Espectroscopia Raman de Complexos Aminas-SO_2: Evidência da Formação de Estruturas Associadas

Natália M. Monezi[1] (PG)*, Rômulo A. Ando[1] (PQ) nataliamonezi@usp.br

[1]*Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.*

Palavras Chave: *transferência de carga, Raman Ressonante, dióxido de enxofre.*

Introdução

Complexos de transferência de carga (CT) entre aminas e dióxido de enxofre foram amplamente estudados ao longo das últimas décadas.[1] No entanto, algumas propriedades desses complexos, como por exemplo, termocromismo e barocromismo ainda levantam questões fundamentais em relação à estrutura e ao tipo de interação que ocorre entre as espécies. Uma questão importante na caracterização desses compostos, particularmente no estado líquido, é descrição da ligação base-SO_2. A transferência de carga da amina para os orbitais π^* antiligantes do SO_2 apesar de ser bem caracterizada, em alguns casos específicos é difícil determinar precisamente a estequiometria desses complexos.[2] Neste trabalho são apresentadas evidências da formação de estruturas associadas que ocorrem juntamente à estequiometria usual de 1:1. Os sistemas investigados consistem nos complexos de SO_2 com as aminas N,N-dimetilanilina (DMA) e N-metilanilina (NMA).

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os espectros Raman dos complexos (a) DMA-SO_2 e (b) NMA-SO_2 na proporção molar 1:1(—) em 647,1 nm e 1:4 (**—**) em diferentes radiações de excitação.

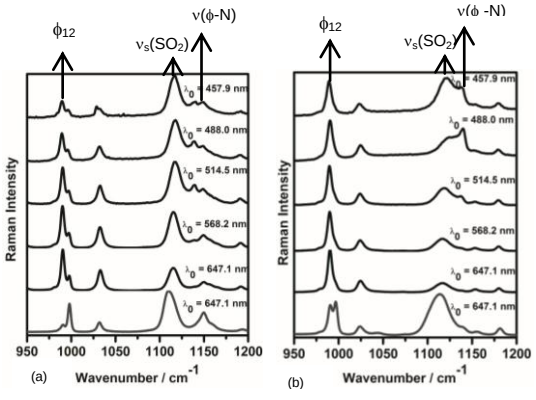

Figura 1. Espectros Raman dos complexos (a) DMA-SO_2 e (b) NMA-SO_2.

Os espectros Raman do complexo DMA-SO_2 na proporção 1:1, Figura 1 (a), apresentam duas bandas em 1110 e 1151 cm^{-1}, atribuídas ao estiramento simétrico SO_2, $\nu_s(SO_2)$, e ao estiramento $\nu(\phi$-N), respectivamente. O modo $\nu_s(SO_2)$ do SO_2 líquido puro ocorre em 1145 cm^{-1}, e no complexo 1:1 em 1110 cm^{-1}. Já a banda da amina pura, $\nu(\phi$-N), em 1158 cm^{-1} foi deslocada para 1151 cm^{-1}, o que já foi anteriormente demonstrado na literatura.[2,3] À medida que o complexo é diluído em DMA (1:4), há um pequeno deslocamento do $\nu_s(SO_2)$ para 1116 cm^{-1}. Ao excitar o espectro da amostra diluída com diferentes radiações, especialmente em λ_0=488 nm, pode-se observar a intensificação seletiva de uma banda em 1140 cm^{-1}, que pode ser atribuída ao modo $\nu(\phi$-N). Isto sugere a formação de uma espécie distinta do complexo 1:1. A maior intensificação dessa banda no espectro em λ_0=488 nm indica que este cromóforo possui menor energia de transição que o complexo 1:1. Uma estrutura possível seria um complexo formado entre duas aminas e um SO_2 compartilhado, o que aumentaria a conjugação do sistema π.

No caso do complexo NMA-SO_2 (proporção 1:1), Figura 1 (b), assim como nos espectros da DMA-SO_2, há a presença de duas bandas em 1113 e 1139 cm^{-1}, atribuídas aos modos $\nu_s(SO_2)$ e $\nu(\phi$C-N), respectivamente. Ao se diluir o complexo na própria NMA, também é observado o deslocamento do modo $\nu_s(SO_2)$ para 1117 cm^{-1}. Ao contrário do caso da DMA-SO_2, à medida que a radiação é excitante é modificada, no espectro obtido em λ_0=488 nm há a inversão das intensidades das bandas atribuídas aos modos $\nu_s(SO_2)$ e $\nu(\phi$C-N). Isto também evidencia a presença de um complexo distinto do complexo 1:1, cuja energia de transição CT é menor, indicando um cromóforo mais deslocalizado.

Conclusões

Ao variar a radiação excitante na obtenção dos espectros Raman dos complexos DMA-SO_2 e NMA-SO_2, pode-se observar a intensificação seletiva da banda $\nu(\phi$-N) em λ_0=488 nm. O número de onda distinto ao da banda atribuída ao complexo de estequiometria 1:1 sugere a formação de uma espécie associada formada provavelmente por um SO_2 que conecta as duas moléculas de amina, aumentando a deslocalização do sistema π.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq.

[1]Byrd, W. E. *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 762.
[2]Ando, R. A.; Matazo, D. R. C.; Santos, P. S. *J. Raman Spectros.* **2010**, 41,771.
[3]Faria, D. L. A.; Santos, P. S. *J. Raman Spectros.* **1988**, 19,471.