

Universidade de Brasília

Instituto de Química

Estudos SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) em meio de Líquido Iônico BMIPF₆ usando eletrodo de prata.

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Vianney Oliveira dos Santos Júnior

Orientador: Prof. Dr. Joel Camargo Rubim
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo A. Z. Suarez

Brasília - 2007

Folha de Aprovação

"Dê-me um ponto de apoio e moverei o mundo"

Arquimedes

"Se tão alto cheguei, é porque me apoiei em ombros de gigantes"

Sir Isaac Newton

*"Senhor, dai-me forças para mudar tudo o que deve ser mudado;
paciência para aceitar tudo o que é imutável; e sabedoria para diferenciar uma
coisa da outra"*

Abraham Lincoln.

*À minha mãe,
Cujo esforço de vida pelos filhos tornou tudo isso possível.*

Agradecimentos

Ao professor Joel Rubim, pela amizade, convívio e orientação desde minha iniciação científica;

Ao professor Paulo Suarez, pelos conselhos e a amizade durante esses anos de convívio;

A esses dois professores e amigos, em especial, por algo que transcende os trabalhos que desenvolvemos juntos - Por me ensinarem o significado da ética, do zelo, e do esforço na pesquisa científica;

Ao meu amigo e irmão Guilherme, pelo convívio durante o desenvolvimento desse trabalho e amizade sem limites, pelos quais nunca terei agradecido o suficiente;

Aos meus colegas de laboratório: Flávia, Melque, Caio, Juliana, Karin, Tereza, e todos os outros com os quais convivi no LMC, que me receberam de braços abertos e me ajudaram de várias formas para o desenvolvimento desse trabalho;

As minhas amigas Hogla Sarah e Elen, pela colaboração no desenvolvimento desse trabalho.

A minha querida mãe Abadia e minha querida irmã Ayanne, pela paciência, apoio e amor dedicados a mim constantemente por todos esses anos;

Aos meus queridos amigos e funcionários do IQ, pelo carinho, assistência e a amizade oferecidos a mim sempre que foi necessário;

Aos meus amigos Leonardo, Roberto, Leidy, Rebeca e Karla, por tornarem meus dias no LMC muito mais divertidos;

À Capes, pela bolsa concedida a mim;

E finalmente à Deus, em que encontrei o auxílio e a força necessários em todos os momentos difíceis de minha vida.

Resumo

Líquidos iônicos a temperatura ambiente (LI) tem tido aplicação cada vez maior em várias áreas da Química, devido às diferentes propriedades que o mesmo oferece em relação aos solventes convencionais. LI's derivados do cátion BMI⁺ se destacam devido as suas propriedades físico-químicas singulares, como alta condutividade elétrica e uma larga janela eletroquímica.

Em contraste com outras técnicas espectroscópicas, O efeito SERS é uma técnica extremamente poderosa para estudos de interfaces eletrodo/solução em sistemas eletroquímicos, devido a sua alta sensibilidade e à possibilidade de trabalhar com interfaces sólido-líquido e em meio aquoso.

Nesse trabalho foram obtidos os espectros SER *in situ* do BMIPF₆ adsorvido em eletrodo de Ag para vários potenciais aplicados, bem como da piridina adsorvida na interface Ag/BMIPF₆. Obteve-se também os espectros SER da solução aquosa de BMICI em vários pH's, sendo proposta uma atribuição vibracional completa para o mesmo.

Os resultados obtidos na adsorção da piridina mostram que a interface Ag/BMIPF₆ pode ser usada com sucesso para o estudo SERS de sistemas eletroquímicos, tendo se caracterizado o comportamento da piridina no meio com a variação do potencial aplicado.

Observou-se nos espectros SER do BMIPF₆ adsorvido sobre eletrodo de Ag a geração eletroquímica de um derivado carbeno e a variação da geometria de adsorção em potenciais característicos. Os experimentos SERS do BMICI em meio aquoso mostraram que seu comportamento depende do pH do meio, com a geração eletroquímica de um derivado radical neutro em pH básico.

Os resultados obtidos mostram que o efeito SERS é uma ferramenta poderosa para o estudo de sistemas eletroquímicos em líquidos iônicos, permitindo a obtenção de uma série de informações sobre processos eletroquímicos na superfície do eletrodo, como mudanças de geometria de adsorção e formação de pares iônicos, além de informações estruturais sobre as espécies adsorvidas.

Abstract

Room Temperature Ionic Liquids (RTIL) has had increasingly application in different areas of the Chemistry, due to its advantageous physical-chemical properties in relation to other conventional solvents. BMI⁺ cation derived RTILs got relevance due its singular physical-chemical properties, like a good electric conductivity and a wide electrochemical window.

In contrast with others spectroscopic techniques, SERS is a extremely powerful technique for studies of electrode/solution interface in electrochemical systems, because of its high sensitivity and the possibility of working with solid-liquid interfaces and in aqueous media.

In this work SER spectra were obtained *in situ* for adsorbed BMIPF₆ on Ag electrode for several applied potentials, as well the ones of adsorbed pyridine on the Ag/BMIPF₆ interface. We also show the SER spectra of BMICI aqueous solution at several pHs, being proposed its complete vibrational assignment.

The results about the adsorption of pyridine show Ag/BMIPF₆ interface can be successfully used for SERS studies of electrochemical systems. This results have also characterized the electrochemical behavior of pyridine at different applied potentials.

It was observed in the SER spectra of BMIPF₆ adsorbed on Ag electrode the electrochemical generation of a BMI carbene and changes of the adsorption geometry at characteristic potentials. The SERS study of BMICI in aqueous media has shown that its behavior depends on the pH of media, with the electrochemical generation of one neutral radical derived in alkaline media.

The results show that the SERS effect is a powerful technique for the study of electrochemical systems in RTIL, allowing the attainment of a very kind of information about electrochemical processes occurring at electrode surface, like changes of adsorption geometry and ionic pairs formation, besides structural information about the adsorbed molecules.

Índice

Lista de Tabelas	VIII
Lista de Figuras	IX
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação	2
1.2 Objetivos	4
1.3 Fundamentos teóricos	6
1.3.1 Espectroscopia Raman	6
1.3.2 Espalhamento Raman Intensificado por Superfície	12
1.3.3 Líquidos iônicos	21
2 PARTE EXPERIMENTAL	25
2.1 Instrumentação	26
2.2 Metodologias	27
2.3 Resultados Obtidos	32
2.3.1 Atribuição vibracional para o BMICl	32
2.3.2 Estudo SERS do BMICl em meio aquoso	38
2.3.3 Estudo SERS do BMIPF ₆	48
2.3.4 Estudo SERS da Piridina em BMIPF ₆	60
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
4 BIBLIOGRAFIA	72

Lista de Tabelas

Tabela 2. 1: Atribuição-tentativa vibracional para o espectro do BMICI (BMI⁺). As colunas contem os valores de número de onda e intensidade relativa das transições observadas nos espectros FT-Raman do BMICI sólido, FT-Raman da solução aquosa (1 mol L⁻¹) e os espectros SER adsorvido em colóide de prata e adsorvido em eletrodo de prata com potencial aplicado de -0,2 V vs Ag/AgCl. 37

Tabela 2. 2: Números de onda e intensidades relativas dos espectros FT-Raman do LI BMIPF₆ e dos espectros SER adsorvido em eletrodo de prata, e atribuição-tentativa correspondente (baseada na tabela 2.1 e nas ref. 54 e 9). 53

Lista de Figuras

- Figura 1. 1:** Diagrama de energia do espalhamento Raman. ΔE é a diferença de energia entre os estados vibracionais fundamental e excitado e $h\nu$ é a energia do fóton incidente..... 7
- Figura 1. 2:** Elipsóide de polarizabilidade..... 9
- Figura 1. 3:** Espectro Raman da piridina (0,05 mol/L) adsorvida sobre eletrodo de prata: (a) eletrodo polido e (b) com superfície modificada por ciclos de oxidação-redução (mesma escala). O caminho óptico de é de 2 mm. 13
- Figura 1. 4:** Diagrama típico de níveis de energia para uma molécula adsorvida em uma superfície metálica. Os orbitais ocupados e vazios da molécula são alargados por ressonância devido à interação com os estados eletrônicos do metal; A ocupação dos orbitais é definida pela energia do nível de Fermi. Excitações de transferência de carga possíveis são mostradas na figura pelas setas (b) e (c). (adaptado da ref.13)..... 17
- Figura 1. 5:** Diagrama de energia mostrando a variação do nível de Fermi (gaussiana à esquerda e ao longo da reta diagonal) de acordo com o potencial aplicado (eixo das abscissas) e os orbitais de fronteira da piridina (Py) adsorvida em eletrodo de prata. E_{ct} é a energia da transição de transferência de carga metal-adsorbato, e LDS é o estado local de densidade do metal. (extraído da ref. 30)..... 18
- Figura 1. 6:** Representação esquemática de moléculas (em azul) adsorvidas nos sítios de intensificação localizados na região de encontro das nanopartículas. As linhas onduladas representam os fótons incidente ($h\nu_L$) e espalhados ($h\nu_S$, $h\nu_L$ e $h\nu_{aS}$), correspondendo respectivamente aos espalhamentos Stokes, Rayleigh e anti-Stokes. (Extraído da referência 34).... 20
- Figura 1. 7:** Esquema de reação da formação de líquido iônico a partir do cloreto de etilpiridínio e tricloreto de alumínio. (Adaptado da referencia 39)..... 21
- Figura 1. 8:** Representação esquemática da molécula de DAÍ, onde R1 e R2 podem ser diversos grupos alquila..... 22
- Figura 1. 9** Exemplos de líquidos iônicos derivados do cátion 1-butil-3-metil-imidazólio (BMI⁺). (adaptado da referencia 49). 23
- Figura 1. 10:** Esquema tridimensional de um LI com estrutura supramolecular do tipo $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$. (Extraído de referência 46)..... 23
- Figura 2. 1:** Montagem experimental para obtenção dos espectros SER com aplicação de potencial. 30

Figura 2. 2:	Imidazol (a) e o cátion 1-butil-3-metil-imidazólio (b).....	32
Figura 2. 3:	Espectro Raman do BMICI sólido entre 750-500 cm^{-1} (a) e espectro Raman simulado a partir do cálculo mecânico quântico de Berg <i>et al</i> (b) (adaptado da referência 60).....	34
Figura 2. 4:	Voltamograma cíclico da solução BMICI 0,05 mol/L em pH 12 (O sinal "+" na figura indica o início da varredura e as setas mostram a direção de varredura de potencial).	38
Figura 2. 5:	Espectros Raman do BMICI sólido (a), da solução aquosa 1 mol L ⁻¹ de BMICI (b) e espectros SER do BMICI adsorvido em colóide de prata (c) e da solução de BMICI 0,05 mol.L ⁻¹ , 0,1 mol.L ⁻¹ KCl e pH 5. em -0,2V vs Ag/AgCl (d). A figura pequena em (A) mostra a região do estiramento Ag-Cl (veja discussão) dos espectros (c) e (d).....	39
Figura 2. 6:	Célula unitária do cristal (1) de BMICI . Observe as linhas tracejadas indicando as interações de ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do carbono C2 do anel e do carbono C7 (CH ₂ do carbono α) do grupo butil (Extraído da referência 62).	41
Figura 2. 7:	Espectros SER sobre eletrodo de prata da solução 0,05 mol.L ⁻¹ BMICI e 0,1 mol.L ⁻¹ KCl com pH 2. Os espectros foram obtidos nos potenciais indicados.	42
Figura 2. 8:	Representação aproximada da adsorção do BMI ⁺ sobre a prata pela formação de pares iônicos BMI ⁺ Cl ⁻	43
Figura 2. 9:	Espectros SER sobre eletrodo de prata da solução 0,05 mol.L ⁻¹ BMICI e 0,1 mol.L ⁻¹ KCl com pH 12. Os espectros foram obtidos nos potenciais indicados.	44
Figura 2. 10:	Esquema da reação de formação do radical BMI [•]	45
Figura 2. 11:	Espectros SER sobre eletrodo de prata da solução 0,05 mol.L ⁻¹ BMICI e 0,1 mol.L ⁻¹ KCl com pH 5. Os espectros foram obtidos nos potenciais indicados.	46
Figura 2. 12:	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de ouro (a) e prata (b) em BMIPF ₆ . O voltamograma (c) foi obtido com eletrodo de prata após aplicação de -3.0 V durante 60 segundos, seguida de uma varredura de potencial na direção positiva (As setas na figura indicam a direção de varredura de potencial).	48
Figura 2. 13:	Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em BMIPF ₆ (a), e voltamograma com o mesmo eletrodo após aplicação de -3.0 V durante 60 segundos, seguida de uma varredura de potencial na direção positiva (b) (As setas indicam a direção de varredura).....	49

Figura 2. 14: Espectros SER do eletrodo de prata ativado em BMIPF ₆ nos potenciais indicados. O espectro FT-Raman do BMIPF ₆ é mostrado também para comparação.	51
Figura 2. 15: Espectros FT-Raman do BMIPF ₆ (a) e KPF ₆ (pó) (b).	54
Figura 2. 16: Esquema de reação da redução do BMI ⁺ proposta por Xiao e Johnson . ⁵⁵	55
Figura 2. 17: Representação aproximada das diferentes orientações do BMI ⁺ adsorvido sobre a prata conforme o potencial aplicado: (a) paralela e (b) perpendicular à superfície.....	57
Figura 2. 18: Espectros SER do BMIPF ₆ com eletrodo de prata nos potenciais indicado. Os espectros foram obtidos após redução do BMI ⁺ em -3,0 V. Observe que as intensidades SER relativas foram quase totalmente recuperadas.	58
Figura 2. 19: Espectros FT-Raman do BMIPF ₆ (a), da solução piridina/BMIPF ₆ 1 mol L ⁻¹ (b) e da piridina líquida (c).....	60
Figura 2. 20: Molécula de piridina.	62
Figura 2. 21: Voltamograma cíclico do eletrodo de prata em BMIPF ₆ e piridina 0.1 mol L ⁻¹ (a) e voltamograma coletado após aplicação do potencial de -2,4 V por 30 s, seguida de varredura de potencial na direção positiva (b) (As setas indicam a direção de varredura).....	63
Figura 2. 22: Espectros SER da piridina (0,1 mol L ⁻¹) adsorvida sobre eletrodo de prata em BMIPF ₆ nos potenciais indicados. (A) e (B) mostram diferentes regiões de potencial.....	64
Figura 2. 23: Molécula de piridina adsorvida sobre eletrodo de prata: perpendicular a superfície (a), e paralela a superfície (b).	67

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A aplicação de Líquidos iônicos à temperatura ambiente (LI) em várias áreas da Química tem sido objeto de pesquisa extensiva, devido às diferentes propriedades que o mesmo oferece em relação aos solventes convencionais. Em especial, LI derivados do cátion 1-butil-3-metil-imidazólio (BMI^+) vem se destacando cada vez mais devido às várias propriedades físico-químicas interessantes que apresentam ¹, como grande estabilidade térmica e química, pressão de vapor virtualmente nula, alta condutividade elétrica e uma larga janela eletroquímica. De fato, um eletrodo de ouro em hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMIPF_6) não apresenta qualquer processo redox no intervalo de 3,45 V até -2,5 V (vs Eletrodo de Quase-referência de Platina, EQRP) ².

Outra propriedade dos LI com grande potencial tecnológico é a estabilização de espécies químicas impossíveis de se obter em outros meios, tendo sido largamente empregados em estudos catalíticos, bem como em Química Orgânica ^{3,4}.

Essas propriedades singulares têm levado muitos pesquisadores a investigar o comportamento eletroquímico desses LI na presença de Cl^- ⁵, água ⁶, assim como o comportamento de outras espécies químicas nessas condições ^{7,8}.

Procurando obter informações complementares sobre os processos eletroquímicos em líquidos iônicos, Rivera-Rubero e Baldelli ^{9,10} realizaram também uma série de estudos espectroeletroquímicos da adsorção de BMIPF_6 e BMIBF_4 sobre eletrodo de platina, usando a técnica SFG (*sum frequency generation spectroscopy*). Contudo, estes estudos ficaram restritos à região de estiramentos C-H e a potenciais aplicados nos quais não ocorrem processos de oxidação ou redução.

Em contraste com outras técnicas espectroscópicas, o efeito Raman intensificado por Superfícies (SERS) é uma técnica extremamente poderosa para estudos de interfaces eletrodo/solução em sistemas eletroquímicos, devido a sua alta sensibilidade (que em certas condições permite a detecção de até mesmo uma única molécula ¹¹) e à possibilidade de trabalhar com interfaces sólido-líquido, inclusive em meio aquoso. Entre as vantagens do uso de SERS em sistemas eletroquímicos, está o acesso a uma ampla região do espectro vibracional ($\sim 10\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) e a possibilidade de acompanhar *in situ* a formação de intermediários e mudanças de geometria de adsorção de moléculas na superfície de eletrodos ^{12,13,14}.

O único trabalho que reporta o uso de LI relacionado ao efeito SERS é o realizado por Ping *et al.* ¹⁵. Esses autores estudaram a deposição de prata sobre eletrodo de grafite imerso em BMIPF₆ e BMIBF₄. Esses verificaram que a prata depositada no eletrodo em líquido iônico gera uma superfície SERS-ativa, obtendo os espectros SER (*Surface-Enhanced Raman*) *ex situ* do ácido 4-mercaptobenzóico adsorvido sobre a superfície do eletrodo, demonstrado assim a possibilidade de produzir eletrodos com superfície SERS-ativa em líquidos iônicos. Contudo, não existe nenhum trabalho até o momento reportando a obtenção do efeito SERS *in situ* em líquidos iônicos.

1.2 Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo estudar por meio de um sistema específico a potencialidade da aplicação do efeito SERS conjugado a sistemas eletroquímicos em meio de Líquidos Iônicos. Tal objetivo visa obter não só uma nova ferramenta poderosa para estudo de sistemas eletroquímicos em líquidos iônicos, como também possibilitar o uso das potencialidades dos líquidos iônicos como solvente/eletrólito no estudo SERS de moléculas adsorvidas sobre eletrodos.

Para este fim, será usado aqui como meio de trabalho o líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMIPF₆), o qual é extensivamente usado em diversas aplicações envolvendo líquidos iônicos, em especial em aplicações eletroquímicas.

Escolheu-se como eletrodo de trabalho para a obtenção de superfícies SERS-ativas, o eletrodo policristalino de prata, o qual apresenta comprovada atividade SERS em meio aquoso e é amplamente usado desde a descoberta do fenômeno para o estudo desse efeito.

De forma a estudar a potencialidade da aplicação do BMIPF₆ como solvente/eletrólito para a obtenção do efeito SERS de moléculas adsorvidas sobre eletrodo de prata, será usada como molécula-modelo para esses estudos a piridina (C₆H₅N). Essa escolha se deve ao amplo estudo SERS desta molécula adsorvida em eletrodo de prata em meio aquoso, sendo seu comportamento espectroeletroquímico bem conhecido nesse meio.

Para alcançar o objetivo principal desse trabalho, procurar-se-á cumprir os seguintes objetivos específicos:

- Determinar as condições experimentais características do eletrodo de prata para a preparação de superfícies SERS-ativas *in situ* no líquido iônico BMIPF₆;
- estudar o comportamento eletroquímico do eletrodo de prata no líquido iônico BMIPF₆;
- estudar o comportamento SERS do BMIPF₆ adsorvido em eletrodo de prata;
- estudar o comportamento SERS do cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMICI) adsorvido sob eletrodo de prata em meio aquoso, com o fim de comparar os resultados com aqueles obtidos em líquido iônico;
- estudar o comportamento SERS de piridina adsorvida sobre eletrodos de prata em meio de BMIPF₆.

1.3 Fundamentos teóricos

1.3.1 Espectroscopia Raman

Introdução

O efeito Raman foi descoberto em 1928 pelo físico indiano C.V. Raman¹⁶, tendo o mesmo sido agraciado em 1930 com o prêmio Nobel pela descoberta e estudo sistemático do fenômeno. Ele observou em seus experimentos que, quando um feixe de radiação eletromagnética monocromática atravessa um meio material, uma pequena parte da radiação espalhada tem frequência diferente da radiação incidente.

Classicamente, o espalhamento da radiação eletromagnética pode ser visto como uma colisão elástica entre o fóton e os átomos do meio, mudando a direção de propagação do mesmo mas conservando sua energia. No espalhamento Raman, o fóton sofre uma colisão inelástica, sendo então espalhado com energia diferente de seu valor inicial.

Sob o ponto de vista quântico, a interação do fóton com as moléculas do meio pode ser visualizada de forma simplificada por meio de um diagrama de energia (Figura 1.1). Quando um fóton de energia $h\nu$ interage com a molécula, a mesma é levada para um estado virtual, isto é, um estado não correspondente a um auto-estado da molécula, o que é seguido de um decaimento imediato com a conseqüente reemissão do fóton. Caso a molécula tenha saído de seu estado vibracional fundamental e retornado a ele, o fóton é reemitido com a mesma energia inicial. Esse tipo de espalhamento é chamado de espalhamento Rayleigh. Contudo, caso o mesmo fóton retorne do estado virtual para um estado vibracional excitado distante por ΔE do estado

fundamental, o fóton será emitido com energia $h\nu - \Delta E$, ou seja, o fóton espalhado tem menos energia que o incidente, sendo esse tipo de espalhamento conhecido com espalhamento Stokes. Um terceiro caso ocorre quando a molécula esta em seu estado vibracional excitado no momento da incidência do fóton, sendo então excitada e retornando ao estado fundamental. Nesse, caso, o fóton é emitido com energia igual a $h\nu + \Delta E$, sendo esse espalhamento conhecido como anti-Stokes.

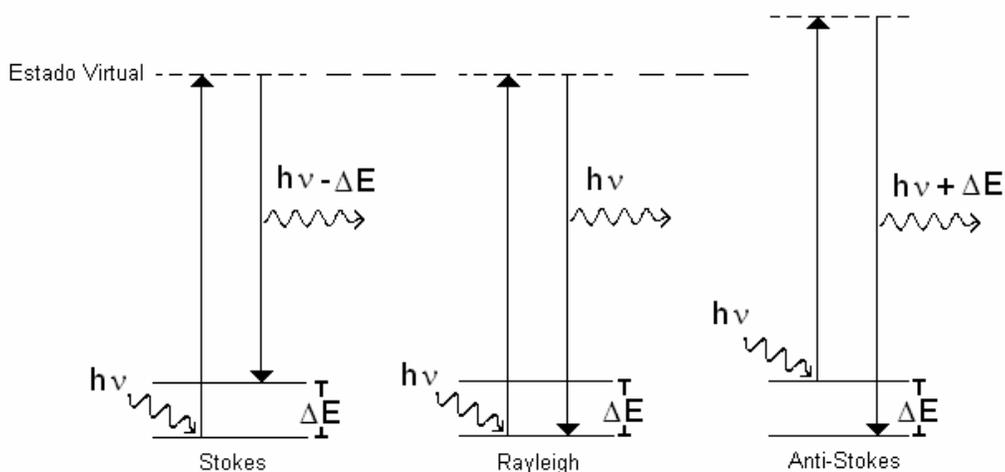


Figura 1. 1: Diagrama de energia do espalhamento Raman. ΔE é a diferença de energia entre os estados vibracionais fundamental e excitado e $h\nu$ é a energia do fóton incidente.

Como a população dos níveis vibracionais segue a distribuição de Boltzmann, pode-se mostrar que, na faixa de temperaturas nas quais as moléculas não se dissociam espontaneamente, apenas uma fração reduzida de moléculas se encontra no estado vibracional excitado, sendo o espalhamento Anti-Stokes bem mais fraco que os outros. Mesmo sendo o espalhamento Stokes mais intenso que o Anti-Stokes, observa-se que apenas uma reduzidíssima fração da radiação incidente sofre espalhamento inelástico, sendo o espalhamento Rayleigh preponderante. Assim, verifica-se que o espalhamento Raman é um fenômeno intrinsecamente fraco, sendo necessário para sua observação detectores de radiação extremamente sensíveis, bem como fontes de radiação monocromática muito intensas, em geral lasers. Observa-se também que os deslocamentos observados no espalhamento Raman em

relação à frequência da radiação incidente correspondem à energia dos modos vibracionais da molécula.

Equação de KHD

O primeiro modelo teórico para o efeito Raman foi publicado por Placzek em 1934¹⁷, baseado na teoria da polarizabilidade. Posteriormente, Heisenberg, Kramers, Dirac e outros realizaram uma revisão da teoria mecânico-quântica do fenômeno.¹⁸

A Interação de radiação eletromagnética com uma molécula induz na mesma um momento de dipolo elétrico dado por (equação 1.1):

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha}\mathbf{E} \quad (1.1)$$

Onde \mathbf{E} é o vetor campo elétrico sobre a molécula, \mathbf{P} é o vetor do momento de dipolo induzido na mesma e a matriz $\boldsymbol{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade. Reescrevendo a equação acima para as três coordenadas espaciais:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (1.2A)$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (1.2B)$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (1.2C)$$

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

Para moléculas sem atividade óptica, o tensor é simétrico, ou seja:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (1.4)$$

O tensor de polarizabilidade também pode ser visualizado como um elipsóide descrito pela equação:

$$\alpha_{xx}x^2 + \alpha_{yy}y^2 + \alpha_{zz}z^2 + \alpha_{xy}xy + \alpha_{zx}zx + \alpha_{yz}yz = 1 \quad (1.5)$$

A polarizabilidade pode variar com a vibração molecular, podendo ser visualizada por meio do elipsóide correspondente (Figura 1.2).

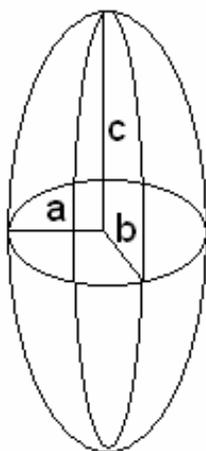


Figura 1. 2: Elipsóide de polarizabilidade.

A condição para que uma transição vibracional seja ativa na espectroscopia Raman é que ocorra variação na polarizabilidade da molécula durante a vibração, ou seja, $(\partial\alpha/\partial Q) \neq 0$ durante a vibração molecular, onde Q é a coordenada normal da vibração.

O tratamento mecânico-quântico para o espalhamento Raman considera a perturbação sobre a função de onda da molécula espalhadora. Os elementos da matriz do momento de dipolo induzido P_{nm} , onde n indica o estado inicial e m o estado final, podem ser calculados por:

$$P_{nm} = \int \psi_n \hat{P} \psi_m d\tau \quad (1.6)$$

Onde as funções dos estados m e n são independentes do tempo, e a integral é sobre todo o espaço das coordenadas.

O resultado mecânico-quântico tem a forma:

$$P_{nm} = \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{M_{nr} M_{rm}}{\nu_m - \nu_0} + \frac{M_{nr} M_{rm}}{\nu_m + \nu_0} \right) E \quad (1.7)$$

Reescrevendo em termos da polarizabilidade temos:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{(M_j)_{nr} (M_i)_{rm}}{\nu_m - \nu_0} + \frac{(M_i)_{nr} (M_j)_{rm}}{\nu_m + \nu_0} \right) \quad (1.8)$$

Onde M_i e M_j representam o momento de dipolo induzido nas direções respectivas, ν_m é a frequência da radiação incidente, ν_{rm} é a frequência da radiação espalhada e ν_0 é a frequência correspondente à energia da transição para o estado r .

A intensidade da radiação espalhada é dada pela seguinte equação:

$$I_{nm} = \left(\frac{64\pi^2}{3c^2} \right) (\nu_0 + \nu_{nm})^4 P_{nm}^2 \quad (1.9)$$

Finalmente, a expressão completa para a polarizabilidade baseada na teoria de perturbação de segunda ordem é:

$$(\alpha_{ij})_{nm} = \frac{1}{\hbar} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{\langle \psi_n | \mu_i | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \mu_j | \psi_m \rangle}{\omega_0 + \omega_{km} + n\Gamma_k} - \frac{\langle \psi_n | \mu_j | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \mu_i | \psi_m \rangle}{\omega_0 - \omega_{km} - n\Gamma_k} \right] \equiv \langle \psi_n | \hat{\alpha}_{ij} | \psi_m \rangle \quad (1.10)$$

A equação acima, conhecida como equação de KHD, representa uma soma sobre todos os estados excitados, sendo que o primeiro termo refere-se ao efeito Raman não-ressonante, e o segundo ao efeito ressonante.

Voltando as equações 1.7 e 1.8, observa-se que o primeiro termo entre parênteses da equação tem denominador $\nu_m - \nu_0$. Quando se alcança a condição de ressonância, ou seja, quando a energia do fóton incidente se aproxima de uma transição eletrônica, $\nu_m \rightarrow \nu_0$, e o denominador do primeiro termo tende a zero. Conseqüentemente, o primeiro termo da equação tende a valores muito altos. Essa é precisamente a condição de intensificação do Efeito Raman Ressonante, sendo esse termo responsável pela intensificação observada experimentalmente, que chega a várias ordens de grandeza em relação ao espectro Raman convencional.^{19,20}

1.3.2 Espalhamento Raman Intensificado por Superfície

Introdução

O efeito SERS (*surface-enhanced Raman scattering* - Espalhamento Raman intensificado por superfície) é observado quando se obtém o espectro Raman de moléculas adsorvidas sobre a superfície de algum metal (geralmente Ag, Au e Cu, embora já tenha sido reportado para vários outros metais, inclusive metais alcalinos), a qual tenha sido preparada sobre determinadas condições ¹²:

- Deposição térmica a vácuo;
- Deposição química em solução;
- Nanopartículas em meio coloidal ou depositadas em uma superfície;
- Eletrodos poli ou monocristalinos, cuja superfície tenha passado por uma série de ciclos de oxi-redução em um sistema eletroquímico.

Nestas condições, o espectro observado é intensificado por um fator da ordem de $10^2 - 10^{14}$ em relação ao espectro Raman observado em condições iguais de concentração do adsorbato e de potência de radiação incidente ^{13,14} (ver Figura 1.3).

O fenômeno foi observado pela primeira vez em 1978 por Fleischmann *et al.* ²¹. O objetivo inicial era tentar monitorar por espectroscopia Raman processos eletroquímicos na superfície de um eletrodo de prata em meio aquoso. Dada à baixa secção de choque do espalhamento Raman convencional (cerca de $10^{-30} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$) ²², e sendo a densidade de moléculas adsorvidas em uma superfície da ordem de $10^{14} - 10^{15} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-2}$, o espalhamento Raman convencional não é sensível o suficiente para a observação de monocamadas.

Para aumentar a sensibilidade da espectroscopia Raman, Fleischmann aumentou a rugosidade da superfície do eletrodo pela oxidação e redução sucessivas do metal do eletrodo, com o objetivo de aumentar a densidade de moléculas adsorvidas sobre o eletrodo, obtendo uma grande intensificação no espectro da piridina adsorvida sobre esse. Dois trabalhos posteriores e independentes, o de Jeanmaire e Van Duyne²³ e o de Albrecht e Creighton²⁴, mostraram que a intensificação obtida no experimento ($\sim 10^6$) não podia ser atribuída somente ao aumento de área do eletrodo (~ 10 vezes), propondo a existência de um mecanismo de intensificação paralelo. Curiosamente, os dois trabalhos apresentaram propostas completamente distintas para explicar o fenômeno: a de Jeanmaire e Van Duyne, baseada na intensificação do campo elétrico sobre a superfície, e a de Albrecht e Creighton, baseada na possibilidade de uma interação ressonante com os estados eletrônicos da molécula. A sustentação dos dois modelos e de várias outras propostas, e qual deles era o principal responsável pela intensificação observada, foi assunto de controvérsia por mais de uma década²³.

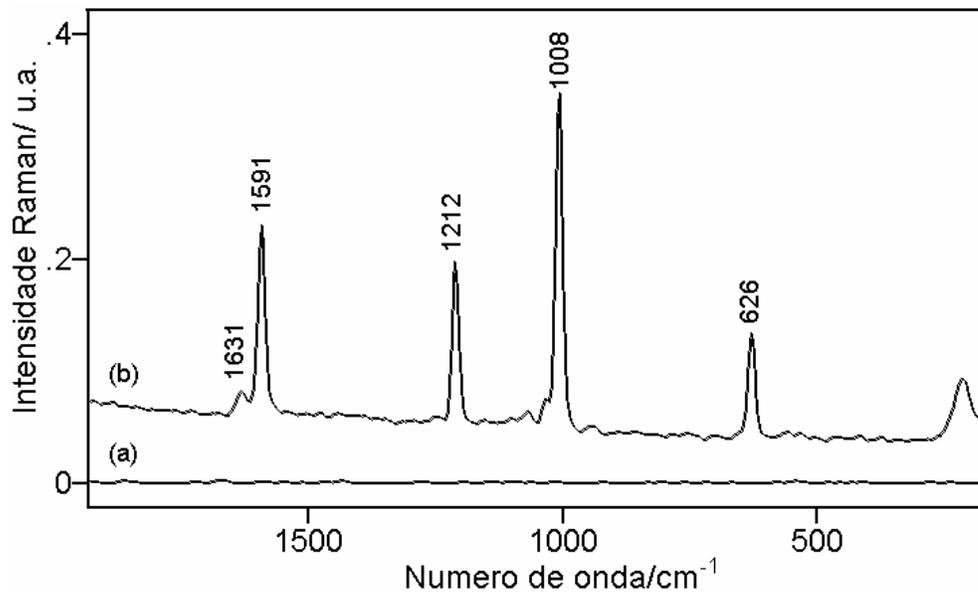


Figura 1.3: Espectro Raman da piridina (0,05 mol/L) adsorvida sobre eletrodo de prata: (a) eletrodo polido e (b) com superfície modificada por ciclos de oxidação-redução (mesma escala). O caminho óptico de é de 2 mm.

A partir da década de 80, um grande número de trabalhos sobre o efeito SERS trouxe novas evidências sobre os mecanismos envolvidos no fenômeno observado, sendo que dois deles, denominados Mecanismo Eletromagnético e Mecanismo “Químico”, tiveram grande êxito na explicação dos resultados experimentais.

Os dois mecanismos constituem-se fenômenos independentes e de efeito multiplicativo sobre a intensificação total, de tal forma que:

$$I_{SERS} = I_{EM} \cdot I_{TC} \quad (1.11)$$

Onde I_{SERS} é a intensificação total observada, I_{EM} é a intensificação devido ao Mecanismo Eletromagnético e I_{TC} é a intensificação devido ao mecanismo de transferência de carga (Mecanismo Químico).

Mecanismo Eletromagnético

O mecanismo denominado eletromagnético para o efeito SERS é baseado na intensificação do campo elétrico na superfície do eletrodo devido à ressonância do plasma de superfície. A intensidade do espalhamento Raman é proporcional ao momento de dipolo induzido do sistema metal-molécula. A relação entre este e a intensidade do campo elétrico incidente é dada por ²⁵:

$$\vec{\mu} = \vec{\alpha}_{ef} \cdot \vec{E} \quad (1.12)$$

Onde μ é o momento de dipolo induzido, α_{ef} é a polarizabilidade efetiva da molécula e E é o campo elétrico atuante.

Esse campo atuante, no caso de uma molécula adsorvida, depende da interação do campo elétrico da radiação incidente com o campo elétrico do plasma de superfície. Uma superfície metálica pode ser vista como um plasma, isto é, formado por um conjunto de cargas negativas móveis. A oscilação

coletiva dessas cargas é chamada de Plasma de Superfície, a qual tem uma frequência característica dependente da natureza do metal e da rugosidade da superfície, sendo a excitação dessa oscilação por radiação eletromagnética conhecida como “*surface-plasmon polariton*”. Quando a frequência da radiação incidente se aproxima da frequência do plasma superficial, ocorre ressonância, e conseqüentemente absorção de radiação. Neste caso, o campo elétrico na superfície devido à ressonância do plasma superficial é muito mais intenso que o campo elétrico da radiação incidente, levando à intensificação do espalhamento. Para uma grande superfície, como de um eletrodo metálico, essa intensificação depende fundamentalmente da rugosidade em escala atômica da superfície. Essas imperfeições criam regiões de confinamento do plasma superficial que levam a grande intensificação do campo local. Cálculos teóricos ²⁶ mostram que a intensificação de uma superfície lisa é de apenas 16 vezes. Várias evidências experimentais, como os estudos de micro-espectroscopia com soluções muito diluídas, e a supressão da intensificação por quantidades ínfimas de algumas substâncias, como oxigênio dissolvido no meio, evidenciam a existência de sítios específicos de grande intensificação na superfície.

Outro caso interessante é quando se restringe a superfície metálica, formando nanopartículas do mesmo. Nesse caso, o confinamento do Plasma Superficial em uma pequena área modifica a frequência de ressonância, tornando possível pelo controle do tamanho das partículas sintetizadas sintonizar a frequência de ressonância para uma intensificação máxima de acordo com a frequência da radiação incidente, o que é observado nos espectros SER (*Surface-enhanced Raman*) de moléculas adsorvidas em colóides metálicos ²⁷.

A intensificação eletromagnética pura é da ordem de 10^4 em relação ao efeito Raman convencional. Segundo esse modelo, o espectro observado é fundamentalmente igual ao convencional, uma vez que não é necessária uma interação forte com a superfície e o efeito se prolonga até vários angstroms da superfície. Contudo, o elevado fator de intensificação observado em vários experimentos e as variações espectrais observadas, principalmente com

relação a um potencial aplicado sobre o eletrodo, evidenciam a existência de outro mecanismo paralelo de intensificação.

Mecanismo Químico

O Mecanismo Químico do efeito SERS é assim denominado devido a sua dependência com relação a estrutura eletrônica da molécula adsorvida. Diferente do modelo eletromagnético, onde a intensificação do momento de dipolo induzido se deve à intensificação do campo elétrico na superfície do metal, no mecanismo Químico a intensificação se deve ao aumento da polarizabilidade, devido a transições de transferência de carga metal-adsorbato.

Quando a molécula é adsorvida sobre a superfície, os níveis eletrônicos da mesma interagem com os elétrons do metal (bandas de condução), sofrendo um alargamento devido a essa interação. Dependendo da proximidade entre os níveis de energia dos orbitais de fronteira da molécula e do nível de Fermi do metal, transições de transferência de carga do tipo molécula-superfície metálica podem ocorrer. Segundo a teoria do efeito Raman Ressonante ²⁸, quando a energia uma transição eletrônica do espalhador se aproxima da energia da radiação incidente ocorre um aumento na intensidade do fenômeno. Esse fenômeno ocorre geralmente com transições intensas do tipo transferência de carga em complexos, levando a uma intensificação de várias ordens de grandeza quando a frequência do laser de excitação entra em ressonância com a transição. Assim, o Mecanismo Químico para o efeito SERS propõe que a intensificação se deve a um caso particular de efeito Raman Ressonante devido a transições do tipo metal-adsorbato (Figura 1.4).

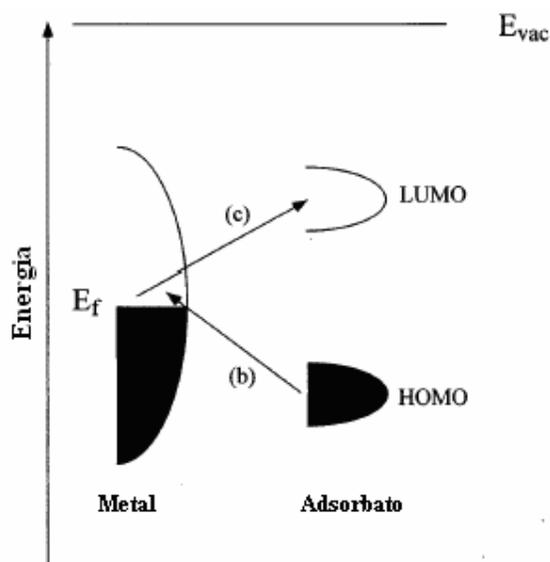


Figura 1. 4: Diagrama típico de níveis de energia para uma molécula adsorvida em uma superfície metálica. Os orbitais ocupados e vazios da molécula são alargados por ressonância devido à interação com os estados eletrônicos do metal; A ocupação dos orbitais é definida pela energia do nível de Fermi. Excitações de transferência de carga possíveis são mostradas na figura pelas setas (b) e (c). (adaptado da ref.13).

Uma das conseqüências desse mecanismo é a intensificação diferenciada das diferentes transições vibracionais presentes no espectro SERS. Conforme a distribuição de densidade eletrônica dos orbitais envolvidos na transição de transferência de carga, diferentes modos vibracionais sofrem maior ou menor deslocamento de freqüência. Devido ao acoplamento vibrônico entre a transição eletrônica e as transições vibracionais, também se observa modificações nas intensidades e um relaxamento nas regras de seleção, com a observação no espectro SER de transições proibidas no espectro Raman convencional.

Outra conseqüência direta desse tipo peculiar de transição é a possibilidade de variá-la de forma controlada, o que se observa em experimentos onde se obtém o espectro SER de moléculas adsorvidas sobre eletrodos com atividade SERS montados em sistemas eletroquímicos. Conforme se varia o potencial aplicado sobre o eletrodo, e conseqüentemente a energia do nível de Fermi do metal, modifica-se a intensificação das diversas

transições eletrônicas possíveis, e conseqüentemente a intensidade dos modos vibracionais (ver Figura 1.5). Uma evidência interessante dessa possibilidade é o caso dos espectros SER de um complexo com dois ligantes diferentes; dependendo do potencial aplicado, pode-se sintonizar seletivamente as transições eletrônicas do metal para cada um dos ligantes ²⁹.

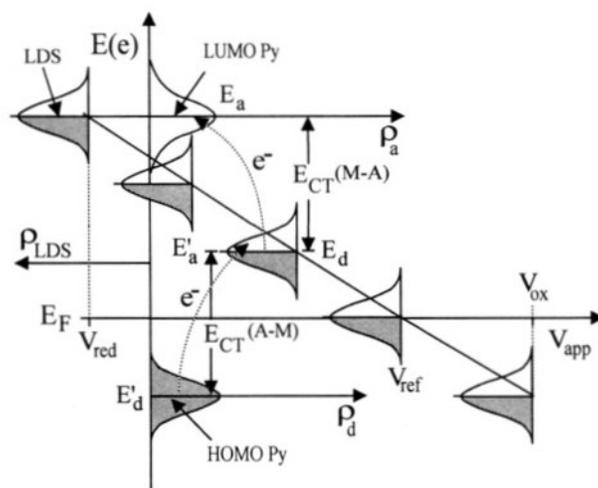


Figura 1.5: Diagrama de energia mostrando a variação do nível de Fermi (gaussiana à esquerda e ao longo da reta diagonal) de acordo com o potencial aplicado (eixo das abscissas) e os orbitais de fronteira da piridina (Py) adsorvida em eletrodo de prata. E_{ct} é a energia da transição de transferência de carga metal-adsorbato, e LDS é o estado local de densidade do metal. (extraído da ref. 30)

O modelo Químico para o efeito SERS corresponde a uma intensificação experimental de cerca de 10^2 . Embora não corresponda a parte maior da intensificação, ele é altamente dependente da natureza química do adsorbato, da geometria de absorção da molécula, de sua variação ao longo dos experimentos e do potencial aplicado, fornecendo uma enorme quantidade de informações experimentais.

Single molecule detection

Em 1997, dois grupos independentes relataram pela primeira vez experimentos onde foram detectados os sinais Raman de uma única molécula. Kneipp *et al.* ³¹ reportaram o espectro SER de uma única molécula de Cristal-Violeta adsorvido em colóide de prata, tendo sido calculado um fator de intensificação da ordem de 10^{14} . Nie e Emroy ³² reportaram o espectro SERRS (obtenção simultânea de intensificação SERS e Raman Ressonante) de uma única molécula de rodamina-6G adsorvida sobre nanopartículas de prata, obtendo fatores de intensificação SERRS da ordem de $10^{14} - 10^{15}$. Esse trabalho foi o primeiro a relatar o efeito “*blinking*” em SERS (sinal SERS intermitente). Tal fenômeno consiste em variações bruscas e aleatórias de intensidade no espectro de moléculas adsorvidas, ocorrendo inclusive a extinção momentânea do espectro das moléculas adsorvidas em sítio especiais de intensificação, conhecidos como “*hot spots*” ³³. Para dar uma idéia da sensibilidade obtida nesses experimentos, no trabalho de Kneipp *et al.* ³¹, a concentração do analito na gota de solução de prata coloidal usada para a detecção dos espectros era de apenas $3,3 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$.

Em um trabalho recente, Kneipp *et al.* ³⁴, mostraram que os maiores fatores de intensificação SERS são obtidos para moléculas adsorvidas em nanopartículas agregadas, sendo os sítio de intensificação ou “*hot spots*” localizados na zona de contato entre as partículas agregadas (Figura 1.6). Assim, os fatores de intensificação calculados são na verdade a média de regiões com diferentes fatores de intensificação, o que leva a crer que os fatores de intensificação reais nesses sítios devem ser ainda bem maiores que os valores obtidos até agora.

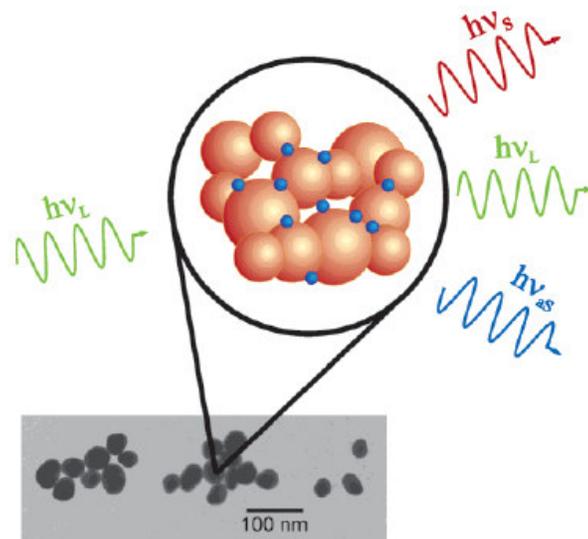


Figura 1.6: Representação esquemática de moléculas (em azul) adsorvidas nos sítios de intensificação localizados na região de encontro das nanopartículas. As linhas onduladas representam os fótons incidente ($h\nu_L$) e espalhados ($h\nu_S$, $h\nu_L$ e $h\nu_{aS}$), correspondendo respectivamente aos espalhamentos Stokes, Rayleigh e anti-Stokes. (Extraído da referência 34).

1.3.3 Líquidos iônicos

Histórico

O termo Líquidos Iônicos a Temperatura Ambiente, ou simplesmente Líquidos Iônicos (LI), é normalmente usado para identificar compostos de natureza iônica com pontos de fusão relativamente baixos ($\sim 100^{\circ}\text{C}$), não havendo contudo consenso sobre sua definição exata^{1,35,36}. Frequentemente esses compostos são formados por íons orgânicos ou inorgânicos relativamente grandes e polarizáveis, (ex: Al_2Cl_7^- , PF_6^- , BF_4^- , $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{-CH}_2\text{CH}_3^+$), o que lhes confere baixas energias de formação de retículo cristalino e conseqüentemente pontos de fusão mais baixos.^{35,37}

Embora o conhecimento da existência de compostos iônicos com baixos pontos de fusão não seja recente, os pontos de fusão relativamente altos restringiam sua aplicabilidade. No final da década de 40, a descoberta de novos líquidos iônicos obtidos pela mistura de cloreto de alquilpiridínio e AlCl_3 (Figura 1.7) permitiu a obtenção de compostos com ponto de fusão muito mais baixos, chegando mesmo a valores menores que 0°C ³⁸, abrindo assim caminho para uma aplicação mais ampla desses compostos, bem como para a pesquisa de novos LI's.³⁹

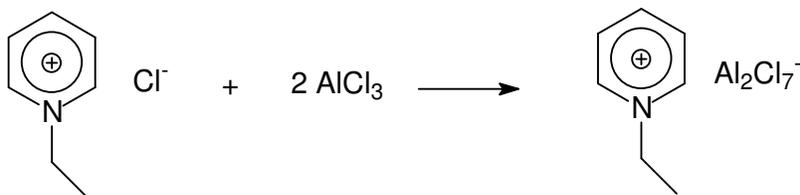


Figura 1.7: Esquema de reação da formação de líquido iônico a partir do cloreto de etilpiridínio e tricloreto de alumínio. (Adaptado da referencia 39).

O estudo extensivo de LI's baseados em sais de amônio quaternário na década de 70 ⁴⁰ permitiu, apesar das limitações impostas pelos altos pontos de fusão, sua aplicação em eletroquímica e em catálise bifásica ⁴¹. Porém, foi com a descoberta dos líquidos iônicos baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio (DAI) (Figura 1.8) que os LI ganharam maior atenção para várias aplicações em eletroquímica ⁴² e como solventes e catalisadores em reações orgânicas ^{43,44,45}.



Figura 1.8: Representação esquemática da molécula de DAI, onde R1 e R2 podem ser diversos grupos alquila.

Em especial, esses compostos se destacam como solventes em catálise bifásica com metais de transição, estabilizando espécies instáveis em solventes convencionais devido à formação de uma proteção eletrostática em volta do íon ⁴⁶.

Propriedades físico químicas

Dada sua constituição iônica, os LI apresentam elevada condutividade quando comparados com sistemas solvente/eletrólito. Além disso, os LI ainda apresentam uma janela eletroquímica relativamente larga (~7 V) e uma ampla faixa de estabilidade térmica, indicando sua boa estabilidade como solvente. ^{2,47,48}

As propriedades específicas dos líquidos iônicos de 1,3-dialquilimidazólio variam enormemente dependendo das cadeias R1 e R2 (Figura 1.8). Em especial, líquidos iônicos baseados no 1-butil-3-metilimidazólio (BMI) (Figura 1.9) apresentam várias propriedades interessantes para diversas aplicações, sendo amplamente estudados. ^{36,49}

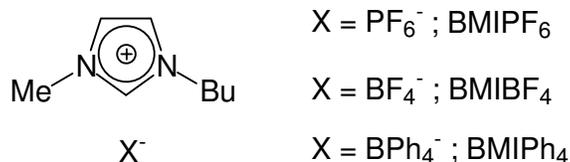


Figura 1.9 Exemplos de líquidos iônicos derivados do cátion 1-butil-3-metil-imidazólio (BMI⁺). (adaptado da referencia 49).

Estrutura

Outra característica muito interessante dos líquidos iônicos é sua estrutura microscópica. LI's derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio organizam-se em um padrão estrutural polimérico supramolecular do tipo $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}$ (Figura 1.10), onde X representa o ânion. Estudos de espectroscopia IR, Raman e de difração de nêutrons indicam que estes líquidos iônicos possuem uma estrutura padrão análoga nas fases sólida e líquida.^{46,36}

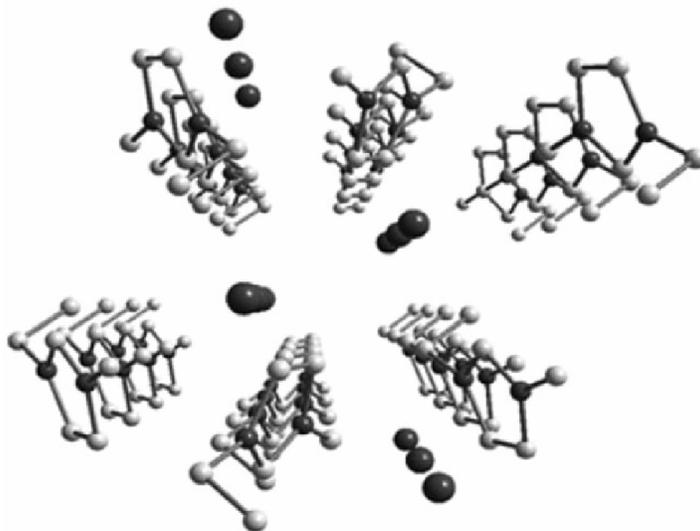


Figura 1.10: Esquema tridimensional de um LI com estrutura supramolecular do tipo $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}$. (Extraído de referência 46).

Como consequência desse padrão de similaridade inusitado, observa-se para a maioria dos líquidos iônicos uma variação de volume de apenas 10 a

15% na transição do estado sólido para o líquido, sendo as distâncias interatômicas similares nos dois estados. Embora o ordenamento de longa distância característico do estado sólido seja perdido, como consequência das forças de Coulomb entre os íons a organização básica se mantém. Além das interações eletrostáticas, outras interações características também contribuem no ordenamento estrutural, como existência de ligações de hidrogênio, interações do tipo π entre anéis aromáticos paralelos, interações fracas entre os hidrogênios dos grupos CH_2 e CH_3 e os orbitais π do anel imidazólico, e interações do tipo van der Waals entre as cadeias alifáticas.³⁹

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Instrumentação

Obtenção dos espectros Raman e SER:

Os espectros Raman e SER foram obtidos em um espectrômetro com transformada de Fourier EQUINOX 55 da Bruker Optics, equipado com acessório para FT-Raman usando um detector de Germânio resfriado por N₂ líquido. A excitação dos espectros foi feita com um laser de Nd:YAG também da Bruker, sendo os espectros coletados pela objetiva em configuração de retro-espalhamento.

Experimentos eletroquímicos e espectroeletroquímicos:

Os voltamogramas cíclicos e os potenciais aplicados nos experimentos de SERS foram obtidos com um potenciostato/galvanostato MQPG-01 da Microquímica, interfaceado com um computador.

Sínteses em atmosfera inerte:

Todas as manipulações em atmosfera inerte foram feitas com o auxílio de uma linha de vácuo, ligada ao mesmo tempo a uma bomba de óleo com uma armadilha de nitrogênio líquido e a um cilindro de N₂ gasoso, usando técnicas de manipulação com frascos de Schlenk. A secagem dos reagentes sob ultra-alto vácuo foi feita com uma bomba PV 40MK da Boc Edwards, capaz de produzir pressões de até 10⁻⁶ torr, ligada em série com uma armadilha de nitrogênio líquido.

2.2 Metodologias

Síntese do 1-butil-3-metil-imidazólio:

O cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMICl) usado para a os experimentos SERS em meio aquoso e para a síntese do líquido iônico foi preparado seguindo o procedimento da referência 50, pela reação do 3-metil-imidazólio com 1-clorobutano.

O 3-metil-imidazólio comercial da Aldrich foi previamente purificado, tendo sido seco pela adição de pedras de KOH e destilado à 212°C. Adicionou-se em um balão previamente purgado com nitrogênio as quantidades determinadas de 3-metil-imidazólio, 1-clorobutano, e de acetonitrila. Manteve-se o sistema com agitação e sob refluxo à 75-80°C por 48 horas. Após o resfriamento, ligou-se o balão em uma bomba de vácuo com uma armadilha de nitrogênio líquido para a remoção do solvente e do excesso de 1-clorobutano. O produto oleoso amarelo-claro remanescente foi re-dissolvido em acetonitrila previamente seca, e transferido lentamente sob atmosfera inerte para outro balão contendo acetato de etila seco com forte agitação e um pequeno cristal de cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio, para servir de germe de cristalização. A cristalização do BMICl inicia-se instantaneamente, sendo o frasco resfriado após a transferência para terminar a cristalização.

Após o resfriamento, a solução sobrenadante é removida sob atmosfera de N₂ e o sólido branco resultante é seco com a aplicação de vácuo e aquecimento a 30°C por várias horas.

Após a purificação, caracterizou-se o produto resultante pela obtenção dos espectros de RMNH¹ e FTIR a fim de verificar a formação do produto e sua pureza.

Síntese de LI BMIPF₆:

O líquido iônico BMIPF₆ usado nos experimentos foi preparado a partir do BMICI sintetizado como descrito anteriormente e de KPF₆ da Aldrich, de acordo com o procedimento descrito na referência 50.

Adicionou-se em um frasco aberto quantidades determinadas de BMICI, KPF₆ e água bidestilada, agitando-se a mistura à temperatura ambiente por duas horas até a formação de duas fases distintas. Separou-se a fase orgânica com um funil de separação e lavou-se cerca de 20-30 vezes com pequenos volumes de água, até que a água de lavagem não acusasse mais a presença de cloreto, verificada pela formação de precipitado com a adição de solução de AgNO₃.

Após a lavagem, transferiu-se o produto para um frasco de Schlenk e removeu-se o excesso de água com aplicação de vácuo e armadilha de N₂ líquido. Adicionou-se então diclorometano e sulfato de magnésio anidro ao frasco e manteve-se o mesmo com agitação e atmosfera inerte por 2 horas, a fim de realizar uma remoção mais completa da água. Finalmente, filtrou-se o sulfato de magnésio sólido, removeu-se o solvente com vácuo e manteve-se o frasco com o líquido transparente obtido ligado a uma bomba de vácuo ultra-alto ($\sim 10^{-6}$ torr) por 8 horas, para completar a remoção dos traços de água.

A fim de conservar o LI puro e remover qualquer traço de água antes dos experimentos espectroeletroquímicos, adicionou-se ao mesmo zeólita 4A (Aldrich) previamente seca 24 horas antes dos experimentos.

Estudos eletroquímicos:

Para os experimentos em meio aquoso, utilizou-se uma montagem de três eletrodos, sendo usados um eletrodo de Ag/AgCl como referência, um eletrodo auxiliar espiralado de platina e um eletrodo de trabalho policristalino de

Ag ou Au de 20 mm². O eletrodo de trabalho foi fixado voltado para a objetiva do espectrômetro de forma a obter uma fina camada de solução (~0,5 mm) entre o eletrodo e a janela de quartzo.

Antes de cada experimento, os eletrodos (construídos com discos de Au e Ag imersos em resina acrílica, Figura 2.1) foram previamente polidos com lixa d'água de 600 e 1000 mesh para a remoção de impurezas, após o que foram lavados com água bidestilada e etanol e secos com ar quente. Antes da obtenção dos voltamogramas cíclicos (VC), as soluções foram submetidas a fluxo de nitrogênio (ultra-puro) por quinze minutos para a remoção de resquícios de oxigênio dissolvido, sendo o fluxo de gás mantido continuamente sobre a superfície durante os experimentos.

Nos experimentos em líquido iônico, modificou-se a montagem com a substituição do eletrodo de Ag/AgCl por um eletrodo de quase-referência de platina (EQRP), o qual consiste basicamente em um fio de platina imerso no LI e próximo ao eletrodo de trabalho. O potencial do EQRP com relação a um eletrodo de calomelano saturado (ECS), usando uma ponte salina de solução de KCl saturado é de 0,39 V, próximo a 0,4 V, como reportado por Lin *et al.*⁵¹. Esse valor se mantém estável durante o tempo necessário para a realização de um experimento SERS completo. Logo, um potencial de 0,0 V (vs EQRP) é equivalente a 0,39 V (vs. Ag/AgCl).

A piridina usada nos experimentos eletroquímicos e espectroeletróquímicos foi previamente purificada por destilação a vácuo antes dos experimentos.

Obtenção de espectros SER em meio aquoso:

Para a obtenção dos espectros SER, o sistema eletroquímico descrito foi montado no compartimento de amostras do espectrômetro usando uma cubeta de quartzo, de forma a obter o espectro da superfície do eletrodo de trabalho (Figura 2.1). A posição foi ajustada de forma ao feixe do laser incidir

diretamente no centro do eletrodo e perpendicular à superfície deste, sendo os espectros obtidos em configuração de retro-espalhamento.

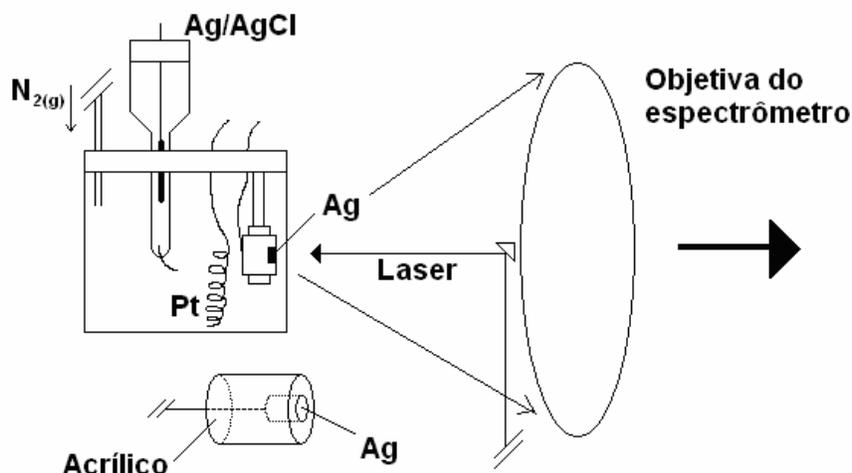


Figura 2. 1: Montagem experimental para obtenção dos espectros SER com aplicação de potencial e visão expandida do eletrodo de trabalho.

Preparou-se três soluções-estoques com concentração $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de BMICI, uma das quais contendo $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH (pH ~ 12), outra contendo $0,01 \text{ mol/L}$ HCl (pH ~ 2), e a última com adição apenas do eletrólito suporte (pH ~ 5). Em todas as soluções, usou-se como eletrólito suporte KCl em concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para o preparo das soluções foram usados água bidestilada e reagentes com padrão de pureza analíticos.

Ativou-se a superfície do eletrodo para a obtenção do efeito SERS na própria solução de trabalho, pela aplicação de 10 ciclos de oxidação-redução (COR) com potenciais variando entre $0,15 \text{ V}$ e $-0,6 \text{ V}$ e rampa de 50 mV s^{-1} . Para a aquisição dos espectros, polarizou-se o eletrodo pela aplicação de um potencial de $0,15 \text{ V}$ durante 10 segundos, após o que deslocou-se potencial até $0,0 \text{ V}$, mantendo-o fixo para a obtenção de cada espectro e deslocando-o seqüencialmente, sempre em circuito fechado, em intervalos de $0,1 \text{ V}$ para valores mais negativos até $-1,2 \text{ V}$. Os espectros foram obtidos com 150 mW de potência do laser de excitação e 8 cm^{-1} de resolução, sendo cada espectro obtido a média de 64 varreduras.

Obtenção de espectros SER em Líquido Iônico:

O procedimento básico referente à montagem experimental foi o mesmo descrito para as soluções aquosas, sendo tomado cuidados adicionais para evitar o contato do líquido iônico com a umidade do ar, incluindo a adição de zeólita 4A conforme já descrito.

Para a obtenção da superfície SERS-ativa do eletrodo, ativou-se o mesmo em BMIPF₆ pela aplicação de 10 ciclos de oxidação-redução no intervalo de -1,0 a 0,8 V (vs. EQRP), a 50 mV s⁻¹. Após a polarização do eletrodo em 0,0 V, obteve-se os espectros em intervalos de 0,1 V na direção negativa. Nos estudos SERS com adição de piridina, após o procedimento de ativação, adicionou-se a piridina de forma a obter uma concentração final de ~0,1 mol L⁻¹, e o eletrodo foi submetido a outro COR no intervalo de -1,0 V a 0,5 V a 50 mV s⁻¹. Pausou-se o potencial em 0,0 V e obteve-se os espectros SER em intervalos de 0,1 V até -2,4 V. Cada espectro obtido corresponde a média de 128 varreduras, com resolução de 8 cm⁻¹ e potência do laser de excitação de 150 mW.

2.3 Resultados Obtidos

2.3.1 Atribuição vibracional para o BMICl.

Com o objetivo de obter uma atribuição vibracional para o cátion 1-butil-3-metil-imidazólio (BMI⁺), procurou-se na literatura por dados vibracionais de moléculas com estrutura semelhantes, isto é, derivados do imidazol (Figura 2.2). Vários trabalhos existentes propõem uma atribuição vibracional para moléculas derivadas do imidazol. Carter *et al.*^{52,53,54} obtiveram os espectros Raman e SER em eletrodo de prata do imidazol e de derivados deste, apresentando uma atribuição vibracional baseada na medição da razão de despolarização Raman e em substituições isotópicas.

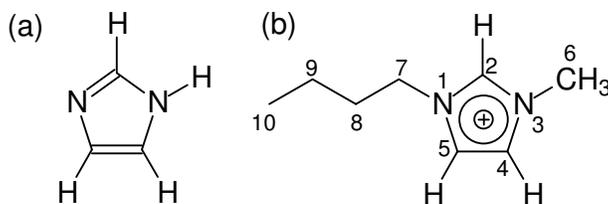


Figura 2. 2: Imidazol (a) e o cátion 1-butil-3-metil-imidazólio (b).

Markham *et al.*⁵⁵ obtiveram os espectros IR, Raman, e Raman Ressonante do imidazol, do 4-metil-imidazólio, do cátion imidazólio, da histidina, seus cátions e seus vários análogos deuterados. Eles fizeram também cálculos de mecânica quântica vibracionais para as estruturas analisadas, que serviram de base para a atribuição dos modos de estiramento C-H.

Hasegawa *et al.*⁵⁶ realizaram cálculos *ab initio* de mecânica quântica vibracional usando a teoria de funcional de densidade (DFT) e obtiveram os

espectros IR e Raman do 4-metil-imidazólio e seus análogos N-deuterados para todas as 4 diferentes formas protonadas, propondo para o mesmo uma atribuição vibracional.

Cao *et al.*⁵⁷ obtiveram os espectros SER do imidazol adsorvido em eletrodo de prata em diversos potenciais, tanto em meio aquoso quanto em acetonitrila, observando modificações das intensidades relativas bem como o aparecimento de diversas bandas com a variação do potencial aplicado, que eles relacionaram a diferentes estruturas formadas em solução, baseando sua atribuição nas modificações observadas e em dados da literatura.

Recentemente, alguns pesquisadores tentaram obter atribuições vibracionais para diferentes LI baseados no BMI⁺ devido a seu crescente uso em diferentes campos. Hayashi *et al.*⁵⁸ reportou pela primeira vez o espectro Raman do BMICI. Contudo, esse autor não apresentou uma atribuição vibracional.

Talaty *et al.*⁵⁹ obtiveram os espectros Raman, IR e realizaram cálculos mecanico-quânticos vibracionais *ab initio* para vários líquidos iônicos de hexafluorofosfato e C_nMI, C=2, 3 e 4 (na notação usada por esses autores, C_n representa o número de carbonos do grupo alquila ligado ao átomo de nitrogênio na posição 1 do 3-metil-imidazol. Assim, C₄-MI corresponde ao BMI⁺), propondo uma atribuição completa para cada estrutura baseada nos dados obtidos.

Berg *et al.*⁶⁰ obtiveram os espectros Raman e realizaram cálculos de mecânica-quântica para os líquidos iônicos hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazólio (C₄-MIPF₆ ou BMIPF₆), Cloreto de 1-hexil-3-metil-imidazólio (C₆-MICl), hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metil-imidazólio (C₆-MIPF₆), e misturas binárias desses, observando que os dados obtidos do cálculo MP2 *ab initio* para o BMI⁺ na conformação "gauche-anti" (carbonos C7 e C8 com conformação gauche entre si, e todos os outros com configuração anti. Veja a Figura 2.2) apresentaram grande concordância com os dados experimentais,

tanto nas intensidades Raman quanto nas freqüências vibracionais, para a região de 750-500 cm^{-1} (Figura 2.3 (a) e (b)).

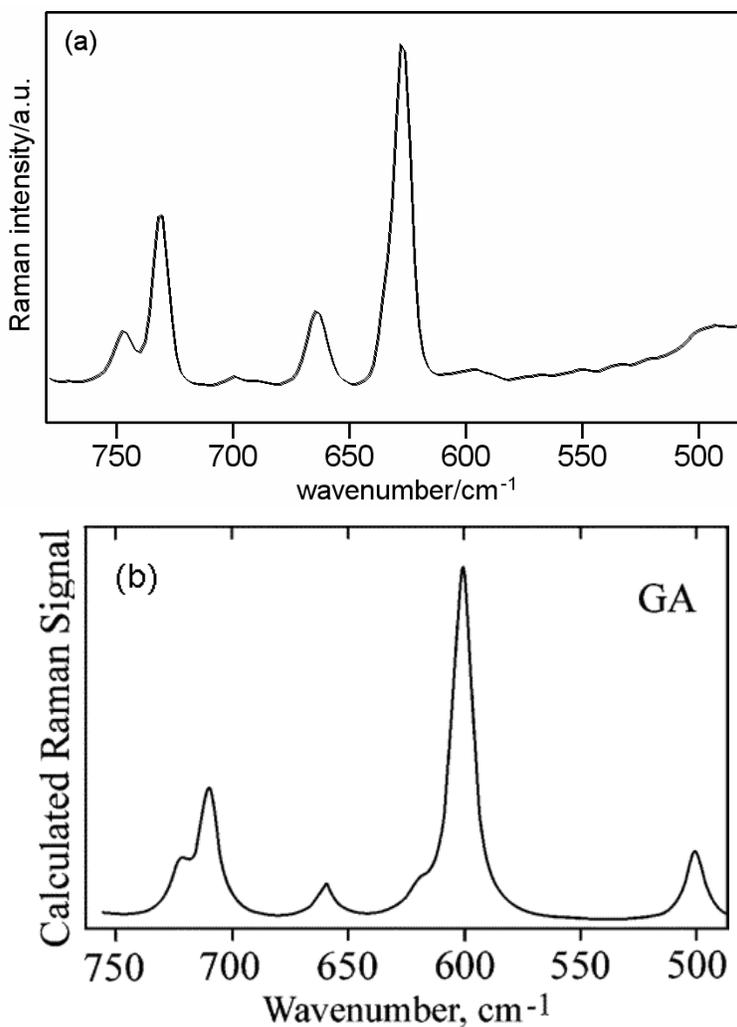


Figura 2.3: Espectro Raman do BMICl sólido entre 750-500 cm^{-1} (a) e espectro Raman simulado a partir do cálculo mecânico quântico de Berg *et al* (b) (adaptado da referência 60).

Rivera-Rubero e Baldelli^{9,10} realizaram um estudo SFG (*Sum Frequency Generation*) dos LI's BMIPF₆ e BMIBF₄ adsorvidos em eletrodo de platina, e obtiveram os espectros IR, Raman dos mesmos. Baseados nesses dados para os LI com e sem substituição isotópica com deutério, eles apresentaram uma atribuição para os estiramentos CH acima de 2700 cm^{-1} .

Análise e discussão

O espectro Raman do BMICI sólido é muito semelhante ao dos líquidos iônicos baseados nele, permitindo relacionar diretamente as atribuições dos dois. A atribuição reportada por Carter *et al.*⁵² apresenta diversos problemas quando comparada aos dados experimentais disponíveis, principalmente os baseados em substituições isotópicas e em moléculas derivadas do imidazol. Por outro lado, o trabalho de Berg *et al.*⁶⁰ para o BMI (C₄-MIM) demonstra a grande semelhança dos dados computacionais obtidos por ele com os espectros experimentais para a região estudada (o autor restringiu seu estudo a região de 750-500 cm⁻¹). Uma vez que não foram disponibilizados os dados referentes a outras regiões espectrais, os cálculos de Berg *et al.* para o BMI⁺ com configuração anti-gauche foram reproduzidos com o software GAUSSIAN 98⁶¹ usando as mesmas metodologias e funções de base, para a obtenção de dados completos para a atribuição do espectro Raman do BMICI sólido.

A tabela 2.1 apresenta uma atribuição-tentativa para o espectro vibracional do BMI⁺. As primeiras colunas apresentam e correlacionam as transições vibracionais observadas no espectro Raman do BMICI sólido, da solução aquosa, dos espectros SER do BMICI em solução aquosa com colóide de prata e sobre eletrodo de prata com potencial aplicado de -0,2 V vs. Ag/AgCl. A última coluna apresenta a descrição aproximada das várias transições observadas nos diferentes espectros. O colóide de prata usado foi sintetizado conforme descrito na referência 62, pela redução do nitrato de prata com citrato de sódio.

A atribuição-tentativa completa, apresentada na tabela 2.1, foi feita com base nos cálculos quânticos vibracionais aqui reproduzidos, tendo como critério a coerência entre os valores de número de onda e as intensidades IR e Raman, calculadas e experimentais. O espectro calculado é essencialmente igual ao do BMICI sólido, apresentando distribuições relativas de intensidades muito semelhantes. Os desvios relativos de número de onda observados em relação aos dados experimentais são coerentes com o esperado devido às

interações inter-moléculares não reproduzidas nos cálculos. A descrição aproximada dos modos foi feita com base nos deslocamentos máximos das posições de equilíbrio. Os cálculos *ab initio* realizados não permitem uma atribuição vibracional unívoca na região de estiramento CH, sendo a atribuição nessa região feita com base nos resultados de Rivera-Rubero e Baldelli,¹⁰ que se baseou nos espectros de compostos deuterados. A atribuição apresentada aqui é coerente com as atribuições de moléculas semelhantes e com os dados experimentais disponíveis sobre a molécula.

Tabela 2. 1: Atribuição-tentativa vibracional para o espectro do BMICI (BMI⁺). As colunas contêm os valores de número de onda e intensidade relativa das transições observadas nos espectros FT-Raman do BMICI sólido, FT-Raman da solução aquosa (1 mol L⁻¹) e os espectros SER adsorvido em colóide de prata e adsorvido em eletrodo de prata com potencial aplicado de -0,2 V vs Ag/AgCl.

FT-Raman**				SER**				Atribuição tentativa*
Sólido	Solução aquosa			Eletrodo de Ag -0,2 V		Colóide de Ag		
3152	w	3175	ms	3157	w	3158	w	v C(4,5)-H sim
3125	vw	3143	s			3135	w	v C(4,5)-H as
3093	w	3230	s	3081	w	3085	w	v C(2)-H
3015	w							v N-CH ₃ as
2986	mw	2987	vw	2985	w	2983	w	v N-CH ₃ sim
2968	ms	2969	vs	2950	vs	2948	vs	v CH ₂ as
2952	m	2944(br)†	s					v CH ₃ butil
2940	mw	2944(br)	s					v CH ₃ + v CH ₂ butil
2925	mw			2925	m	2925	m	v CH ₂ butil
2908	vs	2917	ms	2903	m	2903	m	v N-CH ₃ sim
2890	mw			2879	w	2879	w	v CH ₃ + v CH ₂ butil
2871	ms	2879(br)	ms	2861 (br)	w	2867(br)	w	v CH ₃ + v CH ₂ butil
2851	w	2879(br)	ms	2861 (br)	w	2867(br)	w	v CH ₂ butil
2834	w	2834	vw					v CH ₃ + v CH ₂ butil
2744	w			2734	vw			
1560	vw	1570	vw	1565	w	1566	w	δ CH ₂ + δ N-C-H(2) + δ CH ₃ sim + v anel
1482	w	1453(br)	vw	1465	w	1465	w	
1467	w	1453(br)	vw					
1456	vw	1453(br)	vw	1447	w	1452	w	δ CH ₃ sim
1440	w	1453(br)	vw			1413	w	ω butil
1413	mw	1420	vw	1413	m	1412	m	τ butil
1380	w	1391	vw	1383	m	1385	m	ω butil
1337	w	1340	vw	1338	vw	1338	vw	τ butil + δ N-C-H(4) - δ N-C-H(5) + v anel
1307	vw	1311	vw	1307	vw	1307	vw	δ ring (C-N-C) + v N-C butil + v N-CH ₃ + τ butil
1293	vw	1281	vw	1296	vw	1296	vw	δ N-C-H(4) - δ N-C-H(5) + δ N-C-H(2)
1264	w	1255	vw	1269	vw	1269	vw	ρ butil + ρ CH ₃ + γ anel
1215	vw	1212	vw	1204	vw	1204	vw	δ N-CH ₃
1100	vw	1090	vw	1138	w	1138	w	δ N-C-H(4) + δ N-C-H(5)
1077	w	1059(br)	mw	1106	m	1106	m	v N-CH ₃ - v N-CH ₂
1060	vw	1059(br)	mw	1072	w	1072	w	δ N-CH ₃
1018	w	1026(br)	m	1047	vw	1047	vw	γ C-H(4) - γ C-H(5)
1007	vw	1026(br)	m	1027	mw	1025	mw	v C-N + v C-N
913	vw	909	vw					v C-C butil + γ C-H(2)
898	vw	884	w					ρ butil
835	vw	827	w					δ C-CH ₃ + v C-C butil
811	vw	810	vw					γ C-H(4) + γ C-H(5)
792	vw	789	vw					ρ butil
746	vw							ρ butil
731	vw	700	vw					γ C-H(2) + γ C-H(5) + v C-H ₂ + δ N-CH ₂ -C + v N-CH ₃
664	vw	625	w					γ C-H(2) + γ C-H(5)
627	vw	602	w	554	m			v N-CH ₃ + v N-CH ₂ + respiração.
415	vw			407	w			ρ CH ₂ α + δ N-CH ₃
338	w	325	vw					δ butil + δ N-CH ₃
296	vw							δ C-CH ₃
257	vw							γ C-CH ₃
210	w							δ butil
174	vw							ρ butil + ρ CH ₃ + γ anel
140	w							γ N-CH ₃

* v – estiramento, δ – deformação angular, ω – wagging, ρ – rocking, τ – torção, γ - deformação fora-do-plano.

** As intensidades relativas apresentadas seguem a seguinte convenção: vvw - muitíssimo fraco; vw - muito fraco; w - fraco; mw - médio/fraco, m - médio, ms - médio/forte, s - forte, vs - muito forte, sh - ombro (*shoulder*), br - largo (*broad*).

† As células adjacentes de mesmo número de onda e marcadas com br (*broad*) constituem uma mesma banda larga não-resolvida no espectro, abarcando assim mais de um modo vibracional.

2.3.2 Estudo SERS do BMICI em meio aquoso

O cátion BMI^+ tem comportamento ácido quando em solução aquosa, tendendo a liberar o próton do carbono C2 (Figura 2.2). Uma solução aquosa $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de BMICI tem pH próximo a 5. A fim de estudar a influência do pH no comportamento espectroeletroquímico do BMICI em meio aquoso, realizou-se também os experimentos com soluções de pH ajustado para 2 e 12.

Com a finalidade de entender o comportamento eletroquímico dos três sistemas estudados, foram obtidos os voltamogramas cíclicos das soluções de BMICI nos 3 pH's. Os voltamogramas cíclicos das soluções de BMICI em pH 2 e 5 não apresentaram nenhum processos de oxidação ou redução no intervalo da janela eletroquímica do sistema, isto é, a redução do solvente (água) para potenciais muito negativos ($> 1,5 \text{ V}$), e a oxidação do prata por volta de $0,15 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Por outro lado, o voltamograma cíclico da solução de pH 12 apresenta comportamento diferenciado, sendo observada uma onda de redução para potencias mais negativos que $-0,2\text{V}$ (Figura 2.4).

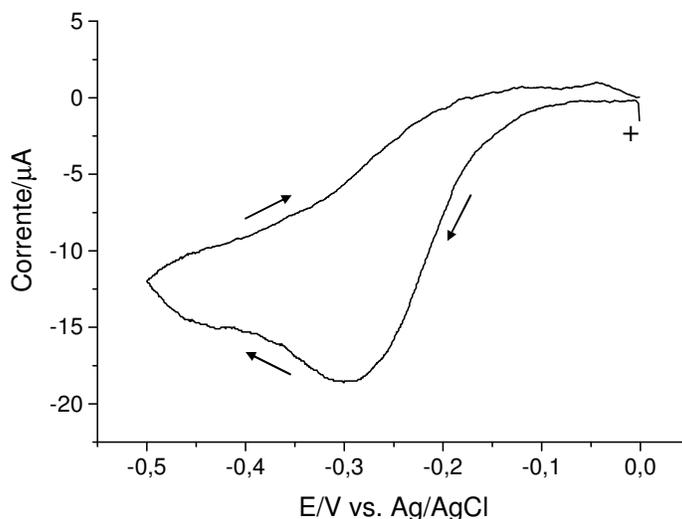


Figura 2. 4: Voltamograma cíclico da solução BMICI $0,05 \text{ mol/L}$ em pH 12 (O sinal "+" na figura indica o início da varredura e as setas mostram a direção de varredura de potencial).

Os espectros Raman do BMICI sólido, em solução aquosa e os espectros SER do BMICI adsorvido em colóide de prata e em eletrodo de prata são mostrados na Figura 2.5.

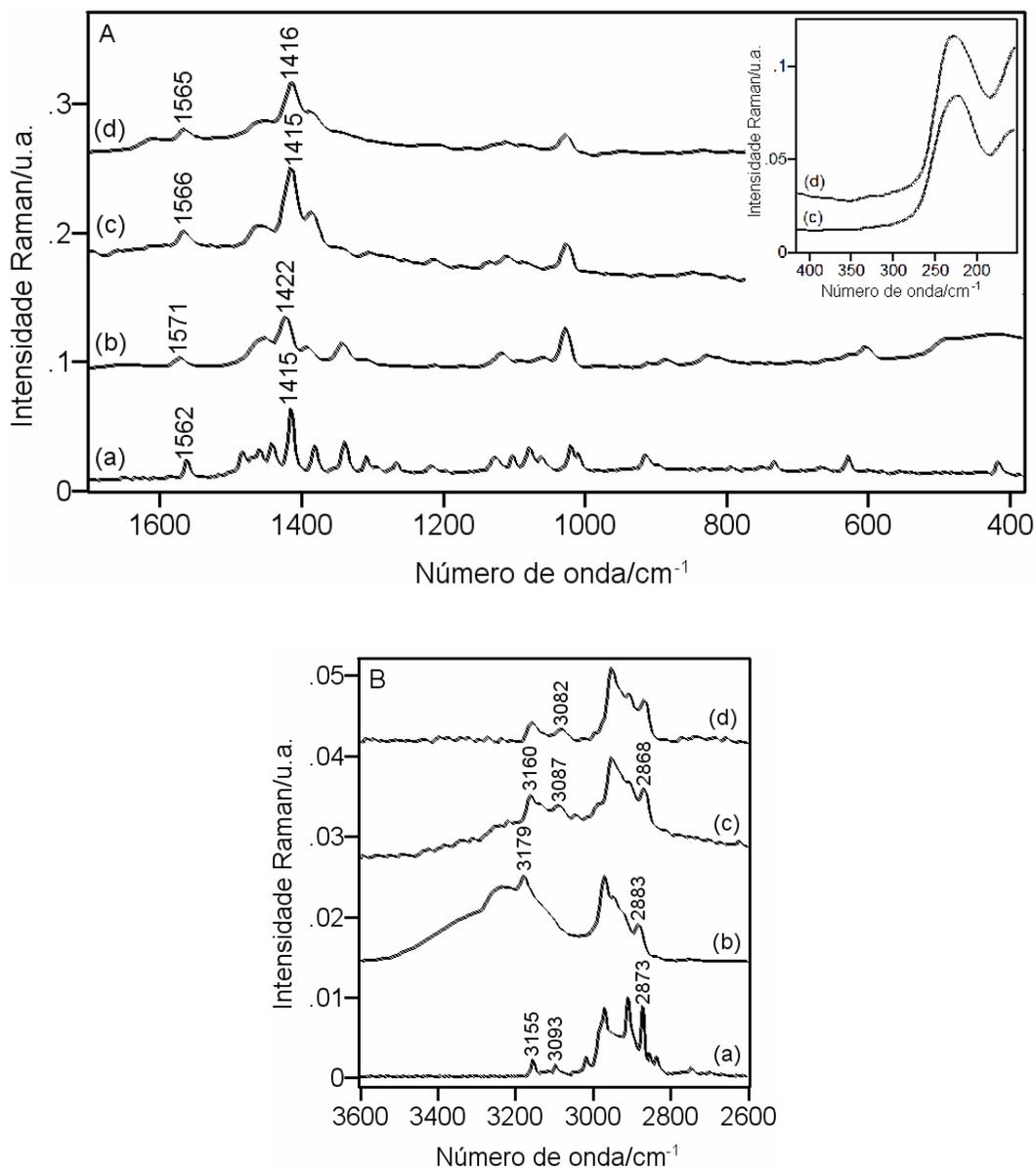


Figura 2.5: Espectros Raman do BMICI sólido (a), da solução aquosa 1 mol L⁻¹ de BMICI (b) e espectros SER do BMICI adsorvido em colóide de prata (c) e da solução de BMICI 0,05 mol.L⁻¹, 0,1 mol.L⁻¹ KCl e pH 5. em -0,2V vs Ag/AgCl (d). A figura pequena em (A) mostra a região do estiramento Ag-Cl (veja discussão) dos espectros (c) e (d).

Observa-se pelos espectros que os modos C-H do BMICI adsorvido em colóide e em eletrodo de prata (Figura 2.5B (c) e (d)) apresentam valores de números de onda mais parecidos com os do sólido do que com os valores do BMICI em solução (Figura 2.5(a)). Observa-se que o modo em 3093 cm^{-1} no espectro de BMICI sólido, atribuído ao estiramento C2-H do BMI^+ (Tabela 2.1), aparece em 3087 cm^{-1} para o BMICI adsorvido no colóide e em 3082 cm^{-1} quando adsorvido sobre eletrodo de prata. Também o modo em 2873 cm^{-1} no BMICI sólido, que aparece em 2868 cm^{-1} nos espectros do BMICI adsorvido no colóide e no eletrodo, ou seja, deslocado 5 cm^{-1} para números de onda menores, aparece duas vezes mais deslocado no espectro da solução aquosa, em 2883 cm^{-1} , 10 cm^{-1} acima do valor do sólido. Esse modo é atribuído ao estiramento C-H assimétrico dos hidrogênios CH_2 do carbono α do grupo butil, (C7, Figura 2.2) e ao estiramento C-H do grupo metil do anel imidazólico. Resultados semelhantes são observados para os modos que aparecem em 1562 cm^{-1} 1415 cm^{-1} no espectro do BMICI sólido (veja Figura 2.5A), ou seja, também nessa região os espectros SERS se assemelham mais ao espectro do BMICI sólido do que ao do BMICI em água.

Saha *et al.*⁶³ fizeram estudos de difração de raio-X de monocristal do BMICI, verificando que o BMICI sólido cristalizado tem estrutura descrita pelo grupo espacial monoclinico $\text{P2}_1/\text{n}$. A unidade mínima consiste em uma molécula de BMI^+ e um anion Cl^- , sendo que a célula unitária contém 4 dessas unidades. A análise estrutural revelou a presença de ligações de hidrogênio envolvendo o ânion cloreto e o átomo de hidrogênio do carbono C2 do anel imidazólico e o carbono C7 (CH da posição α) do grupo butil, a qual é evidenciada pelas distâncias de ligação menores que 3 \AA entre os átomos de hidrogênio mencionados e o ion Cl^- (Figura 2.6)⁶⁴.

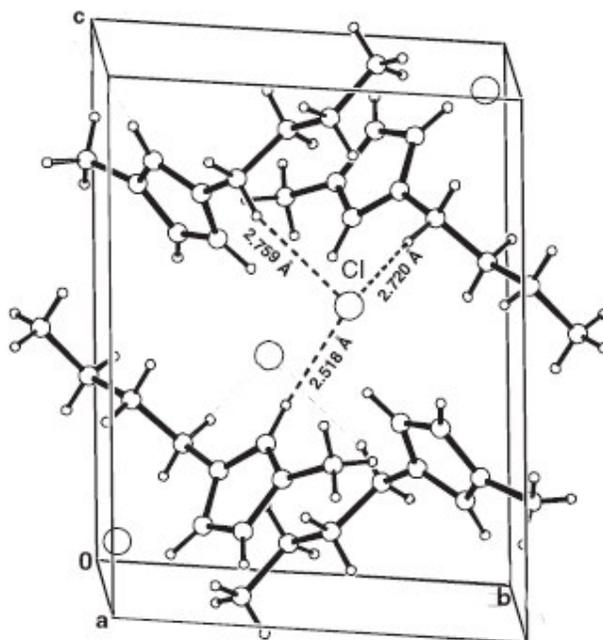


Figura 2. 6: Célula unitária do cristal (1) de BMICl . Observe as linhas tracejadas indicando as interações de ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do carbono C2 do anel e do carbono C7 (CH₂ do carbono α) do grupo butil (Extraído da referência 63).

Baseados nesse trabalho, os deslocamentos observados nos modos vibracionais dos espectros da Figura 2.5 foram interpretados da seguinte forma: A grande semelhança entre os espectros do BMICl sólido e adsorvido em colóide e no eletrodo de prata (Figura 2.5(a), (c) e (d), respectivamente), se deve ao fato de que os cátions BMI⁺ e os ânions Cl⁻ devem estar adsorvidos sobre a superfície da prata na forma de pares iônicos de contato BMI⁺Cl⁻, os quais apresentam interações do tipo ligação de hidrogênio semelhantes as do BMICl sólido. Observe que, como já apresentado, os modos em 3093 cm⁻¹ e 2873 cm⁻¹ no BMICl sólido, atribuídos respectivamente aos estiramentos C-H do carbono C2 do anel e do carbono α do grupo butil, quase não se deslocam nos espectros do BMICl adsorvido, ao passo que no espectro da solução aquosa, onde essa estrutura organizada não é estabilizada pela presença da superfície metálica e os íons encontram-se completamente solvatados por moléculas de solvente, esses dois modos sofrem deslocamentos relativamente bem maiores. Os deslocamentos observados e as atribuições dos modos em

1562 cm^{-1} e 1415 cm^{-1} também corroboram essa explicação (Figura 2.5A e Tabela 2.1). Outras evidências serão novamente apresentadas na análise dos espectros SER em diferentes pH's.

Os espectros SER da solução de BMICl adsorvido sobre prata em pH 2 são mostrado na Figura 2.7.

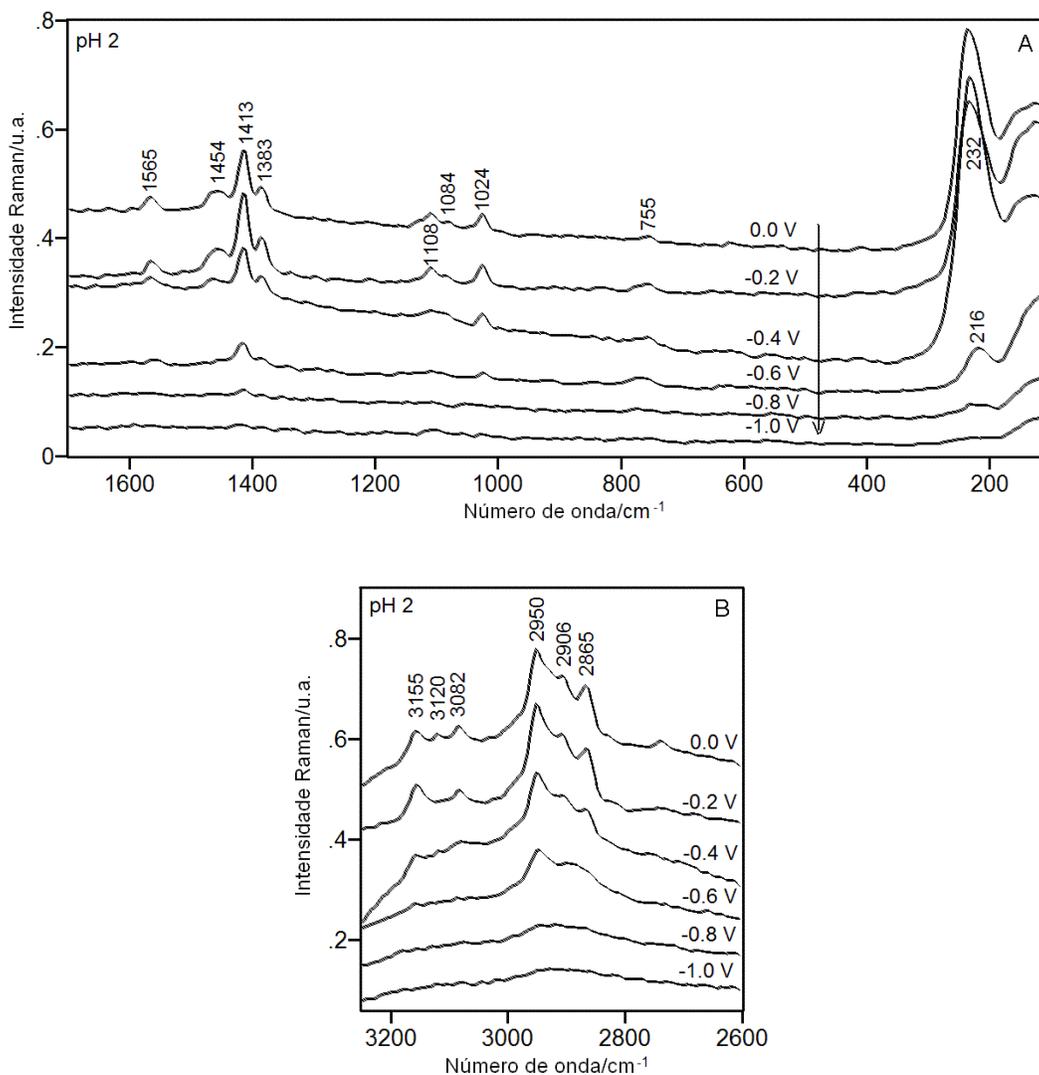


Figura 2. 7: Espectros SER sobre eletrodo de prata da solução 0,05 mol.L^{-1} BMICl e 0,1 mol.L^{-1} KCl com pH 2. Os espectros foram obtidos nos potenciais indicados.

Observa-se nos espectros SER da Figura 2.7 um modo intenso em 232 cm^{-1} , correspondente ao modo $\nu_{\text{Ag-Cl}}$. Conforme o potencial se torna mais

negativo, o modo desloca-se para números de onda mais baixos, estando em 216 cm^{-1} a $-0,6\text{ V}$. Tanto o modo em 232 cm^{-1} como os modos do BMI^+ adsorvido diminuem de intensidade conforme o potencial se torna mais negativo, sendo observados com intensidade bem menor em $-0,6\text{ V}$ e desaparecendo quase totalmente para potenciais mais negativos. Observa-se na Figura 2.7 que os modos em 1413 cm^{-1} e 1024 cm^{-1} sofrem uma intensificação relativa em $-0,2\text{ V}$, decrescendo novamente e também desaparecendo para potenciais mais negativos que $-0,6\text{ V}$. Comportamento semelhante é observado para o modo em 3155 cm^{-1} .

O modo intenso em 232 cm^{-1} (que se desloca para 216 cm^{-1} para potenciais mais negativos), correspondente ao estiramento Ag-Cl na superfície, indica que a adsorção do cátion BMI^+ na superfície se dá pela formação de pares iônicos BMI^+Cl^- ligados a superfície da prata (Figura 2.8), o que reforça os argumentos apresentados para os deslocamentos dos modos vibracionais nos espectros da Figura 2.5, sendo que os deslocamentos observados em pH 2 são muito semelhantes e análogos aos observados no espectro SER em pH 5 da Figura 2.5(d).

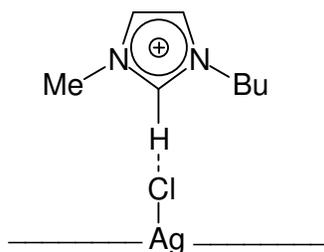


Figura 2. 8: Representação aproximada da adsorção do BMI^+ sobre a prata pela formação de pares iônicos BMI^+Cl^- .

Os espectros SER da solução de BMICl adsorvido sobre prata em pH 12 são mostrado na Figura 2.9.

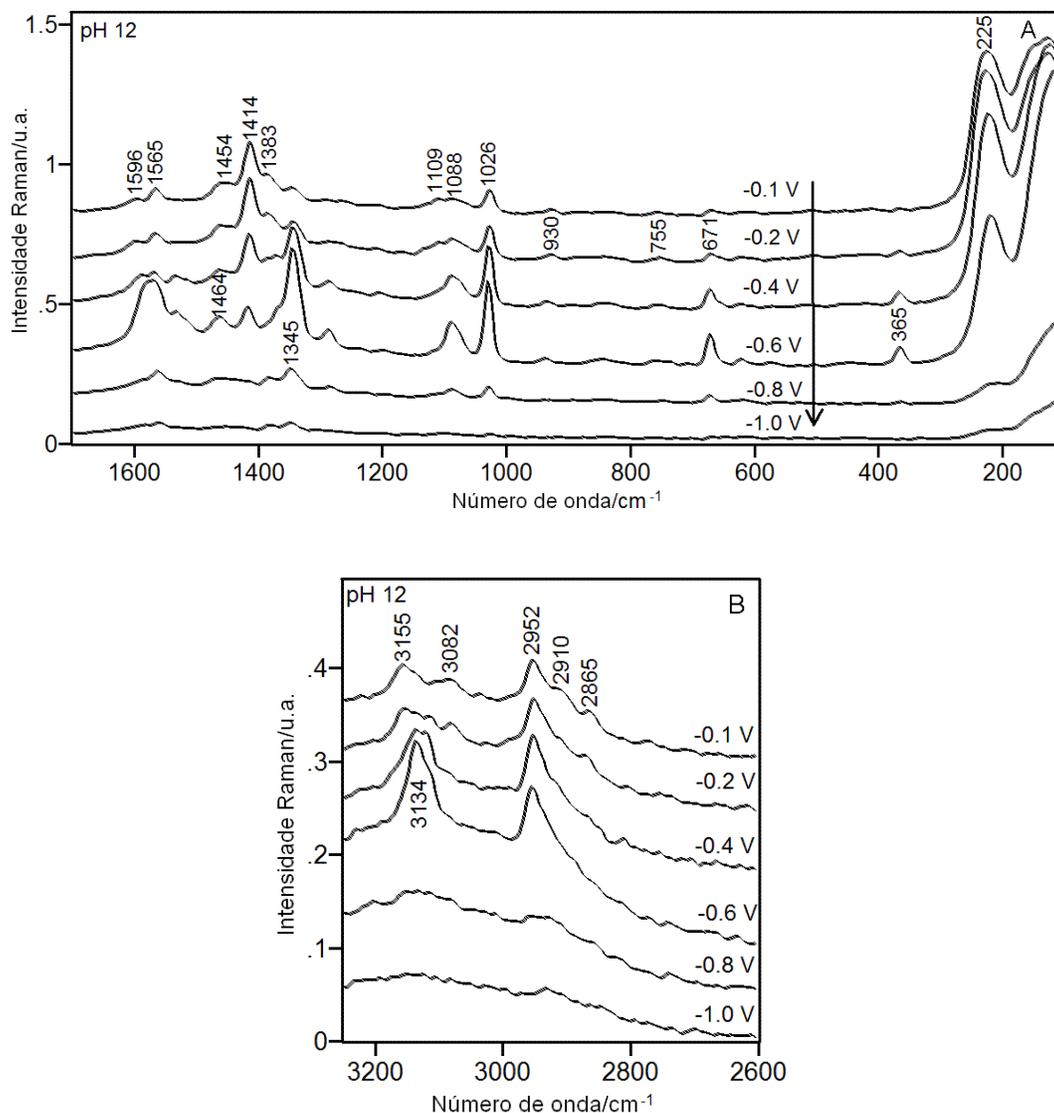


Figura 2. 9: Espectros SER sobre eletrodo de prata da solução 0,05 mol.L⁻¹ BMICI e 0,1 mol.L⁻¹ KCl com pH 12. Os espectros foram obtidos nos potenciais indicados.

Observa-se nos espectros SER que, em pH 12, os modos ν C-H aromáticos apresentam quase a mesma intensidade dos modos ν C-H alifáticos (Figura 2.9B). Observa-se também nos espectros o surgimento de novos picos em 1345, 1026 e 1565 cm⁻¹, bem como um novo pico intenso de ν C-H em 3134 cm⁻¹, com máximo em -0,6 V. Como já comentado, o voltamograma cíclico da solução de pH 12 (Figura 2.4) difere dos obtidos no outros pH's, mostrando uma onda de redução para potenciais mais negativos que -0,2 V. Note que esse processo é irreversível.

Tais evidências indicam que possivelmente o BMI⁺ é reduzido em potenciais negativos nesse pH, formando uma nova espécie, a qual não é convertida novamente em BMI⁺, sendo o processo irreversível.

Em uma primeira aproximação, visualiza-se duas possibilidades para a redução do BMI⁺: i) a formação de um carbeno, como observado nos estudos SERS em BMIPF₆ (ver secção 2.3.3) e ii) a formação de um radical, preservando o H ligado ao carbono 2, conforme o esquema de reação da Figura 2.10.

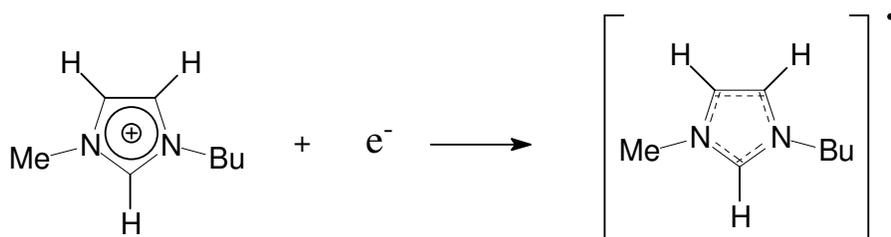


Figura 2. 10: Esquema da reação de formação do radical BMI[•].

Uma comparação entre o espectro SER em -3,0 V do BMIPF₆ (Figura 2.14) e o espectro SER em -0,6 V de potencial aplicado em meio aquoso (Figura 2.9) revela que existem diferenças significativas na região de estiramento C-H correspondente aos modos do anel imidazólico. Portanto, pode-se concluir que se tratam de espécies químicas diferentes. Provavelmente, o espectro SER em -0,6 V no meio aquoso corresponde ao radical BMI[•]. Logo, os sinais Raman novos, observados nos espectros SERS em 1345, 1026, 1565 e 3134 cm⁻¹ devem corresponder a modos vibracionais do radical formado. Esta espécie deve ser muito instável, reagindo rapidamente com a água, uma vez que o sinal decai rapidamente para potenciais mais negativos, explicando assim a irreversibilidade do processo.

Finalmente, a Figura 2.11 contém os espectros SER da solução de BMICl adsorvido sobre prata em pH 5.

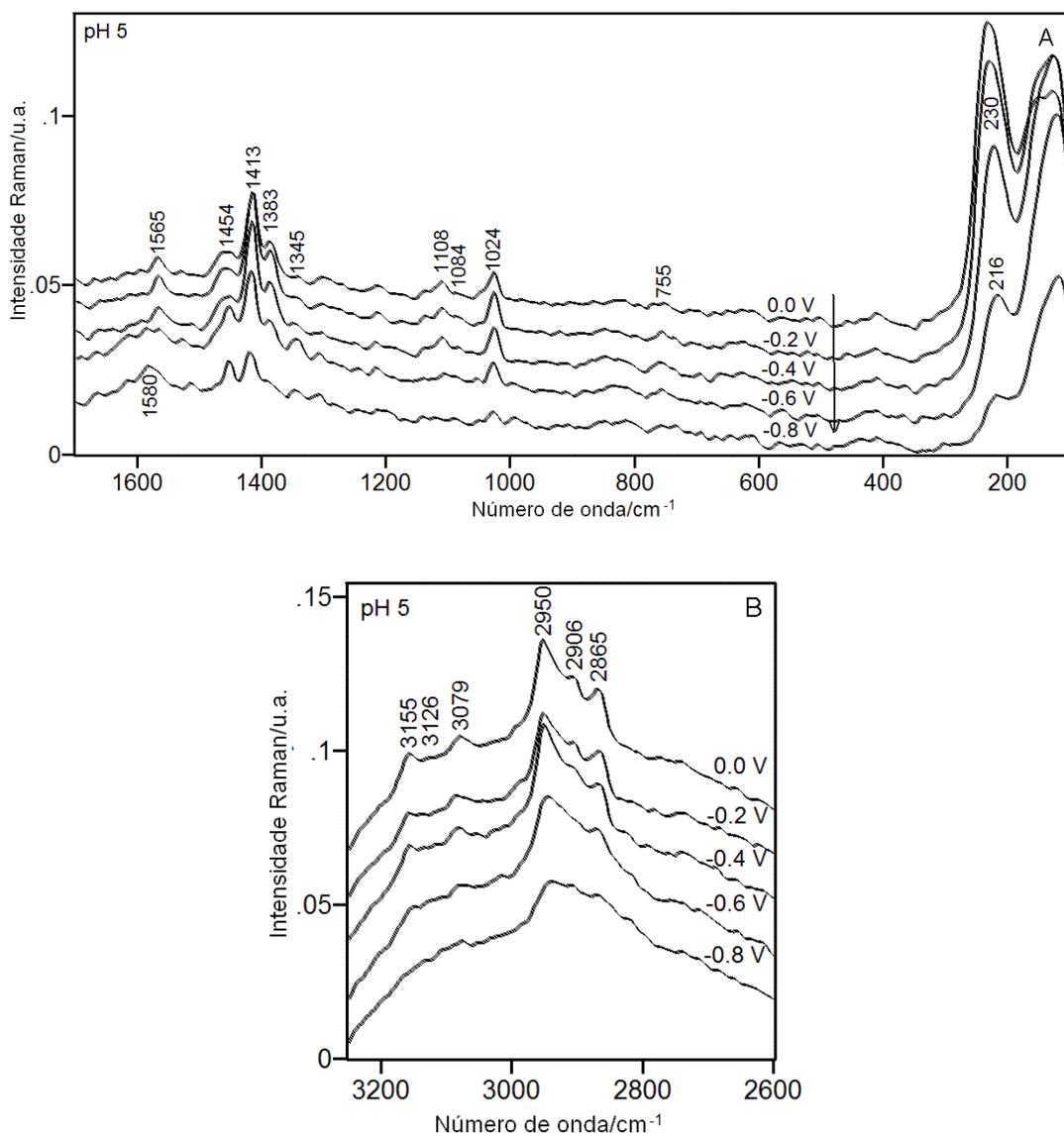


Figura 2. 11: Espectros SER sobre eletrodo de prata da solução 0,05 mol.L⁻¹ BMICl e 0,1 mol.L⁻¹ KCl com pH 5. Os espectros foram obtidos nos potenciais indicados.

Pode-se observar pela comparação direta desses espectros com os obtidos em pH's 2 e 12 que os espectros em pH 5 apresentam características intermediárias. Embora o voltamograma da solução de pH 5 não acuse uma redução pronunciada do BMICl como em pH 12, pode-se observar em menor grau o surgimento de novas transições em 1345, 1024 e 1565 cm⁻¹, análogas as observadas em pH 12. Esse resultado é coerente com a alta sensibilidade característica do efeito SERS, uma vez que essas espécies se formam

diretamente sobre a superfície da prata, substituindo as moléculas originárias de BMI⁺ nos sítios SERS-ativos. Observa-se também pela região de estiramento C-H (Figura 2.11B) que os modos do BMI⁺ predominam sobre os do radical BMI[•], sendo o espectros SER dessa região mais parecidos com os de pH 2, Figura 2.7B, do que com os de pH 12, Figura 2.9B.

Conclusão

Os resultados obtidos mostram que o comportamento espectroeletróquímico do BMICl em solução aquosa é altamente dependente do pH do meio. Os deslocamentos nos números de onda dos modos vibracionais ν C-H do BMI⁺, referentes aos hidrogênios ligados ao carbono C2 do anel imidazólico e do carbono α do grupo butil, bem como a dependência da intensidade SER desses modos com a do modo ν Ag-Cl, indicam que o BMI⁺ adsorve na superfície da prata formando pares iônicos com o íon Cl⁻ para pH's entre 2 e 12.

O voltamograma da solução aquosa de BMICl em pH 12, bem como os novos modos vibracionais em 1345, 1026.1565 e 3134 cm⁻¹ que aparecem nos espectros SERS e sua intensificação para potenciais mais negativos até -0,6 vs. Ag/AgCl, indicam que o BMI⁺ é reduzido irreversivelmente nesse pH para potenciais mais negativos que -0,2 V, formando, provavelmente, um radical BMI[•]. Os resultados obtidos em pH 5 se mostraram intermediários a esses dois resultados, indicando uma variação contínua do comportamento do sistema com a variação do pH.

2.3.3 Estudo SERS do BMIPF₆

Com o objetivo de estudar o comportamento eletroquímico do sistema, obteve-se os voltamogramas cíclicos do BMIPF₆ com eletrodos de prata e ouro (Figura 2.12). O voltamograma cíclico (VC) do eletrodo de ouro em BMIPF₆ é mostrado na Figura 2.12(a). Observa-se que entre 1,0 V e -2,6 V, o eletrodo de ouro não apresenta nenhuma corrente devido a processos de oxidação ou redução. Em potenciais mais negativos que -2,6 V, o BMIPF₆ começa a se decompor, em concordância com o que foi observado por Suarez *et al.*². Contudo, nenhuma corrente anódica é observada na varredura de potencial de -3.0 V para valores menos negativos. O VC do eletrodo de Ag em BMIPF₆ é mostrado na Figura 2.12(b). Observa-se um aumento na corrente anódica para potenciais maiores que 0,1 V, seguido de uma onda de corrente catódica em 0,35 V na varredura de retorno.

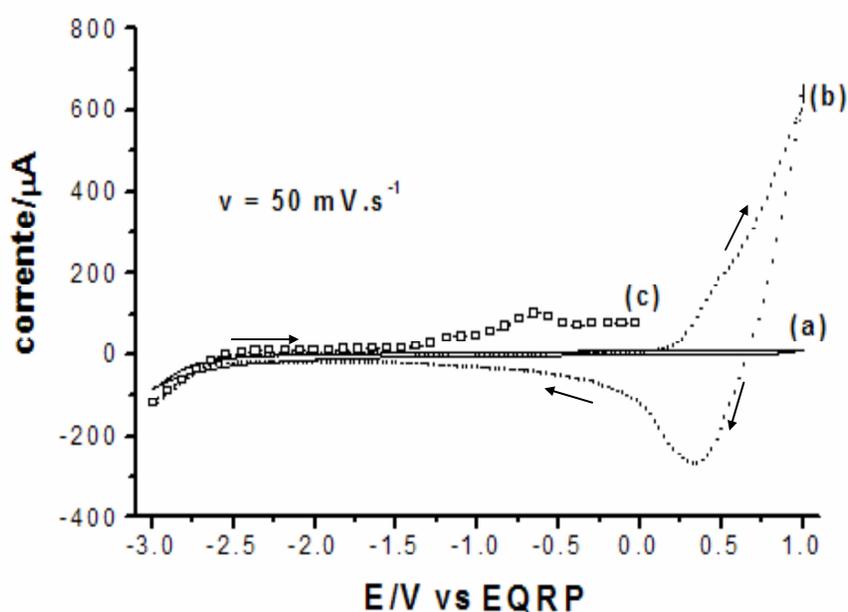


Figura 2. 12: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de ouro (a) e prata (b) em BMIPF₆. O voltamograma (c) foi obtido com eletrodo de prata após aplicação de -3.0 V durante 60 segundos, seguida de uma varredura de potencial na direção positiva (As setas na figura indicam a direção de varredura de potencial).

Ping *et al.*¹⁵ observaram que a deposição da prata em eletrodo de carbono vítreo em BMIPF₆ apresenta um pico catódico em cerca de 0,4 V (vs. Ag/AgCl), o que equivale a cerca de 0,0 V vs. EQRP⁵¹, e um pico de dissolução anódica em aproximadamente 0,8 V vs. Ag/AgCl (0,4 V vs. EQRP). Conseqüentemente, a corrente positiva observada para potencias maiores que 0,1 V é atribuída à oxidação da prata neste meio, e a onda de redução próxima a 0,35 V à reação $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$ em presença de BMIPF₆.

Similarmente ao observado com o eletrodo de ouro, o eletrodo de prata também apresenta um aumento na corrente catódica para potenciais mais negativos que -2,6 V, sem contrapartida na varredura anódica (Figura 2.12(b)). Contudo, se o potencial for mantido em -3,0 V por 60 segundos, seguido de uma varredura de potencial na direção positiva, ondas de oxidação são observadas próximas a -1,0 V e -0,63 V (Figura 2.12(c)). Resultado similar é obtido com o eletrodo de ouro nas mesmas condições (Figura 2.13). Uma discussão mais aprofundada sobre o processo de redução do BMI⁺ será feita posteriormente com os resultados obtidos nos espectros SER.

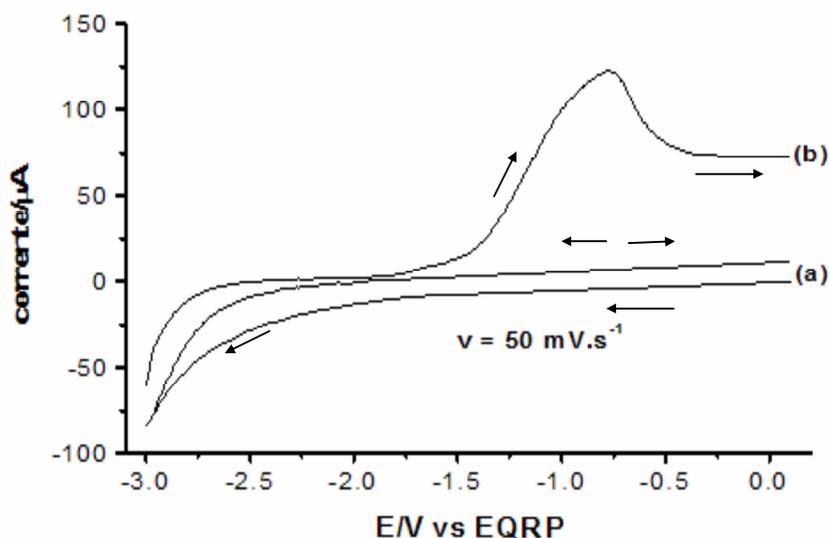


Figura 2. 13: Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em BMIPF₆ (a), e voltamograma com o mesmo eletrodo após aplicação de -3.0 V durante 60 segundos, seguida de uma varredura de potencial na direção positiva (b) (As setas indicam a direção de varredura).

Para investigar a atividade SERS do próprio eletrólito usado, realizou-se o estudo espectroeletróquímico do mesmo adsorvido sobre o eletrodo de prata. O eletrodo foi ativado dentro do próprio líquido iônico, como já descrito anteriormente, e foram obtidos os espectros FT-Raman *in situ* para a faixa de potenciais de 0,0 até -3,0 V (vs EQRP), em intervalos de 0,1 V.

Na Figura 2.14 são apresentados alguns espectros SERS representativos do BMIPF₆ adsorvido em eletrodo de prata. Para efeito de comparação, esta figura também mostra o espectro FT-Raman do BMIPF₆.

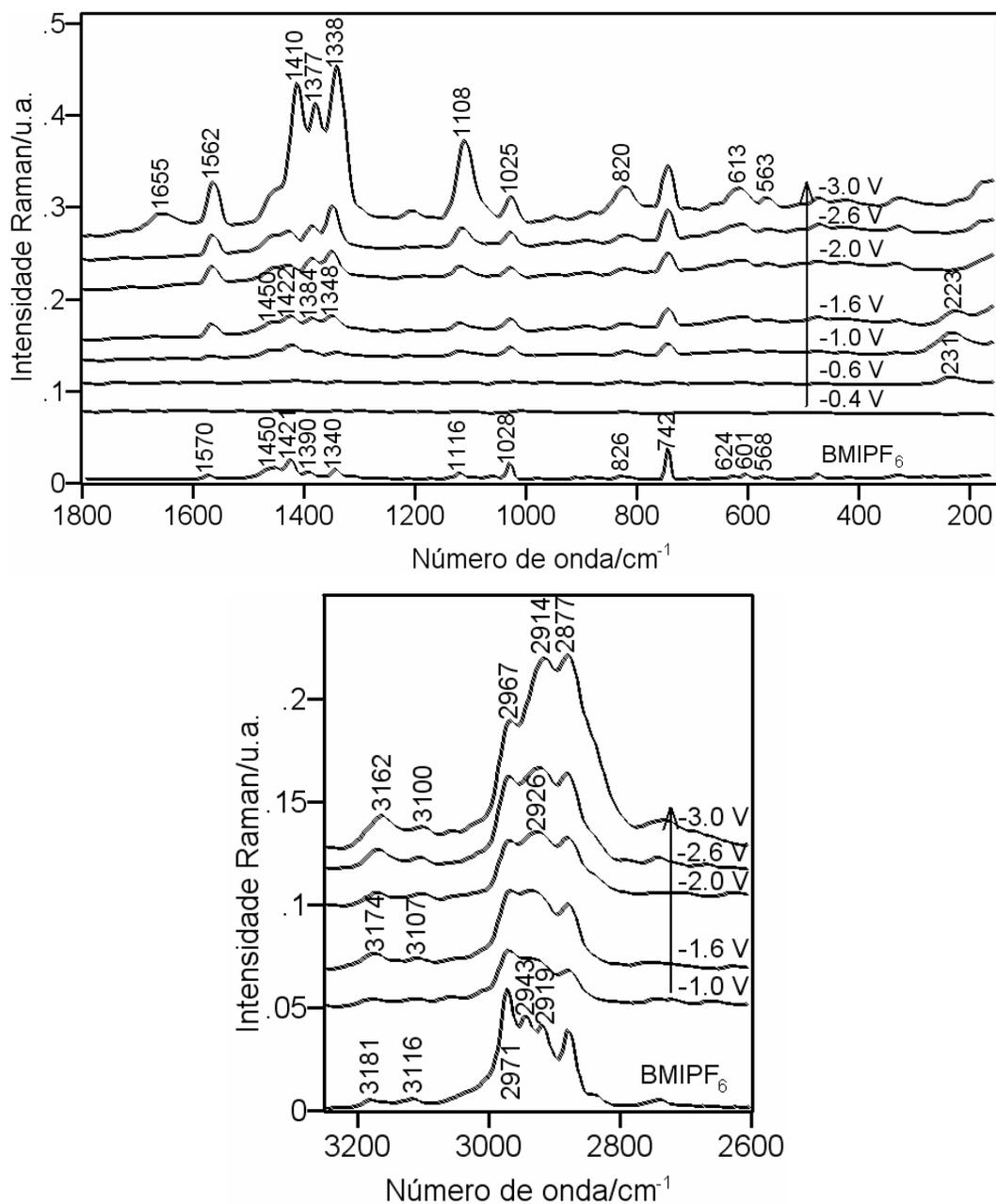


Figura 2. 14: Espectros SER do eletrodo de prata ativado em BMIPF_6 nos potenciais indicados. O espectro FT-Raman do BMIPF_6 é mostrado também para comparação.

Observou-se nos espectros obtidos que para potenciais aplicados mais negativos que $-0,4 \text{ V}$ começam a ocorrer modificações sensíveis nos espectros FT-Raman do eletrodo. Em $-0,6 \text{ V}$ surge uma transição centrada em 231 cm^{-1} , a qual apresenta um aumento de intensidade e um deslocamento para

números de onda menores conforme o potencial se torna mais negativo, sendo observada em 227 cm^{-1} em $-1,6\text{ V}$ e desaparecendo em potenciais mais negativos que $-1,6\text{ V}$. Esta transição Raman é atribuída ao modo de estiramento da ligação Ag-Ag no substrato SERS-ativo⁶⁵. Observa-se pelas figuras apresentadas que o espectro Raman do BMIPF₆ começa a aparecer em $-0,6\text{ V}$, aumentando de intensidade para potenciais mais negativos, sendo que em $-1,0\text{ V}$ as intensidades relativas e os números de onda são muito semelhantes aos observados no espectro Raman do líquido iônico.

A partir de potenciais mais negativos que $-1,0\text{ V}$, começam a aparecer mudanças acentuadas nos números de onda e nas intensidades relativas observados. A tabela 2.2 apresenta os números de onda dos modos observados em alguns espectros SER representativos da Figura 2.14 e do espectro FT-Raman do LI BMIPF₆, bem como uma atribuição-tentativa para eles. A atribuição apresentada é baseada na atribuição do BMICI da tabela 2.1 e nas referências 54 e 9.

Tabela 2. 2: Números de onda e intensidades relativas dos espectros FT-Raman do LI BMIPF₆ e dos espectros SER adsorvido em eletrodo de prata, e atribuição-tentativa correspondente (baseada na tabela 2.1 e nas ref. 54 e 9).

FT-Raman	SERS**			Atribuição-tentativa*
	-1,0 V	-1,6 V	-3,0 V	
	231 (vs)	223 (ms)		v (Ag-Ag)
601(w)	601 (vw)	606 (w)		v N-CH ₃ + v N-CH ₂ + respiração
624 (w)	624(sh)	626(sh)	615 (br)	γ C-H(2) + γ C-H(5)
742 (vs)	742(s)	742 (s)	742 (m)	v (P-F) sim (respiração)
810 (sh)				γ C-H(4) + γ C-H(5)
826 (w)	817 (m)	820 (w)	820 (m)	δ C-CH ₃ + v C-C butil
1025 (s)	1026 (ms)	1026 (ms)	1025 (w)	γ C-H(4) - γ C-H(5)
1116 (m)	1116 (m)	1116 (ms)	1108 (ms)	δ N-C-H(4) + δ N-C-H(5)
			1204 (vw)	δ N-CH ₃
1340 (m)	1340 (w)	1348 (s)	1338 (vs)	τ butil + δ N-C-H(4) - δ N-C-H(5) + v anel
1390 (w)	1388 (sh)	1384 (ms)	1377 (s)	ω butil
1421 (s)	1419 (s)	1423 (s)	1410 (vs)	δ N-CH ₃ sim
1450 (m)	1455 (sh)	1454 (sh)	1450 (sh)	ω butil
1462 (sh)				
1570 (w)	1567 (w)	1564 (ms)	1562 (m)	δ CH ₂ + δ N-C-H(2) + δ CH ₃ sim + v anel
			1655 (w)	v anel
2879 (s)	2878 (s)	2878 (s)	2877 (ms)	v CH ₃ + v CH ₂ butil
2919 (s)			2914 (ms)	N N-CH ₃ sim
2943 (s)	2940 (sh)	2935 (vs)		v CH ₃ butil
2971 (vs)	2968 (vs)	2967 (vs)	2967 (m)	v CH ₂ as
3116 (w)	3111 (vw)	3107 (vw)	3100 (vw)	v C(2)-H
3181 (w)	3177 (w)	3174 (w)	3162 (w)	v C(4,5)-H sim

* υ – estiramento, δ – deformação angular, ω – *wagging*, ρ – *rocking*, τ – torção, γ - deformação fora-do-plano.

** As intensidades relativas apresentadas seguem a seguinte convenção: vvw - muitíssimo fraco; vw - muito fraco; w - fraco; mw - médio/fraco, m - médio, ms - médio/forte, s - forte, vs - muito forte, sh - ombro (*shoulder*), br - largo (*broad*).

As transições mais intensas observadas no espectro FT-Raman do LI BMIPF₆ são os modos de respiração do PF₆ (estiramento P-F simétrico) em 742 cm⁻¹ e os modos de estiramento C-H em 2971, 2943, 2918, e 2879 cm⁻¹. Talaty *et al.*⁵⁹ Obtiveram os espectros FTIR e Raman de uma série de líquidos iônicos, incluindo o BMIPF₆, e fizeram a atribuição vibracional baseada em cálculos *ab initio*, sendo o espectro FT-Raman do BMIPF₆ das Figuras 2.14 e 2.15 idêntico ao reportado por eles, com diferenças de número de onda na faixa de ± 1 cm⁻¹. Nesse trabalho, os autores atribuíram a transição Raman observada em 742 cm⁻¹ à deformação simétrica H-C-C-H no anel. Contrariamente a eles, nós atribuímos este sinal Raman ao modo de

respiração do PF_6 , como já foi comentado, baseado no fato de que o KPF_6 apresenta um forte sinal Raman em 752 cm^{-1} (Figura 2.15(b)), e de que essa transição não é observada no espectro Raman do BMICl ⁵⁸. Os outros modos do PF_6 observados no espectro do KPF_6 em 583 e 478 cm^{-1} aparecem no espectro do BMIPF_6 em 570 e 473 cm^{-1} , respectivamente. (Figura 2.15(a)). Também as intensidades relativas dos modos vibracionais do PF_6 no espectro Raman do BMIPF_6 são muito semelhantes às observadas no espectro Raman do KPF_6 .

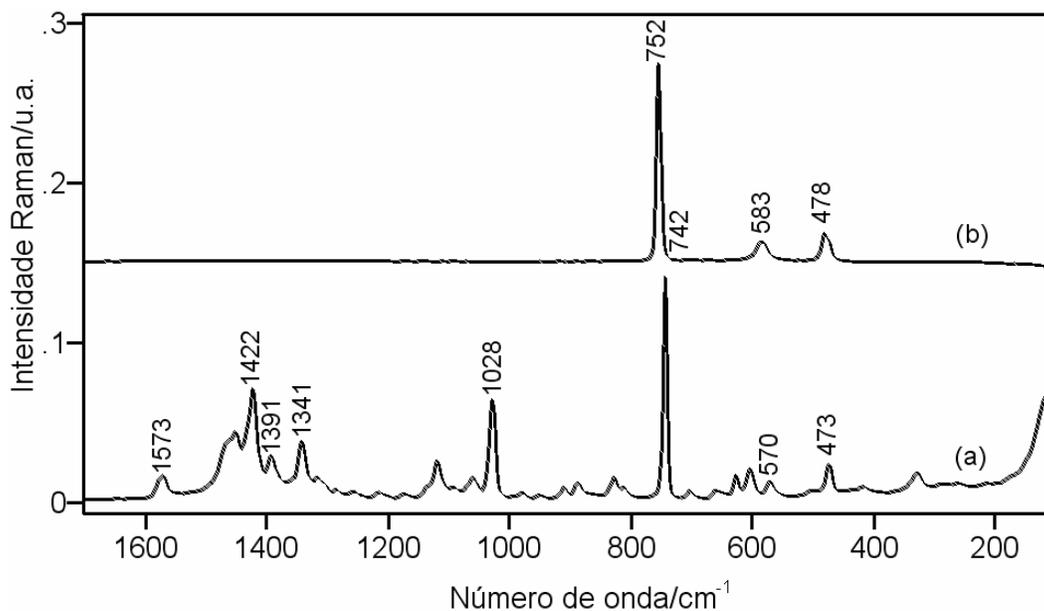


Figura 2. 15: Espectros FT-Raman do BMIPF_6 (a) e KPF_6 (pó) (b).

A intensidade relativa dos modos vibracionais do anel imidazólico envolvendo a fragmento N-CH_3 e os modos de estiramento C-H dos carbonos C_4 e C_5 (veja Tabela 2.2 e a reação da Figura 2.16) são semelhantes às observadas para o BMIPF_6 adsorvido em $-1,0\text{ V}$. Nesse potencial, os sinais Raman observados apresentam deslocamentos de até 5 cm^{-1} para números de onda menores. Quando o potencial se torna mais negativo, por volta de $-1,6\text{ V}$, os modos SERS em 1348 e 1384 cm^{-1} são preferencialmente intensificados em relação ao de 1423 cm^{-1} . Nesse potencial, os estiramentos C-H simétricos e assimétricos (carbonos C_4 e C_5) deslocam-se ainda mais para números de onda menores. Essas mudanças tornam-se ainda mais evidentes em

potenciais mais negativos, e em -2,6 V os modos de estiramento C-H próximos a 2930 e 2878 cm^{-1} tornam-se mais fortes que o estiramento C-H em 2967 cm^{-1} . Comportamento similar foi observado por Carter *et al.*⁵⁴ na adsorção do 1-metil-imidazólio em eletrodo de prata. Em -2,6 V, a intensidade SERS da transição em 1346 cm^{-1} é maior que a do modo de respiração do PF_6^- .

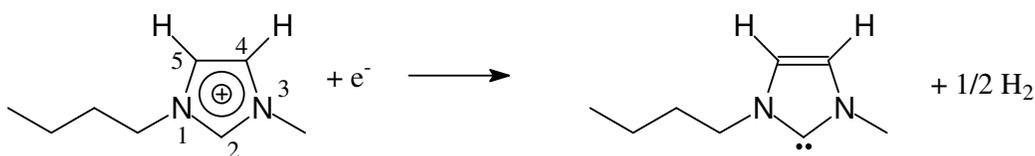


Figura 2. 16: Esquema de reação da redução do BMI⁺ proposta por Xiao e Johnson⁶⁶.

Quando o potencial é mais negativo que -2,6 V, observa-se um aumento na corrente catódica, indicando que um processo de redução está ocorrendo na superfície da prata (Figura 2.12(b)). Em -3.0 V, o processo de redução está ocorrendo e observam-se modificações importantes no espectro SER (Figura 2.14) em relação ao espectro Raman do BMIPF₆ e aos espectros SER em potenciais menos negativos.

O modo de estiramento CH₃-N, é observado no espectro Raman do BMIPF₆ em 1421 cm^{-1} , sendo sua intensidade muito menor que a do modo de respiração do PF₆ em 742 cm^{-1} . Em -2,6 V, ele se descola para 1425 cm^{-1} , mantendo a mesma intensidade em relação ao modo em 742 cm^{-1} . Já em -3,0 V, o modo de estiramento N-CH₃ é deslocado para 1410 cm^{-1} e torna-se cerca de 3 vezes mais intenso que o pico em 742 cm^{-1} . O modo de estiramento simétrico C-H dos carbonos C4 e C5 (Figura 2.16) é observado em 3181 cm^{-1} no espectro Raman do BMIPF₆, deslocando-se em -2,6 V para 3168 cm^{-1} . Em -3,0 V, ele se desloca até 3162 cm^{-1} , sendo sua intensificação em relação a transição em 742 cm^{-1} de aproximadamente 3 vezes. Observa-se também em -3,0 V o aparecimento de novas linhas Raman em 1655 e 1204 cm^{-1} , e que outros sinais Raman apresentam-se deslocados para números de onda menores (veja Tabela 2.12).

Xiao e Johnson ⁶⁶ investigaram a redução eletroquímica do BMIBF₄ sobre eletrodo de Pt. Nesse trabalho, eles propuseram que o BMI⁺ é reduzido a um carbeno de acordo com a reação mostrada na Figura 2.16. Com base nos resultados desse trabalho, as modificações espectrais observadas em -3,0 V são atribuídas à formação de um carbeno derivado do BMI e sua adsorção no eletrodo de prata. A transição observada no espectro SER em 1655 cm⁻¹ foi então atribuída a um modo de estiramento do anel com contribuições fortes da ligação dupla localizada entre C4 e C5, resultante da perda de aromaticidade do anel imidazólico na forma de carbeno. É importante observar que os modos vibracionais que apresentam maiores intensificações em potenciais mais negativos que -2,0 V são os relacionados ao grupo metila (N-CH₃) e com alguns modos de anel (Figura 2.12 e Tabela 2.2). Verifica-se também que alguns modos vibracionais do anel e do grupo N-CH₃, assim como os modos de estiramento C-H correspondentes aos carbonos C4 e C5 tem seus números de onda deslocados em potenciais mais negativos, sugerindo que nesses potenciais o átomo de hidrogênio ligado ao carbono C4 e os do grupo N-CH₃ estão interagindo com a superfície da prata.

Rivera-Rubero e Baldelli ⁹ investigaram a absorção dos LI BMIBF₄ e BMIPF₆ sobre eletrodo de platina usando a técnica SFG. Esse estudo se restringiu à região de estiramento CH, bem como aos potenciais nos quais nenhum processo de oxidação ou redução ocorriam. Estes autores consideraram que o potencial de zero carga (PZC) para o eletrodo de Platina em LI's compostos de BMI⁺ é de -0,5 V vs Ag/AgCl (aproximadamente -0,1 V vs EQRP). O potencial menos negativo aplicado por eles no caso do BMIPF₆ foi de -0,5 V vs Ag/AgPF₆, o qual é equivalente a aproximadamente -1,3 V vs EQRP. Eles concluíram que, em potenciais negativos em relação ao PZC, isto é -1,3 V vs EQRP (-0,5 V vs Ag/AgPF₆), o BMI⁺ adsorve com o anel imidazólico quase paralelo a superfície (Figura 2.17(a)), e em potenciais positivos em relação ao PZC, isto é, 0,2 V vs EQRP (1,0 V vs Ag/AgPF₆) ele fica quase perpendicular à superfície (Figura 2.17(b)), permitindo ao íon PF₆⁻ alcançar a superfície do eletrodo.

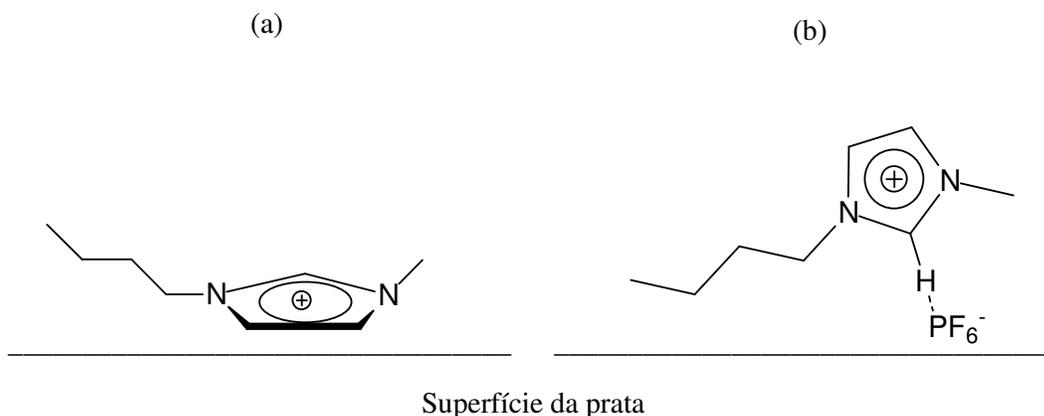


Figura 2. 17: Representação aproximada das diferentes orientações do BMI⁺ adsorvido sobre a prata conforme o potencial aplicado: (a) paralela e (b) perpendicular à superfície.

Os valores de PZC para o ouro e a platina em eletrólitos de perclorato neutros também são conhecidos, sendo similares e cerca de 1,0 V positivos em relação ao PZC da prata.⁶⁷ Assumindo então um deslocamento similar do PZC para o LI BMIPF₆ (observe que o PF₆⁻ é um ânion coordenante fraco), esperar-se-ia que o PZC para a prata em BMIPF₆ fosse da ordem de -1,1 V vs EQRP. O PZC para o prata (111) em soluções de NaF é aprox. -0,67 V vs Ag/AgCl⁶⁸, o que é equivalente a aproximadamente -1,0 V vs EQRP. Como o F⁻ é um íon que adsorve fracamente assim como o PF₆⁻, considerou-se que o PZC do eletrodo de prata em BMIPF₆ é muito próximo de -1,0 V vs EQRP.

Os espectros da Figura 2.14 mostram que em potenciais menos negativos que aproximadamente -1.0 V, ou seja, positivos em relação ao PZC, o número de onda das transições SERS do BMIPF₆ apresentam deslocamentos muito pequenos quando comparados as do espectro FT-Raman do BMIPF₆, sendo que suas intensidades relativas permanecem também praticamente idênticas às observadas neste, sugerindo uma interação fraca com a superfície da prata. Em potenciais positivos em relação ao PZC o anel imidazólico está quase perpendicular à superfície, abrindo espaço para os ânions PF₆⁻. Veja que o sinal em 742 cm⁻¹, característico do anion PF₆⁻, não tem seu número de onda deslocado para valores maiores ou menores para os diferentes potenciais aplicados, significando que sua interação com a superfície da prata é muito fraca. Para potenciais mais negativos que -1,0 V, isto é,

negativos em relação ao PZC, alguns modos de anel e algumas vibrações envolvendo o fragmento N-CH₃ são especialmente intensificadas, evidenciando a mudança de orientação do BMI⁺ para quase paralelo à superfície. É importante mencionar que as intensidades SERS relativas do BMI⁺ adsorvido são quase que completamente recuperadas quando o potencial retorna novamente de -3,0 V para -1,0 V (Figura 2.18).

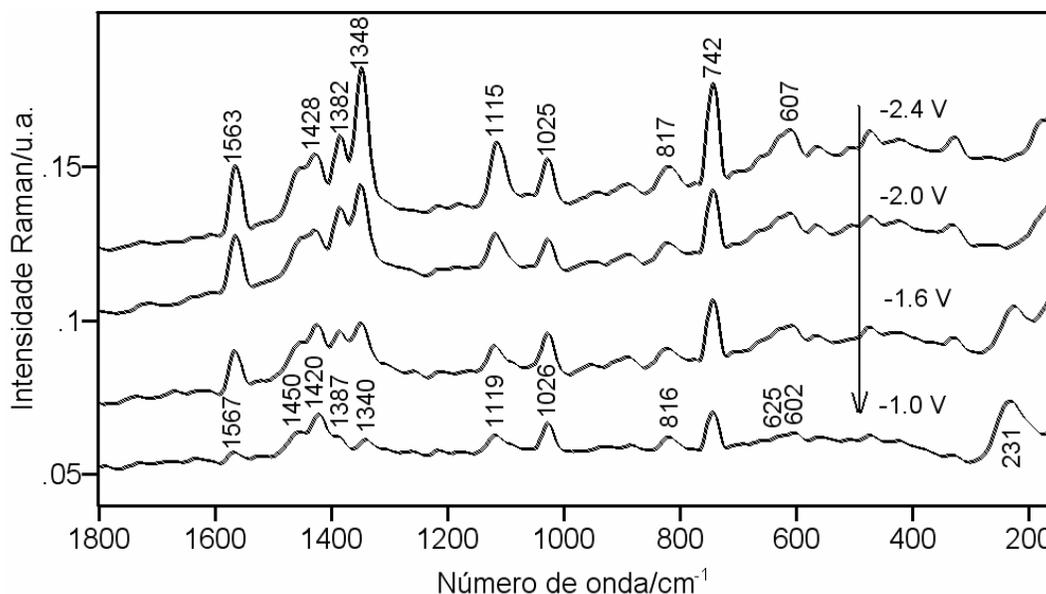


Figura 2.18: Espectros SER do BMIPF₆ com eletrodo de prata nos potenciais indicado. Os espectros foram obtidos após redução do BMI⁺ em -3,0 V. Observe que as intensidades SER relativas foram quase totalmente recuperadas.

A discussão acima sobre mudanças na orientação do anel imidazólico com relação à superfície é muito similar ao proposto por Rivera-Rubero e Baldelli⁹ para o eletrodo de platina. Eles observaram que os modos de estiramento C-H dos carbonos a C4 e C5 deslocam-se aproximadamente 30 cm⁻¹ para valores menores em potenciais negativos em relação ao PZC. Nos nossos experimentos observou-se que o modo de estiramento simétrico CH observado em 3181 cm⁻¹ a -0,6 V deslocou-se para 3174 cm⁻¹ em -1,6 V, evidenciando também que os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos C4 e C5 do anel imidazólico estão interagindo com a superfície da prata.

Conclusão

Os resultados obtidos mostram que a ativação do eletrodo de prata no LI BMIPF₆ pela aplicação de ciclos de oxidação-redução é capaz de gerar sítios SERS-ativos em sua superfície, sendo esta verificada pela observação do espectro SER do BMI⁺ adsorvido no eletrodo.

O eletrodo de prata ativado em BMIPF₆ apresenta atividade SERS entre 0,0 V e -3,0 V. Até onde se sabe, não há nenhum outro sistema solvente/eletrólito em que o eletrodo de prata apresente uma janela espectroeletródica tão grande para a atividade SERS.

Em potenciais positivos em relação ao PZC para o eletrodo de prata em BMIPF₆ (aproximadamente -1 V vs EQRP), o BMI⁺ adsorve na superfície do metal com o anel imidazólico quase perpendicular a superfície, e em potenciais negativos em relação ao PZC o anel imidazólico modifica sua orientação, ficando quase paralelo à superfície. Em -3,0 V, o BMI⁺ é reduzido a um derivado carbeno.

2.3.4 Estudo SERS da Piridina em BMIPF₆

Para uma melhor compreensão dos resultados da investigação da atividade SERS da interface Ag/BMIPF₆ na presença de piridina, procurou-se primeiramente investigar as possíveis interações entre o composto-modelo usado e o solvente/eletrolito, tanto do ponto de vista espectroscópico quanto eletroquímico. A Figura 2.19 mostra os espectros FT-Raman do BMIPF₆ (2.19(a)) e da solução 1 mol L⁻¹ de piridina em BMIPF₆ (2.19(b)). Para comparação com os mesmos, o espectro FT-Raman da piridina líquida também é apresentado (2.19(c)).

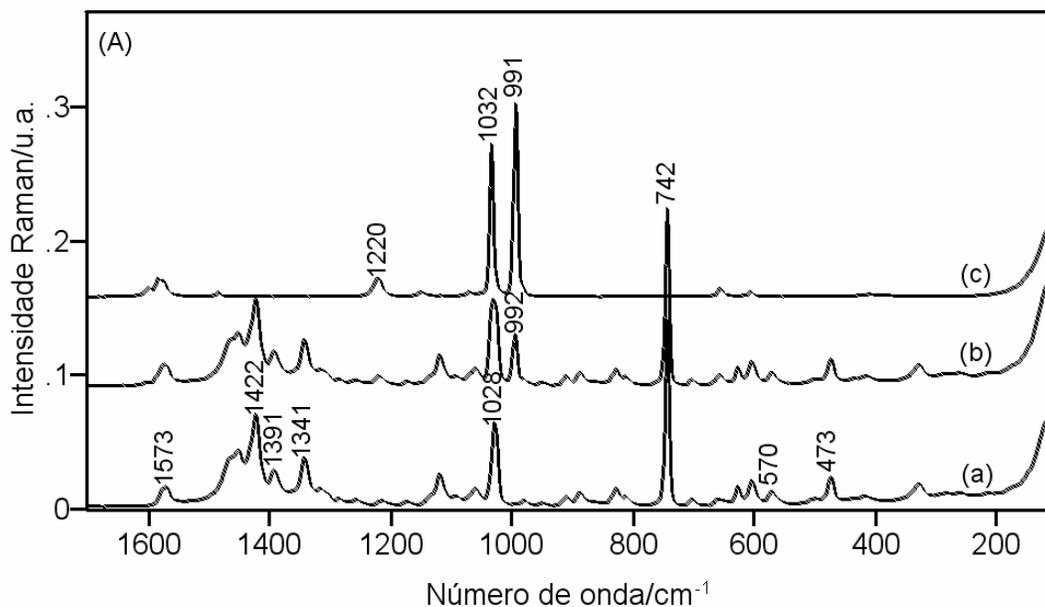


Figura 2. 19: Espectros FT-Raman do BMIPF₆ (a), da solução piridina/BMIPF₆ 1 mol L⁻¹ (b) e da piridina líquida (c).

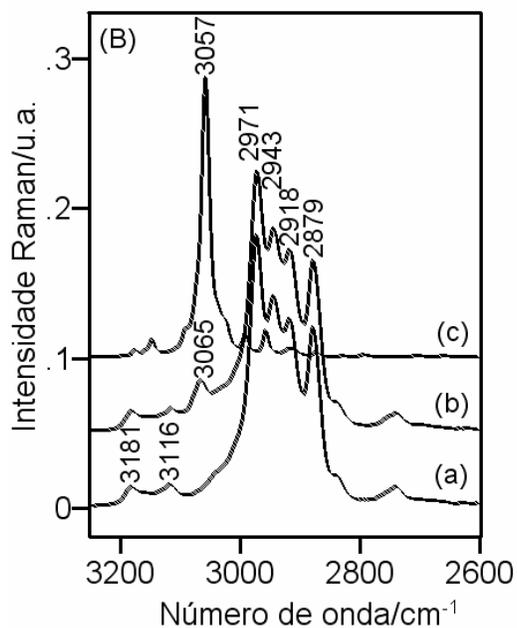


Figura 2.19 (continuação): Espectros na região de estiramentos C-H.

Com o objetivo de buscar por interações da piridina com o BMIPF₆, investigou-se inicialmente o comportamento do modo de respiração do anel (estiramento simétrico das ligações C-C e C-N) da piridina. Deslocamentos no modo de respiração do anel da piridina para números de onda maiores são observados quando a piridina atua como base de Lewis, geralmente a partir do par de elétrons isolado do átomo de nitrogênio (Figura 2.20) que interage com receptores de elétrons. Observou-se que o modo de respiração do anel da piridina, que é observado em 991 cm⁻¹ na piridina líquida, desloca-se levemente na presença do BMIPF₆, sendo observado em 992 cm⁻¹. Apesar de pequeno, o deslocamento observado é maior que a precisão do número de onda ($\pm 0,1$ cm⁻¹). O próton do carbono C2 do anel imidazólico (Figura 2.16) seria o candidato mais provável a interagir com a piridina por ligação de hidrogênio. Na Figura 2.19(B) é apresentada uma visão expandida dos espectros na região de estiramento C-H. Observa-se pelos espectros FT-Raman do BMIPF₆ e o da solução BMIPF₆/piridina que estes não apresentam qualquer indicação de que a piridina está interagindo com o cátion BMI⁺ por ligação de hidrogênio, uma vez que não são observadas novas modificações na região de estiramento C-H no espectro Raman da solução piridina/BMIPF₆.

Caso houvesse alguma interação, o sinal do modo de estiramento C-H estaria misturado com os sinais Raman fortes em 2900-3000 cm^{-1} .

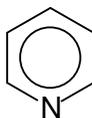


Figura 2. 20: Molécula de piridina.

O voltamograma cíclico do eletrodo de prata na solução piridina/BMIPF₆ é mostrado na Figura 2.21. Comparando com o voltamograma cíclico da prata em BMIPF₆ da Figura 2.12, observa-se que a piridina tem o efeito de antecipar a oxidação da prata. Na ausência de piridina, a oxidação de prata começa em potenciais mais positivos que 0,0 V, enquanto que em presença de piridina ela se inicia por volta de -0,2 V. Isso se deve provavelmente à formação de um complexo Ag⁺-piridina. A onda de corrente catódica observada em cerca de -0,3 V corresponde à reação: Ag⁺-piridina + e⁻ → Ag⁰ + piridina. Comparando esse voltamograma com o do eletrodo de prata na ausência de piridina, (Figura 2.12), observa-se um aumento significativo na corrente catódica para potenciais mais negativos que -2,0 V. Se o potencial for mantido em -2,4 V por 30 segundos e então varrido na direção positiva, uma onda de corrente anódica é observada em aproximadamente -0,56 V (Figura 2.21(b)).

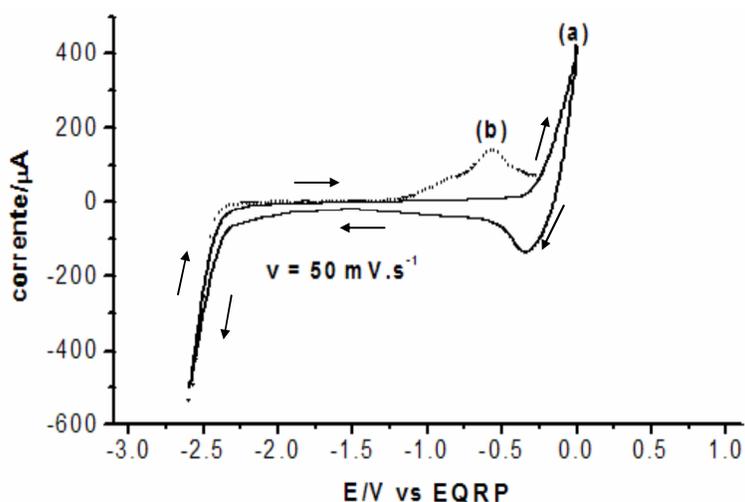


Figura 2. 21: Voltamograma cíclico do eletrodo de prata em BMIPF₆ e piridina 0.1 mol L⁻¹ (a) e voltamograma coletado após aplicação do potencial de -2,4 V por 30 s, seguida de varredura de potencial na direção positiva (b) (As setas indicam a direção de varredura).

Os espectros SERS da piridina adsorvida sobre eletrodo de prata em BMIPF₆ para diferentes potenciais aplicados são mostrados na Figura 2.22. O primeiro aspecto interessante é que as intensidades Raman dos modos vibracionais do BMIPF₆ são muito fracas. Somente o modo de respiração do PF₆ em 742 cm⁻¹ apresenta alguma intensidade, mas sem nenhum deslocamento para números de onda maiores ou menores, indicando que ele não interage com a superfície da prata.

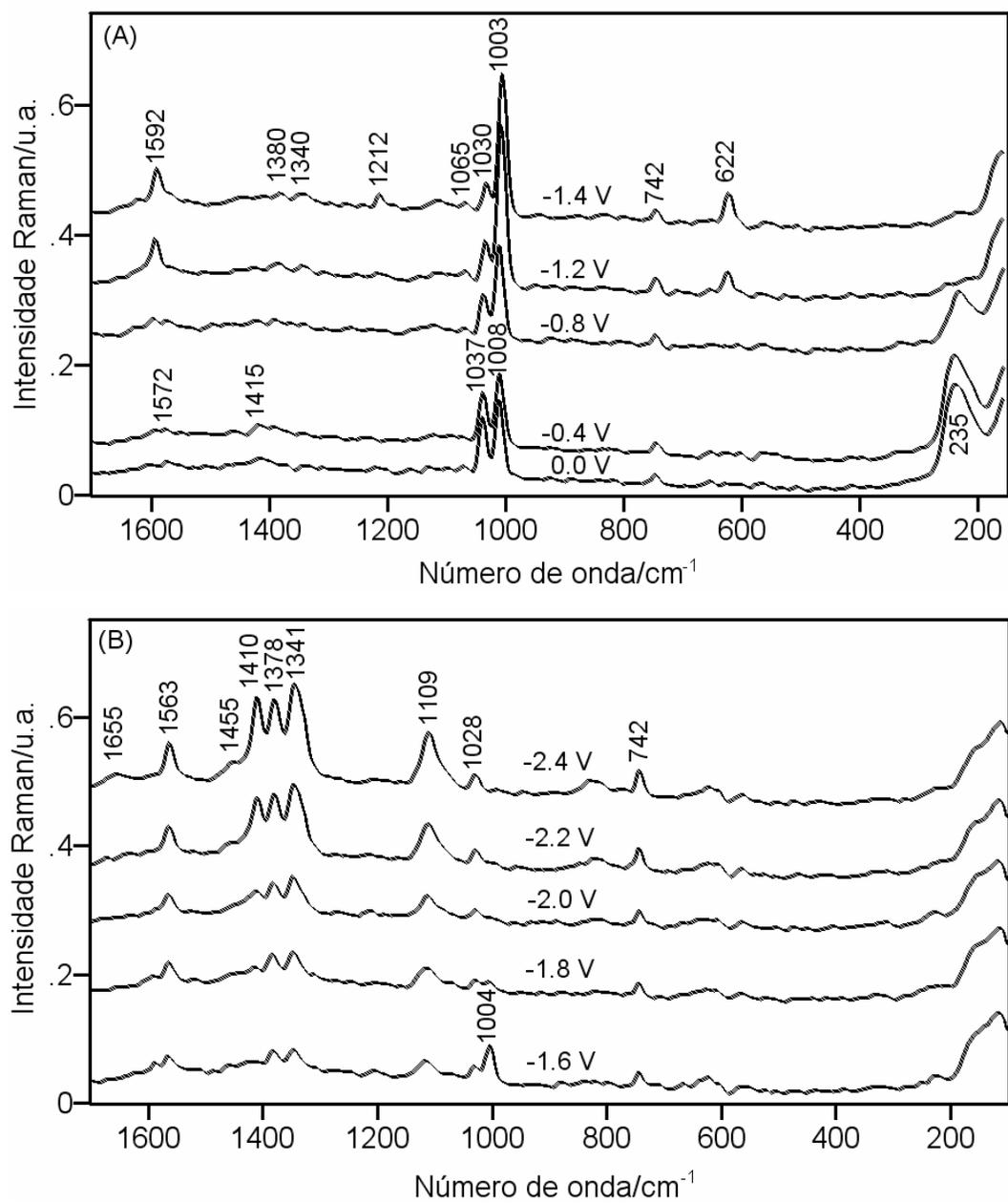


Figura 2. 22: Espectros SER da piridina ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) adsorvida sobre eletrodo de prata em BMIPF_6 nos potenciais indicados. (A) e (B) mostram diferentes regiões de potencial.

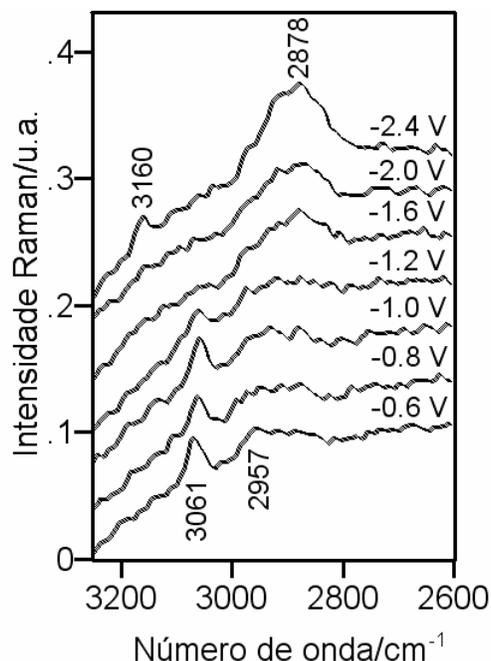


Figura 2.22 (continuação): Espectros SER - região de estiramentos C-H.

Como foi mencionado acima, o complexo Ag^+ -piridina é reduzido em -0,3 V. Conseqüentemente, Os sinais SERS observados na faixa de potenciais de 0,0 até -0,3 V são característicos do complexo Ag^+ -piridina adsorvido. Nesses potenciais, os espectros SER da piridina mostram que o modo de respiração, observado em 992 cm^{-1} na presença de BMIPF_6 (Figura 2.19A(b)), se descola para 1008 cm^{-1} , indicando que o par de elétrons isolado do átomo de nitrogênio no anel da piridina está interagindo com o Ag^+ . Essa interação é também caracterizada por sinal Raman largo em 235 cm^{-1} , que é atribuído ao modo de estiramento Ag-N , $\nu(\text{Ag-N})$,^{69,70,71,72} do complexo de superfície Ag^+ -piridina. Destaca-se também nesses potenciais a intensidade relativa do modo da piridina em 1037 cm^{-1} .

Quando o potencial se torna mais negativo que -0,3 V, todos os complexos de superfície Ag^+ -piridina são reduzidos ao complexo Ag^0 -piridina: Ag^+ -piridina_{ads} + $e^- \rightarrow \text{Ag}^0$ -piridina_{ads}. O novo complexo de superfície apresenta espectros SER com mudanças significativas. Por exemplo, enquanto o modo de respiração do anel piridínico aumenta de intensidade, o modo da piridina em 1037 cm^{-1} diminui de intensidade, e o modo $\nu(\text{Ag-N})$, além de diminuir de

intensidade, se desloca para números de onda mais baixos. Em -0,8 V, a banda da piridina em 1037 cm^{-1} e o pico em 228 cm^{-1} tem intensidades relativamente fracas. Para potenciais mais negativos, o pico em 228 cm^{-1} desaparece.

Os espectros SER em potenciais mais negativos que -0,8 V apresentam novamente mudanças marcantes, com o aparecimento de outros modos vibracionais da piridina em 622, 1212, e 1596 cm^{-1} . Com exceção do modo da piridina em 622 cm^{-1} , todos os outros modos vibracionais da piridina apresentam números de onda dentro da faixa de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ em relação aos observados nos espectros SER da piridina adsorvida sobre eletrodo de prata em solução aquosa de KCl.^{30,73,74} O modo de deformação no plano CH da piridina em 1212 cm^{-1} aparece somente em -1,4 V, onde o modo de respiração do anel piridínico é observado em 1003 cm^{-1} .

Os resultados acima são coerentes com a seguinte interpretação: no intervalo de potenciais de -0,3 a -0,8 V, a piridina adsorve sobre a superfície da prata na configuração perpendicular à superfície (Figura 2.23(a)), sendo que o modo $\nu(\text{Ag-N})$ em 230 cm^{-1} caracteriza esse tipo de configuração. Conforme o potencial se torna mais negativo que -0,8 V, as moléculas de piridina adsorvidas se inclinam e se encontram quase que paralelas com a superfície, favorecendo a interação π com a superfície da prata (Figura 2.23(b)). Este tipo de interação é caracterizado pela observação dos sinais Raman em 622, 1512 e 1596 cm^{-1} , pelo deslocamento do modo de respiração da piridina de 1008 para 1003 cm^{-1} , e pelo desaparecimento do modo $\nu(\text{Ag-N})$.

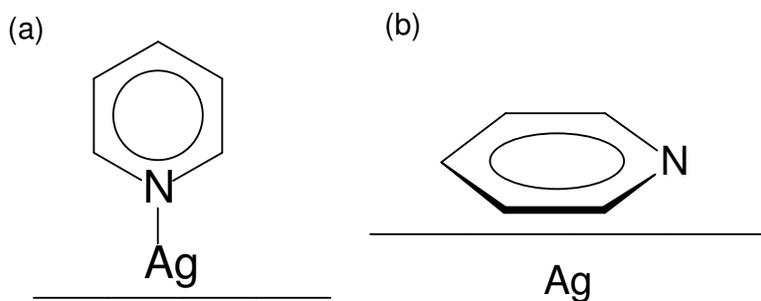


Figura 2. 23: Molécula de piridina adsorvida sobre eletrodo de prata: perpendicular a superfície (a), e paralela a superfície (b).

Os resultados SERS da Figura 2.22 mostram também que os modos da piridina diminuem de intensidade para potenciais mais negativos que -1,4 V. Este fato coincide com o aparecimento de novas bandas Raman, como os modos em 1563, 1381, 1345, e 1109 cm^{-1} para -1,6 V de potencial aplicado. Se o potencial for deslocado para valores mais negativos, então novos sinais Raman tornam-se visíveis em 1409 e 3160 cm^{-1} , assim como uma banda larga em 2878 cm^{-1} (Figura 2.22(cont.)). Quanto mais negativo é o potencial aplicado, mais intensas tornam-se essas modificações, sugerindo duas possibilidades: 1) redução da piridina ou 2) substituição da piridina (nos sítios) por outras espécies químicas.

O potencial de meia-onda para a redução da piridina sobre eletrodo de Platina em DMF é -2,7 V vs. Ag/AgCl ⁷⁵, enquanto que em NH_3 líquido esse potencial é -2,1 V ⁷⁶. Isto nos permite supor que a piridina começa a reduzir em BMIPF_6 a -1,6 V vs. EQRP, onde os novos sinais SERS surgem. Este potencial é equivalente a -1,2 V vs. Ag/AgCl, ou seja, demasiado afastado dos potenciais de redução mencionados acima.

Os sinais SERS em 1563, 1381, 1345, e 1109 cm^{-1} que surgem em -1,6 V são atribuídos ao BMI^+ , que deve deslocar a piridina adsorvida para a solução. As intensidades relativas nesses potenciais são similares às aquelas observadas na Figura 2.14, que foram atribuídas ao BMI^+ adsorvido na superfície da prata com o anel imidazólico quase paralelo à superfície.

Enquanto o potencial torna-se mais negativo, os espectros observados tornam-se muito similares aqueles observados na Figura 2.14, caracterizando a formação do carbeno de BMI. Conseqüentemente, os sinais SERS observados em 1655 e 1409 cm^{-1} na Figura 2.22(B) e aqueles em 3160 e 2878 cm^{-1} na Figura 2.22(cont.) para o potencial aplicado de -2,4 V são atribuídos ao carbeno de BMI.

Conclusão

Os resultados obtidos mostram que a interface Ag/BMIPF₆ pode ser usada para o estudo SERS de moléculas como a piridina adsorvidas na mesma.

Os resultados obtidos mostram que a piridina adsorve na interface Ag/BMIPF₆ de duas diferentes formas, dependendo do potencial aplicado. Para potenciais menos negativos que -0,8 V (vs EQRP), esta adsorve de forma perpendicular à superfície metálica, sendo essa configuração caracterizada pela formação da ligação Ag-N. Para potenciais mais negativos que -0,8 V, a piridina encontra-se em configuração quase paralela com a superfície da prata. Nos potenciais mais negativos que -1,4 V, a piridina é substituída pelo cátion BMI⁺ causando a supressão do sinal SERS da piridina. Quando o potencial se torna mais negativo que -2,2 V, o BMI⁺ é reduzido a um carbeno do BMI.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho mostrou, pela primeira vez, a obtenção efeito SERS em meio de LI, na ausência e presença de outra espécie química dissolvida no meio, no caso a piridina⁷⁷, bem como o estudo SERS do BMICl adsorvido em eletrodo de prata em diferentes pH's.

Os resultados obtidos mostraram que através do efeito SERS e de cálculos mecânico quânticos para o BMICl, foi possível obter uma série de informações não somente sobre a estrutura vibracional das espécies adsorvidas, mas também sobre processos eletroquímicos de superfície, tais como mudanças de geometria de adsorção, formação de pares iônicos de superfície e de produtos de redução eletroquímica.

No estudo SERS em meio de LI observou-se um resultado muito interessante; a reversibilidade do sinal SERS. Até onde se sabe, não existe nenhum trabalho na literatura que reporte a reversibilidade da intensidade SERS. Em meio aquoso, por exemplo, quando se vai até potenciais onde ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio, o sinal SERS da maioria dos adsorbatos estudados desaparece. e quando se retorna para um potencial menos negativo, não se recupera mais o sinal inicial. No caso da piridina, por exemplo, o sinal é recuperado depois de passados 30 minutos⁷⁸. Em meio de LI observamos que o sinal SERS do BMI⁺ é recuperado quase que totalmente quando se retorna de potenciais tão negativos quanto -3,0 V vs EQRP. Este fato, aliado à ampla janela eletroquímica dos LI, abre um novo caminho para investigações SERS em sistemas eletroquímicos. Como demonstrado neste trabalho, existe uma competição entre a piridina e os íons BMI⁺ pelos sítios SERS-ativos. Portanto, é de se esperar que em estudos futuros usando outros tipos de adsorbato, deva-se sempre considerar que o íon BMI⁺ estará competindo por esses sítios.

Como a janela eletroquímica de LI se estende também para a região de potenciais positivos, fica-se limitado no caso do eletrodo de prata pela oxidação dessa nesse meio, como foi demonstrado neste trabalho. No entanto, para o eletrodo de ouro isto não seria um problema, pois sua oxidação ocorre em

potenciais bem mais positivos. Por outro lado, isso não permite a ativação do eletrodo de ouro em meio de BMIPF₆, pois antes da oxidação do ouro ocorre a decomposição do PF₆⁻. Esforços tem sido feitos no sentido de se ativar o eletrodo de ouro *ex situ* em meio de NaCl 0,1 mol/L, para posterior transferência para o LI.⁷⁹ No entanto, ainda não se conseguiu uma boa reprodutividade dos resultados, razão pela qual os mesmos não foram aqui apresentados, permanecendo ainda como objeto de investigação no LMC.

4 BIBLIOGRAFIA

-
- 1 Dupont, J.; de Souza, R. F. ; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.
 - 2 Suarez, P. A. Z.; Selbach, V. M.; J Dullius, . E. L.; Einloft, S.; Piatnicki, C. M. S.; Azambuja, D. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 2533.
 - 3 Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A P; Dupont, J.; Souza, R. F. de. *Catalysis Letters.* **2001**, 73, 211.
 - 4 Suarez, P. A. Z.; Dupont, J.; Souza, R. F. de. *Chemical Reviews.* **2002**, 102, 3667.
 - 5 Sun, H.; Yu, L.; Jin, X.; Hu, X.; Wang, D. ; Chen, G. Z. *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 685.
 - 6 Schröder, U.; Wadhawan, J. D.; Compton, R. G.; Marken, F.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Jairton, D.; *New J. Chem.* **2000**, 24, 1009.

 - 7 Yu, P.; Lin, Y.; Xiang, L.; Su, L.; Zhang, J.; Mao, L. *Langmuir* **2005**, 21, 9000.
 - 8 Wadhawan, J. D.; Schröder, U.; Neudeck, A.; Wilkins, S. J.; Compton, R. G.; Marken, F.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F. ; Dupont, J.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 493, 75.
 - 9 Rivera-Rubero, S.; Baldelli, S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15133.
 - 10 Rivera-Rubero S.; Baldelli S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 4756.
 - 11 Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M.; S.; *Chem. Rev.* **1999** 99, 2957.
 - 12 de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A.; Sala, O.; *Quím. Nova* **1999**, 22, 4.
 - 13 Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W.; *J. Phys. Condens. Matter.* **1992**, 4, 1143.
 - 14 Campion, A.; Kambhampati, P.; *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 241.
 - 15 He, P.; Liu, H.; Li, Z.; Liu, Y.; Xu, X.; Li, J. *Langmuir* **2004**, 20, 10260.
 - 16 C.V. Raman, K.S. Krishnan. *Nature* **1928**, 121, 501.
 - 17 G. Placzek. *Handbuch der Radiologie*, 16, 2, **1934**.
 - 18 *Raman Spectroscopy, Theory and Practice*, H.A. Szymanski, Plenum Press, New York, **1987**.
 - 19 Ribeiro, M. C. C.; Santos, P. S. *Quím. Nova* **1992**, 15, 4.
 - 20 Ribeiro, M. C. C.; Santos, P. S. *Quím. Nova* **1993**, 16, 2.

-
- 21 Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A.; *J. Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 163.
- 22 Nestor, J. R.; Lippincott, E. R.; *J. Raman Spectrosc.* **1973**, 1, 305.
- 23 Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 84, 1.
- 24 Albrecht, M. G.; Creighton, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5215.
- 25 Rubim, J. C.; Dsc thesis, Universidade de São Paulo, Brazil, **1985**.
- 26 Efrima, S.; Metiu, H.; *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 2279.
- 27 Zhang, J.; Li, X.; Sun, X.; Li, Y.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12544.
- 28 Szymanski, H.A.; In *Raman Spectroscopy, Theory and Practice*, Plenum Press, New York, **1987**.
- 29 Corio, P.; Rubim, J. C.; *J. Raman Spectrosc.* **1997**, 28, 235.
- 30 Rubim, J. C.; Corio, P.; Ribeiro, M. C. C.; Matz M.; *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15765.
- 31 Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R.R.; Feld, M.S. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1667.
- 32 Nie, S.; Emory, S. R. *Science* **1997**, 275, 1102.
- 33 Ducourtieux, S.; Podolskiy, V.A.; Grésillon, S.; Buil, S.; Berini, B.; Gadenne, P.; Boccara, A.C.; Rivoal, J.C.; Bragg, W.D.; Banerjee, K.; Safonov, V.P.; Drachev, V.P.; Ying, Z. C.; Sarychev, A.K.; Shalaev, V. M. *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 165403.
- 34 Kneipp, K.; Kneipp, H.; Kneipp, J. *Acc. Chem. Res.* **2006** 39, 443.
- 35 Sheldon, R.; *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
- 36 Dupont, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 341.
- 37 Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- 38 Hurley, F. H.; Wier, T. P.; *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 203.
- 39 Consorti, C. S.; de Souza R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Quím. Nova* **2001**, 24, 830.
- 40 Ford, W. T.; Hauri, R. J.; Hart, D. J.; *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3916.
- 41 Parshall, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8716.
- 42 Lipsztajn, M.; Osteryoung, R. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 1968.
- 43 Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R.; *Chem. Commun.* **1998**, 2245.
- 44 Chauvin, Y.; Hirschauer, A.; Olivier, H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1994**, 92, 155.

-
- 45 Howarth, J.; Hanlon, K.; Fayne, D.; McCormas, P.; *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3097.
- 46 Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2441.
- 47 Ngo H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. ; *Thermochim. Acta.* **2000**, 357, 97.
- 48 Suarez, P.A.Z.; Consorti, C. S.; de Souza R. F.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13, 106.
- 49 Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4341.
- 50 Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, *J. Organic Synthesis*, John Willey & Sons, New York, **2002**.
- 51 Lin, L.G.; Wang, Y.; Yan, J.W.; Yuan, Y.Z.; Xiang, J.; Mao, B.W. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 995.
- 52 Carter D. A.; Pemberton, J. E. *Langmuir* **1992**, 8, 1218.
- 53 Carter, D.A.; Pemberton, J. E. *J. Raman Spectroscopy* **1997**, 28, 939.
- 54 Carter, D. A.; Pemberton, J. E.; Woelfe, K. J. L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9870.
- 55 Markham, L. M.; Mayne, L. C.; Hudson, B. S.; Zgierski, M. Z. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10319.
- 56 Hasegawa, K.; Ono, T.; Noguchi, T. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 4253
- 57 Cao, P. G.; Gu, R. A.; Tian, Z. Q. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 769.
- 58 Hayashi, S.; Ozawa, R.; Hamaguchi, H. *Chem. Letters* **2003**, 32, 498.
- 59 Talaty, E. R.; Raja, S.; Storhaug, V. J.; Andreas Doille and W. Robert Carper, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 13177
- 60 Berg, R. W.; Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Shim, I.; Thompson, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19018.
- 61 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.;

Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; *Gaussian 98 (Revision A.7)*; Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.

62 Lee, P. C.; Meisel, D., *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3393.

63 Saha, S.; Hayashi, S.; Kobayashi, A.; Hamaguchi, H. *Chem. Letters* **2003**, 32, 740.

64 Thallapally, P. K.; Nangia, A.; *Cryst. Eng. Comm.* **2001**, 3, 114.

65 Lombardi, J. R.; Davis, B. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2431.

66 Xiao, L.; Johnson, K. E. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E307.

67 Ashley, K.; Samant, M.G. ; Seki, H.; Philpott, M.R. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 270, 349.

68 Savinova, E.R.; Zemlyanov, D.; Pettinger, B.; Scheybal, A.; Schlögl, R.; Doblhofer, K. *Electrochim. Acta* **2000**, 46, 175.

69 Lombardi, J. R.; Knight, E. A. S.; Birke, R. L. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 79, 214.

70 Welzel, H. A.; Gerischer, H.; Pettinger, B. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 80, 392.

71 Loo, B. H. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 131, 381.

72 Muniz-Miranda M. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 340, 437.

73 Furtak, T. E.; Macomber, S. H. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 95, 328.

74 Ingram, J. C.; Pemberton, J. E. *Langmuir* **1992**, 8, 2034.

75 Baumgdel, H.; Retzlav, K.; Bard, A. J.; Lund, H. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Organic Section, Vol. XV, Marcel Dekker, New York, 1984.

76 Brown, O. R.; Butterfield, R. J.; Millington, J. P. *Electrochim. Acta* **1982**, 27, 1655.

77 Santos Jr, V. O.; Alves, M. B.; Carvalho, M. S.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. J. *Phys. Chem. B* **2006**, 110, 20379.

78 Kannen G.; Otto, A.; *Chem. Phys.* **1990**, 141, 51.

79 Liu, Y.; Wang, C.; Tsai, C.; *Electrochem. Comm.* **2005**, 7, 1345.