

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Gabriela Paiva Gomide

**Investigação vibracional dos complexos catiônicos de Al(III) em solução etérea e suas
misturas binárias de solventes**

Juiz de Fora

2026

Gabriela Paiva Gomide

Investigação vibracional dos complexos catiônicos de Al(III) em solução etérea e suas misturas binárias de solventes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Wagner A. Alves

Juiz de Fora
2026

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Gomide, Gabriela Paiva.

Investigação vibracional dos complexos catiônicos de Al(III) em solução etérea e suas misturas binárias de solventes / Gabriela Paiva Gomide. -- 2026.

56 f. : il.

Orientador: Wagner de Assis Alves

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2026.

1. Espectroscopia vibracional. 2. Especiação iônica. 3. Eletrólitos. I. Alves, Wagner de Assis, orient. II. Título.

Gabriela Paiva Gomide

Investigação vibracional dos complexos catiônicos de Al(III) em solução etérea e suas misturas binárias de solventes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em 16 de julho de 2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wagner de Assis Alves - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro

Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Glaucio Braga Ferreira

Universidade Federal Fluminense

Juiz de Fora, 14/07/2026.



Documento assinado eletronicamente por **Wagner de Assis Alves, Professor(a)**, em 16/07/2026, às 16:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Glaucio Braga Ferreira, Usuário Externo**, em 16/07/2026, às 16:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mauro Carlos Costa Ribeiro, Usuário Externo**, em 16/07/2026, às 16:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **3085604** e o código CRC **F4DF35CA**.

Dedico este trabalho à minha avó, Nedina (*in memoriam*), por todas as flores que, quando criança, tirei de seu jardim ao brincar de produzir perfumes. Aos meus pais, por priorizarem minha educação e por me darem asas para voar.

AGRADECIMENTOS

Aos meus amigos e familiares, pelo apoio e por tornarem o processo mais leve.

Aos meus pais, que me fizeram acreditar que tudo era possível. À minha mãe, Adriana, por me apoiar, escutar e aconselhar, incentivando-me a ir mais longe e a lutar pelos meus sonhos, por me mostrar que posso superar todos os desafios. Ao meu pai, Elcilio, por estar sempre presente, apoiando e vibrando com as minhas conquistas, incentivando-me a seguir em frente e dando-me todo o suporte necessário.

À minha irmã, Carolina, por torcer por mim e acreditar que eu poderia conquistar tudo o que sonhasse, estando ali para me aplaudir e me dar forças quando necessário.

À Thayla, por ter me acompanhado por toda essa caminhada, nos momentos de alegria e de dificuldade.

À Julia Assis, por permanecer em minha vida e, em especial, por não sair do meu lado no momento mais difícil (e não somente nele).

À Lais, por ser acolhimento, escuta, consolo e refúgio.

Ao Patrick, por me incentivar, acreditar no meu potencial, me escutar e me aconselhar.

Ao meu grupo de pesquisa, Marco, Olivia e Gabriel, pelas discussões científicas e conselhos. Aos meus amigos e colegas do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, no qual realizei este trabalho.

Ao meu orientador, pelo apoio, ensinamentos e conselhos que me ajudaram a me desenvolver não apenas profissionalmente, mas também como pessoa. Obrigada por acreditar em mim e confiar no meu potencial.

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular da Universidade de São Paulo, por ceder o espaço para a aquisição dos espectros de infravermelho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Ao PPGQ/UFJF e às agências de fomento e apoio CAPES, CNPq, FAPEMIG e FADEPE pelo auxílio financeiro, infraestrutura e equipamentos que proporcionaram a realização deste estudo.

Irmão, você não percebeu que você
É o único representante do seu sonho na face da Terra?
Se isso não fizer você correr, chapa
Eu não sei o que vai

(Emicida; Rael, 2013)

RESUMO

Cloreto de alumínio (AlCl_3) apresenta diversas aplicações industriais e tem atuado recentemente como coadjuvante em eletrólitos de baterias recarregáveis de magnésio, devido à sua participação na formação de espécies iônicas responsáveis pelas propriedades de transporte de carga. Entretanto, a especiação de Al(III) , em meio não-aquoso, é ainda um grande desafio a partir de um ponto de vista espectroscópico vibracional. Nesse contexto, o presente trabalho investigou a especiação de complexos de Al(III) em soluções de AlCl_3 /éter e AlCl_3 /acetonitrila (ACN) e suas misturas binárias, por espectroscopia Raman e Infravermelho, complementada por simulações AIMD (do Inglês *ab initio molecular dynamics*). Os resultados demonstraram que solventes etéreos de baixa constante dielétrica, como tetraidrofurano (THF) e tetraglima (G4), estabilizam preferencialmente AlCl_3 e $[\text{AlCl}_2]^+$, respectivamente, enquanto que a maior constante dielétrica de ACN favorece a formação de complexos catiônicos de maior carga, atribuídos às espécies $[\text{AlCl}(\text{ACN})_5]^{2+}$ e $[\text{Al}(\text{ACN})_6]^{3+}$. A introdução de G4 promoveu o aumento de intensidade das bandas em 419 e 407 cm^{-1} , observadas pela primeira vez em sistemas à base de ACN e associadas ao cátion $[\text{AlCl}_2]^+$, e, concomitantemente, o desaparecimento das bandas relacionadas aos complexos de maior carga. As variações observadas nos modos vibracionais ν_2 (estiramento do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$) e ν_4 (estiramento do grupo $\text{C}-\text{C}$) evidenciaram a substituição progressiva de moléculas de ACN por G4, na esfera de coordenação de Al(III) . Os resultados demonstram que o cátion monovalente pode ser formado em eletrólitos do tipo MACC (do Inglês *Magnesium Aluminum Chloride Complex*), se a relação $\text{MgCl}_2:\text{AlCl}_3$ não for ajustada adequadamente no meio etéreo, confirmando assim informações da literatura sobre a sua ação corrosiva no anodo de magnésio. O estudo contribui para o entendimento fundamental da química de coordenação de Al(III) e para o aprimoramento de eletrólitos aplicados a sistemas eletroquímicos da nova geração.

Palavras-chave: Espectroscopia vibracional; especiação iônica; eletrólitos.

ABSTRACT

Aluminum chloride (AlCl_3) has several applications in industry and secondarily used in rechargeable Mg battery electrolytes because it plays an important role for formation of species responsible for the charge transport. Nevertheless, Al(III) speciation in non-aqueous media is still a big challenge from a vibrational spectroscopic point of view. In this sense, the current work studied the speciation of Al(III) complexes in solutions containing AlCl_3 /ether and AlCl_3 /acetonitrile (ACN) and its binary mixtures by using Raman and infrared spectroscopies, supplemented by AIMD simulations (ab initio molecular dynamics). The findings showed that low dielectric constant ethereal solvents, such as tetrahydrofuran (THF) e tetraglyme (G4), preferentially stabilize AlCl_3 and $[\text{AlCl}_2]^+$, respectively, but the larger dielectric constant of ACN leads to the formation of higher cationic complexes, assigned to $[\text{AlCl}(\text{ACN})_5]^{2+}$ and $[\text{Al}(\text{ACN})_6]^{3+}$ species. Addition of G4 caused an increase of intensity of the 419 e 407 cm^{-1} bands, reported for the first time for ACN-based systems and related to the $[\text{AlCl}_2]^+$ cation, and, at the same time, the vanish of the bands associated to higher solvates. The changes observed for ν_2 ($\text{C}\equiv\text{N}$ stretching) and ν_4 ($\text{C}-\text{C}$ stretching) modes evidenced gradual substitution of ACN for G4 molecules in the inner solvation sphere of Al(III). The results demonstrate that the monovalent cation may be formed in MACC-kind electrolytes (Magnesium Aluminum Chloride Complex), if the $\text{MgCl}_2:\text{AlCl}_3$ ratio is not correctly tuned in ethereal medium, thus confirming literature data on its corrosive nature at the Mg anode. The investigation helps understand fundamental aspects on coordination chemistry of Al(III) and next-generation electrolytic solutions.

Keywords: Vibrational spectroscopy; ion speciation; electrolytes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Representação dos potenciais vibracionais harmônico e anarmônico e seus níveis de energia.....	18
Figura 2	– Transições vibracionais do tipo Espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes.....	22
Figura 3	– Espectro Raman de uma solução 0,5 mol kg ⁻¹ de AlCl ₃ em THF, na região característica das vibrações $\nu_{CO} + \nu_{CC}$	29
Figura 4	– Espectros Raman de uma solução de AlCl ₃ 0,5 mol kg ⁻¹ na região das vibrações ν_{AlO} e ν_{AlCl} : (a) na presença de THF; (b) em THF, mas com uma razão molar água/sal de 0,4.....	30
Figura 5	– Espectros de IR distante de uma solução de AlCl ₃ 0,5 mol kg ⁻¹ na região dos modos ν_{AlO} e ν_{AlCl} : (a) sistema AlCl ₃ -THF; (b) em THF, mas com uma razão molar água/sal igual a 0,4.....	31
Figura 6	– Espectros Raman das soluções de AlCl ₃ em G4 na região dos modos ν_{AlO} e ν_{AlCl} : (a) solução 1,0 mol kg ⁻¹ ; (b) solução 2,0 mol kg ⁻¹	32
Figura 7	– Espectros de IR distante de soluções de AlCl ₃ /G4 na região das vibrações ν_{AlO} e ν_{AlCl} : (a) 1 mol.kg ⁻¹ ; (b) 2 mol.kg ⁻¹	33
Figura 8	– Espectros Raman (a) e IR (b) simulados por AIMD dos complexos de THF com Al(III) na região das vibrações ν_{AlO} e ν_{AlCl}	34
Figura 9	– Estruturas dos solvatos de AlCl _n em THF obtidas a partir dos cálculos de QC no nível $\omega B97XD/ aug-cc-pVDZ$	35
Figura 10	– Espectros Raman (a) e IR (b) simulados por AIMD para o solvente G4 e seus diferentes complexos catiônicos, na região das vibrações ν_{AlO} e ν_{AlCl}	37
Figura 11	– Estruturas dos solvatos de AlCl _n em G4 obtidas a partir dos cálculos de QC no nível $\omega B97XD/ aug-cc-pVDZ$	37
Figura 12	– Espectros Raman harmônico (preto) e anarmônico (vermelho) de [AlCl ₄] ⁻ ..	39
Figura 13	– Espectros Raman de soluções de AlCl ₃ -ACN na região das vibrações Al-ligante com diferentes concentrações. 0,5 (a); 1,0 (b); 2,0 (c); 3,0 (d).....	40
Figura 14	– Espectros Raman de soluções de AlCl ₃ -ACN nas regiões dos modos ν_2 e $\nu_3 + \nu_4$ do solvente, e com diferentes molalidades (esquerda): 0,5 (a); 1,0 (b); 2,0 (c); 3,0 (d). Ajuste de curvas para a molalidade mais alta (direita).....	41

Figura 15	– Espectros Raman de soluções de $\text{AlCl}_3\text{-ACN}$ na região do modo ν_4 do solvente e com diferentes molalidades (esquerda): 0,5 (a); 1,0 (b); 2,0 (c); 3,0 (d). Ajuste de curvas para a molalidade mais alta (direita).....	42
Figura 16	– Espectros Raman das soluções 2,0 mol.kg ⁻¹ de $\text{AlCl}_3\text{-ACN:G4}$, na região das vibrações Al-ligante, com diferentes frações molares, x_{G4} : 0,1 (a); 0,3 (b); 0,5 (c).....	44
Figura 17	– Espectros Raman das soluções 2,0 mol.kg ⁻¹ de $\text{AlCl}_3\text{-ACN:G4}$, nas regiões dos modos ν_2 e $\nu_3 + \nu_4$ da nitrila, com diferentes frações molares, x_{G4} (esquerda): 0,1 (a); 0,3 (b); 0,5 (c). Ajuste de curvas para x_{G4} mais alta (direita).....	45
Figura 18	- Espectros Raman das soluções 2,0 mol.kg ⁻¹ de $\text{AlCl}_3\text{-ACN:G4}$, na região dos modos ν_{CC} (ACN) e ν_{CO} (G4), com diferentes frações molares, x_{G4} : 0,1 (a); 0,3 (b); 0,5 (c).....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Números de onda (em cm^{-1}) das bandas vibracionais medidas e calculadas para as espécies presentes nos sistemas AlCl_3 -THF e AlCl_3 -THF: H_2O	36
Tabela 2	– Números de onda (em cm^{-1}) das bandas vibracionais medidas e calculadas para as espécies presentes na solução $\text{AlCl}_3/\text{G4}$	38
Tabela 3	– Constantes dielétricas previstas para as misturas binárias	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
AIMD	<i>Ab Initio Molecular Dynamics</i>
ButilG2	Dietileno glicol dibutil eter
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
EnBraER	Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
FA	Formamida
FADEPE	Fundação de Apoio e Desenvolvimento ao Ensino, Pesquisa e Extensão
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier
FT-Raman	Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier
G2	Diglima
G3	Triglima
G4	Tetraetileno glicol dimetil-éter
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IR	<i>Infrared</i>
LEM	Laboratório de Espectroscopia Molecular
MACC	<i>Magnesium Aluminum Chloride Complex</i>
N	Nitrila
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
P.E.	Ponto de ebulição
P.F.	Ponto de fusão
PPGQ	Programa de Pós-Graduação em Química
QC	<i>Quantum Chemistry</i>
RASBQ	Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
THF	Tetraidrofurano
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ	Constante dielétrica
ρ	Viscosidade
ν	Frequência
μ	Massa reduzida
k	Constante de força
v	Número quântico vibracional
h	Constante de Planck
E	Campo elétrico
μ_d	Momento de dipolo
q	Carga efetiva
r	Distância
Q	Coordenada normal
μ_0	Momento de dipolo permanente
ψ	Função de onda
μ_{mn}	Momento de transição de dipolo
P	Dipolo
α	Tensor de polarizabilidade
t	Tempo
E_0	Amplitude do campo elétrico
Q_0	Amplitude vibracional
$x.$	Fração molar
δ	Deformação angular
ΔG_f	Energia livre de Gibbs de formação

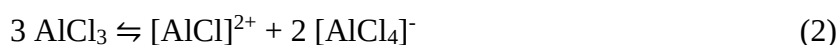
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	17
1.1.1 Espectroscopia no IR.....	19
1.1.2 Espectroscopia Raman.....	20
2 OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GERAL.....	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3 METODOLOGIA.....	25
3.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES	25
3.1.1 Sistema $\text{AlCl}_3/\text{ÉTER}$	25
3.1.2 Sistemas AlCl_3/ACN e $\text{AlCl}_3/\text{ACN}:\text{G4}$	25
3.2 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS E ANÁLISE DOS DADOS.....	26
3.3. MÉTODOS COMPUTACIONAIS	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1 SISTEMA $\text{AlCl}_3/\text{ÉTER}$	28
4.2 SISTEMA AlCl_3/ACN	39
4.3 SISTEMA $\text{AlCl}_3/\text{ACN}:\text{G4}$	43
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	47
REFERÊNCIAS	49
APÊNDICE A - Espectros de THF líquido na faixa espectral de 550-200 cm^{-1}.....	52
APÊNDICE B - Espectros de G4 líquido	53
APÊNDICE C - Espectros Raman de ACN líquida	55

1 INTRODUÇÃO

O cloreto de alumínio (AlCl_3) é um sal de grande importância para as indústrias química e petroquímica. Por exemplo, o sal é comumente empregado como catalisador nas reações de Friedel-Crafts, polimerização e isomerização de compostos orgânicos, bem como no craqueamento do petróleo. Além disto, desde a descoberta de Couch *et al.* (1952), suas soluções etéreas têm sido ainda muito empregadas em banhos de eletrodeposição de Al. Ainda naquela década, vários outros solventes foram utilizados com tal propósito, incluindo líquidos iônicos, que foram considerados bons candidatos devido à alta estabilidade térmica e química, e baixa volatilidade e inflamabilidade (Hurley *et al.*, 1951). Infelizmente, o elevado custo desses últimos compostos é ainda hoje um grande obstáculo para suas aplicações em banhos eletroquímicos.

Devido à boa solubilidade de AlCl_3 em diferentes éteres, este sal tornou-se também um coadjuvante importante no preparo de eletrólitos para a nova tecnologia de baterias recarregáveis de magnésio (Mg), que tem despertado o interesse da comunidade científica devido ao decréscimo significativo nas reservas de lítio em todo o mundo (80 milhões de toneladas) e ao fato do metal alcalino ser o trigésimo terceiro elemento em ordem de abundância no planeta (Huie *et al.*, 2015; Shah *et al.*, 2021). Dentre as diversas vantagens, baterias de íon magnésio destacam-se pela maior abundância deste metal (oitavo elemento mais comum na crosta terrestre), menor custo e reatividade, além de sua Química Verde (Bieker *et al.*, 2019). Contudo, essas baterias ainda não estão disponíveis no mercado devido à falta de um eletrólito adequado. Por exemplo, o eletrólito à base de MgCl_2 e AlCl_3 , conhecido como MACC (do Inglês *Magnesium Aluminum Chloride Complex*), tem se destacado por sua alta condutividade iônica, larga janela eletroquímica e boa reversibilidade do cátion Mg(II) (Luo *et al.*, 2017). Sua síntese consiste na reação ácido-base de Lewis entre os cloretos de Mg(II) e Al(III) , na presença de solventes etéreos, que leva à formação de diferentes complexos catiônicos de Mg(II) e o ânion tetracloroaluminato, $[\text{AlCl}_4]^-$ (Chaffin *et al.*, 2019). Contudo, a estequiometria do par ácido-base deve ser corretamente ajustada para evitar acidez livre, provocada pelo sal de Al(III) e pelas seguintes espécies catiônicas:



Embora o espectro vibracional de $[\text{AlCl}_4]^-$ seja bem conhecido na literatura, tal conclusão não pode ser alcançada para esses cátions. Por outro lado, espectrometria de RMN de ^{27}Al tem sido bastante empregada porque os sinais dos íons complexos surgem em posições bem distintas (Haraguchi e Fujiwara, 1969; O'Reilly, 1960). Por exemplo, Bieker *et al.* (2019) identificaram um fraco e largo sinal em 25 ppm e outro, intenso e fino, em 104 ppm, nos espectros de soluções de AlCl_3 e dos eletrólitos MACC em tetraetilenoglicol dimetil-éter (tetraglima = G4). O primeiro é comumente relacionado ao cátion $[\text{AlCl}_2]^+$, enquanto o segundo pertence ao ânion $[\text{AlCl}_4]^-$. As mesmas soluções foram então investigadas por espectroscopia FT-Raman, mas, curiosamente, os espectros exibiram somente as bandas características do ânion. Resultados similares já tinham sido reportados por Kitada *et al.* (2016), que investigaram as propriedades eletroquímicas e espectroscópicas de soluções de AlCl_3 nos solventes diglima (G2), triglima (G3), tetraglima (G4) e dietilenoglicol dibutil-éter (butilG2). Um outro bom exemplo corresponde ao trabalho de Nöth *et al.* (1982), que reporta dois sinais intensos em 103 e 64 ppm, e um fraco sinal observado entre 19 e 25 ppm. O primeiro já tem sido atribuído, enquanto o segundo corresponde ao complexo $[\text{AlCl}_3(\text{THF})_2]$ e foi identificado somente em tetraidrofurano (THF). O último foi correlacionado com ambos, $[\text{AlCl}_2]^+$ e $[\text{AlCl}]^{2+}$. Os dados de deslocamento químico e razões de intensidade dos sinais sugeriram que a formação dos íons $[\text{AlCl}_4]^-$ e $[\text{AlCl}_2]^+$ (e/ou $[\text{AlCl}]^{2+}$) é facilitada de acordo com a seguinte sequência: $\text{THF} < \text{G2} < \text{G3}$.

Apesar do uso constante da espectrometria de RMN de ^{27}Al , grupos de espectroscopia vibracional tem ainda dado atenção especial a estudos fundamentais sobre soluções etéreas de AlCl_3 . Por exemplo, Derouault *et al.* (1977) reportaram dados espectroscópicos, por infravermelho (IR, do Inglês *Infrared*), Raman e RMN de ^{27}Al , para soluções de AlCl_3 em THF. Naquele trabalho, o espectro Raman da solução 1 mol L⁻¹ do sal exibiu uma banda forte e polarizada em 330 cm⁻¹, além de duas bandas fracas e polarizadas em 350 e 150 cm⁻¹. A banda em 350 cm⁻¹ e o pico de RMN em 102 ppm são característicos do $[\text{AlCl}_4]^-$, enquanto que as bandas em 330 e 150 cm⁻¹ foram atribuídas ao complexo $[\text{AlCl}_3(\text{THF})_2]$. Apesar dessas informações, a forte fluorescência observada naquele trabalho foi um grande obstáculo para a obtenção de dados Raman adicionais. Por outro lado, os espectros de IR dependentes da concentração do sal mostram bandas intensas, que foram então correlacionadas com os complexos aniônico, $[\text{AlCl}_2(\text{THF})_4]^+$, $[\text{AlCl}_3\text{THF}]$ e $[\text{AlCl}_3(\text{THF})_2]$, nas isomerias *cis* e *trans*. Tal correlação foi realizada com base num outro estudo reportado por Derouault e Forel (1977), no qual os complexos neutros contendo uma e duas moléculas de THF foram isolados.

Alves *et al.* (2012) tem reportado alguns modos vibracionais do AlCl_3 coordenado por THF e do ânion tetraédrico $[\text{AlCl}_4]^-$, mas nenhuma banda associada aos íons $[\text{AlCl}_2]^+$ e $[\text{AlCl}]^{2+}$ foi observada por aqueles autores. Naquele estudo, a banda em 915 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações de estiramento CO e CC misturadas e é um ótimo “marcador” para mudanças no ambiente local, foi usada para determinar o número médio de moléculas de THF em torno do íon metálico ($n_{\text{THF-Al(III)}}$). Um valor igual a 3 foi encontrado e correlacionado com os complexos *fac*- $[\text{AlCl}_3(\text{THF})_3]$ e *mer*- $[\text{AlCl}_3(\text{THF})_3]$, muito embora esta conclusão não esteja de acordo com a interpretação de Derouault *et al.* (1977), baseada nos dados de RMN. Segundo os últimos autores, o pico dominante observado em 63 ppm é característico de complexos neutros de Al(III) pentacoordenados.

Fatores como polaridade, constante dielétrica (ϵ) e viscosidade (ρ) são importantes para a escolha de um solvente, pois afetam a condutividade iônica do eletrólito. Recentemente, sistemas eletrolíticos à base de nitrilas têm sido também investigados devido à sua notável estabilidade eletroquímica e térmica (Che *et al.*, 2025). A ligação $\text{C}\equiv\text{N}$, curta ($1,16\text{ \AA}$), com hibridização *sp*, é altamente polar devido à elevada diferença de eletronegatividade entre os elementos. Essas características favorecem a formação de íons e, portanto, contribuem para a condutividade do meio, tornando as nitrilas candidatas adequadas para baterias secundárias de alta densidade de energia. Em condições ambientes, os alquil monocianos, com menos de 10 átomos de carbono, geralmente se apresentam como líquidos, combinando baixos ponto de fusão (P.F.) e ρ , com altas ϵ , propriedades que os tornam particularmente adequados para uso como solventes. Entre eles, acetonitrila (ACN), a nitrila mais simples, destaca-se por apresentar elevada estabilidade oxidativa (Yamada *et al.* 2014) e moderado valor de ϵ (37,5; Reimers e Hall, 1999), onde a última propriedade é capaz de dissociar eficientemente diferentes sais.

Estudos espectroscópicos realizados por Jones e Wood (1971), Dalibart *et al.* (1982) e Seo *et al.* (2003) claramente revelam que ACN tende a promover a formação preferencial de espécies iônicas nas soluções de AlCl_3 , diferente do comportamento observado na presença de éteres, onde espécies neutras são também formadas. Os primeiros autores sintetizaram os compostos $\text{AlCl}_3 \cdot 1,5\text{ACN}$ e $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{ACN}$, e obtiveram os espectros vibracionais em fase sólida e em solução de ACN. Os dados espectrais foram interpretados com base na formação de um arranjo iônico do tipo $[\text{Al}(\text{ACN})_6]^{3+}3[\text{AlCl}_4]^-$, onde o maior número de bandas do sólido contendo 2 moléculas de ACN sugeriu a presença do solvente cristalizado no retículo. De fato, P.F. deste sólido mostrou grande desacordo com um trabalho anterior (Schmulbach, 1964). Como pode ser constatado, as fórmulas mínimas acima englobam um intervalo de 1,5 a 2 moléculas do solvente, no qual arranjos do tipo $[\text{AlCl}(\text{ACN})_5]^{2+}2[\text{AlCl}_4]^-$ e

$[\text{AlCl}_2(\text{ACN})_4]^+[\text{AlCl}_4]^-$ podem também estar presentes, como reportado pelos segundos pesquisadores com base nos espectros vibracionais e por RMN de ^{27}Al e ^{35}Cl . Curiosamente, para a região característica das vibrações Al-ligante, as bandas identificadas nos espectros Raman das soluções foram associadas apenas ao complexo catiônico divalente, que foi então considerado a espécie majoritária no meio. Embora os deslocamentos químicos tenham mostrado boa concordância com os íons complexos comumente reportados em soluções etéreas, uma espécie do tipo $[\text{Al}(\text{ACN})_5]^{3+}$ foi também proposta. Contudo, os autores enfatizaram que uma análise segura de todos esses íons em solução não foi possível. Os espectros Raman e de IR das soluções de $\text{AlCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ foram também investigados pelo terceiro grupo de pesquisa, mas atenção especial foi dada somente às regiões de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ (ν_{CN}) e $\text{C}-\text{C}$ (ν_{CC}). A partir de um tratamento quantitativo, na primeira região espectral, o número de moléculas da nitrila (N) na esfera de coordenação de $\text{Al}(\text{III})$ foi determinado e variou de 1,54 a 1,7, para a faixa de concentração 1,0 – 3,5 mol kg^{-1} . Com base nos valores de N , os complexos $[\text{AlCl}(\text{CD}_3\text{CN})_5]^{2+}$ e $[\text{Al}(\text{CD}_3\text{CN})_6]^{3+}$ seriam então preferencialmente formados, mas a presença do cátion $[\text{Al}(\text{CD}_3\text{CN})_5]^{3+}$ foi também considerada, principalmente devido aos resultados de Dalibart e colaboradores (1982).

Os trabalhos supracitados revelam uma lacuna na caracterização espectroscópica vibracional de complexos catiônicos de $\text{Al}(\text{III})$, em solventes etéreos e nitrílicos. Preencher tal lacuna é fundamental para uma boa correlação entre estudos de especiação, estabilidade iônica e propriedades do solvente, tópicos essenciais para o desenvolvimento de eletrólitos avançados. Nesse contexto, misturas binárias são também relevantes para o emprego em dispositivos eletroquímicos, devido ao efeito sinérgico resultante da combinação de suas características físico-químicas, como ϵ , ρ , estabilidade eletroquímica e poder de coordenação (Alves, 2007). Dessa forma, a presente investigação pode contribuir significativamente tanto para o entendimento da química de coordenação de $\text{Al}(\text{III})$, em solução, quanto em aplicações na área de Ciências dos materiais.

1.1 FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A espectroscopia estuda as interações entre a radiação eletromagnética e a matéria. A interação de radiação com o movimento vibracional dos núcleos atômicos dá origem ao espectro de absorção no IR ou o espalhamento Raman (Sala, 2008).

Classicamente, o estudo das vibrações moleculares pode ser descrito pelo modelo do oscilador harmônico, no qual massas pontuais, que se referem aos núcleos atômicos, são

conectadas por molas com massa desprezível, as quais correspondem às ligações químicas. Neste modelo, a frequência (ν) do oscilador irá depender da massa reduzida (μ) das moléculas diatômicas e da constante de força (k) da ligação que os une.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4)$$

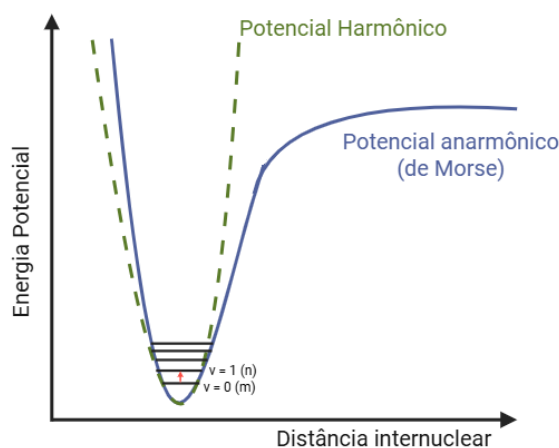
Baseado na mecânica quântica, a energia de uma vibração é obtida a partir da solução da equação de Schrödinger para o potencial harmônico. Nesse caso, as energias vibracionais são quantizadas e descritas como:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (v = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (5)$$

Nesta expressão, v corresponde ao número quântico vibracional e $h\nu$ corresponde ao espaçamento energético entre níveis consecutivos. O termo $\frac{1}{2}h\nu$ representa a energia de ponto zero, indicando que, mesmo no estado fundamental ($v = 0$), a molécula não se encontra em repouso. Essa característica é uma das principais diferenças em relação ao modelo clássico, no qual a energia no mínimo do poço potencial é igual a zero (Sala, 2008).

A Figura 1 mostra as funções de energia potencial harmônica e anarmônica associadas às vibrações moleculares. O potencial harmônico assume uma simetria idealizada e não considera a ruptura da ligação, sendo apenas uma aproximação válida para pequenas oscilações em torno do equilíbrio. Em contraste, o potencial anarmônico, descrito pelo modelo de Morse, descreve de forma mais realista a interação entre dois átomos, pois considera tanto a repulsão em curtas distâncias quanto a possibilidade de dissociação da ligação, além de mostrar que os níveis vibracionais não são igualmente espaçados.

Figura 1 - Representação dos potenciais vibracionais harmônico e anarmônico e seus níveis de energia.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Para moléculas poliatômicas, o sistema vibracional torna-se significativamente mais complexo, podendo ser compreendido como um conjunto de osciladores acoplados. A análise desses sistemas requer o uso de coordenadas normais, que permitem desacoplar os movimentos atômicos em modos normais de vibração, nos quais cada modo é tratado como um oscilador harmônico simples independente. Em uma molécula composta por N átomos, o número de modos fundamentais de vibração é definido pelos graus de liberdade internos, totalizando $3N-6$ para moléculas não lineares e $3N-5$ para moléculas lineares. Caracteristicamente, em um modo normal, todos os átomos da molécula oscilam com a mesma frequência e fase, atingindo suas posições de equilíbrio e deslocamentos máximos simultaneamente. Sob a perspectiva da mecânica quântica, a formulação em coordenadas normais possibilita que a equação de Schrödinger seja tratada de forma que cada coordenada oscile independentemente das demais, permitindo que a energia vibracional total da molécula seja a soma das contribuições energéticas de cada um de seus respectivos modos normais.

1.1.1 Espectroscopia no IR

A descoberta da radiação IR é relacionada a Herschel, em 1800. No início do século XX, Coblentz registrou um grande número de espectros de absorção de compostos orgânicos em diferentes estados físicos. A absorção no IR ocorre quando a energia do fóton incidente coincide com a diferença entre dois níveis vibracionais da molécula e tal diferença deve ser igual a $h\nu$ da radiação multiplicada pela constante de Planck (h). Dessa forma, a interação é uma condição de ressonância entre a oscilação interna da molécula e a radiação eletromagnética.

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu \quad (6)$$

E_f e E_i representam, respectivamente, as energias dos estados final e inicial. No tratamento clássico, a atividade no IR depende da variação do momento de dipolo da molécula (μ_d) ao longo da coordenada vibracional. O momento de dipolo pode ser descrito como uma relação entre a carga efetiva (q) e a distância (r) entre dois centros de carga.

$$\mu_d = q \cdot r \quad (7)$$

Para analisar pequenas oscilações em torno do ponto de equilíbrio, o μ_d pode ser representado por uma série de Taylor em função da coordenada normal Q :

$$\mu_d = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dQ} \right)_0 Q + \dots \quad (8)$$

sendo μ_0 o momento de dipolo permanente e a derivada é avaliada na posição de equilíbrio. Dessa forma, a condição para haver absorção no IR exige que $\left(\frac{d\mu}{dQ}\right)_0 \neq 0$, ou seja, somente vibrações que modifiquem o momento de dipolo serão ativas.

Na mecânica quântica, a transição entre dois estados ψ_m e ψ_n é descrita pelo momento de transição de dipolo (μ_{mn}), o qual pode ser interpretado como a medida do dipolo associado ao movimento dos elétrons durante a transição vibracional $m \rightarrow n$.

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu_d \psi_n d\tau \quad (9)$$

Os valores de μ_x , μ_y e μ_z , nessas integrais, determinam a intensidade das bandas no IR, que é proporcional à probabilidade de transição $|\mu_{mn}|^2$. Combinando as equações (8) e (9), temos:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dQ}\right)_0 \int \psi_m Q \psi_n d\tau \quad (10)$$

Devido à ortogonalidade das funções de onda, a primeira integral é igual a zero quando $m \neq n$ e, portanto, a contribuição para absorção está associada ao segundo termo. Assim, é necessário que $\left(\frac{d\mu}{dQ}\right)_0 \neq 0$, isto é, haja variação do momento de dipolo em relação à coordenada de vibração na posição de equilíbrio. Além disto, é preciso que $\int \psi_m Q \psi_n d\tau$ seja diferente de zero, para isso, o produto $\psi_m Q \psi_n$ deve ser função par. Deve-se destacar neste ponto que a análise de paridade das funções de onda aplica-se especificamente a moléculas que possuem um centro de simetria (*i*). Nesses sistemas, como a coordenada vibracional Q é uma função ímpar, ψ_m e ψ_n devem ter diferentes paridades. A regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta v = \pm 1$, em que o sinal “+” corresponde à absorção e o sinal “-” à emissão (Sala, 2008).

1.1.2 Espectroscopia Raman

No espalhamento Raman, uma radiação monocromática interage com a molécula e é espalhada com frequências ligeiramente modificadas. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais, representada como $\Delta v = v_0 - v_s$, sendo v_0 a frequência da radiação incidente e v_s a frequência da radiação espalhada. Assim, as bandas no espectro Raman correspondem a transições entre níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental (McHale, 2017; Sala, 2008).

Do ponto de vista clássico, o efeito Raman ocorre quando o campo elétrico (E) da radiação incidente é capaz de induzir um dipolo (P) na molécula, sendo descrito por:

$$P = \alpha E \quad (11)$$

Tal indução será possível se α , que é o tensor de polarizabilidade molecular, sofrer alguma deformação durante a ação de E , que evolui com o tempo (t).

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (12)$$

em que E_0 corresponde à amplitude do campo elétrico incidente. Caso a molécula esteja vibrando com frequência ν_v , a variação de Q com o deslocamento pode ser expressa por:

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (13)$$

sendo Q_0 a amplitude vibracional. A polarizabilidade pode ser também expressa por uma série de Taylor em função de Q , onde termos de ordem mais alta são negligenciados para pequenos deslocamentos.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 Q + \dots \quad (14)$$

Considerando que α_0 é a polarizabilidade da molécula em equilíbrio, a vibração será ativa quando $\left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 \neq 0$. No efeito Raman, tanto moléculas diatômicas hetero como homonucleares apresentam atividade, pois ocorre variação da polarizabilidade com a vibração em ambos os casos. Vale ressaltar que essa exigência distingue a espectroscopia Raman da espectroscopia de absorção no IR, cuja atividade depende da variação do momento de dipolo. Essa diferença torna ambas técnicas complementares, ou seja, modos vibracionais inativos no IR podem ser ativos no Raman, e vice-versa (Sala, 2008).

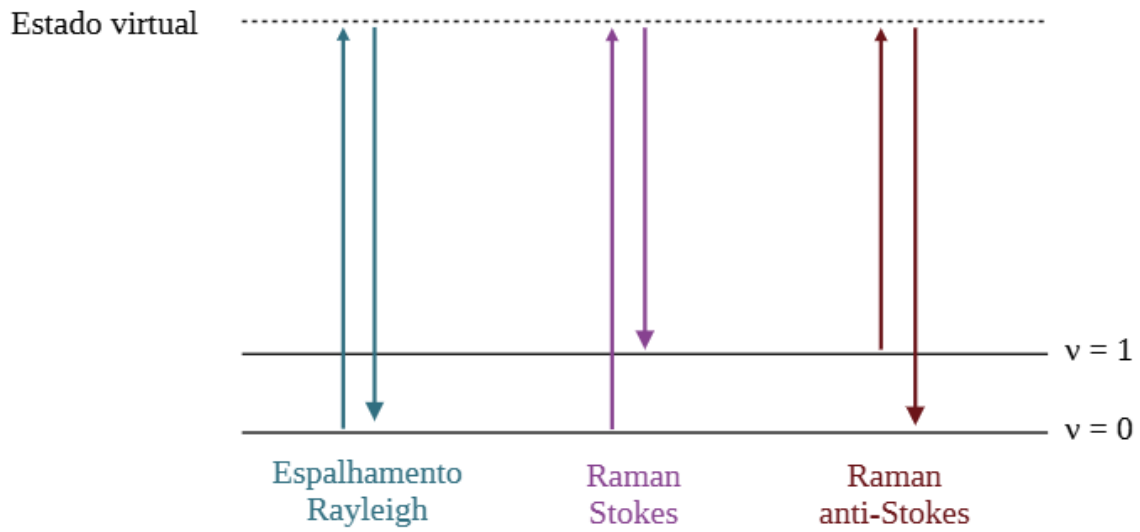
A partir das equações (12) a (14), a expressão (11) pode ser reescrita como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 Q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (15)$$

Quando a luz monocromática de energia $h\nu_0$ encontra a matéria (gás, sólido ou líquido), há uma probabilidade da ordem de 10^{-6} a 10^{-8} fótons espalhados por fóton incidente, o que exige instrumentação sensível e técnicas adequadas de rejeição de ruído (McCreery, 2000; McHale, 2017). Quando as partículas ou moléculas, que interagem com a luz, possuem dimensões muito menores do que o comprimento de onda incidente, o campo elétrico oscilante da radiação provoca a formação de um dipolo induzido, que oscila na mesma frequência da radiação incidente. A radiação reemitida por esse dipolo mantém a mesma energia do fóton incidente, caracterizando o espalhamento elástico do tipo Rayleigh, correspondente ao primeiro termo da expressão. Por outro lado, quando a energia do fóton muda, após interação com a molécula, temos um tipo de espalhamento inelástico da luz, conhecido como espalhamento Raman e descrito pelo segundo termo da equação. Neste caso o processo ocorre de duas formas: (i) a molécula, inicialmente no estado vibracional fundamental ($v = 0$), é excitada para um estado virtual e retorna para um estado vibracional excitado ($v = 1$), após espalhar um fóton de menor

energia (parcela $\nu_0 - \nu_v$ (Stokes)); (ii) a molécula já se encontra num estado vibracional excitado ($\nu = 1$) e é promovida a um estado virtual, retornando em seguida ao estado fundamental ($\nu = 0$) após espalhar um fóton de maior energia ($\nu_0 + \nu_v$ (anti-Stokes)). A Figura 2 apresenta um esquema simplificado desses processos de espalhamento.

Figura 2 – Transições vibracionais do tipo Espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Deve-se destacar que α estabelece uma relação linear entre os vetores P e E , sendo então definido como um tensor simétrico no efeito Raman normal, ou seja, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$, além de α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} . Assim, do ponto quanto mecânico de vista, a transição $m \rightarrow n$ será permitida quando ao menos uma das seis integrais for diferente de zero (equação (16)).

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau \quad (16)$$

Novamente, a expansão em uma série de Taylor pode ser aplicada, como mostra a equação (17).

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dQ} \right)_0 \int \psi_m Q \psi_n d\tau \quad (17)$$

O primeiro termo da equação equivale a zero devido à ortogonalidade das funções de onda. O segundo termo deve ser diferente de zero e isso ocorre quando há variação da

polarizabilidade com o deslocamento e o produto $\psi_m Q \psi_n$ corresponde à uma função par ($\Delta v = \pm 1$, para o oscilador harmônico).

2 OBJETIVOS

Nessa seção serão apresentados os objetivos gerais e específicos do trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

O foco deste trabalho é empregar espectroscopia vibracional para elucidar a existência dos complexos catiônicos de Al(III) nos solventes THF e G4 ($\epsilon = 7,6$ e $7,7$, respectivamente), bem como em ACN e suas misturas contendo éter.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Adquirir espectros FTIR das soluções de AlCl_3 em THF e em G4, de modo a complementar os dados Raman previamente obtidos;
- II. Obter espectros FT-Raman das soluções de AlCl_3 em ACN e nas misturas de ACN/G4 com diferentes frações molares (x) – a etapa visa avaliar a dependência de ϵ e o poder de coordenação dos solventes sobre a coexistência dos íons complexos;

3 METODOLOGIA

Nessa seção serão apresentadas as metodologias do trabalho.

3.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES

As soluções foram preparadas por peso e as concentrações são expressas em mol.kg⁻¹ (molalidade) e em fração molar dos solventes (x_{ACN} ; x_{G4}). Os reagentes foram adquiridos da Sigma Aldrich (Merck) e utilizados sem purificação adicional. As amostras foram preparadas pela adição gradual do sal ao solvente, sob agitação constante, até a obtenção de soluções transparentes e, portanto, adequadas à aquisição dos espectros.

3.1.1 Sistema AlCl₃/ÉTER

A concentração de AlCl₃ em THF (pureza $\geq 99,9\%$) foi igual a 0,5 mol.kg⁻¹ e escolhida com base nos trabalhos de Derouault *et al.* (1977) e Alves *et al.* (2012), que evidenciaram maior ionização do sal. Um aumento na proporção das espécies iônicas foi então alcançado por adição de água destilada, resultando numa razão molar (água/sal) limitante igual a 0,4. Uma quantidade maior de água torna a solução turva devido à formação de espécies do tipo $[Al(Cl)_x(OH)_y(THF)_z]^{n+}$.

Soluções de AlCl₃ em G4 (pureza $\geq 99\%$) foram preparadas com concentrações de 1,0 e 2,0 mol.kg⁻¹, sendo a última aquecida até 60 °C para solubilizar completamente o sal. As concentrações foram escolhidas com base na investigação de Kitada *et al.* (2016), onde o sinal característico de $[AlCl_2]^+$, no espectro de RMN de ²⁷Al, evidenciou sua estabilização na glima polidentada.

3.1.2 Sistemas AlCl₃/ACN e AlCl₃/ACN:G4

Soluções de AlCl₃ em ACN (grau HPLC) foram preparadas na faixa de concentração 0,5-3,0 mol.kg⁻¹ com o objetivo de avaliar a dependência da concentração sobre os espectros vibracionais. A concentração 2,0 mol.kg⁻¹ do sal foi também investigada usando-se misturas binárias de ACN e G4 com frações molares (x_{G4}) variando de 0,1 a 0,5.

3.2 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS E ANÁLISE DOS DADOS

Os espectros foram inicialmente obtidos no equipamento FT-Raman RFS-100/s, que posteriormente foi substituído por um modelo mais recente (FT-Raman MultiRAM), sendo ambos da marca Bruker. Uma linha de excitação em 1064 nm (laser de Nd:YAG) e um detector de Ge, operando em temperatura de nitrogênio líquido, foram utilizados e as amostras foram inseridas em tubos de RMN. Uma potência de 1000 mW foi então selecionada e 512 varreduras foram suficientes para a obtenção de espectros com boa relação sinal/ruído. O instrumento FT-Raman foi utilizado com o propósito de minimizar a forte fluorescência da amostra ao ser analisada por aparelhos dispersivos, como por exemplo o Raman SENTERRA.

Os espectros de IR distante foram registrados em um espectrômetro Bruker FTIR Vertex 80v, que é configurado para análises sob o vácuo. Contudo, o baixo ponto de ebulição de THF (P.E. = 66 °C) levou-nos a adaptar o instrumento para a realização de experimentos em atmosfera de gás N₂. Janelas de polietileno foram empregadas em todas as medidas, e os dados espectrais foram adquiridos no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) da Universidade de São Paulo.

Uma resolução espectral de 2 cm⁻¹ foi usada para ambos espectrômetros de modo a assegurar os números de onda e resolver melhor os componentes sob um eventual envelope de bandas.

O tratamento dos dados foi realizado por meio do programa OMNIC 7.3, onde cada espectro foi normalizado dividindo-se os pontos dos dados experimentais pelo valor da altura do pico mais intenso. A linha base foi também corrigida para assegurar os valores reportados para as intensidades das bandas. Finalmente, o ajuste de curvas foi feito a partir de funções do tipo Voigt, como reportado usualmente na literatura (Alves *et al.*, 2012).

3.3. MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Para auxiliar na atribuição de bandas das espécies presentes nos sistemas estudados, métodos químico-quânticos (QC) e simulações por dinâmica molecular *ab initio* (AIMD) foram então realizados em colaboração com o Prof. Andrzej Eilmes, da *Jagiellonian University*, Polônia.

Os cálculos QC (do inglês *Quantum Chemistry*) foram executados com o programa Gaussian 09, revisão D01 (Frisch *et al.*, 2013), para obter geometrias otimizadas de agregados neutros ou iônicos solvatados e suas frequências vibracionais. A metodologia DFT (do inglês

Density Functional Theory) foi aplicada com o funcional ω B97XD e o conjunto de base aug-cc-pVDZ, e os complexos catiônicos de Al(III) com ânions Cl^- foram explicitamente solvatados com algumas moléculas (1–5) de solvente (THF ou G4). O efeito do solvente foi incluído por meio do modelo de contínuo polarizável (PCM, do inglês *Polarizable Continuum Model*) e valores de 7,43 e 7,80 foram usados para ϵ de THF e G4, respectivamente. As energias livres de Gibbs dos agregados solvatados foram calculadas com base nas energias e nas frequências vibracionais das estruturas otimizadas. Cálculos adicionais das frequências vibracionais, harmônicas e anarmônicas, de $[\text{AlCl}_4]^+$ no vácuo foram executados no nível ω B97XD/6-31+G*, utilizando o programa Gaussian 16, revisão A.03 (Frisch et al., 2016).

As simulações AIMD, para os complexos iônicos solvatados, foram realizadas com o programa Terachem v. 1.93 (PentaChem, 2017), rodando em GPUs NVIDIA Tesla K40d, com o funcional ω B97X e o conjunto de base 6-31+G*. O solvente implícito foi modelado por meio da abordagem COSMO, utilizando os mesmos valores de ϵ empregados nos cálculos QC. Todos os sistemas foram inicialmente equilibrados com simulações de 10 ps e passo de tempo de 1 fs, na $T = 298 \text{ K}$, utilizando o termostato de Langevin. Em seguida, foram realizadas simulações no conjunto NE por mais 20 ps e passo de 0,5 fs. Os espectros de IR e Raman foram calculados como as transformadas de Fourier das respectivas funções de autocorrelação de μ_d e α , obtidos para cada segundo da trajetória NE (com passo de tempo de 1 fs).

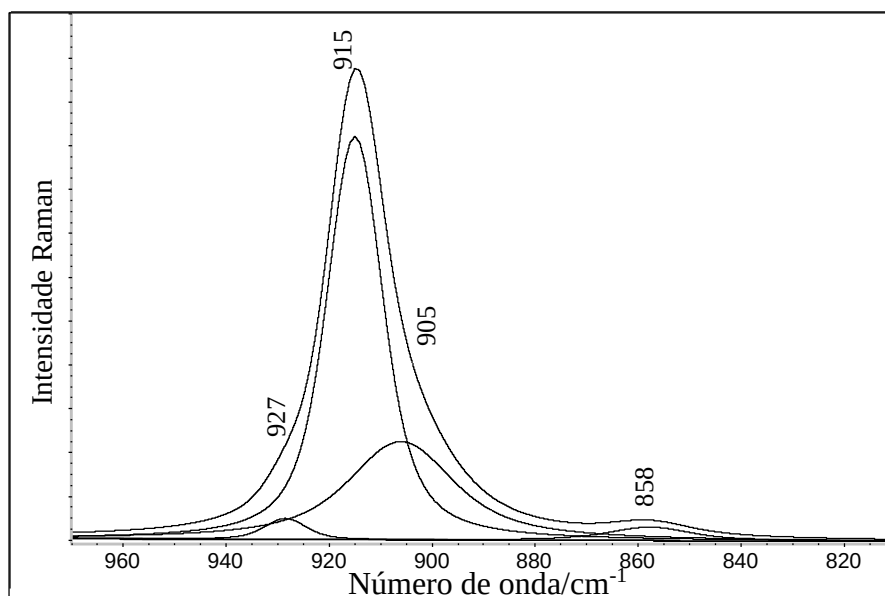
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a especiação do AlCl_3 nos diferentes sistemas solventes investigados.

4.1 SISTEMA AlCl_3 /ÉTER

Um estudo FT-Raman dependente da concentração já tinha sido realizado para o sistema AlCl_3 -THF (Alves *et al.*, 2012). No presente trabalho, os espectros foram então adquiridos com o dobro da potência do laser, visando identificar bandas relacionadas aos complexos catiônicos, que não foram observadas anteriormente. A Figura 3 mostra o espectro Raman de uma solução $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ de AlCl_3 em THF, na região característica das vibrações de estiramento CO e CC. A banda mais intensa, em 915 cm^{-1} , corresponde ao modo ν_{CO} , enquanto a menos intensa, posicionada em 905 cm^{-1} , é atribuída ao modo ν_{CC} . Ambas bandas são tipicamente observadas no espectro do solvente puro e, portanto, pertencem à população de moléculas de THF livres da perturbação provocada pelo soluto. Por outro lado, as bandas com intensidade muito menor em 927 e 858 cm^{-1} estão relacionadas com a população de moléculas de THF coordenadas ao sal, na qual a primeira reflete o reforço do oscilador C-C, enquanto a segunda sugere que o oscilador C-O é alongado durante o processo de coordenação (Ojha *et al.*, 2005). Segundo Alves *et al.* (2012), as intensidades dessas bandas aumentam quando a concentração do sal é aumentada e às custas das bandas de THF não-coordenado e, assim, a atribuição daqueles autores para essas duas últimas bandas será mantida neste trabalho.

Figura 3 - Espectro Raman de uma solução 0,5 mol kg⁻¹ de AlCl₃ em THF, na região característica das vibrações $\nu_{CO} + \nu_{CC}$.

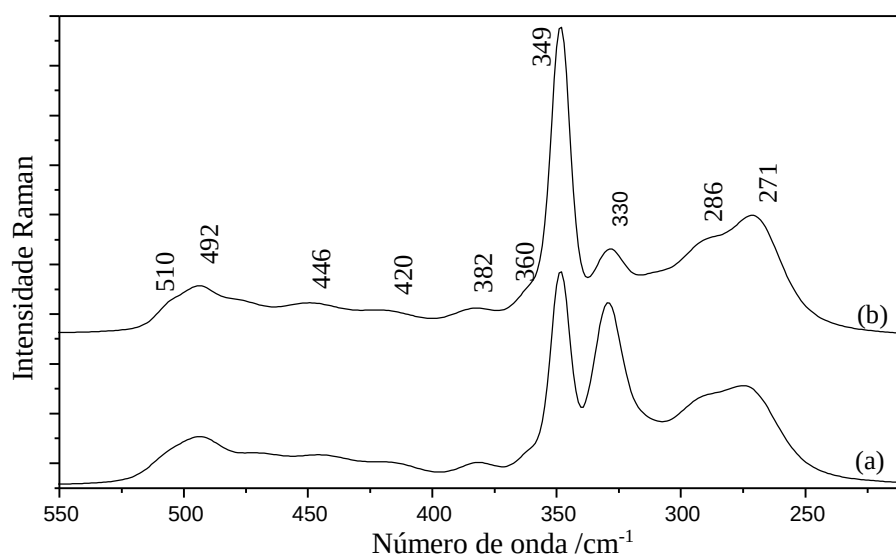


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Como demonstrado pelas equações (1)-(3), a dissolução de AlCl₃ leva ao estabelecimento de equilíbrios químicos envolvendo espécies molecular e iônicas, cujo deslocamento dependerá de ϵ e do poder de coordenação do solvente (Número Doador de Gutmann e sua capacidade de formar quelatos). Por exemplo, o menor poder de complexação de THF, quando comparado às glimas, permitiu identificar nos espectros de RMN de ²⁷Al a coexistência das espécies molecular, aniônica e catiônica (Nöth *et al.*, 1982). Portanto, a região característica das vibrações de estiramento Al-O (ν_{AlO}) e Al-Cl (ν_{AlCl}) foi também investigada neste trabalho e é mostrada na Figura 4. Nesta região, sinais muito fracos entre 510 e 360 cm⁻¹ podem ser observados juntamente com bandas intensas entre 349 e 271 cm⁻¹. É importante destacar que muitas dessas bandas não haviam sido identificadas anteriormente, quando uma potência do laser igual a 0,5 W foi empregada (Alves *et al.*, 2012). Por exemplo, o sinal Raman mais fraco de [AlCl₄]⁻ em 492 cm⁻¹, que é atribuído ao modo de estiramento assimétrico Cl-Al-Cl, $\nu_{as}(ClAlCl)$, agora pode ser observado nos espectros. A vibração simétrica ($\nu_s(ClAlCl)$) localizada em 349 cm⁻¹, que foi previamente observada e é a banda mais intensa nesta região, está acompanhada por uma outra banda de intensidade apreciável em 330 cm⁻¹ (Figura 4(a)), além de outros sinais em 286 e 271 cm⁻¹. A primeira banda é tipicamente associada às espécies AlCl₃·THF e AlCl₃·2THF (Derouault *et al.*, 1977; Derouault e Forel, 1977; Pour *et al.*, 2011; See *et al.* 2016), enquanto que a segunda pertence ao solvente (Apêndice A). A terceira é

reportada pela primeira vez na literatura e pode ser relacionada à presença de um complexo catiônico. Considerando que as espécies iônicas são favorecidas pela diluição, uma quantidade conhecida de água foi adicionada ao sistema $\text{AlCl}_3\text{--THF}$. Como pode ser observado na Figura 4(b), a banda em 330 cm^{-1} tem sua intensidade significativamente reduzida, enquanto que as bandas em 349 e 271 cm^{-1} são intensificadas. Além disso, a razão de suas intensidades ($I_{271}/I_{349} = 0,4$) permanece a mesma na ausência e na presença de água, sugerindo que apenas um dos equilíbrios anteriores (reações (1-3)) ocorre. Uma banda Raman, de intensidade moderada, em 284 cm^{-1} foi atribuída por Derouault e Forel (1977) ao modo $\nu_s(\text{ClAlCl})$ do sólido $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ em um arranjo iônico do tipo $[\text{AlCl}_2(\text{THF})_4]^+[\text{AlCl}_4]^-$. Como as distâncias de ligação são geralmente maiores em solução, a banda em 271 cm^{-1} pode estar relacionada ao complexo catiônico monovalente, de fato.

Figura 4 - Espectros Raman de uma solução de AlCl_3 $0,5\text{ mol kg}^{-1}$ na região das vibrações ν_{AlO} e ν_{AlCl} : (a) na presença de THF; (b) em THF, mas com uma razão molar água/sal de 0,4.

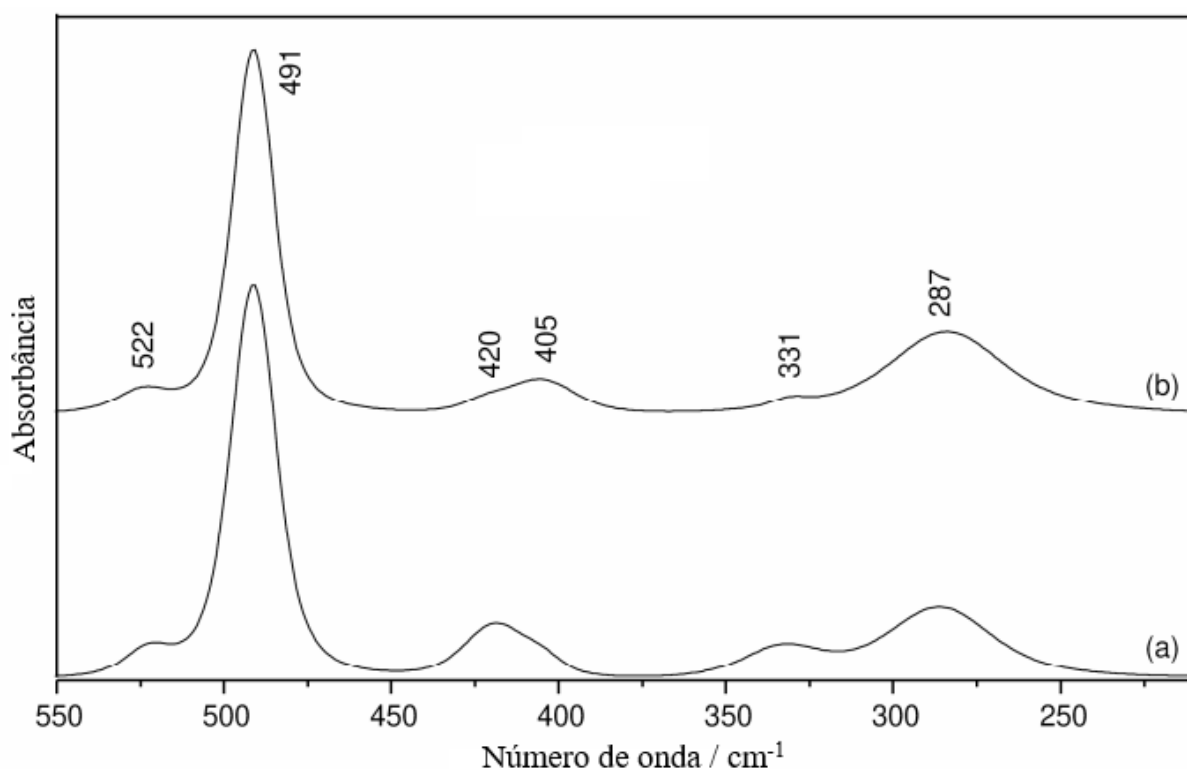


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Os espectros de IR distante das mesmas soluções foram também obtidos e são mostrados na Figura 5. Como esperado, a banda em 491 cm^{-1} de $[\text{AlCl}_4]^-$ é agora a mais intensa na faixa espectral considerada, enquanto que a banda em 349 cm^{-1} é inativa. A primeira está acompanhada por uma outra em 522 cm^{-1} , que é atribuída ao modo ν_{AlO} (Pye *et al.*, 1998; Rudolph *et al.*, 2003) de complexos neutros e catiônicos. Contudo, a banda relacionada ao THF em 287 cm^{-1} (Apêndice A) é única, e a banda em 271 cm^{-1} não pode ser identificada na ausência (Figura 5(a)) e na presença (Figura 5(b)) de água, indicando fortemente a abundância do complexo *trans*- $[\text{AlCl}_2(\text{THF})_4]^+$ no meio. A intensidade da banda em 331 cm^{-1} é novamente

reduzida à medida que a água é adicionada ao sistema, e esse comportamento também é observado para uma banda em 420 cm^{-1} . Em contraste, a banda em 405 cm^{-1} , que aparece como um ombro no sistema sem água, torna-se então mais intensa do que a banda em maior número de onda.

Figura 5 - Espectros de IR distante de uma solução de AlCl_3 $0,5\text{ mol kg}^{-1}$ na região dos modos ν_{AlO} e ν_{AlCl} : (a) sistema AlCl_3 -THF; (b) em THF, mas com uma razão molar água/sal igual a 0,4.

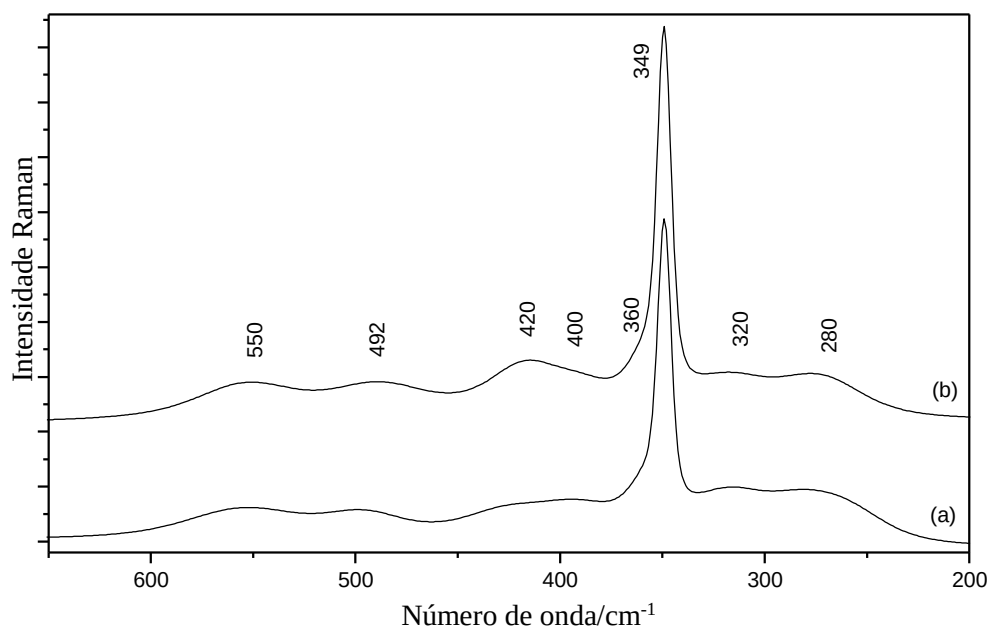


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Como já mencionado, a literatura informa que a estabilidade da espécie $[\text{AlCl}_2]^+$ pode ser alcançada empregando-se um éter com alta capacidade de formar quelatos (Bieker *et al.*, 2019; Kitada *et al.*, 2016; Nöth *et al.*, 1982). Diante disto, THF foi então substituído por G4 e suas soluções contendo o sal foram em seguida analisadas por espectroscopia Raman. Como pode ser visto no Apêndice B, a glima apresenta bandas no intervalo $600\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, de modo que a sobreposição com as bandas associadas ao soluto limita, de certa forma, a interpretação dos dados. Apesar disto, a Figura 6 mostra que a banda mais intensa de AlCl_3 coordenado pelo éter, observada agora em 320 cm^{-1} , tem intensidade muito baixa na concentração 1 mol kg^{-1} e quase desaparece do espectro quando a concentração do soluto é duas vezes maior. Ao mesmo

tempo, a banda de $[\text{AlCl}_4]^-$, em 349 cm^{-1} , tem sua intensidade aumentada juntamente com duas bandas em 420 e 400 cm^{-1} , que podem então ser associadas às vibrações de uma espécie catiônica. A banda em 271 cm^{-1} , observada em THF, não foi identificada nos espectros Raman das soluções à base de G4.

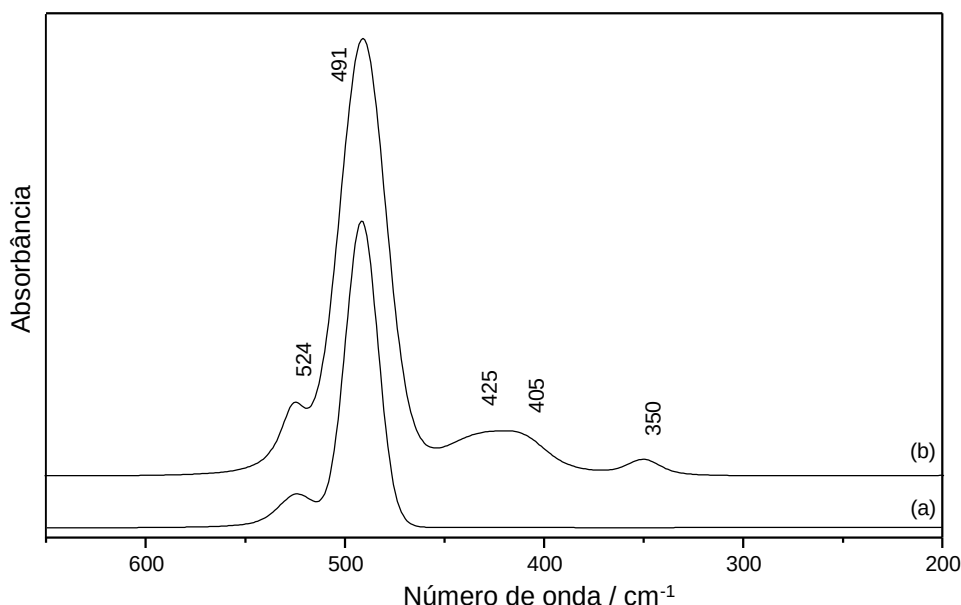
Figura 6 - Espectros Raman das soluções de AlCl_3 em G4 na região dos modos ν_{AlO} e ν_{AlCl} : (a) solução $1,0\text{ mol kg}^{-1}$; (b) solução $2,0\text{ mol kg}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A evidência de uma ligação química entre o haleto de alumínio e G4 é dada aqui pela vibração ν_{AlO} , que surge nos espectros de IR como uma banda em 524 cm^{-1} (Figura 7). Este sinal está acompanhado somente pela banda mais intensa de $[\text{AlCl}_4]^-$ (491 cm^{-1}), na solução 1 mol kg^{-1} (Figura 7(a)), mas três novas bandas em 425 , 405 e 350 cm^{-1} podem ser visualizadas no espectro da solução 2 mol kg^{-1} (Figura 7(b)). Observa-se claramente uma boa relação entre as duas primeiras bandas e aquelas identificadas em 420 e 400 cm^{-1} , nos espectros Raman. A terceira deve ser inativa no espectro Raman ou pode estar sobreposta pelo forte sinal do ânion (Figura 6). A ausência da banda em 320 cm^{-1} , associada ao AlCl_3 complexado por G4, complementa os dados Raman e confirma a maior abundância dos complexos iônicos em glimas polidentadas, como também evidenciado pelos espectros de RMN ^{27}Al (Bieker *et al.*, 2019; Kitada *et al.*, 2016).

Figura 7 - Espectros de IR distante de soluções de $\text{AlCl}_3/\text{G4}$ na região das vibrações ν_{AlO} e ν_{AlCl} : (a) 1 mol kg^{-1} ; (b) 2 mol kg^{-1} .

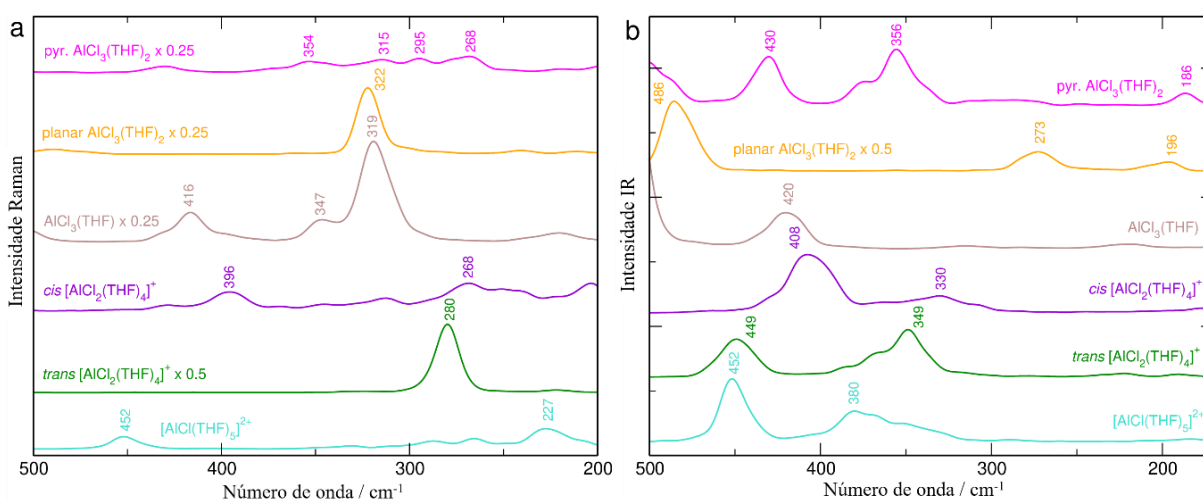


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Com o objetivo de descrever os complexos formados em solução etérea, simulações por AIMD foram então realizadas pelo Prof. Andrzej Eilmes, da Universidade Jaguelônica (Polônia). Como tal abordagem considera efeitos anarmônicos, é possível estabelecer uma melhor correlação com os espectros experimentais (von der Esch *et al.*, 2021). Os espectros Raman e de IR calculados para os solvatos em THF são mostrados na Figura 8 (painéis a e b, respectivamente) e as estruturas otimizadas podem ser vistas na Figura 9. Uma alta atividade Raman, em cerca de 320 cm^{-1} , é prevista para os complexos neutros contendo uma e duas moléculas de THF (AlCl_3 planar), enquanto que sinais muito mais fracos são obtidos para o complexo $\text{AlCl}_3(\text{THF})_2$ (piramidal). Um único sinal em 420 cm^{-1} , no espectro de IR da espécie $\text{AlCl}_3(\text{THF})$, pode ser correlacionado com uma banda Raman em 416 cm^{-1} . A entrada de uma segunda molécula de THF leva ao surgimento de dois sinais moderados em 273 e 356 cm^{-1} , nos respectivos espectros de IR dos complexos $\text{AlCl}_3(\text{THF})_2$ planar e piramidal. O primeiro complexo tem $\Delta G_f = 0,5\text{ kcal/mol}$, enquanto que o segundo apresenta maior instabilidade ($\Delta G_f = 4\text{ kcal/mol}$). Tal informação termodinâmica combinada com as baixas seções de choque Raman e as bandas de IR, simuladas em 430 e 356 cm^{-1} , sugerem fortemente que a formação do complexo piramidal é improvável. Na verdade, os espectros experimentais e calculados revelam que $\text{AlCl}_3(\text{THF})$ é o complexo neutro principal em solução, mas quantidades muito pequenas de $\text{AlCl}_3(\text{THF})_2$ planar podem estar ainda presentes. Os espectros vibracionais

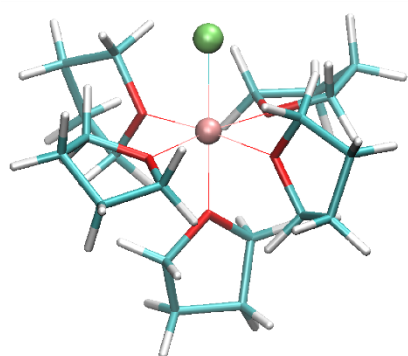
simulados para o complexo $[\text{AlCl}(\text{THF})_5]^{2+}$ não mostram qualquer relação com os dados experimentais. Como pode ser visto, uma banda em 452 cm^{-1} , que é fraca no espectro Raman e intensa no IR, está acompanhada por outros fracos sinais em 227 e 380 cm^{-1} , nos respectivos espectros Raman e de IR. Com relação ao complexo catiônico monovalente, uma única banda Raman em 280 cm^{-1} , que é atribuída ao modo $\nu_{\text{s}(\text{ClAlCl})}$, é simulada para o isômero *trans*. Devido à sua estrutura centrossimétrica, tal vibração é inativa no espectro de IR e apenas bandas em ~ 350 e 450 cm^{-1} podem ser observadas. Por outro lado, a atividade das bandas relacionadas ao isômero *cis*- $[\text{AlCl}_2(\text{THF})_4]^+$ é muito baixa no espectro Raman, e seu sinal mais intenso no IR é calculado em 408 cm^{-1} . Dessa forma, a banda experimentalmente observada em 271 cm^{-1} pertence à espécie *trans*- $[\text{AlCl}_2(\text{THF})_4]^+$, não apenas por ser intensificada pela diluição, mas também por sua boa correlação com o espectro Raman simulado. Ao mesmo tempo, a banda experimental em 405 cm^{-1} , que também depende da diluição, é ativa no espectro de IR e inativa no Raman, podendo assim ser associada à banda simulada em 408 cm^{-1} para o isômero *cis*. Assim, a análise conjunta desses dados sugere a coexistência de ambos isômeros no meio. Os números de onda dos solvatos estudados em THF são mostrados na Tabela 1, juntamente com os valores experimentais.

Figura 8 - Espectros Raman (a) e IR (b) simulados por AIMD dos complexos de THF com Al(III) na região das vibrações ν_{AlO} e ν_{AlCl} .

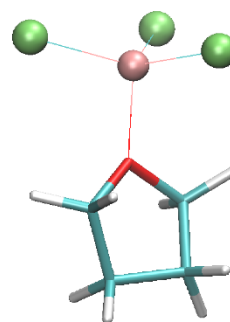


Fonte: Elaborado pelo Prof. Andrzej Eilmes (2024).

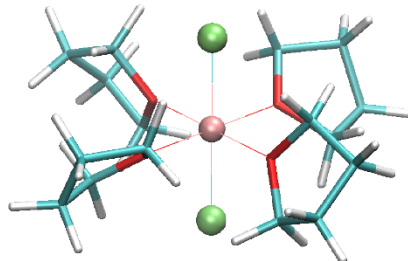
Figura 9 - Estruturas dos solvatos de AlCl_n em THF obtidas a partir dos cálculos de QC no nível $\omega\text{B97XD/ aug-cc-pVDZ}$



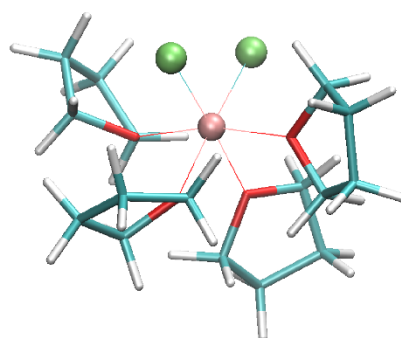
$[\text{AlCl}(\text{THF})_5]^{2+}$



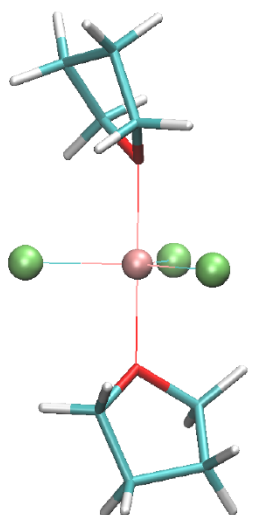
$\text{AlCl}_3(\text{THF})$



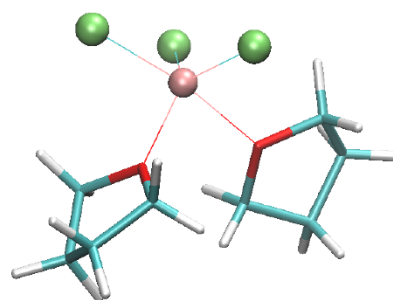
trans- $[\text{AlCl}_2(\text{THF})_4]^+$



cis- $[\text{AlCl}_2(\text{THF})_4]^+$



planar $\text{AlCl}_3(\text{THF})_2$



piramidal $\text{AlCl}_3(\text{THF})_2$

Fonte: Elaborado pelo Prof. Andrzej Eilmes (2024).

Tabela 1 - Números de onda (em cm^{-1}) das bandas vibracionais medidas e calculadas para as espécies presentes nos sistemas $\text{AlCl}_3\text{-THF}$ e $\text{AlCl}_3\text{-THF:H}_2\text{O}$.

Experimental		Calculado		Espécie Química
Raman	IR	Raman	IR	
271		280		<i>Trans</i> - $[\text{AlCl}_2(\text{THF})_4]^+$
286	287			THF
330	331	319		$\left\{ \begin{array}{l} \text{AlCl}_3(\text{THF}) \\ \text{Planar-AlCl}_3(\text{THF})_2 \end{array} \right.$
		322		
349		339		$[\text{AlCl}_4]^-$
382				N.A.
	405		408	<i>Cis</i> - $[\text{AlCl}_2(\text{THF})_4]^+$
420	420	416	420	$\text{AlCl}_3(\text{THF})$
446				N.A.
492	491	492	492	$[\text{AlCl}_4]^-$
510				N.A.
	522			$\left\{ \begin{array}{l} \text{AlCl}_3(\text{THF}) \\ \text{Planar-AlCl}_3(\text{THF})_2; \\ \text{Cis-AlCl}_2(\text{THF})_4^+ \end{array} \right.$

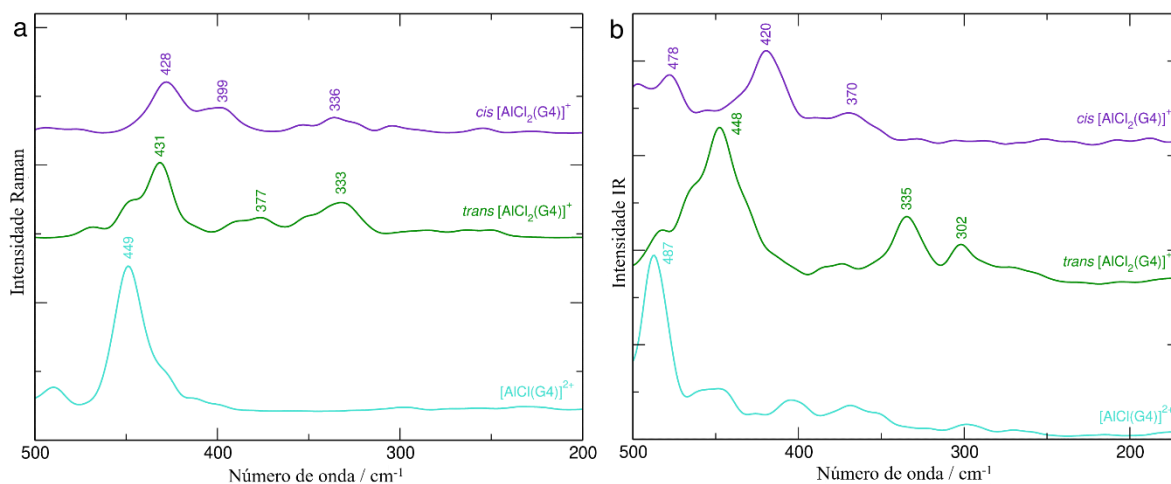
N.A. – Não Atribuída

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Os espectros Raman e de IR teóricos dos complexos catiônicos formados em G4 foram também simulados e são mostrados na Figura 10 (painéis a e b, respectivamente), e suas estruturas otimizadas são ilustradas na Figura 11. Bandas intensas em 449 cm^{-1} (espectro Raman) e 487 cm^{-1} (espectro de IR) caracterizam o complexo $[\text{AlClG4}]^{2+}$, e este resultado aliado aos espectros vibracionais, simulados em THF, permite-nos concluir que tal espécie não é formada em meio etéreo. De fato, os baixos valores de ϵ desses solventes não são capazes de dissociar todas as ligações Al-Cl e em seguida estabilizar complexos catiônicos com cargas mais altas. Os espectros Raman de $[\text{AlCl}_2\text{G4}]^+$, nas formas *cis* e *trans*, mostram uma banda intensa próxima de 430 cm^{-1} , mas um ombro em 399 cm^{-1} pode ser visto somente para o primeiro isômero. Além disto, o espectro de IR do isômero *trans* é caracterizado por uma intensa banda em 448 cm^{-1} , em contraste com uma banda em 420 cm^{-1} , que apresenta uma assimetria em menor número de onda no espectro do isômero *cis*, similar àquela observada experimentalmente. Esses resultados combinados com o ΔG_f da forma *cis*, que é $3,7 \text{ kcal/mol}$

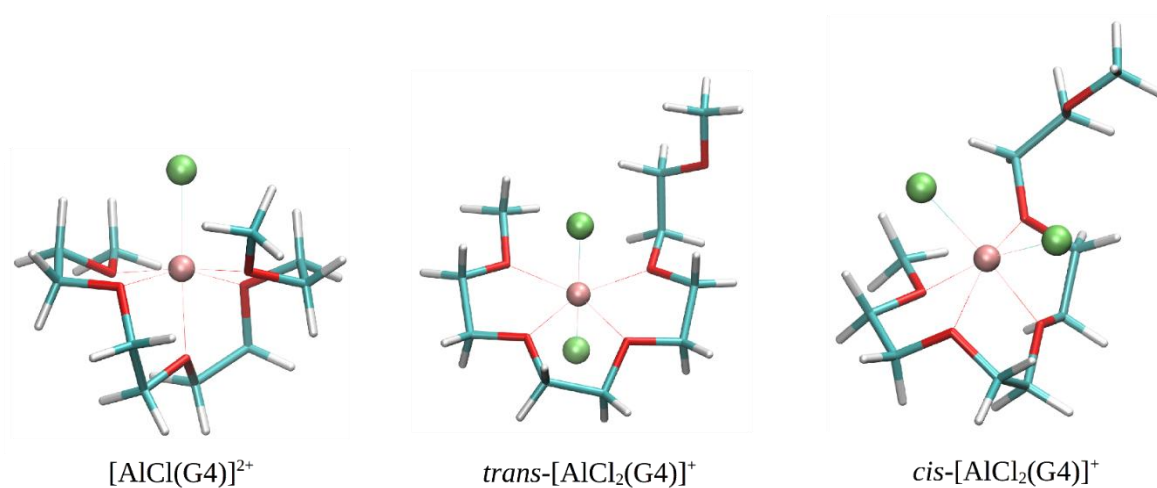
menor do que o da forma *trans*, apontam para a maior abundância do primeiro isômero nas soluções contendo G4. Os números de onda, experimental e teórico, das espécies presentes nessas soluções são mostrados na Tabela 2.

Figura 10 - Espectros Raman (a) e IR (b) simulados por AIMD para o solvente G4 e seus diferentes complexos catiônicos, na região das vibrações ν_{AlO} e ν_{AlCl} .



Fonte: Elaborado pelo Prof. Andrzej Eilmes (2024).

Figura 11 – Estruturas dos solvatos de AlCl_n em G4 obtidas a partir dos cálculos de QC no nível $\omega\text{B97XD/aug-cc-pVDZ}$.



Fonte: Elaborado pelo Prof. Andrzej Eilmes (2024).

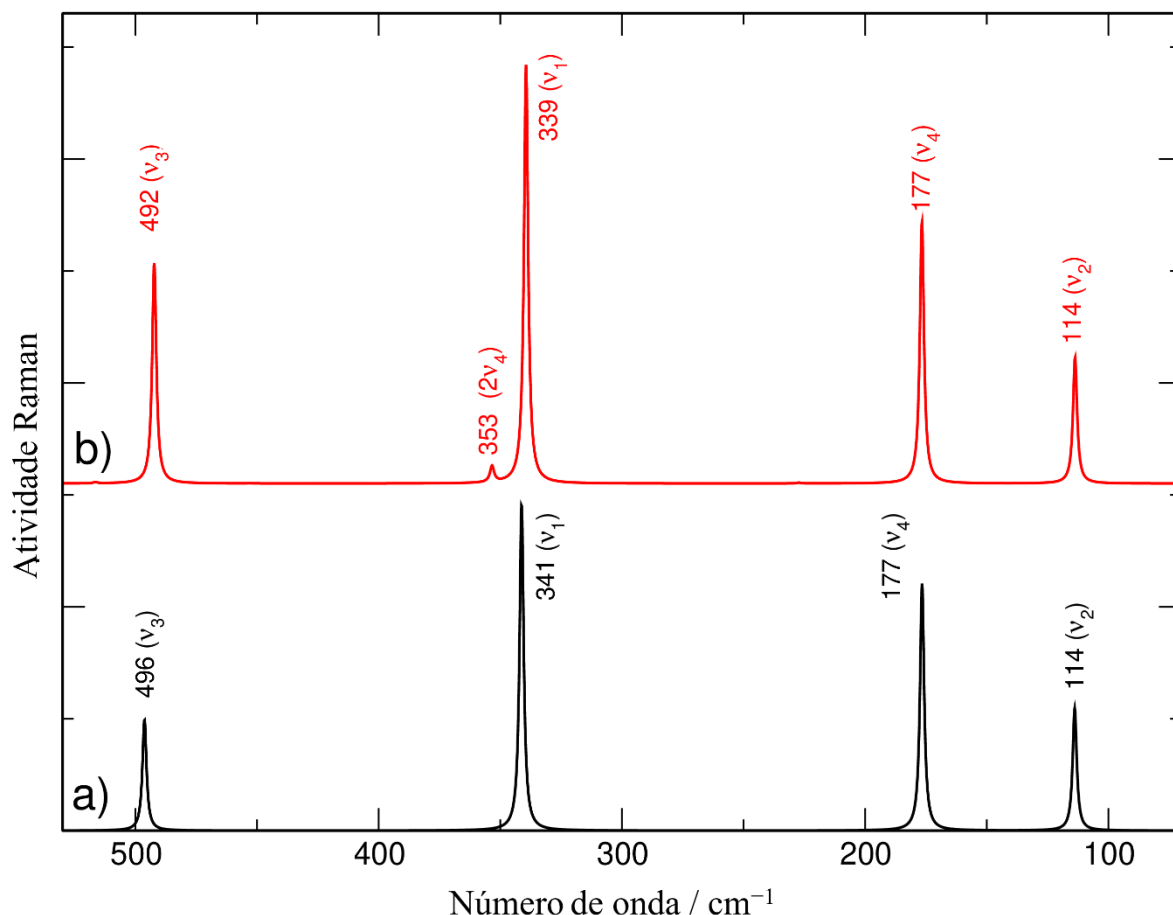
Tabela 2 - Números de onda (em cm^{-1}) das bandas vibracionais medidas e calculadas para as espécies presentes na solução $\text{AlCl}_3/\text{G4}$.

Experimental		Calculado		Espécie Química
Raman	IR	Raman	IR	
280				G4
320				$\text{AlCl}_3(\text{G4})$
349		339		$[\text{AlCl}_4]^-$
	350		370	$\text{Cis-}[\text{AlCl}_2(\text{G4})_4]^+$
400	405	399		$\text{Cis-}[\text{AlCl}_2(\text{G4})_4]^+$
420	425	428	420	$\text{Cis-}[\text{AlCl}_2(\text{G4})_4]^+$
492	491	492	492	$[\text{AlCl}_4]^-$
	524			$\text{AlCl}_3(\text{G4}); \text{Cis-}[\text{AlCl}_2(\text{G4})_4]^+$
550				G4

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

O fraco sinal observado experimentalmente em 360 cm^{-1} , que está presente nos espectros Raman das soluções etéreas, tem atraído também a nossa atenção. Essa banda é inativa nos espectros de IR e está sempre acompanhada pela banda Raman mais intensa de $[\text{AlCl}_4]^-$ em 349 cm^{-1} . Além disso, ela é insensível à mudança de solvente, o que sugere fortemente a ausência de moléculas de éter na esfera de coordenação de Al(III) . A fim de elucidar tal comportamento, os espectros Raman harmônico e anarmônico foram calculados para o ânion tetraédrico. Como pode ser visto na Figura 12, as quatro bandas previstas por simetria estão presentes em ambos os espectros, mas apenas um sinal intenso em 341 cm^{-1} é observado no modelo harmônico para a região ν_1 . Ao contrário, a banda mais intensa do ânion em 339 cm^{-1} está acompanhada por um sinal muito fraco em 353 cm^{-1} , no espectro anarmônico. Este último está em bom acordo com o resultado experimental e pode ser associado à banda em 360 cm^{-1} , que é então atribuída ao sobretom ($2\nu_4$) da banda experimental em 180 cm^{-1} (ν_4 = deformação angular assimétrica, $\delta_{\text{as}}([\text{AlCl}_4]^-)$).

Figura 12 - Espectros Raman harmônico (preto) e anarmônico (vermelho) de $[\text{AlCl}_4]^-$.



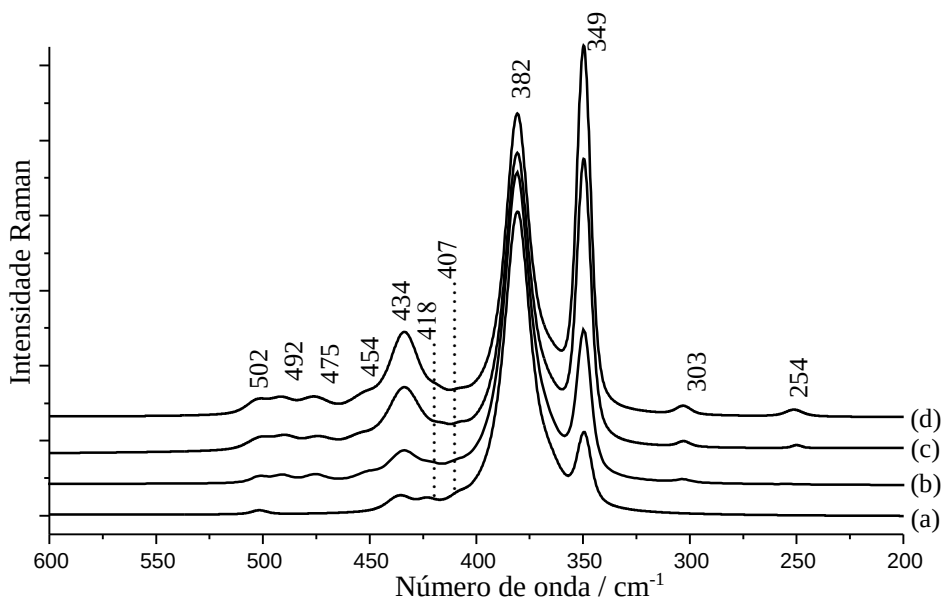
Fonte: Elaborado pelo Prof. Andrzej Eilmes (2024).

4.2 SISTEMA AlCl_3/ACN

A região característica das vibrações Al-ligante é ilustrada na Figura 13, onde é possível observar a banda do solvente em 382 cm^{-1} (Apêndice C), que é atribuída à deformação angular simétrica, $\delta_{s(\text{CCN})}$ (Edwards *et al.*, 1995). O ânion $[\text{AlCl}_4]^-$ é claramente identificado por suas bandas em 349 cm^{-1} (v_1) e 492 cm^{-1} (v_3), e a ausência da banda relacionada à espécie neutra, em torno de 330 cm^{-1} , reforça que o alto valor de ϵ de ACN favorece a formação das espécies iônicas em solução. Como pode também ser visto, as bandas em 475, 454, 434, 303 e 254 cm^{-1} não estão presentes nos espectros Raman do sal em meio etéreo e podem então ser associadas aos outros complexos catiônicos de Al (equações (2) e (3)). Jones e Wood (1971) observaram as bandas em 433, 300 e 260 cm^{-1} , que foram relacionadas à espécie $[\text{Al}(\text{ACN})_6]^{3+}$. A primeira foi atribuída à vibração $\delta_{s(\text{CCN})}$, que é deslocada para maior número de onda durante a coordenação de ACN ao cátion Al(III), enquanto a segunda e terceira correspondem aos respectivos modos ν_{AlN} e deformação angular fora do plano CCN (wag), de ACN ligada ao cátion. Os quatro

primeiros sinais, observados neste trabalho, foram também identificados nos espectros Raman reportados por Dalibart *et al.* (1982), mas eles foram associados ao complexo contendo um átomo de Cl ligado ao Al(III), por analogia ao sólido iônico do tipo $[\text{AlCl}(\text{ACN})_5]^{2+}2[\text{AlCl}_4]^-$. Contudo, a atribuição de bandas foi realizada somente para os sinais observados em 477 (ν_{AlCl}) e 304 cm^{-1} (ν_{AlN}). Uma informação muito importante sobre o intervalo 600-200 cm^{-1} é a presença de dois fracos sinais posicionados em 418 e 407 cm^{-1} (Figura 13 (a)), que não são facilmente identificados nas concentrações mais altas do sal (Figura 13 (b)-(d)). Por outro lado, as bandas comumente associadas às espécies $[\text{Al}(\text{ACN})_6]^{3+}$, $[\text{AlCl}(\text{ACN})_5]^{2+}$ e $[\text{AlCl}_4]^-$ têm suas intensidades aumentadas e tal comportamento revela claramente que o par de bandas pertence a outro complexo de Al(III). Considerando que suas posições são muito próximas das bandas Raman observadas em G4, tal par poderia então ser relacionado ao complexo *cis*- $[\text{AlCl}_2(\text{ACN})_4]^+$. Há ainda uma banda em 502 cm^{-1} , cuja intensidade aumenta em função da concentração do soluto, mas ela não tem sido mencionada na literatura até a presente data.

Figura 13 - Espectros Raman de soluções de $\text{AlCl}_3\text{-ACN}$, na região das vibrações Al-ligante, com diferentes concentrações. (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0.

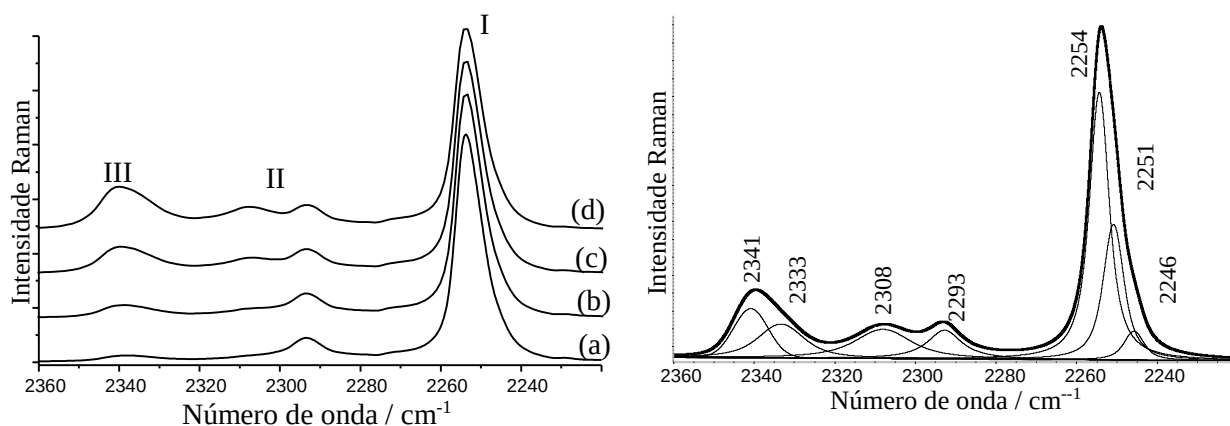


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

As interações de ACN com cátions e outros ácidos podem ser obtidas a partir do modo ν_{CN} (ν_2), que é uma sonda muito sensível às mudanças no ambiente local (Alves, 2007). Portanto, a dependência da concentração foi também investigada nesta região, como pode ser

visto na Figura 14 (painel à esquerda). A banda mais intensa do solvente (região I) é composta, na verdade, por três componentes (painel à direita): o primeiro (2254 cm^{-1}) e segundo (2251 cm^{-1}) correspondem às populações de dímeros de ACN, nas conformações terminal e antiparalela, respectivamente (Asthana *et al.*, 2000); a intensidade do terceiro (2246 cm^{-1}) praticamente não muda com a concentração do soluto e, segundo Reimers e Hall (1999), sua dependência da temperatura sugere fortemente que trata-se de uma transição envolvendo um estado vibracional excitado (*hot band*). Uma banda de baixa intensidade, em 2293 cm^{-1} , é atribuída à combinação das deformações axial do grupo CC (ν_4) e angular de CH_3 (ν_3) de ACN não-coordenada (Fawcett e Liu, 1992; Jamroz *et al.*, 1993). O aumento da concentração de AlCl_3 leva ao aparecimento de novas bandas nas regiões II e III. O sinal em 2308 cm^{-1} corresponde ao deslocamento da banda de combinação, $\nu_3 + \nu_4$, devido à coordenação de ACN ao cátion Al(III) . As duas outras bandas em 2333 e 2341 cm^{-1} refletem o deslocamento da banda ν_2 de ACN, mas agora ligada ao cátion em diferentes ambientes. A distinção de tais espécies é possível por se tratar de um modo fundamental, como também constatado no estudo realizado por Seo *et al.* (2003), onde a banda em menor número de onda descreve o complexo $[\text{AlCl}(\text{CD}_3\text{CN})_5]^{2+}$, enquanto a de maior número de onda está associada ao cátion Al(III) totalmente coordenado por CD_3CN . Jones e Wood (1971) também observaram essas duas bandas no espectro Raman do sólido $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{ACN}$, mas ambas foram correlacionadas à espécie $[\text{Al}(\text{ACN})_6]^{3+}$.

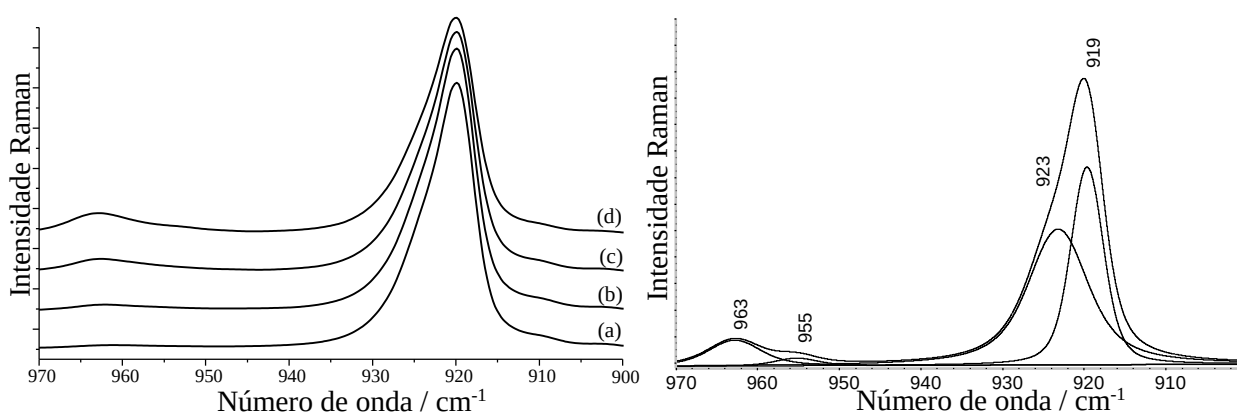
Figura 14 - Espectros Raman de soluções de AlCl_3 -ACN nas regiões dos modos ν_2 e $\nu_3 + \nu_4$ do solvente, e com diferentes molalidades (esquerda): (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0. Ajuste de curvas para a molalidade mais alta (direita).



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Como mencionado no capítulo Introdutório, o modo ν_{CC} (ν_4) de ACN já foi usado para monitorar variações espectrais relacionadas ao seu efeito de coordenação (Jones e Wood, 1971; Seo *et al.*, 2003). A Figura 15 ilustra as mudanças provocadas pelo aumento da concentração do soluto (painel à esquerda), onde a banda assimétrica e mais intensa exibe dois componentes em 923 e 919 cm^{-1} (painel à direita). Por analogia ao modo ν_2 , o componente em maior número de onda é associado à conformação terminal de dímeros de ACN, enquanto o de menor número de onda pertence à conformação antiparalela (Apêndice C). No passado, a sub banda em maior número de onda foi associada à ACN ligada à água residual, via ligação de hidrogênio (Fawcett e Liu, 1992; Seo *et al.*, 2003), mas o estudo de Cho (2003), empregando reagentes anidros, revelou claramente a presença dessa banda, que foi então associada a um dímero de ACN. A adição de AlCl_3 promove o surgimento de duas novas bandas em 955 e 963 cm^{-1} , cujas intensidades aumentam em função da concentração do sal. Não surpreendente, portanto, esses sinais correspondem ao modo ν_4 de $[\text{AlCl}(\text{ACN})_5]^{2+}$ e $[\text{Al}(\text{ACN})_6]^{3+}$, respectivamente. Dois novos componentes foram também reportados por Seo *et al.* (2003), para esta região espectral, e a diferença entre os números de onda e o sentido do deslocamento mostram excelente concordância com os resultados deste trabalho.

Figura 15 - Espectros Raman de soluções de AlCl_3 -ACN na região do modo ν_4 do solvente e com diferentes molalidades (esquerda): (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0. Ajuste de curvas para a molalidade mais alta (direita).

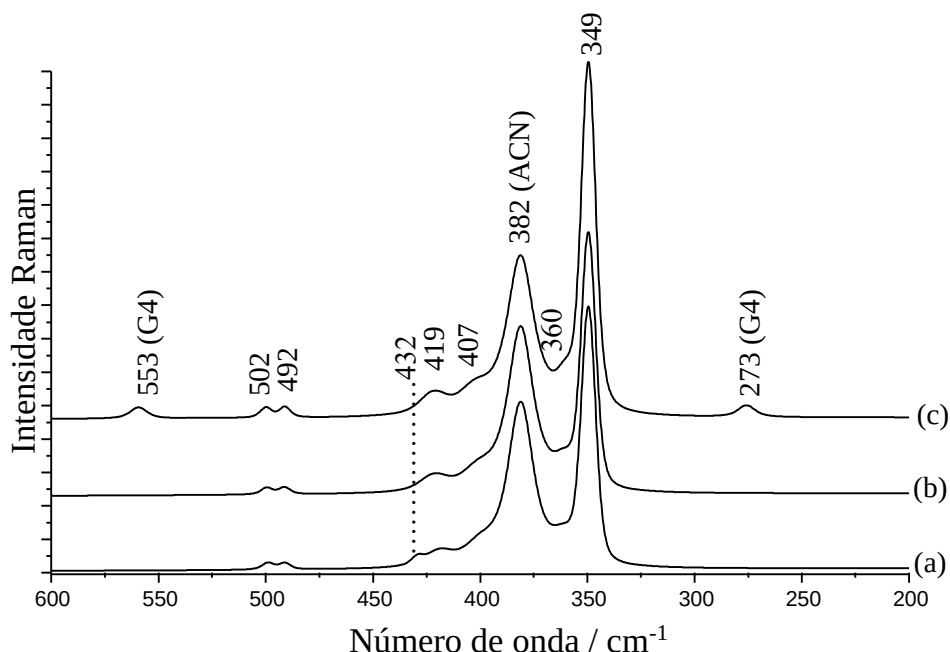


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.3 SISTEMA $\text{AlCl}_3/\text{ACN}:\text{G4}$

Até aqui, as regiões características dos modos ν_2 e ν_4 de ACN foram determinantes na distinção dos complexos com carga mais alta. Contudo, nenhuma informação sobre o composto catiônico monovalente foi obtida, ao contrário do resultado mostrado para o intervalo 600-200 cm^{-1} . Considerando que G4 é capaz de estabilizar tal composto e a espécie neutra está presente em pequenas proporções, a glima polidentada foi então adicionada ao sistema AlCl_3/ACN . A Figura 16 ilustra a região característica das vibrações Al-ligante, na presença de quantidades variáveis da glima, e observa-se claramente que as bandas em 475, 454, 303 e 254 cm^{-1} não estão mais presentes nos espectros. A banda de ACN ligada ao cátion Al(III) ($\delta_{\text{s}(\text{CCN})}$) sofre uma drástica redução de intensidade e é identificada como um ombro em 432 cm^{-1} , em $x_{\text{G4}} = 0,1$, desaparecendo então do espectro a partir de $x_{\text{G4}} = 0,3$. Tal tendência revela que o efeito quelato de G4 é preferencial mesmo em baixas concentrações e o decréscimo de ϵ (Tabela 3) também favorece a formação do complexo com carga positiva mais baixa, como pode ser observado pelo aumento de intensidade das bandas em 419 e 407 cm^{-1} , que confirmam a presença de $[\text{AlCl}_2(\text{ACN})_x(\text{G4})_y]^+$. Como esperado, os sinais do contra íon em 492 e 349 cm^{-1} também compõem os espectros, além do modo $2\nu_4$ em 360 cm^{-1} , que é mais facilmente observado devido à alta concentração do ânion.

Figura 16 – Espectros Raman das soluções 2,0 mol.kg⁻¹ de AlCl₃-ACN:G4, na região das vibrações Al-ligante, com diferentes frações molares, x_{G4} : (a) 0,1; (b) 0,3; (c) 0,5.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Tabela 3 – Constantes dielétricas (ϵ) previstas para as misturas de ACN e G4.

Fração molar de ACN (x_{ACN})	Fração molar de G4 (x_{G4})	$\epsilon_{mistura}$
0,9	0,1	34,52
0,7	0,3	28,56
0,5	0,5	22,6

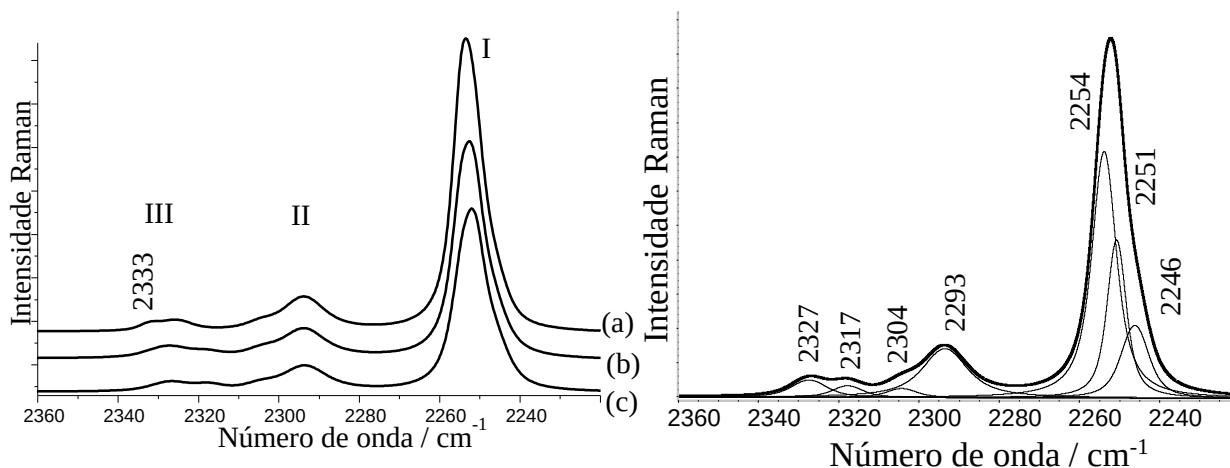
$$\epsilon_{mistura} = x_{ACN}\epsilon_{ACN} + x_{G4}\epsilon_{G4} \text{ (Neumaier et al., 2022)}$$

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Os espectros Raman das soluções de AlCl₃/ACN foram novamente investigados nas regiões características dos modos ν_2 e $\nu_3 + \nu_4$ de ACN, mas neste caso na presença de G4 (Figura 17). O decréscimo de intensidade da banda de ACN, na região I, é facilmente observado e corresponde à redução da quantidade da nitrila na mistura e a formação de espécies coordenadas (painel à esquerda). Similar ao perfil observado na ausência da glima, a região II mostra o aparecimento de apenas uma banda, observada agora em 2304 cm⁻¹ (painel à direita)), que é explicado pela menor sensibilidade da banda de combinação. Em contraste, o complexo [Al(ACN)₆]³⁺ não pode ser mais visto na região III, que exibe agora a banda em 2333 cm⁻¹ ([AlCl(ACN)₅]²⁺) em $x_{G4} = 0,1$, mas ela desaparece do espectro a partir de $x_{G4} = 0,3$, de modo similar à tendência reportada para a banda em 432 cm⁻¹ (Figura 16), sugerindo fortemente que

ambas estão associadas à mesma espécie. Dois outros componentes podem ainda ser visualizados em 2327 e 2317 cm^{-1} à medida que a quantidade de G4 aumenta. O primeiro pode ser relacionado ao isômero *cis*- $[\text{AlCl}_2(\text{ACN})_x(\text{G4})_y]^+$ e o segundo parece ser devido à espécie $[\text{AlCl}_3\text{G4}]$, que foi observada em pequenas proporções no sistema à base de G4. Os deslocamentos observados podem ser interpretados da seguinte forma: o aumento do número de ligações Al(III)-Cl diminui a densidade de carga positiva sobre o metal e, portanto, a perturbação ao oscilador $\text{C}\equiv\text{N}$. Como resultado, o deslocamento da banda correspondente ocorrerá em menor proporção.

Figura 17 - Espectros Raman das soluções 2,0 mol.kg^{-1} de $\text{AlCl}_3\text{-ACN:G4}$, nas regiões dos modos ν_2 e $\nu_3 + \nu_4$ da nitrila, com diferentes frações molares, x_{G4} (esquerda): (a) 0,1; (b) 0,3; (c) 0,5. Ajuste de curvas para x_{G4} mais alta (direita).

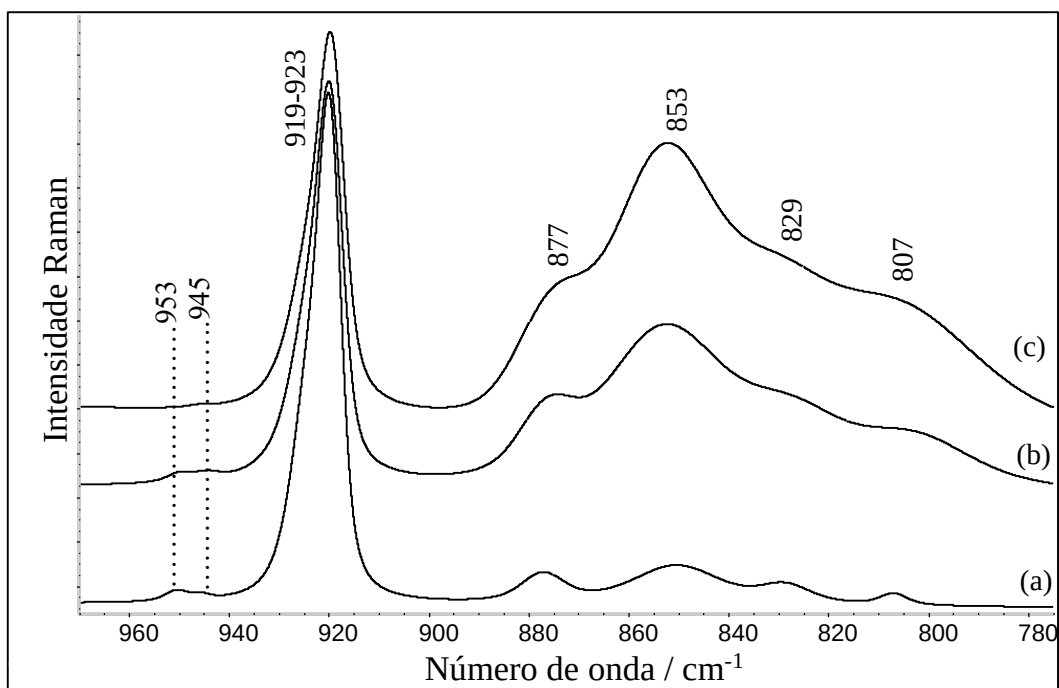


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A região do modo ν_4 de ACN exibe novamente a banda mais intensa do solvente ($\sim 920 \text{ cm}^{-1}$) acompanhada por duas outras bandas, mas agora elas são observadas em 953 e 945 cm^{-1} , quando G4 é adicionado ao sistema (Figura 18). O componente em maior número de onda corresponde ao sinal previamente identificado em 955 cm^{-1} , na ausência de G4, e é associado à espécie $[\text{AlCl}(\text{ACN})_5]^{2+}$. O outro componente pode ser relacionado ao complexo *cis*- $[\text{AlCl}_2(\text{ACN})_x(\text{G4})_y]^+$, em conformidade com a tendência observada para o modo ν_2 , e a ausência da espécie $[\text{AlCl}_3\text{G4}]$ pode ser explicada pela menor seção de choque do modo ν_4 . O efeito quelato de G4 é agora confirmado na região ν_{CO} do éter, onde uma banda em 877 cm^{-1} já pode ser vista no espectro da solução com $x_{\text{G4}} = 0,1$. Este sinal foi também observado nas soluções de $\text{AlCl}_3/\text{G4}$, estudadas neste trabalho, e na investigação de Kitada *et al.* (2016), que evidenciou coordenação da glima ao ácido de Lewis. A adição continuada de G4 causa um

aumento de intensidade não somente desta banda, mas também daquelas observadas no espectro do solvente puro em 853, 830 e 805 cm^{-1} (Apêndice B), que, portanto, descrevem as moléculas do éter nas esferas externas de solvatação.

Figura 18 - Espectros Raman das soluções 2,0 mol.kg^{-1} de $\text{AlCl}_3\text{-ACN:G4}$, na região dos modos ν_{CC} (ACN) e ν_{CO} (G4), com diferentes frações molares, x_{G4} : (a) 0,1; (b) 0,3; (c) 0,5.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Até o presente estágio da pesquisa foi possível avançar de forma significativa na especiação de AlCl_3 em diferentes meios e na compreensão dos fatores que influenciam a formação dos diferentes solvatos. O emprego de um instrumento FT-Raman, com potência do laser máxima (1W), permitiu identificar bandas que não tinham sido ainda reportadas na literatura. A combinação desses resultados com os espectros de IR distante e as simulações AIMD, realizadas pelo Prof. Andrzej Eilmes, possibilitou alcançarmos um bom nível de conhecimento sobre as espécies preferencialmente formadas em meio etéreo.

Nos experimentos com THF observou-se a predominância do complexo neutro AlCl_3THF , do ânion $[\text{AlCl}_4]^-$ e do cátion monovalente. A banda em 271 cm^{-1} , nos espectros Raman, foi relacionada à espécie *trans*- $[\text{AlCl}_2(\text{THF})_4]^+$, enquanto que a banda IR em 405 cm^{-1} pode ser associada ao isômero *cis*- $[\text{AlCl}_2(\text{THF})_4]^+$. Em soluções contendo G4, as bandas em 350 , 405 , 425 e 524 cm^{-1} , observadas nos espectros de IR, revelam que o isômero *cis*- $[\text{AlCl}_2\text{G4}]^+$ é preferencialmente formado, como também corroborado pelas bandas Raman em 400 e 420 cm^{-1} . Os resultados vibracionais demonstram, de forma consistente e inédita, a presença de $[\text{AlCl}_2]^+$ em soluções etéreas e suportam a interpretação de alguns autores (Bieker *et al.*, 2019; Kitada *et al.*, 2016), que consideram tal cátion a espécie responsável pela corrosão do anodo de Mg em eletrólitos do tipo MACC. Nesse contexto, as bandas anteriormente mencionadas poderiam ser também monitoradas em estudos que empregam esta ferramenta de caracterização.

A maior ϵ da ACN favoreceu a formação de complexos de Al com carga positiva mais alta e bandas em 475 , 454 , 434 , 303 e 254 cm^{-1} foram detectadas nos espectros Raman e relacionadas com as espécies catiônicas $[\text{AlCl}(\text{ACN})_5]^{2+}$ e $[\text{Al}(\text{ACN})_6]^{3+}$. Tal interpretação é suportada pelas novas bandas em 2333 e 2341 cm^{-1} , na região do modo ν_2 , e 955 e 963 cm^{-1} , na região do modo ν_4 . Especificamente, a ausência da banda em 2341 cm^{-1} e o comportamento similar das bandas em 434 e 2333 cm^{-1} permitem-nos concluir que $[\text{AlCl}(\text{ACN})_5]^{2+}$ é o complexo de Al(III) com carga positiva mais alta em $x_{\text{G4}} = 0,1$. Na região característica das vibrações Al-ligante, as bandas em 419 e 407 cm^{-1} foram associadas à espécie $[\text{AlCl}_2]^+$ por analogia com os sinais identificados nos espectros Raman das soluções de $\text{AlCl}_3/\text{G4}$. Essas bandas são reportadas pela primeira vez para sistemas à base de ACN e o aumento de suas intensidades, com a adição da glima, sugere fortemente que tal espécie monovalente corresponde ao isômero *cis*. As variações espectrais observadas para os modos ν_2 e ν_4 de ACN,

na presença de G4, apontam, de fato, para a formação desta espécie, mas traços da espécie neutra foram também identificados na primeira região espectral.

Os resultados obtidos para as soluções etéreas deram origem a uma publicação internacional em periódico indexado (anexado ao processo SEI) e foram também apresentados no VIII Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (EnBraER), realizado em novembro de 2024, em Belo Horizonte (MG). As informações espectroscópicas relacionadas ao sistema à base de ACN e suas misturas foram apresentadas na Sessão Coordenada da Divisão de Química Inorgânica, durante a 49ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ), realizada em junho de 2026, em Campinas (SP), ampliando a divulgação e o impacto da pesquisa dentro da comunidade científica. Indubitavelmente, um segundo artigo, considerando esses últimos dados, será também preparado e submetido para um jornal de alto impacto. Nesse sentido, acreditamos que os espectros de IR distante e um suporte teórico serão de grande importância para a atribuição das bandas dos complexos de Al(III) aqui estudados.

REFERÊNCIAS

- ALVES, C. C.; CAMPOS, T. B. C.; ALVES, W. A. FT-Raman spectroscopic analysis of the most probable structures in aluminum chloride and tetrahydrofuran solutions. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 97, p. 1085–1088, Nov. 2012.
- ALVES, W. A. Vibrational spectroscopic characterization of stable solvates in the $\text{LiClO}_4/\text{formamide:acetonitrile}$ system. **Journal of Molecular Structure**, v. 829, p. 37-43, 2007.
- ASTHANA, B. P.; DECKERT, V.; SHUKLA, M. K.; KIEFER, W. Isotopic dilution study of self association in $(\text{CH}_3\text{CN}+\text{CD}_3\text{CN})$ mixture by scanning multichannel Raman difference technique and ab-initio calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 326, p. 123-128, 2000.
- BIEKER, G.; SALAMA, M.; KOLEK, M.; GOFER, Y.; BIEKER, P.; AURBACH, D.; WINTER, M. The Power of Stoichiometry: Conditioning and Speciation of $\text{MgCl}_2/\text{AlCl}_3$ in Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether-Based Electrolytes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, p. 24057–24066, 10 July 2019.
- CHAFFIN, V. O.; PESSANHA, M. C.; ALVES, W. A. Solvation structures formed in the $\text{MgCl}_2:\text{AlCl}_3$ -dimethoxyethane system: A look through Raman and IR spectroscopies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 100, p. 167–171, 1 Jan. 2019.
- CHE, C.; ZHANG, R.; LI, Y.; LI, H. LI, S.; QIAN, J.; GONG, Y.; LI, H.; BAI, Y.; WU, F.; WU, C. Fundamental Chemistry and Functional Mechanisms of Nitrile-Based Electrolyte in Advanced Battery Systems. **Adv. Mater.**, v. 37, 2506504, 2025.
- CHO, H-G. Solvation of GaCl_3 in deuterated acetonitrile studied by means of vibrational spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 59, p. 1517-1528, 2003.
- COUCH, D. E.; BRENNER, A. A Hydride Bath for the Electrodeposition of Aluminum. **J. Electrochem. Soc.**, v. 99, p. 234-244, 1952.
- DALIBART, M.; DEROUALT, J.; GRANGER, P.; CHAPELLE, S. Spectroscopic Investigations of Complexes between Acetonitrile and Aluminum Trichloride. 1. Aluminum Chloride-Acetonitrile Solutions. **Inorg. Chem**, v. 21, p. 1040-1046, 3 Nov. 1982.
- DEROUAULT, J.; GRANGER, P.; FOREL, M. T. Spectroscopic Investigation of Aluminum Trihalide-Tetrahydrofuran Complexes. 2. Solutions of Aluminum Chloride or Bromide in Tetrahydrofuran and in Tetrahydrofuran-Dichloromethane. **Inorg. Chem.**, v. 16. p. 3214-3218, 1977.
- DEROUAULT, J.; FOREL, M. T. Spectroscopic Investigation of Aluminum Trihalide-Tetrahydrofuran Complexes. 1. Structure and Force Fields of the 1:1 and 1:2 Solid Compounds Formed by Aluminum Chloride or Bromide. **Inorganic Chemistry**, v. 16. p. 3207-3213, 1977.
- EDWARDS, H. G.; FARWELL, D. W.; JOHNSON, A. F. FT-Raman spectroscopic study of aluminum(III) chloride in acetonitrile and dichloromethane solutions containing water. **Journal of molecular structure**, v. 344, p. 37-44, 1995.
- FAWCETT, W. R.; LIU, G. A study of ion pairing in acetonitrile solutions containing magnesium perchlorate using attenuated total reflection FTIR spectroscopy. **J. Phys. Chem.**, v. 96, p. 4231-4236, 1992.
- FRISCH, M.J. *et al.* **Gaussian 09**, Revision D.01. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2013.
- FRISCH, M.J. *et al.* **Gaussian 16**, Revision A.03. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., USA, 2016

HARAGUCHI, H.; FUJIWARA, S. Aluminum Complexes in Solution as Studied by Aluminum-27 Nuclear Magnetic Resonance. **J. Phys. Chem.**, v. 73, p. 3467-3473, 1969.

HUIE, M. M.; BOCK, D. C.; TAKEUCHI, E. S.; MARSCHLOK, A. C.; TAKEUCHI, K. J.; et al. Cathode materials for magnesium and magnesium-ion based batteries. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 287, p. 15-27, 5 Mar. 2015.

HURLEY, F. H.; WIER Jr., T. P. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. **J. Electrochem. Soc.**, v. 98, p. 203-206, 1951.

JAMROZ, D.; STANGRET, J.; LINDGREN, J. An Infrared Spectroscopic Study of the Preferential Solvation in Water-Acetonitrile Mixtures. **J. Am. Chem. Soc.** v.115, p. 6165-6168, 1993.

JONES, D. E. H.; WOOD, J. L. The spectra and structure of aluminium chloride complexes. Part IV. Structure of higher complexes of aluminium chloride. **J. Chem. Soc. A**, p. 3135-3142, 1971.

KITADA, A.; NAKAMURA, K.; FUKAMI, K.; MURASE, K. Electrochemically active species in aluminum electrodeposition baths of AlCl_3 /glyme solutions. **Electrochimica Acta**, v. 211, p. 561-567, 16 June 2016

LUO, J.; HE, S.; LIU, T. L. Tertiary $\text{Mg}/\text{MgCl}_2/\text{AlCl}_3$ Inorganic Mg^{2+} Electrolytes with Unprecedented Electrochemical Performance for Reversible Mg Deposition. **ACS Energy Letters**, v. 2, p. 1197–1202, 12 May 2017.

MCCREERY, RICHARD L. **Raman spectroscopy for chemical analysis**. New York: Wiley-Interscience, 2000. (Chemical analysis, v. 15). ISBN 0-471-25287-5.

MCHALE, JEANNE L. **Molecular spectroscopy**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017. ISBN 9781466586581.

NEUMAIER, L.; SCHILLING, J.; BARDOE, A.; CROSS, J. Dielectric constant of missed solvents based on perturbation theory. **Fluid Phase Equilibria**, v. 555, 113346, 2022

NÖTH, H.; RURLÄNDER, R.; WOLFGARDT, P. An Investigation of AlCl_3 Solutions in Ethers by ^{27}Al NMR Spectroscopy. **Z. Naturforsch. B Chem. Sci.**, v. 37, p. 29-37, 1982.

O'REILLY, D. E. NMR Chemical Shifts of Aluminum: Experimental Data and Variational Calculation. **J. Chem. Phys.**, v. 32, p. 1007-1012, 1960.

OJHA, A. K.; SRIVASTABA, S.K.; PEICA, N.; SCHLUCKER, S.; KIEFER, W.; ASTHANA, B. P. Concentration dependent wavenumber shifts and linewidth changes of some prominent vibrational modes of $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ investigated in a binary system ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) by polarized Raman study and ab initio calculations, **J. Mol. Struc.**, v. 785-736, p. 349-357, 2005.

PETACHEM. **TeraChem**, versão 1.93. Los Altos Hills: PetaChem, 2017. Disponível em: <http://www.petachem.com/>. Acesso em: 21 out. 2024.

PYE, C.C.; RUDOLPH, W.W. An ab initio and Raman investigation of magnesium(II) hydration. **J. Phys. Chem. A**, v. 102, p. 9933–9943, 1998.

POUR, N.; GOFER, Y.; MAJOR, D.T.; AURBACH, D. Structural analysis of electrolyte solutions for rechargeable Mg batteries by stereoscopic means and DFT calculations. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 133, p. 6270–6278, 2011.

REIMERS, J.R.; HALL, L.E. The solvation of acetonitrile. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 121, p. 3730-3744, 1999.

RUDOLPH, W.W.; IRMER, G.; HEFTER, G.T. Raman spectroscopic investigation of speciation in $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$. **Phys. Chem.**, v. 5, p. 5253–5261, 2003.

SALA, OSWALDO. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. 2. ed. São Paulo: **UNESP**, 2008. ISBN 978-85-7139-868-9.

SCHMULBACH, C. D. The acetonitrile-aluminium chloride system. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 26, p. 745-749, 1964.

SEE, K.A.; CHAPMAN, K.W.; ZHU, L.; WIADEREK, K.M.; BORKIEWICZ, O.J.; BARILE, C.J.; CHUPAS, P.J.; GEWIRTH, A.A. The interplay of Al and Mg speciation in advanced Mg battery electrolyte solutions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, p. 328–337, 2016.

SEO, J.-S.; KIM, K-W.; CHO, H-G. Solvation of AlCl_3 in deuterated acetonitrile studied by means of vibrational spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 59, p. 477-486, 2003.

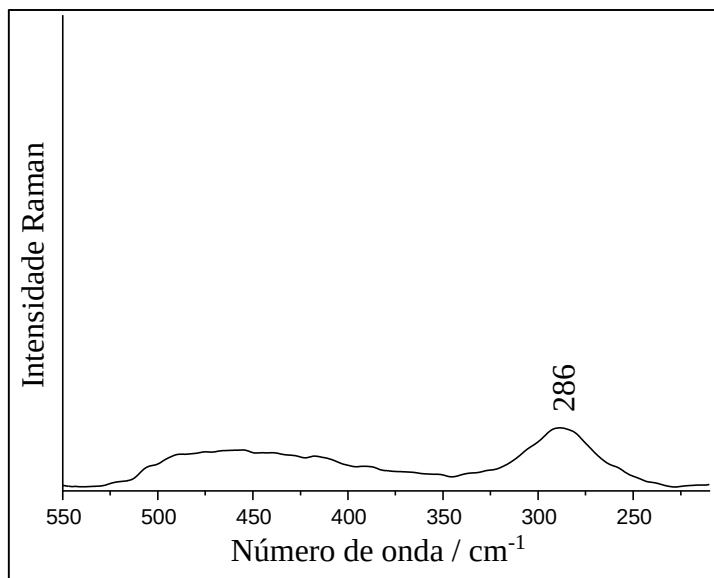
SHAH, R.; MITTAL, V.; MATSIL, E.; ROSENKRANZ, A. Magnesium-ion batteries for electric vehicles: Current trends and future perspectives. **Advances in Mechanical Engineering**, v. 13, p. 1-9, 2021.

VON DER ESCH, B.; PETERS, I.D.M.; SAUERLAND L.; OCHSENFELD, Ch., Quantitative comparison of experimental and computed IR-spectra extracted from Ab initio molecular dynamics. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 17, p. 985-995, 2021.

YAMADA, Y.; FUNRUKAWA, K.; SODEYAMA, K.; KIKUCHI, K.; YAEGASHI, M.; TATEYAMA, Y.; YAMADA, A. Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 136, p. 5039-5046, 2014

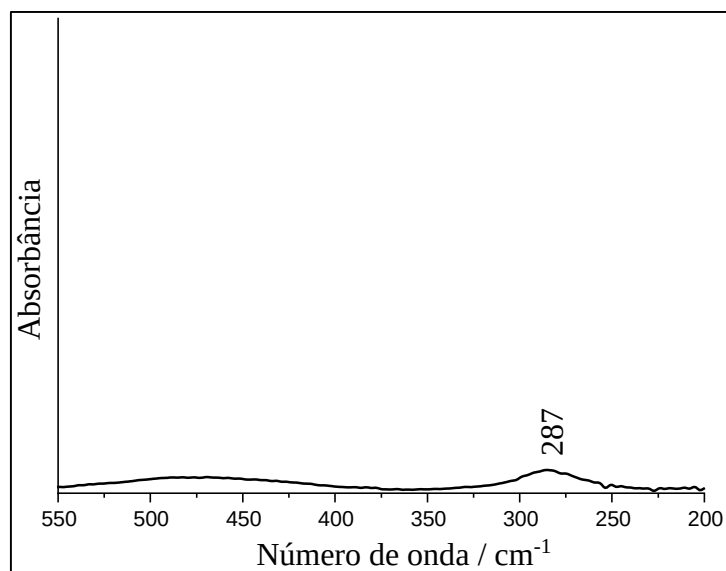
APÊNDICE A - Espectros de THF líquido na faixa espectral de 550-200 cm^{-1}

Figura A1 –Espectro Raman do THF líquido na faixa espectral de 550-200 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

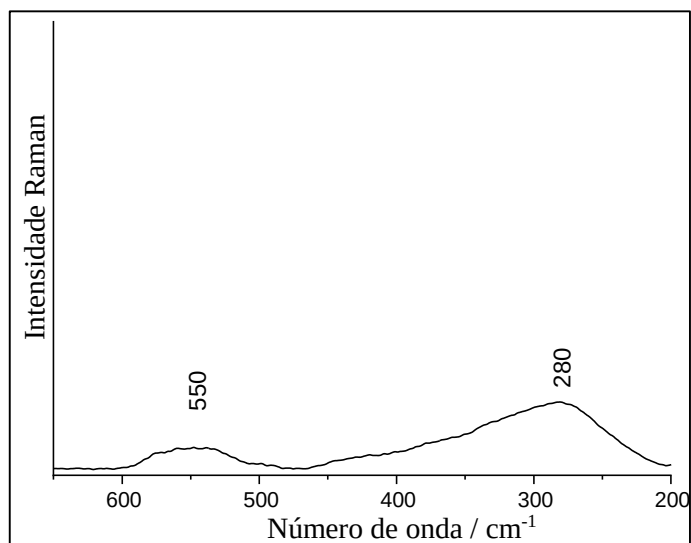
Figura A2 – Espectro IR do THF líquido na faixa espectral de 550-200 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

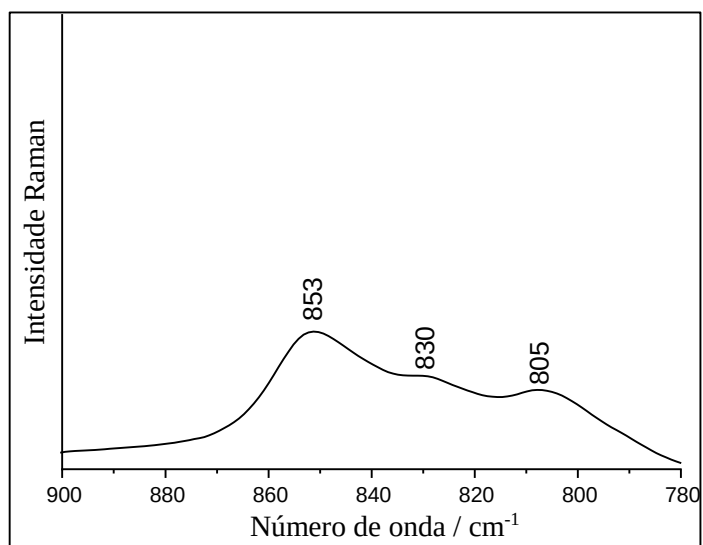
APÊNDICE B - Espectros de G4 líquido

Figura B1 – Espectro Raman de G líquido na faixa espectral de 650-200 cm^{-1}



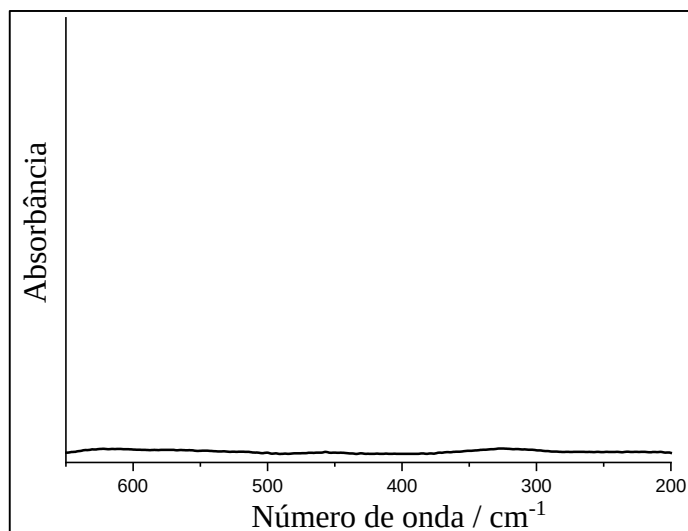
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura B2 - Espectro Raman de G líquido na faixa espectral de 900-780 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

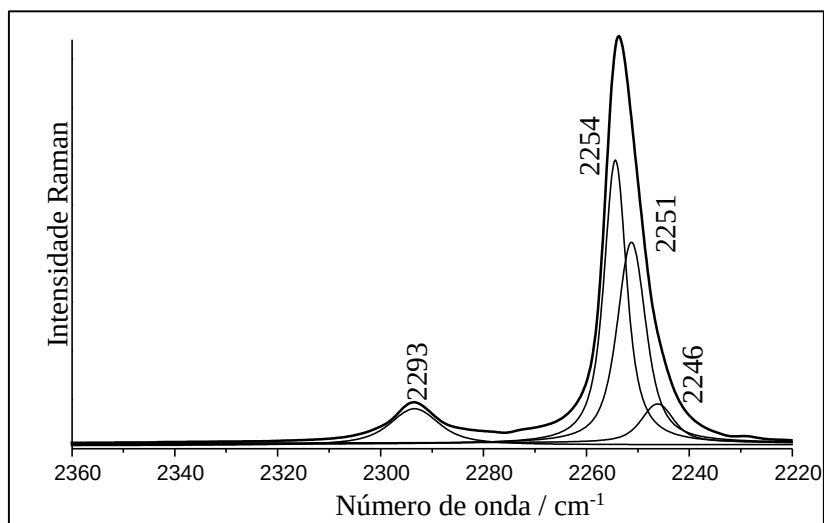
Figura B3 - Espectro IR de G líquido na faixa espectral de 650-200 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

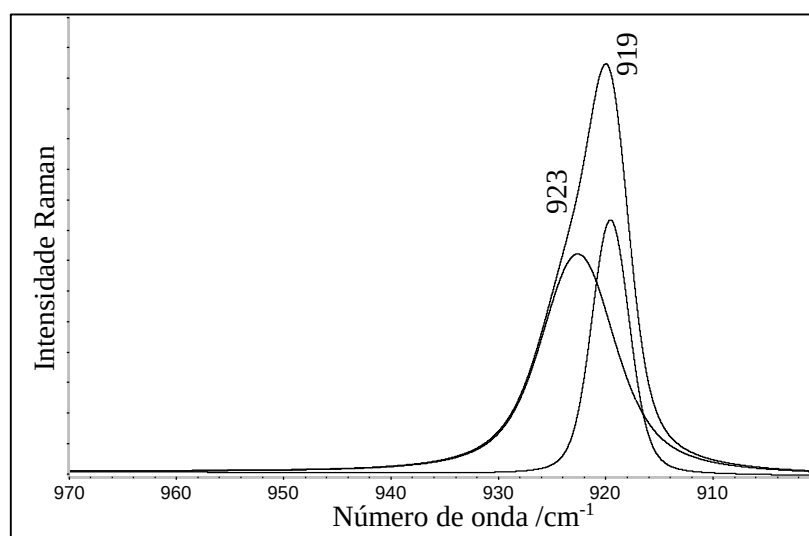
APÊNDICE C - Espectros Raman de ACN líquida

Figura C1 – Espectro Raman de ACN líquida na faixa espectral de 2360-2220 cm^{-1}



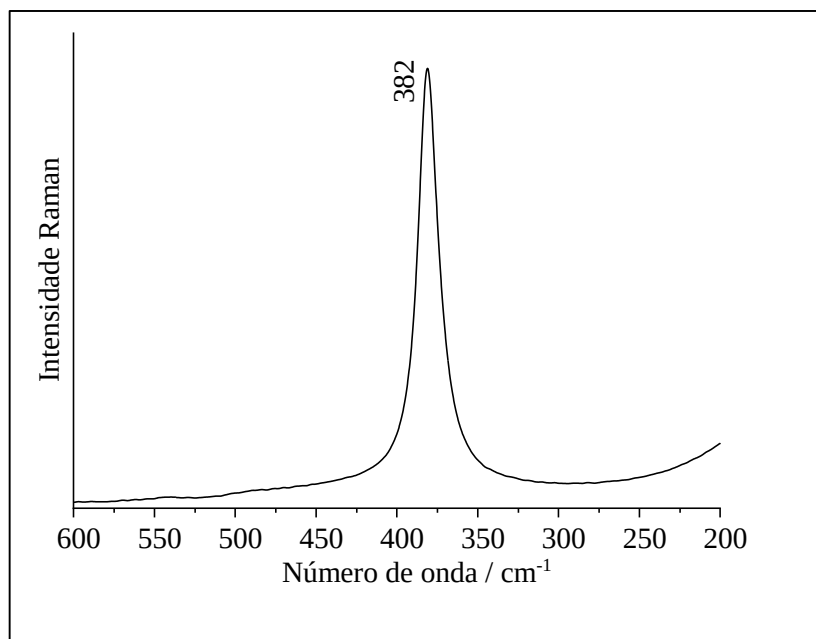
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura C2 – Espectro Raman de ACN líquida na faixa espectral de 970-290 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura C3 – Espectro Raman de ACN líquida na faixa espectral de 600-200 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pela autora (2025).