S. . Protonação da hexametilenotetramina: um exemplo didático da correlação entre simetria e espectroscopia Raman. In: Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2009, Águas de São Pedro. I Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (Enbraer), 2009.

- ANDO, R. A. ; MATAZO, D. R. C. ; BORIN, A. C. ; SANTOS, P. S. . The Azo-Hydrazone Tautomerism in Protonated 4-Aminoazobenzene. In: XXI International Conference on Raman Spectroscopy. In: XXI International Conference on Raman Spectroscopy, 2008, Londres. Proceedings of the XXI International Conference on Raman Spectroscopy, 2008. p. 156-157.