Caracterização de um Complexo Sensor de SO_2: Espectroscopia Raman e Cálculos Teóricos.

Rômulo A. Ando*[1] (PG), Antonio C. Borin[1] (PQ), Björn. O. Roos[2] (PQ) e Paulo S. Santos[1] (PQ).
***raando@iq.usp.br**

[1]*Instituto de Química – USP. Av. Prof. Lineu Prestes, 748, B4T, sala 411, São Paulo – SP 05508-000 – Brasil.*
[2]*Department of Theoretical Chemistry, University of Lund, Chemical Center PO Box 124, S-221 00, Lund, Sweden.*

Palavras Chave: *sensor colorimétrico de SO_2, microscopia Raman, transferência de carga, CASSCF/CASPT2.*

Introdução

O fato do dióxido de enxofre (SO_2) ser um dos principais poluentes atmosféricos, tem levado a um grande número de estudos voltados para sua detecção, monitoramento e quantificação.[1] O desenvolvimento de sensores de SO_2 depende criticamente de um conhecimento mais aprofundado da interação em nível molecular do SO_2 com diversos substratos orgânicos e inorgânicos. Particularmente, o complexo de coordenação bme-dach-Ni (Figura 1) é capaz de detectar SO_2 visualmente na faixa de ppm. No presente trabalho a espectroscopia Raman em conjunto a cálculos de química quântica foram empregados na caracterização deste complexo com o intuito de compreender mais profundamente a natureza da unidade cromofórica responsável pela alteração de cor durante o processo de captação do SO_2.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o complexo bme-dach-Ni.

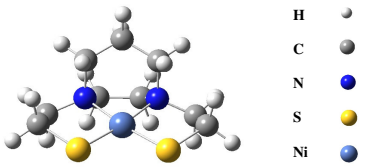

Figura 1. Estrutura do complexo bis-mercaptoetano-diazacicloheptano-níquel, $N_2S_2Ni(II)$.

A Figura 2 mostra a mudança de cor do complexo $N_2S_2Ni(II)$ durante a absorção de SO_2.

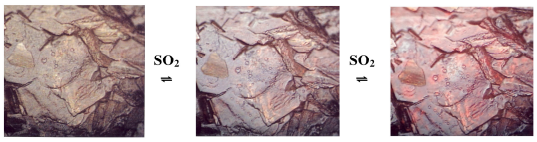

Figura 2. Absorção/desorção do SO_2 pelo complexo $N_2S_2Ni(II)$.

A difração de raios-X [2] do complexo $N_2S_2Ni(II)•2SO_2$ mostra que uma das moléculas de SO_2 está coordenada ao átomo de enxofre do tiolato, enquanto a segunda molécula de SO_2 é responsável pela ligação em "ponte" de diferentes unidades do complexo $N_2S_2Ni(II)$. Apesar de a difração de raios-X ter mostrado a presença de duas moléculas de SO_2 não equivalentes, os dados de espectroscopia no infravermelho (IR) mostram a presença de apenas um único tipo de SO_2.[2]

A Figura 3 mostra os espectros Raman [3] dos complexos $N_2S_2Ni(II)•1SO_2$ e $N_2S_2Ni(II)•2SO_2$ obtidos em um sistema Raman confocal excitados em λ_0=633 nm.

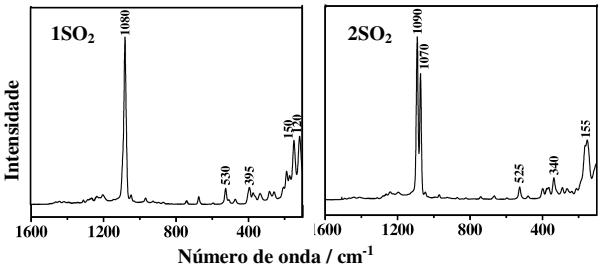

Figura 3. Espectros Raman dos complexos $N_2S_2Ni(II)•1SO_2$ e $N_2S_2Ni(II)•2SO_2$.

Os espectros Raman indicam a presença de dois complexos de SO_2 distintos, em que as duas bandas atribuídas ao estiramento simétrico do SO_2, $\nu_s(SO_2)$ no espectro do complexo $N_2S_2Ni(II)•2SO_2$, representam um SO_2 mais fortemente ligado (1070 cm^{-1}), e um mais fracamente ligado (1090 cm^{-1}) de acordo com a estrutura de raios-X proposta.

Conclusões

Através da microscopia Raman foi possível distinguir os complexos de diferentes estequiometrias formados entre o sensor $N_2S_2Ni(II)$ e o SO_2. Além disso, os dados de absorção eletrônica (UV-Vis) e de cálculos de química quântica indicam a natureza da interação de transferência de carga entre as espécies.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP e IMMC2.

[1] Leontiev, A.V.; Rudkevich, D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14126.
[2] Golden, M.L.; Yarbrough, J.C.; Reibenspies, J.H.; Darensbourg, M.Y. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4702.
[3] Ando, R.A.; Santos, P.S. *Vib. Spectrosc.* **2009**, 49, 14.