U N I V E R S I D A D E D E S Ã O P A U L O

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

"ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE COMPLEXOS MOLECULARES FORMADOS ENTRE ALGUMAS AMINAS AROMÁTICAS E DIÓXIDO DE ENXOFRE"

DALVA LÚCIA ARAÚJO DE FARIA

- MESTRANDA -

PAULO SÉRGIO SANTOS

- ORIENTADOR -

S Ã O P A U L O

1985

A G R A D E C I M E N T O S

À FAPESP e ao CNPq, pelas bolsas.

Às pessoas que me apaixonam, pelas cores com que matizam minha vida e pela força que deram e dão na consecução deste trabalho.

Às pessoas que me indignam, pelos mesmos motivos.

Às pessoas, de uma maneira geral.

S U M Ā R I O

Devido à escassez de dados espectroscópicos sobre as interações de aminas aromáticas com SO_2 e devido também à importância que complexos de transferência de carga assumem numa série de processos, inclusive biológicos, realizou-se um estudo objetivando a caracterização dessa interação através de várias técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia Raman, no Infravermelho, no visível-ultravioleta e de Ressonância Magnética Nuclear.

A partir dos dados obtidos nesses estudos concluímos que ocorre transferência de carga da amina para o SO_2 ; essa transferência ocorre a partir do orbital ocupado de maior energia da amina , localizado principalmente no átomo de nitrogênio, para o orbital vago de mais baixa energia do SO_2 (π^*) localizado no átomo de enxofre.

Os espectros vibracionais mostram que não é possível correlacionar as frequências de estiramento do SO_2 complexado com o pK_b (ou potencial de ionização) da base e sugerem que fatores estéricos podem ser importantes, influenciando o recobrimento dos orbitais do doador e do aceptor. No caso particular da ANI.SO_2, alterações na região de estiramento N-H do espectro no infravermelho , indicam que muito provavelmente ocorre a formação de ligações de hidrogênio entre a amina e o SO_2 além da interação através do átomo de nitrogênio.

O comportamento termocrômico dos complexos foi investigado através de espectroscopia Raman à baixa temperatura. As informações preliminares obtidas sugerem que o desaparecimento da côr é devido a uma depopulação dos estados vibracionais excitados, a partir dos quais se efetuam as transições eletrônicas com fatores de Franck-Condon muito favoráveis

S U M M A R Y

The shortage of spectroscopic data on the interactions between amines and SO_2, together with the relevance that molecular complexes have in several process, including biological ones, stimulated us to study these systems by Raman, Infrared, Visible-Ultraviolet and NMR spectroscopic techniques.

From the data obtained, it's possible to conclude that there is charge transfer from the HOMO of the amines, which is localized mainly at the nitrogen atom, to the LUMO of SO_2, localized at the sulfur atom.

The vibrational spectra show that it is impossible to correlate any of the SO_2 vibrational bands to the pK_b of the donor and suggest that steric hindrance may play an important role in such interations, affecting the overlap of donor and aceptor orbitals; in the case of ANI.SO_2, the band shape in the N-H stretching region led us to conclude that hidrogen bonding between the amine and SO_2 occurs, together with the specific interation through the nitrogen atom.

The complexes show Pré-Resonance Raman Effect and from its study one concludes that SO_2 belongs to the chromophoric group.

The thermochromism that the complexes present was investigated by Raman Spectroscopy at low temperature. The informations obtained strongly suggest that the vanishing of its colour may be atributed to a depopulation of an vibrational excited state, from which the charge transfer eletronic transition can occur with apreciable Franck-Condon factors.

ABREVIAÇÕES UTILIZADAS NESTE TRABALHO

ANI	* =	ANILINA
NMA	=	N- METILANILINA
NDA	=	N, N- DIMETILANILINA
NEA	=	N, N- DIETILANILINA
PFD	=	p- FENILENODIAMINA
TPD	=	N, N, N', N' - TETRAMETIL-p-FENILENODIAMINA
Ø	=	BENZENO
PI	=	POTENCIAL DE IONIZAÇÃO

I N D I C E

página

I. INTRODUÇÃO

I.1. COMPLEXOS MOLECULARES
A. Histórico 1
B. Propriedades 12
C. Classificação 18
D. Métodos de Investigação 20
E. Aplicações 20

I.2. CARACTERÍSTICAS DOS SISTEMAS ESTUDADOS
A. Algumas propriedades do SO_2 22
B. Complexos com SO_2 25
C. Algumas propriedades das aminas aromáticas 31
D. Complexos de aminas aromáticas 34
E. Complexos de aminas aromáticas com SO_2 35
F. Objetivos deste trabalho 36

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1. PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES 37
II.2. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS 38
II.3. APARELHAGEM
A. Espectroscopia Eletrônica 40
B. Espectroscopia Vibracional 41
C. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear . 43
D. Calorimetria de Varredura Diferencial 44

III. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

III.1. Espectroscopia Eletrônica 46
III.2. Espectroscopia Vibracional 69
III.3. Espectroscopia de Res. Magn. Nuclear 95
III.4. Calorimetria de Varredura Diferencial 101

IV. CONCLUSÃO 108

I. INTRODUÇÃO

I.1. COMPLEXOS MOLECULARES

A. DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO

Quando despertou-se o interesse pelo estudo das estruturas das moléculas, evidências puramente químicas como a composição das substâncias, existência de isômeros, etc, foram usadas por Frankland, Kolbe, Kekulé, Couper e Butlerov na elaboração da TEORIA DE VALÊNCIA(1), na qual a capacidade que os elementos possuem de se combinar é caracterizada por um *"número de valência"*. Observou-se, entretanto, que a estrutura de muitos compostos não poderia ser satisfatoriamente explicada com base nesses números; durante muito tempo procurou-se o enquadramento desses compostos à teoria, através do aprimoramento dos conceitos clássicos de valência. Devido ao insucesso dessas tentativas, classificaram-se os compostos em *simples* e *complexos*, sendo que são chamados de *simples*, aqueles que seguem a teoria.

Apesar da maior parte dos complexos estudados até então corresponder a íons complexos de metais , já se conheciam desde a metade do século passado(2), muitos exemplos de substâncias estáveis que eram capazes de interagir com outras substâncias estáveis resultando numa mistura que apresentava algumas propriedades novas, a despeito dos componentes originais preservarem em grande parte suas identidades. A essas associações entre moléculas estáveis deu-se o nome de *"complexos moleculares"*, termo que é, aliás, bastante amplo e difícil de definir porque é empregado tanto para compostos de coordenação estáveis, como aqueles formados entre amônia e trifluoreto de boro, quanto para as fracas auto-associações existentes no benzeno ou na acetonitrila. A definição de Mulliken e Pearson arrola as principais características desse tipo de interação: *" um complexo molecular é uma associação entre duas moléculas, mais forte do que as associações de van der Waals e com estequiometria definida. As moléculas participantes normalmente tem estrutura eletrônica de camada fechada*

(1) L. Pauling, in The Nature of the Chemical Bond, p.1-3, Cornell Univ. Press, New York (1960)
(2) R. Foster, J. Phys. Chem., 84, 2135 (1980)

(valência saturada); nos complexos fracos a identidade das moléculas originais é preservada em grande extensão " (3).

A quinidrona, um complexo molecular formado pela hidroquinona e pela quinona, pode ser citada como exemplo: preparada por Wöhler em 1844, seus cristais são verde escuros, enquanto que a quinona é amarela e a hidroquinona incolor.

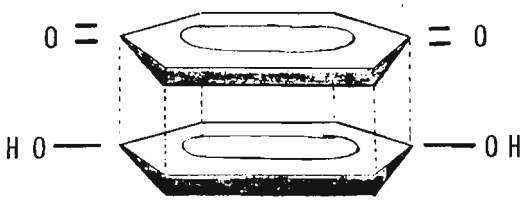


fig. 1:- Quinona e hidroquinona interagem entre si, originando a quinidrona.

Desde a constatação esperimental da existência de complexos moleculares, vários modelos foram propostos no decorrer do tempo, buscando explicar a sua natureza, a qual foi objeto de discussões e controvérsias, mesmo depois de já ser conhecido que certos complexos poderiam ser encarados como resultantes de interações doador-aceptor(4). Essa situação perdurou até a publicação em 1949, de um trabalho sobre a interação de benzeno com iodo(5) , onde os autores constataram a existência de uma absorção em 2900 A que não pode ser atribuída a nenhum dos componentes em separado . R.S.Mulliken(6,7) relacionou essa banda nova à transferência de carga do benzeno para o iodo e desenvolveu um modelo usando a teoria dos orbitais moleculares, o qual se adequa relativamente bem à maioria dos complexos moleculares conhecidos.

O desenvolvimento histórico dessas teorias, dos primórdios à proposição de Mulliken está sumarizado a seguir.

A VALÊNCIA RESIDUAL

Pfeiffer(8), considerando o fato de que a ligação em

(3) R.S. Mulliken e W.B. Person, in Molecular Complexes, p. 1, John Wiley & Sons Inc., New York (1969)
(4) G.H.Willis e G.M.Bennett, J. Chem. Soc., 256 (1929)
(5) H.A.Benesi e J.H.Hildebrand, J.Am.Chem.Soc., 71, 2703 (1949)
(6) R.S.Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 72, 600 (1950)
(7) R.S.Mulliken e C.Reid, J. Am. Chem. Soc., 76, 3869 (1954)
(8) P. Pfeiffer, in Organische Molekunverbindunger, 2ª ed., Ferdinand Enke , Stuttgart (1927)

certos complexos era fraca, aventou a possibilidade da existência de *"forças de valência residuais"*, as quais seriam saturadas com a complexação.

A TEORIA DA LIGAÇÃO COVALENTE

Bennett e Willis(9,4) , após haverem estudado complexos de substâncias aromáticas com nitrocompostos, supuseram que ligações covalentes se estabeleceriam entre o doador e o aceptor , através do átomo de nitrogênio do nitrogrupo e um carbono do anel aromático (fig. 2). Como argumentação para tal estrutura os autores citam que os complexos são formados em razões molares simples e são altamente coloridos, sendo que nenhum desses fatos é consistente com o modelo de valência residual. A teoria da ligação covalente é refutada, entretanto, por pelo menos duas evidências: o equilíbrio envolvido na formação de complexos moleculares se estabelece muito rapidamente (o que significa energias de ativação muito pequenas , comparadas com aquelas presentes na formação de ligações covalentes) e a distância entre o doador e o aceptor é muito maior do que o esperado(10,11, 12).

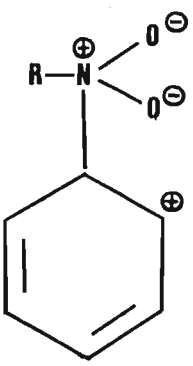


fig. 2

A POLARIZAÇÃO E A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS MOLECULARES

Os calores de formação de complexos de nitrocompostos com hidrocarbonetos aromáticos são geralmente pequenos (ΔH = -4,4 $Kcal.mol^{-1}$ para o complexo de antraceno com nitrobenzeno), decrescem com mudanças de polarizabilidade na ordem antraceno > fenantreno > naftaleno > benzeno e estão sujeitos a variações com mudanças no solvente. Isso levou Briegleb(13) a propor que tais adutos seriam o resultado da atração eletrostática entre moléculas com momento dipolar permanente e substâncias não polares que poderiam

(9) G.M. Bennett e H. Wain, J. Chem. Soc., 1108 (1936)
(10) J.S. Andrews , Nature, 140, 583 (1937)
(11) H.M. Powell et al., J. Chem. Soc., 153 (1943)
(12) S.C. Wallwork e T.T. Harding, Nature, 171, 40 (1953)
(13) G. Briegleb, Z. Phys. Chem., B16 , 249 (1932)

ser polarizadas por indução . Numa pequena modificação dessa proposição, Briegleb e Schachowskoy(15), ao observarem que o calor de formação de alguns complexos segue a ordem

nitrobenzeno < m-dinitrobenzeno < s-trinitrobenzeno

concluiram que a estabilidade é regida não pelo momento dipolar total, mas sim pelo momento da ligação entre cada substituinte e o anel aromático. Torna-se difícil porém, explicar por essa teoria a capacidade que certas substâncias possuem em formar complexos mesmo não tendo momento dipolar (por exemplo: benzeno com iodo); é também difícil aceitar que o modelo de Briegleb envolva transferência de carga suficiente para justificar as pronunciadas alterações na absorção de luz que acompanham a complexação.

Bayliss e Brackenr dge(16) sugeriram que as mudanças verificadas na região ultravioleta do espectro eletrônico de soluções de nitrometano em uma mistura de solventes (um *"ativo"* e outro *"não ativo"*) poderiam resultar inteiramente de perturbações físicas , causadas pela presença de moléculas do solvente *"ativo"* quando estas são incorporadas à estrutura de solvatação do cromóforo.

Outra proposição feita a partir do estudo de sistemas envolvendo nitrocompostos e substâncias aromáticas foi feita por Gibson e Loeffer(17) e Hamick e Yule(18): eles verificaram que quando tal sistema é submetido a um aumento de temperatura a volume constante, ou aumento de pressão com temperatura constante, ocorre a intensificação da cor do complexo. Baseados nessa observação , eles concluiram que durante colisões de moléculas propriamente orientadas se produziria a transferência de elétrons de uma molécula para outra.

A TEORIA DO COMPLEXO IÔNICO

Weiss(19) descreveu a interação de nitrocompostos ou quinonas com substâncias aromáticas, em termos da transferência de elétrons $(D + A \rightleftarrows D^{+}A^{-})$, assim, doador e aceptor permaneceriam juntos por forças eletrostáticas, sendo que a estabilidade do com

(15) G. Briegleb e T. Schachowskoy, Z. Phys. Chem., B19, 255 (1932)
(16) N.S. Bayliss e C.J. Brackenridge, J. Am. Chem. Soc., 77, 3959 (1955)
(17) R.E. Gibson e O.E. Loefer, J. Am. Chem. Soc., 62, 1324 (1940)
(18) D.L. Hammick e R.B.M. Yule, J. Chem. Soc., 1539 (1940)
(19) J. Weiss, J. Chem. Soc., 245 (1942) e 462 (1943)

plexo deveria ser dependente do potencial de ionização do doador e da eletroafinidade do aceptor.

Woodward(20) propôs, numa modificação da teoria de Weiss, que o vínculo entre o doador e o aceptor poderia ser descrito como uma ligação semipolar intermolecular. Nesse caso, colisões entre moléculas resultariam em transferência de carga, seguida pela formação de um agregado dipolar, onde as forças iônicas seriam responsáveis pela união das espécies(i); se houver, além disso, um certo grau de recobrimento dos orbitais, a ligação envolvida seria do tipo semipolar(ii)

$$\text{(i)} \qquad :D + A \rightleftharpoons \{D^{\cdot}\}^{+}\{A^{\cdot}\}^{-}$$

$$\text{(ii)} \qquad :D + A \rightleftharpoons \{D^{+}\}:\{A^{-}\}$$

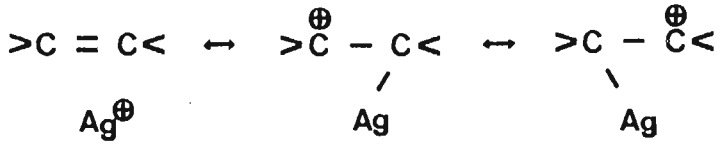
Apesar da suposição de Weiss não ser consistente com os valores dos calores de formação esperados para interações desse tipo, que estão muito abaixo dos necessários para os processos de formação de sais(21), são conhecidos complexos que apresentam paramagnetismo (para outras críticas à teoria de Weiss, veja (22)).

O COMPLEXO DE RESSONÂNCIA

Para contornar os problemas enfrentados pela teoria de Weiss, Brackmann(23) propôs o termo *"complexo de ressonância"* para descrever a interação entre um doador e um aceptor de elétrons:

$$D + A \longleftrightarrow D^{+}A^{-}$$

Uma formulação similar para os complexos de olefinas com íons prata foi sugerido anteriormente por Pauling(24):



(20) R.B. Woodward, J. Chem. Soc., 245 (1942) e 463 (1943)
(21) M.J.S. Dewar, in The Eletronic Theory of Organic Chem., Oxford Univ. Press, Amen House, Londres (1949); apud L.Andrews, Chem. Rev., 54, 713 (1954)
(22) W.S. Rapson et al., J. Chem. Soc., 1110 (1946)
(23) W. Brackmann, Rec. Trav. Chim., 68, 147 (1949)
(24) S. Winstein e H.J. Lucas, J.Am.Chem.Soc., 60, 836 (1938)

O modelo de Brackmann requer apenas um caráter iônico parcial para o complexo e propõe que o doador compartilha um par de elétrons com o aceptor, através de um processo similar ao que ocorre numa interação ácido-base de Lewis. Um ponto realmente importante no conceito de Brackmann é a conclusão de que a cor do complexo não é determinada por cada componente e sim pelo complexo como um todo.

O artigo de Benesi e Hildebrand(5) sobre a interação do I_2 com solventes aromáticos foi de extrema importância para que, a partir de 1950, R.S. Mulliken iniciasse a publicação de uma série de trabalhos, onde busca a caracterização teórica dos complexos moleculares que veio a chamar de *"complexos doador-aceptor"* ou *"complexos de transferência de carga"*. Essa teoria, aceita atualmente devido à sua abrangência, postula que um complexo doador - aceptor 1:1 no estado fundamental pode ser descrito por uma função de onda (ψ_n) que envolve contribuições do estado não-ligado (ψ_0) e, numa boa aproximação, uma contribuição dativa (ψ_1):

$$\psi_n \cong \quad a\,\psi_0(D,A) \;+\; b\;\psi_1(D^+ - A^-)$$

Devido à sua importância, essa teoria será discutida a seguir mais detalhadamente

A TEORIA DE MULLIKEN

Na realidade, a teoria de Mulliken é a transposição para os termos da mecânica quântica de algumas idéias que já vinham florescendo em modelos anteriores, particularmente nos de Weiss e Brackmann.

Essa representação mecânico-quântica é feita em termos de uma função de onda do estado fundamental n de um complexo molecular D–A qualquer; essa função de onda é descrita como resultando de contribuições do estado não-ligado ψ_0 (onde se incorporam as forças eletrostáticas e de dispersão) e um estado ψ_1, caracterizado pela transferência total de um elétron:

$$(I) \qquad \psi_n = a\psi_0 + b\psi_1 + \ldots$$

O estado não-ligado é definido pela função de onda ψ_0, que tem a forma

$$(II) \qquad \psi_0 = \psi(DA) = \mathcal{A}\psi_A\psi_D + \ldots$$

onde $\mathcal{A}$ indica que o produto deve ser antisimétrico para todos os elétrons e os termos indicados por +... representam outros efeitos de polarização.

A função de onda dativa (ψ_1) por sua vez, corresponde à transferência de um elétron de D para A, com o estabelecimento de uma ligação covalente, usualmente fraca devido à distância entre D e A,

$$(III) \qquad \psi_1 = \psi(D^+ - A^-) + \ldots$$

onde + ... representam novamente os termos de segunda ordem. Se A e D são moléculas neutras, um outro termo (ψ_2) representativo da estrutura ($D^- - A^+$), ou seja, D atuando como ácido e A como base de Lewis, pode ter importância apreciável; por esse motivo, é possível utilizar-se termos adicionais na equação (I) :

$$(IV) \qquad \psi_n = a\psi_0 + b\psi_1 + c\psi_2 + \ldots$$

Mulliken(25) considerou que o estado fundamental do complexo é razoavelmente bem descrito apenas pela soma dos dois primeiros termos da equação (IV) e que ψ_n é normalizada, então :

$$\int_V \psi_n\psi_n dV = 1 \equiv \int_V \psi_n\psi_n dV = \int_V (a\psi_0+b\psi_1)(a\psi_0+b\psi_1)dV$$

$$\int_V \psi_n\psi_n dV = \int_V (a^2\psi_0^2 + b^2\psi_1^2 + 2ab\psi_0\psi_1)\, dV$$

$$\int_V \psi_n\psi_n dV = a^2 + b^2 + 2abS_{01}, \text{ onde } S_{01} = \int_V \psi_0\psi_1 dV$$

$$(V) \qquad a^2 + b^2 + 2abS_{01} = 1$$

(25) R.S. Mulliken, J.Am.Chem.Soc., 74, 811 (1952)

Deve ser observado que quando os complexos moleculares são fracos, $a^2 >> b^2$, já em compostos como $BX_3.NR_3$ (onde X corresponde a algum halogêneo e R a algum grupo alquila) o caráter de ligação covalente aumenta e $a^2 < b^2$.

De maneira análoga, há um estado excitado descrito por uma função de onda ψ_e :

$$\text{(VI)} \qquad \psi_e = a^*\psi_1 - b^*\psi_0 + \ldots$$

$$\int_V \psi_e\psi_e dV = \int_V (a^*\psi_1 - b^*\psi_0)(a^*\psi_1 - b^*\psi_0)dV = 1$$

$$\int_V (a^{*2}\psi_1 - a^*b^*\psi_1\psi_0 - a^*b^*\psi_0\psi_1 + b^{*2}\psi_0)dV = 1$$

$$\int_V \psi_e\psi_e\, dV = \int_V (a^{*2}\psi_1^2 - 2a^*b^*\psi_0\psi_1 + b^{*2}\psi_0^2)\, dV = 1$$

$$\text{(VII)} \qquad a^{*2} + b^{*2} - 2a^*b^*S_{01} = 1 \quad \text{com} \quad S_{01} = \int_V \psi_0\psi_1 dV$$

Se a interação é fraca, S_{01} é aproximadamente zero e, desse modo $a^* \cong a$ e $b^* \cong b$; disso decorre que, como $a^2 >> b^2$ (para complexos fracos), o caráter do estado excitado será principalmente dativo, isto é, $a^{*2} >> b^{*2}$.

No caso de complexos fracos, a teoria das perturbações de segunda ordem fornece uma descrição adequada da interação por transferência de carga; as relações expostas a seguir foram obtidas através desse tratamento.

A energia do estado fundamental é dada por

$$\text{(VIII)} \qquad E_n = \frac{\int_V \psi_n H \psi_n\, dV}{\int_V \psi_n\psi_n\, dV} \cong E_0 - \frac{(H_{01} - SE_0)^2}{E_1 - E_0}$$

sendo $E_0 \equiv \int_V \psi_0 H \psi_0\, dV = H_{01}$

$E_1 \equiv \int_V \psi_1 H \psi_1\, dV = H_{11}$

$H_{01} \equiv \int_V \psi_0 H \psi_1\, dV$

"H" é o operador Hamiltoniano para todos os núcleos e elétrons do complexo; E_0 é igual à soma das energias de A e D modificada por alguns tipos de energias de atração (originárias de forças de polarização iônicas, Íon-dipolo, dipolo-dipolo, forças de dispersão de London, etc) e também por energia de repulsão devido à ação inter-eletrônica. E_1 tem significado semelhante mas inclui também energia de atração de ligação iônica e covalente; deve ser frisado que ψ_0 e ψ_1 precisam ter a mesma simetria, caso contrário H_{01} e S_{01} serão nulos, não ocorrendo portanto interação por transferência de carga.

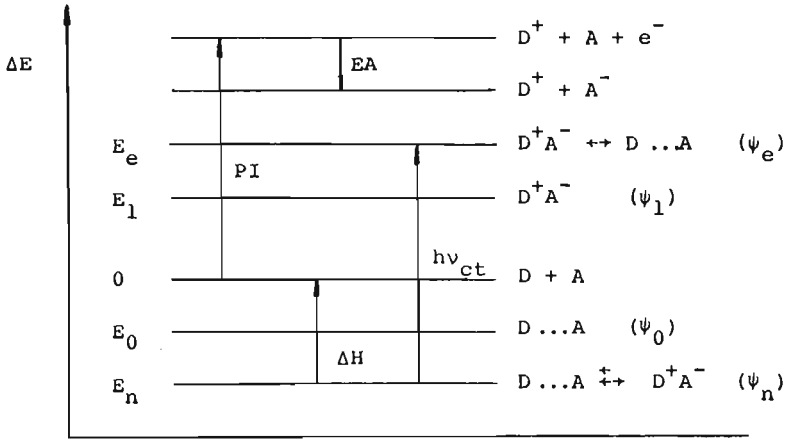


fig. 3

Pode-se obter também desse tratamento, uma relação entre os coeficientes a e b da equação (I):

$$(IX) \qquad b/a = - \frac{(H_{01} - SE_0)}{E_1 - E_0}$$

Procedendo-se do mesmo modo para o estado excitado,

$$(X) \quad E_e = E_1 + \frac{(H_{01} - SE_1)^2}{E_1 - E_0}$$

$$(XI) \quad b^*/a^* = - (H_{01} - SE_1) / (E_1 - E_0)$$

A energia de transferência de carga é então escrita como,

$$h\nu_{ct} = E_e - E_n = E_1 - \frac{(H_{01} - SE_1)^2}{E_1 - E_0} - E_0 + \frac{(H_{01} - SE_0)^2}{E_1 - E_0}$$

$$h\nu_{ct} = (E_1 - E_0)\left[\, 1 + \left(\frac{H_{01} - SE_1}{E_1 - E_0}\right)^2 + \left(\frac{H_{01} - SE_0}{E_1 - E_0}\right)^2 \,\right] \quad \text{(XII)}$$

$$\text{(XIII)} \qquad h\nu_{ct} = (E_1 - E_0)\left[\, 1 + (b^*/a^*)^2 + (b/a)^2 \,\right]$$

A partir desse ponto, várias aproximações podem ser feitas com o objetivo de se obter uma relação entre o potencial de ionização do doador e a energia da banda de transferência de carga; da figura 3 depreende-se que

$$\text{(XIV)} \qquad E_1 - E_0 = I_D - E_A - \frac{e^2}{r} - E_0$$

Se considerarmos que $b << a$ e $b^* << a^*$ então

$$\text{(XV)} \qquad h\nu_{ct} = I_D - E_A + C \qquad \text{onde } C = \text{constante}$$

Por outro lado, pode-se supor em um outro tipo de aproximação que

$$\text{(XVI)} \qquad E_A + \frac{e^2}{r} + E_0 = \text{constante} = C_1$$

e, nesse caso,

$$\text{(XVII)} \qquad E_1 - E_0 = I_D - C_1$$

Substituindo a equação (XVII) em (XII), chega-se a

$$\text{(XVIII)} \qquad h\nu_{ct} = I_D - C_1 + \frac{\beta_i^2 + \beta_\ell^2}{I_D - C_1}$$

onde $\begin{cases} \beta_1 = H_{01} - SE_1 \\ \beta_0 = H_{01} - SE_0 \end{cases}$

Como o complexo é fraco S é aproximadamente zero e $(\beta_1^2 + \beta_0^2)$ pode ser considerado constante, assim

$$(XIX) \quad h\nu_{ct} = I_D - C_1 - \frac{C_2}{I_D - C_1}$$

Tanto (XV) quanto (XIX) mostram que há uma relação linear entre o potencial de ionização do doador e a energia da banda de transferência de carga.

A intensidade da transição também pode ser aproximadamente calculada através da expressão

$$(XX) \quad \mu_{en} = - e \int \psi_e \Sigma r_i \psi_n \, dV$$

ou ainda,

$$(XXI) \quad \mu_{en} = a^*b\mu_1 - ab^*\mu_0 + (aa^* - bb^*)\mu_{01}$$

com $\mu_1 = - e\int\psi_1 \Sigma r_i \psi_1 \, dV$

$\mu_0 = - e\int\psi_0 \Sigma r_i \psi_0 \, dV$

$\mu_{01} = - e\int\psi_1 \Sigma r_i \psi_0 \, dV$

A equação (XXI) pode ser reescrita se considerarmos as equações (I) e (VI) e a ortogonalidade das funções de onda do estado fundamental e excitado:

$$\int \psi_n\psi_e \, dV = 0$$

$$\int (a\psi_0 + b\psi_1)(a^*\psi_1 - b^*\psi_0) \, dV = 0$$

$$(XXII) \quad (aa^* - bb^*)S = ab^* - a^*b$$

Substituindo então (XXII) em (XXI) tem-se a seguinte expressão :

(XXIII) $$\mu_{en} = a^*b(\mu_1 - \mu_0) + (aa^* - bb^*)(\mu_{01} - S\mu_0)$$

Na equação acima o termo mais importante é $(\mu_1 - \mu_0)$ o qual pode ser facilmente estimado por corresponder essencialmente à mudança no momento dipolar permanente que ocorre devido à transferência de carga de um orbital de D para outro de A, considerando os núcleos fixos.

B. PROPRIEDADES

No Ítem anterior destacou-se a evolução e o amadurecimento dos modelos propostos para explicar a natureza da ligação nos complexos moleculares; neste, discutir-se-á os principais aspectos que caracterizam essa interação.

Quando formam-se complexos moleculares, ocorrem redistribuições eletrônicas que provocam efeitos variados: a transferência de carga envolvida faz com que pelo menos uma ligação do doador e do aceptor seja afetada, ocasionando mudanças nas respectivas ordens de ligação e isso se reflete nos espectros desses complexos, principalmente no eletrônico e no vibracional.

ESPECTRO DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA

Quando se misturam duas substâncias que não interagem entre sí, o espectro eletrônico correspondente consiste na superposição dos espectros de cada espécie, a menos de um eventual deslocamento das bandas de absorção para frequências ou menores ("red shift") ou maiores ("blue shift") que se devem a efeitos do meio , como a polaridade do solvente, efeitos físicos, etc. Situação bem diferente se verifica, entretanto, quando as espécies formam complexos; o espectro da mistura registra alterações mais profundas do que pequenos deslocamentos de frequência: normalmente há o aparecimento de uma banda nova (chamada *"banda de transferência de carga"*), intensa e larga; mesmo no caso de complexos fracos, verificam-se também alterações nos espectros do doador e do aceptor.

As equações (IV) e (VI) descrevem respectivamente o estado fundamental e excitado do complexo molecular; se $a^2 >> b^2$, então pode-se considerar que a transição de transferência de carga decorre da excitação de um elétron localizado no orbital ligante ma

is externo do doador (HOMO), para o orbital anti-ligante de menor energia do aceptor (LUMO); essa transição é, portanto, característica do complexo como um todo.

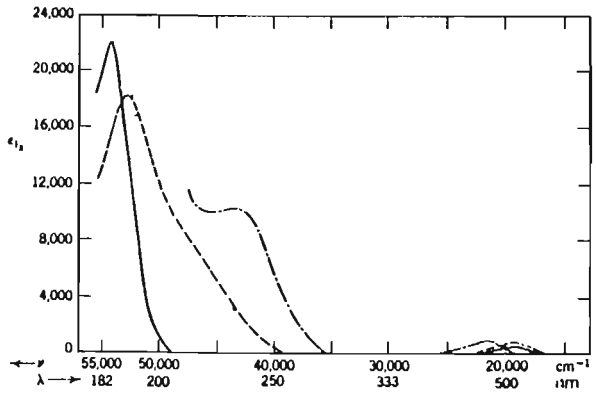


fig. 4 :- Espectro de absorção eletrônica do I_2 como vapor (——), em solução de n-heptano (---) e em solução de n-heptano com etanol (- -)(26)

A grande quantidade de resultados experimentais acumulados até o presente, parece indicar que a transferência de carga ocorre desde que, além do recobrimento dos orbitais, o doador tenha um orbital de alta energia ocupado e o aceptor tenha um de baixa energia vago.

Essencialmente, a espectroscopia eletrônica permite que se obtenham informações sobre a composição e estabilidade dos complexos. Uma das primeiras tentativas realizadas no sentido de caracterizar a composição dos complexos através dessa técnica foi efetivada por Priest e Schumb(27) quando investigaram o sistema benzeno/hexafluoreto de wolfrâmio em CCl_4 : as densidades óticas de soluções onde ambas as substâncias estavam presentes, medidas entre 520 e 570 nm dependiam das concentrações dos dois componentes, de onde se conclui que o produto da interação deveria ter estequiometria 1:1 ($Ø.WF_6$). Um outro procedimento interessante consiste em variar con

(26) R.S.Mulliken, in Molecular Complexes, p. 7, Wiley-Interscience, N.Y.(1969)
(27) H.F.Priest e W.C. Schumb, J. Am. Chem. Soc., 70, 2291 (1948)

tinuamente a composição da solução, observando a densidade ótica ou outra propriedade aditiva qualquer; o gráfico da absorbância em função da fração molar fornece uma curva, cujo máximo corresponde à estequiometria do produto .

Relativamente ao cálculo das constantes de estabilidade, um dos trabalhos pioneiros foi o de Granick e Michaelis(28) , que obtiveram as estabilidades relativas dos produtos de interação entre quinonas e certos compostos fenólicos ou hexametilbenzeno, em vários solventes; a partir daí, vários métodos foram desenvolvidos, na tentativa de relacionar parâmetros obtidos dos espectros eletrônicos com a estabilidade dos complexos. Um exemplo é o cálculo das constantes de estabilidade de complexos fracos, formados por nitrobenzeno e aminas aromáticas(18): considerando que a concentração do complexo é pequena em relação à concentração dos reagentes, a constante de equilíbrio

$$(XXIV)\quad K = \frac{X}{(A - X)(D - X)}$$

onde X = conc. do complexo, A = conc. do aceptor, D = conc. do doador

pode ser reescrita como

$$(XXV)\quad K = \frac{X}{A \cdot D}$$

por outro lado, a lei de Beer atesta que

$$(XXVI)\quad d = \varepsilon \cdot c \cdot \ell \quad \equiv \quad d = \varepsilon \cdot X \cdot \ell$$

Considerando-se $\ell = 1$ cm a fração molar, X, pode ser escrita como sendo igual a d/ε, então :

$$(XXVII)\quad K = \frac{d}{\varepsilon} : \frac{1}{A.D} = K.\varepsilon = \frac{d}{A.D}$$

O termo $K.\varepsilon$ foi tomado como representando a estabilidade do complexo já que supos-se que ε seria aproximadamente o mesmo para complexos similares. Esse método apresenta, entrementes, uma série de deficiências porque nem sempre ε é constante, e nem sempre pode-se considerar que a concentração do complexo é pequena o suficiente para ser desprezada quando comparada com a concentração dos reagentes.

(28) L. Michaelis e S. Granick, J.Am.Chem.Soc., 66, 1023 (1944)

O método desenvolvido por Benesi e Hildebrand(5) é mais refinado e parte das seguintes suposições:

- uma parcela apreciável do aceptor está na forma de complexo 1:1 com o doador,
- as absorções dos reagentes são desprezíveis na região sob estudo, e
- há um grande excesso do doador.

Desse modo,

$$(XXVIII) \qquad K = \frac{X}{(D - X)\ (A - X)}$$

Por intermédio das suposições iniciais, sabe-se que $A >> X$ então $(A - X) \sim A$, além disso, pode-se realizar as medidas de densidade ótica numa região onde apenas o complexo absorva e, desse modo, $\varepsilon = d/(X.\ell)$; efetuando-se agora a substituição na equação acima, obter-se-á a seguinte relação:

$$(XXIX) \qquad K = \frac{d}{D.A.\varepsilon.\ell} - (A.d)$$

$$\frac{d}{K} = D \cdot A \cdot \varepsilon \cdot \ell - A \cdot d = \frac{D \cdot \ell}{d} - \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{K.A.\varepsilon}$$

$$(XXX) \qquad \frac{D \cdot \ell}{d} = \frac{1}{\varepsilon \cdot K} \cdot \frac{1}{A} + \frac{1}{\varepsilon}$$

A equação (XXX) é conhecida como equação de Benesi e Hildebrand e diz que um gráfico de $(\ell.D)/d$ em função do inverso da concentração do aceptor $(1/A)$, tem como coeficiente angular o termo $1/(K.\varepsilon)$ e como coeficiente linear $1/\varepsilon$.

Apesar desse método ter sido empregado no estudo de uma série de complexos, entre eles os de SO_2 com solventes aromáticos(29), várias críticas são cabíveis, entre elas o fato de não

(29) L.J. Andrews e R.M. Keefer, J.Am.Chem.Soc., 73, 4169 (1951)

considerar as contribuições do aceptor livre e os grandes erros que são cometidos no tratamento gráfico.

O estudo de espectros eletrônicos de complexos moleculares normalmente se centram em dois aspectos: intensidade e energia, tanto da banda de transferência de carga quanto das do aceptor e doador.

(a) Intensidade :- A intensidade de uma absorção , que está relacionada à força do oscilador, corresponde à área integrada sob a banda; o valor teórico da força do oscilador é dado por

$$f_T = 4{,}704 \cdot 10^{-7} \cdot \bar{\nu}_{máx} \cdot \mu_{en}^2$$

onde
- μ_{en} = momento dipolar da transição e ← n
- $\bar{\nu}_{máx}$ = número de onda no máximo de absorção

ao passo que o valor observado é

$$f_0 = 1{,}35.10^{-8} \cdot \varepsilon_{máx} \cdot (\bar{\nu}_{máx} - \bar{\nu}_{0,5})$$

onde
- $\varepsilon_{máx}$ = coeficiente de extinção molar no máximo de absorção
- $\bar{\nu}_{0,5}$ = meia largura da banda de absorção

O cálculo teórico leva à conclusão de que quanto maior a estabilidade do complexo maior a intensidade da banda de absorção (μ_{en} aumenta), entretanto, apesar disso realmente se verificar em algumas ocasiões, em outras tantas observa-se a situação oposta. A fim de justificar esse fato experimental, Mulliken desenvolveu o conceito de transferência de carga por contato (" *contact charge transfer* ") , que se efetivaria durante o curto espaço de tempo em que as moléculas permanecessem unidas, devido à contatos ao acaso. Esse tipo de interação responderia por 3/4 da intensidade da banda de transferência de carga do complexo $\emptyset.I_2$ (30).

(b) Energia:- A energia de uma banda de transferência de carga é dada pela conhecida relação: $\Delta E = h\nu$. Para inúmeros complexos observou-se uma relação linear entre o potencial de ionização do doador e a frequência de transição (31)

(30) L.E.Orgel e R.S.Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 79, 4839 (1957)
(31) J.Rose, in Molecular Complexes, p. 95, Pergamon Press, Londres (1967)

ESPECTRO VIBRACIONAL

Tanto a molécula doadora como a aceptora possuem cada uma $3N - 6$ (ou $3N - 5$, se for linear) graus de liberdade vibracional; com a complexação tem-se $3(N_D + N_A) - 6$ (ou $3(N_D + N_A) - 5$) graus. Isso significa que 6 (ou 5) rotações ou translações da molécula livre são convertidas em 6 (ou 5) novas vibrações. Todas as novas vibrações são esperadas na região de baixa frequência (normalmente abaixo dos 300 cm^{-1}), dependendo da intensidade da interação e da natureza das moléculas envolvidas na complexação; quando a interação é fraca, a relação entre a constante de força da ligação D—A e a frequência de estiramento é dada, em uma aproximação muito boa, pela expressão para moléculas diatômicas:

(XXXIII) $$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} (\kappa/\mu)^{1/2}$$

onde $\bar{\nu}$ = número de onda correspondente à vibração
κ = constante de força da ligação
μ = massa reduzida

A redistribuição de cargas, inerente à formação do complexo molecular, provoca vários efeitos no espectro vibracional:

- deslocamento em frequências de vibração de D ou A devido ao acoplamento dessas vibrações com outras vibrações de D ou A, devido à alguma alteração eventual de simetria decorrente da complexação,

- deslocamento em frequências de vibração de D ou A devido ao acoplamento de vibrações internas de D ou A com a nova vibração de estiramento D—A,

- deslocamento em frequências de vibração de D ou A relativas a mudanças nas constantes de força de ligações dos reagentes, devido ao caráter da ação do doador ou do aceptor,

- deslocamento em frequências de vibração de D ou A devido a efeitos eletrostáticos, quando as moléculas do doador e do aceptor ficam próximas, na estrutura não-ligada.

Um aspecto que deve ser ressaltado é a intensificação da banda de estiramento X-Y, em complexos do tipo D - X-Y. Para complexos de halogêneos e complexos com ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio) essa intensificação parece ser devida à variação da contri

buição da estrutura dativa com a vibração de estiramento X – A; haveria assim, um fluxo oscilante de elétrons de D para A que seria modulado pela frequência de vibração(32)

C. CLASSIFICAÇÃO

No primeiro Ítem deste capítulo introdutório, mencionou-se o quão abrangente é o termo complexo molecular (que será empregado aqui como sinônimo de complexo doador-aceptor); são expressões que descrevem desde os compostos de adição formados entre ácidos e bases fortes de Lewis, até as interações fracas do tipo "par de contato" que se estabelecem durante o curto espaço de tempo em que as moléculas permanecem próximas devido à colisões moleculares incidentais.

A classificação de tais associações pode ser iniciada pela definição de sua estequiometria; assim, um complexo D_nA_m será chamado de complexo n:m. Quando as forças de transferência de carga predominam sobre as eletrostáticas na estabilização do complexo, geralmente ocorrem efeitos de saturação e a estequiometria resultante é, na maioria das vezes, 1:1; quando, por outro lado, as forças eletrostáticas são preponderantes, não há razão para que outras combinações não apareçam como, por exemplo, 1:2 ou 2:1 (numa interação eletrostática com o benzeno, é possível que haja associação através dos dois lados do anel aromático).

Esse comportame to evidencia uma outra classificação dos complexos : eletrostáticos ou de transferência de carga, de acordo com o tipo de interação que mais contribui para a estabilização dos mesmos. Essa classificação não é, obviamente, simples de ser feita; Drago e Wayland(33) definiram duas grandezas empíricas E_D e C_D como sendo, respectivamente, a capacidade de D atuar eletrostática e covalentemente; a energia de interação entre duas moléculas D e A é então escrita como sendo:

$$(XXXIV) \qquad -\Delta H = E_A E_D + C_A C_D$$

O ácido por eles utilizado como referência foi o iodo, ao qual foi atribuido arbitrariamente o valor $E_A = 1{,}00$ e $C_A = 1{,}00$. Apesar de suas limitações e do arbítrio na avaliação dos parâmetros, os

(32) W.B.Person, J. Chem. Phys., 27, 211 (1957)
(33) R.S.Drago e B.B.Wayland, J.Am.Chem.Soc., 87, 3571 (1965)

resultados concordam com os conceitos qualitativos de ácidos e bases "moles" e "duros" sugeridos por Pearson(34). As interações envolvendo moléculas com momento dipolar permanente, ditas interações dipolo-dipolo, são processos eletrostáticos bastante comuns; quando elas inexistem, o primeiro termo que pode ter contribuição Coulombiana importante é o quadrupolar, que define as interações de quadrupolo-quadrupolo. Se assim mesmo os momentos quadrupolares de D e A forem zero, usam-se os termos de ordem maior (octopolo , hexapolo, etc), cuja importância diminui à medida em que a ordem aumenta. Além disso, devem ser consideradas também as interações de indução: Hanna(35) evidenciou a importância da interação de quadrupolo-dipolo induzido na estabilização de complexos de benzeno com halogêneos.

Se a transferência de carga é o fator mais importante na determinação das características do complexo, faz-se uma classificação segundo o tipo de transferência de carga que se observa . Mulliken (36) sugeriu uma classificação de doadores , aceptores e complexos, de acordo com o tipo de ação doadora e aceptora. Essa classificação está sumarizada na tabela a seguir.

Nº DE e^-	TIPO FUNCIONAL	TIPO ESTRUTURAL	
		DOADOR	ACEPTOR
ÍMPAR	RADICAL	R	Q
PAR	INCREVALENTE	n	v
PAR	SACRIFICIAL	$b\sigma$	$a\sigma$
PAR	SACRIFICIAL	$b\pi$	$a\pi$

TABELA 1

(34) R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963)
(35) M.W. Hanna, J. Am. Chem. Soc., 90, 285 (1968)
(36) R.S. Mulliken, J. Phys. Chem., 56, 801 (1952)

D. MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO

Os métodos empregados no estudo das estruturas de complexos moleculares usualmente baseiam-se na medida das propriedades moleculares e macroscópica dos mesmos. Como moleculares entendem-se as propriedades óticas, de difração (de elétrons, nêutrons e raio-X no estudos das estruturas cristalinas), de ressonância (ressonância de spin eletrônico, ressonância magnética nuclear , ressonância de quadrupolo nuclear, principalmente) e momento de dipolo (usado no estudo da natureza iônica do complexo); as propriedades óticas incluem os espectros em toda a faixa eletromagnética acessível à experimentação, assim como dispersão ótico-rotatória (DOR), dicroísmo circular (DC) e polarimetria. O espectro no visível e ultra-violeta fornece informações sobre o caráter da ligação, o espectro vibracional sobre a simetria e presença de grupos específicos de átomos, enquanto que o espectro de microondas pode elucidar a conformação e, as vezes, a dimensão molecular; DOR, DC, e polarimetria são técnicas importantes no estudo de moléculas assimétricas.

As propriedades macroscópicas investigadas são: condutância, propriedades coligativas (abaixamento do ponto de congelamento, elevação do ponto de ebulição, abaixamento da pressão de vapor, etc), solubilidade, susceptibilidade magnética e propriedades térmicas (como por exemplo, os pontos de transição e os coeficientes de Trouthon).

E. APLICAÇÕES

São inúmeras as possibilidades de aplicações que esses complexos apresentam e, à medida em que aumenta o nosso conhecimento sobre eles, mais perspectivas se abrem. Sua participação nos processos de catálise já é conhecido há algum tempo(37); mais recentemente, o complexo de piridina com SO_2 vem sendo utilizado como catalisador em algumas reações de polimerização(38,39). Várias são, também suas possibilidades nos problemas de superfícies, como

(37) A.V. Topchiev, in Boron Fluoride and its Compounds as Catalysts in Organic Chemistry, p. 10, Pergamon Press, Londres (1959)
(38) P. Ghosh e S. Biswas, J.Macromol. Sci.Chem., A16(5), 1033 (1981)
(39) Z. Pawelka et al., J.Phys. Chem., 85, 3431 (1981)

processos de adsorção sobre metais(40), adsorção de corantes sobre fibras(41) e ação lubrificante que certos compostos apresentam(42); outro importante campo de aplicação está relacionado com a síntese de compostos orgânicos : durante a nitração de compostos aromáticos, por exemplo, ocorre a formação de complexos moleculares(43) . O fato desses complexos possuirem geralmente resistividades menores do que aquelas dos sólidos orgânicos(44), faz com que se comportem como semicondutores(45), sendo que em alguns casos, a condutividade elétrica pode ser comparada à dos metais, constituindo-se nos chamados "metais orgânicos"(46,47,48,49); outra aplicação decorrente desse comportamento, é o emprego de complexos na eletrografia (xerografia) em substituição ao selênio como fotocondutor (50). No campo da eletroquímica, vem se registrando crescente interesse nas baterias de Lítio de alta densidade de corrente(51), particularmente naquelas que utilizam SO_2 dissolvido em solvente orgânicos com os quais ele, seguramente, interage(52), aliás, solventes não-aquosos (N,N-dimetilanilina por exemplo) podem ser usados como absorvedores de SO_2 em gases industriais(53), havendo que se lembrar aqui, que o dióxido de enxofre é, hoje, um dos principais poluentes atmosféricos, correspondendo a 95% das emissões por fontes antropogênicas(54).

(40) (a) A.A. Fos, Trans. Eletrochem. Soc., 82, 259 (1942)
(b) J.C.P.Mignolet, Disc. Faraday Soc., 82, 105 (1950)
(41) D.S.E. Campbell et al., J. Soc. Dyers and Colour, 73, 546 (1957); apud. J.Rose in Molecular Complexes, p. 160, Pergamon Press, Londres (1960)
(42) R.W. Roberts e R.S.Owes, Nature, 200, 357 (1963)
(43) H.M. Buck, Tetrahedron Lett., nº 9, 5 (1960)
(44) M.M. Labes et al., Proc. Int. Conf. Semiconductor Phys. Prague, 1960, 850; apud J.Rose in Molecular Complexes, p.161, Pergamon Press, Londres (1960)
(45) M.M. Labes, J. Chem. Phys., 35, 2016 (1961)
(46) D.S. Acker e W.R. Hertler, J. Am. Chem. Soc., 84 3370 (1962)
(47) L.R.Melby et al., J. Am. Chem. Soc., 84, 3374 (1962)
(48) L.R.Melby, Can. J. Chem., 43, 1448 (1965)
(49) M.R.Bryce e L.C.Murphy, Nature, 309, 119 (1984)
(50) R.M. Shaffert, IBM J.Res.Develop., 15, 75 (1971); apud R. Foster, J.Phys. Chem., 84, 2135 (1980)
(51) J.O. Besenhard e G. Eichinger, J.Eletroanal.Chem., 68, 1 (1976)
(52) W.A. Adams et al., Can. J. Chem., 61, 37 (1983)
(53) K. Semaru, Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes, (J.B.Pfeiffer, ed.), Adv. Chem. Ser., 139 (1975)
(54) J.P.S. Valente, Determinaçao de traços de SO_2 e sulfeto inorg. no meio ambiente por titulaçao biamperométrica, Dissertaçao de Mestrado, p.5, Inst. Química USP (1983)

I.2. CARACTERÍSTICAS DOS SISTEMAS ESTUDADOS

A. ALGUMAS PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

A par das aplicações mencionadas na página anterior, o SO_2 no estado líquido possui uma série de características que o transformam num ótimo solvente, tendo sido classificado como um dos solventes de ação similar à da água(55). Os compostos orgânicos são geralmente bastante solúveis nele, à exceção dos hidrocarbonetos alifáticos saturados (fato que é, aliás, usado com frequência, no processamento de óleos minerais(56)), resultando em soluções que são, via de regra, intensamente coloridas. O dióxido de enxofre é um excelente meio para uma série de reações orgânicas, como por exemplo, a reação de cloretos ácidos com cetenos, permitindo rendimentos duas vezes maiores do que os obtidos usando clorofórmio como solvente.

PROPRIEDADE	VALOR	TEMPERATURA(ºC)
CALOR DE VAPORIZAÇÃO	83,122 g-cal g^{-1}	20
CALOR DE FUSÃO	2,060 Kcal.mol^{-1}	-
CONSTANTE DIELÉTRICA	17,6	-20
DENSIDADE	gás = 2,927 $g.l^{-1}$ líq.= 1,434 $g.l^{-1}$	
PONTO DE EBULIÇÃO	- 10 ºC	
PONTO DE FUSÃO	- 72,7 ºC	
VISCOSIDADE (LÍQ.)	η = 4,03 - 0,0363 T (ºC)	
MOMENTO DIPOLAR	1,62 D	

TABELA 2 :- Algumas propriedades físicas do dióxido de enxofre

(55) G.Jander, in Die Chemie in WasserÄhnlichen LÖsungsmitteln, Springer-Verlag, Berlin (1949); apud. H.S. Harry, in Química dos Solventes Não-aquosos, Ed. Polígono, São Paulo (1969)

(56) R.A. Zingaro, in Nonaqueus Solvents, p. 46, D.C. Heath & Co., Massachussets (1968)

De maneira análoga aos hidratos cristalinos formados pela água, o SO_2 forma solvatos estáveis com muitas substâncias(55 e 57), sendo que os calores de solvatação são geralmente menores do que os correspondentes à formação de amoniatos e hidratos para os mesmos solutos.

Quanto aos dados estruturais, a molécula de SO_2 pertence ao grupo de pontos C_{2v}, o comprimento da ligação S–O é 1,430 A no sólido(58) e 1,431 A no gás(59); o ângulo O–S–O é 119°30' (no sólido) e 119° no gás. Dados relativos à energia de ionização, eletroafinidade e frequências de vibração estão tabelados abaixo:

NÍVEL	ENERGIA DE IONIZAÇÃO (eV)
$4\ a_1$	12,45
$3\ b_2$	13,30 (média)
$1\ a_2$	
$1\ b_1$	
$3\ a_1$	16,60 (média)
$2\ b_2$	
$2\ a_1$	20,65
ELETROAFINIDADE(61)	1,1

TABELA 3 :- Energias de Ionização(60) e eletroafinidade do dióxido de enxofre.

(57) G. Jander e H. Mesech, Z. Physik. Chem., A183, 121 (1938)
(58) B. Post et al., Acta Crystal., 5, 372 (1952)
(59) J. Haase e M. Winnewisser, Z. Naturforsch, Teil A, 23, 61 (1968)
(60) J.G. Norman, Mol. Phys., 31, 1191 (1976)
(61) J.J. Grabowski et al., J. Chem. Phys., 80(1), 575 (1984)

GÁS		LÍQUIDO	SÓLIDO		ATRIBUIÇÃO
IR(62)	RAMAN(63)	RAMAN(64)	IR(62)	RAMAN(65)	
			517		
518	518,2	520,3	521	521,9	ν_2
		523,1	528	524,3	
			535	543,0	
			1121		
			1140		
1151	1151,3	1144,8	1144	1143,8	ν_1
				1148,2	
				1153,8	
			1303		
			1310	1310,6	
			1322	1323,6	
1362	1361,5	1137,0	1334	1337,0	ν_3
2296			2287		
			2432		
2500			2455		

TABELA 4 :- Frequências vibracionais do SO_2, em cm^{-1}

O fato do espectro Raman do SO_2 no estado líquido apresentar as três frequências fundamentais mostra que não se trata de uma molécula linear simétric. , além disso, a medida dos fatores de depolarização dessas bandas indica que a única estrutura possível é a angulada, com plano de simetria perpendicular ao plano da molécula(66).

O espectro eletrônico do SO_2 no estado gasoso apresenta duas bandas na região ultravioleta : uma fraca com $\varepsilon_{máx}$ de 0,2 aproximadamente, atribuída à transição $^3B_1 \leftarrow {}^1A_1$ (probida por spin), localizada entre 330 e 380 nm, e outra mais intensa ($\varepsilon_{máx}$ ao redor de 400) entre 330 e 260 nm, atribuída à transição permitida $^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$.

(62) P.A. Giguère e M. Falk, Can.J.Chem., 43, 1833 (1965)
(63) M.H. Brooker e H.H.J. Eysel, J.Raman Spect., 11, 322 (1981)
(64) M.H. Brooker e H.H.J. Eysel, J.Phys.Chem., 88, 6201 (1984)
(65) M.H. Brooker, J. Mol. Struct., 112, 233 (1984)
(66) G.Herzberg, in Molecular Spectra and Molecular Structure, p.285, v.II, D. Van Nostrand Co. Inc., N. York (1962)

B. COMPLEXOS MOLECULARES COM SO_2

Dentre os compostos de enxofre é seguramente o SO_2 um dos que apresentam as propriedades ácido-base mais interessantes; em associações intermoleculares, o dióxido de enxofre pode atuar tanto como um doador de carga através dos elétrons desemparelhados do oxigênio, quanto como um aceptor por intermédio de seu orbital molecular de mais baixa energia e vago, localizado principalmente no átomo de enxofre.

COMPOSTO	$\nu_{sim.}$ (cm^{-1})	$\nu_{assim.}$ (cm^{-1})
SO_2 (em benzeno)	1148	1335
$(C_2H_5)_3N.SO_2$	1120	1262
$SO_2.AlBr_3$	1088	1446
$SO_2.GaBr_3$	1087	1448
$SO_2.AlCl_3$	1085	1447,5

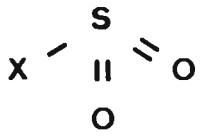
TABELA 5 :- Frequências de estiramento para o SO_2 em alguns complexos(67).

Os resultados experimentais acumulados mostram que há um comportamento diferenciado das bandas de estiramento simétrico e assimétrico do SO_2, quando a complexação se dá por um ou por outro sítio: se a molécula atua como um ácido de Lewis recebendo carga, então as bandas de estiramento simétrico e assimétrico se deslocam para frequências menores, caso contrário, ou seja, caso se comporte como uma base de Lewis, a banda de estiramento simétrico desloca-se para frequências menores, ao passo que a de estiramento assimétrico para frequências maiores (tab. 5); esse comportamento vem sendo usado amiúde na determinação do papel do SO_2 nos processos de transferências de carga(68).

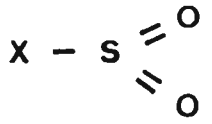
Uma outra característica interessante que essa molécula apresenta é a capacidade de coordenar-se através de diferentes geometrias(69).

A interação se processa entre os mais variados tipos de substâncias, desde solventes como o benzeno e etanol até íons haletos, passando por íons metálicos e substâncias orgânicas neu

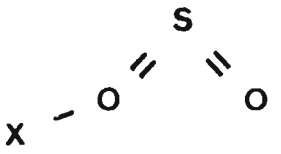
(67) E.N. Gur'yanova et al., Z. Obshch. Khim., 51 (7), 1639 (1981)
(68) D.M. Byler e D.F. Shriver, Inorg. Chem., 15, 32 (1976)
(69) G.J. Kubas, Inorg. Chem., 18(1), 182 (1979)



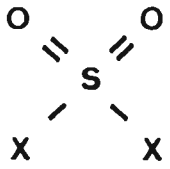
PIRAMIDAL



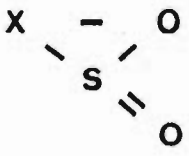
COPLANAR



LIGADO PELO OXIGENIO



EM PONTE



LIGADO PELO OXIGENIO E ENXOFRE

fig. 5 :- Possíveis geometrias de coordenação do SO_2

tras, como as aminas por exemplo. Várias publicações sobre a interação de SO_2 com diversos solventes já foram apresentadas(70 ,71, 72,73,74,75,76), a maior parte das quais utilizando espectroscopia eletrônica (70,71,72,73,74); dados por calorimetria direta também foram obtidos(75,76).

SUBSTÂNCIA	SOLVENTE	T(ºC)	K	$\Delta H(Kcal.mol^{-1})$	$\epsilon_{máx}$	$\lambda_{máx}$	REF.
METANOL	CCl_4	23,1	2,37	---	995	2745	(70)
ETANOL	"	"	2,25	- 3,64	894	2745	(70)
ETANOL	ø	23,0	2,25	- 3,64	894	2775	(71)
n-PROPANOL	-	23,4	1,85	---	775	2785	(71)
n-BUTANOL	-	24,0	0,80	---	920	2790	(71)
BENZENO	_	25,0	0,47	- 7,80	3850	2800	(72)
BENZENO	CCl_4	25,0	0,47	---	3850	2800	(73)
BENZENO	n-hexano	---	---	$-1,03\pm0,15$	---	2800	(72)
o-XILENO	n-hexano	---	---	$-2,28\pm0,08$	---	3100	(72)
o-XILENO	CCl_4	25,0	1,65	---	2700	2960	(73)
m-XILENO	"	25,0	1,49	---	2940	2960	(73)
p-XILENO	"	25,0	1,34	---	2640	2960	(73)
MESITILENO	CCl_4	25,0	2,11	---	3230	3050	(73)
MESITILENO	n-hexano	---	---	$-2,23\pm0,02$	---	3100	(72)
CLOROBENZENO	CCl_4	25,0	0,33†	---	2900*	2880	(73)
TOLUENO	CCl_4	25,0	0,79	---	3450	2840	(73)

† valor médio; * valor aproximado

TABELA 6

(70) P. De Maine, J. Chem. Phys., 26(5), 1039 (1957)
(71) P. De Maine, J. Chem Phys., 26(5), 1203 (1957)
(72) P. De Maine, J Chem Phys., 26(5), 1203 (1957)
(73) L.J. Andrews e K.J. Keefer, J. Am. Chem. Soc., 43, 4171 (1951)
(74) D. Booth et al., Trans. Faraday Soc., 55, 1293 (1959)
(75) J. Balej e A. Regner, Collect. Czech. Chem. Comm., 21, 1545 e 1553 (1956)
(76) R.L. Benoit e E. Milanova, Can. J. Chem., 57, 1319 (1979)

SUBSTÂNCIAS	$\Delta H(Kcal.mol^{-1})$	REF.
NDA	15,0	75
DMSO	13,0	76
PIRIDINA	11,6	"
DIMETILFORMAMIDA	10,9	"
TETRAHIDROFURANO	9,4	"
TRIMETILFOSFATO	8,9	"
CARBONATO DE PROPILENO	7,5	"
SULFOLANO	7,3	"
ETILACETATO	7,1	"
ACETONITRILA	7,1	"
NITROBENZENO	6,3	"
1,2-DICLOROETANO	5,5	"
NITROMETANO	6,2	"
ÁGUA	6,26	"

TABELA 7

O dióxido de enxofre líquido, age sobre os íons haletos e pseudo-haletos, produzindo sólidos de coloração amarela; os espectros no ultravioleta de soluções desses solvatos mostram uma banda nova e intensa, próxima à região visível do espectro(77) , cuja energia é linearmente proporcional ao potencial de ionização do haleto , caracterizando a interação doador-aceptor. Lippincott e

(77) E.J. Woohouse e T.H. Norris, Inorg. Chem., 10, 614 (1971)

Welsh (78) estudaram esse sistema por espectroscopia no infraverme lho e seus resultados estão resumidos na tabela seguinte. Vários outros trabalhos tratam sobre o mesmo sistema (79).

COMPOSTOS	$\nu_{assim.}$ (cm^{-1})	$\nu_{sim.}$ (cm^{-1})
SO_2	1340	1150
3 NaI.8 SO_2	1307	1117
KI.4 SO_2	1294	1116
LiI. x SO_2	1300 (ombro)	1118
NH_4I. x SO_2	1299	1115
CaI_2. x SO_2	1294	1112
BaI_2. x SO_2	1292	1115
SrI_2. x SO_2	1302	1120
KSCN. x SO_2	1308	1123
KCl e SO_2	não há deslocamento	não há deslocamento
KBr e SO_2	não há deslocamento	não há deslocamento

TABELA 8

	O_2S - RhX	O_2S - $N(CH_3)_3$	O_2S - IX	O_2S - SO_2
S - Y (A)	2,450	2,062	3,391	2,39
O - S - O (º)	113,8	114,8	116,1	108,0
S - O (A)	1,451	1,396	1,403	1,50
α (º)	30,3	22,0	21,3	15,0
Y - S - O (º)	106,0	97,3	100,8	98,7

TABELA 9

(78) E.R. Lippincott e F.E.Welsh, Spectroch. Acta, 17, 123 (1961)
(79) (a) S.B.Salama et al., J.Mol.Struct., 60, 73 (1980)
(b) A. Salama et al., J.Chem.Soc. (A), 1112 (1971)
(c) S. Wasif, J.Chem.Soc. Dalton Trans., 2148 (1973)
(d) P.G.Eller et al., Inorg. Chem., 17(4), 894 (1978)
(e) S.B. Salama et al., J.Chem.Soc. Dalton Trans., 151 (1975)
(f) S. Wasif et al., J.Chem.Soc. Dalton Trans., 2239 (1975)
(g)M.A. Khan et al., J.Chem.Soc. Dalton Trans., 915 (1978)
(80) M.R. Snow e J.A. Ibers, Inorg. Chem., 12(1), 228 (1973)

Nas associações com metais de transição, o SO_2 desempenha papel anfótero(81,82,83).

COMPOSTO	$\nu_{sim.}(cm^{-1})$	$\nu_{assim.}(cm^{-1})$	OBS.
SO_2	1150	1340	em CH_3CN
KI. $4SO_2$	1116	1294	" "
$Pt(CH_3)(P\phi_3)_2I - SO_2$	1138	1322	" "
$Pt(CH_3)(P\phi_3)_2I - SO_2$	1127	1305	em NUJOL
O_2S-Ir(CO)Cl$(P\phi_3)_2$	1057	1214, 1188	" "
O_2S-Ir(CO)$(P\phi_3)_2$I-SO_2	1040*, 1140	1323, 1185, 1156†	" "
$O_2S - N(CH_3)_3$	1095	1230	" "

*valor médio, † valor incerto

TABELA 10

A tabela 10 mostra que os deslocamentos de frequência são substancialmente maiores nos casos em que o SO_2 se liga diretamente ao metal (ou ao nitrogênio como no complexo com trimetilamina) implicando numa interação mais forte; esse fato é confirmado pela tabela 9 que apresenta alguns aspectos sobre a geometria dos complexos, entre eles, as distâncias da ligação S-Y, que são substancialmente menores nesses casos.

Relativamente às interações com moléculas orgânicas neutras, vários sistemas já foram estudados: hidrocarbonetos aromáticos polinucleares(84,85), piridina(86), além dos que já mencionamos nas páginas anteriores, são alguns dos exemplos entre vários outros. A maioria das investigações, entretanto, emprega apenas espectroscopia eletrônica visando obter valores de constantes de equilíbrio e há muito pouca informação sobre suas estruturas.

(81) L.H. Vogt Jr. et al., Inorg. Chem., 4, 1157 (1965)
(82) C. Barbeau e R.J. Dubey, Can. J. Chem., 51, 3684 (1973)
(83) K.W. Muir e J.A. Ibers, Inorg. Chem., 8, 1921 (1969)
(84) S. Chan et al., Tetrahedron Lett., 13, 1193 (1975)
(85) T. Nagai e N. Tokura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 39(5), 868 (1966)
(86) C.L.Gardner e R.W. Day, Can. J. Chem., 62, 986 (1984)

C. ALGUMAS PROPRIEDADES DAS AMINAS AROMÁTICAS

As aminas aromáticas são bases muito mais fracas do que as alifáticas (tab.11) devido principalmente ao forte efeito mesomérico +M que os amino grupos apresentam quando ligados a um sistema conjugado(87); esse efeito seria máximo se tais aminas tivessem estrutura planar, entrementes, isso não ocorre.

COMPOSTO	$pK_a(H_2O)$
ANILINA	4,60
$H_3C\text{-}NH_2$	10,63
CICLOHEXILAMINA	10,66

TABELA 11

Todas as bases estudadas neste trabalho podem ser representadas por

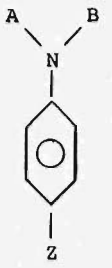


fig. 6

onde $\begin{cases} A = B = -H,\ -CH_3 \text{ ou } -C_2H_5 \\ Z = -H,\ -NH_2 \text{ ou } -N(CH_3)_2 \end{cases}$

A estrutura de todas elas são correlatas à da anilina, sobre a qual foram publicados vários trabalhos(88,89,90). Os resultados encontram-se na tabela seguinte e mostram a natureza piramidal do átomo de nitrogênio.

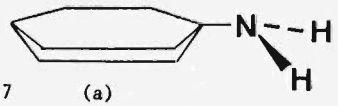
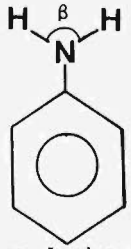


fig. 7 (a)



(b)

(87) P.Sykes, in A guidebook in Org. Chem., 2ª ed., Longman, Londres (1966)
(88) J.Brand et al., J.Mol.Spect., 20, 359(1966)
(89) D.G.Lister et al., Chem.Comm., 152(1966)
(90) D.G.Lister et al., J.Mol.Struct., 23, 253 (1974)

	REF. (90)	REF. (89)
θ (º)	37º 29' ± 2º	39º 21'
β (º)	113º 06' ± 2º	113º 54'
C - N (A)	1,403 ± 0,002	1,431

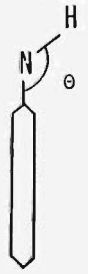


TABELA 12

Para as diaminas, estudos feitos usando raio-X fornecem valores relativos à estrutura; as distâncias estão em angstrons e os ângulos em graus.

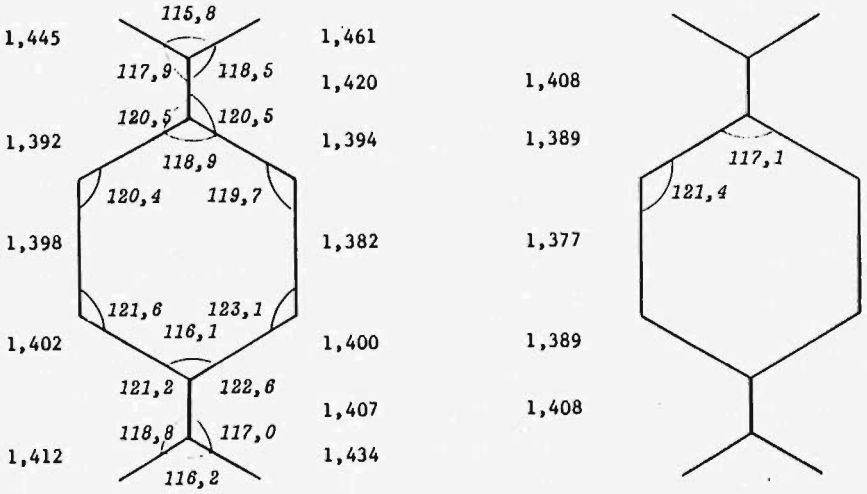


fig. 8 (a) TPD(91) (b) PFD (92)

No caso da PFD, o mesmo trabalho detecta a presença de ligações de hidrogênio (NH...N), com a distância N-N compreendida entre 3,19 e 3,28 A.

(91) G. Katagiri et al., Acta Crystal., B35, 2264 (1979)
(92) Z.P. Povet'eva e Z.V. Zvonkova, Kristallografiya 1975, 20(1), 69 - 73; apud Chem. Abstr., 83, 19513 e (1975)

Os espectros eletrônicos das aminas estudadas são muito semelhantes e podem ser discutidos com base no espectro eletrônico do benzeno, que exibe três absorções(93) : duas intensas em 180 nm ($\varepsilon_{máx}$ de 47000, aproximadamente) e 200 nm ($\varepsilon_{máx}$ de cerca de 7000) e uma fraca em 260 nm ($\varepsilon_{máx}$ aproximadamente igual a 220). A banda de menor energia, que possui estrutura vibracional, corresponde a uma transição eletronicamente proibida mas vibronicamente permitida.

Apesar de todas essas 3 bandas serem significativamente afetadas pela substituição, apenas as duas localizadas em menor energia possuem interesse por se situarem numa região do espectro de mais fácil acesso.

A substituição de um próton por um grupo polar e com elétrons desemparelhados, como é o caso do grupo NH_2, provoca um deslocamento das bandas de absorção para o vermelho, além de intensificá-las(94), além disso, há a banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ na mesma região da banda de menor energia do sistema aromático.

SUBSTÂNCIA	λ (nm)	$\varepsilon_{máx}$	λ (nm)	$\varepsilon_{máx}$
ANI	234,5	9670	287	1620
NMA	245	11100	293	1880
NDA	251	11600	298	2290
NEA	259,5	1390	303,5	195
PFD	243	10500	308	1700

TABELA 13 (95)

(93) H.H. Jaffé e M. Orchin, in Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley and Sons, New York (1962)
(94) C.N.R. Rao, in Ultra-violet and Visible Spectroscopy - Chemical Applications 2º ed., Butterworth & Co. Ltd., Londres (1967)
(95) Sadtler Res. Lab. Inc., UV Spectra, Philadelphia (1970)

Algumas constantes físicas das aminas encontram-se nas tabela abaixo:

SUBST.	P.M.	P.F(ºC)	P.E.(ºC)	d_4^{20}	FORMA
ANI	93,13	- 6,3	184,13	1,02173	líq. incol.
NMA	107,16	- 57	196,25	0,98912	líq. amarelo
NDA	121,18	2,45	194,15	0,95594	líq. am. pal.
NEA	149,24	- 38,8	216,27	0,93507	líq. amarelo
PFD	108,15	140	267	- - -	sól. branco
TPD	164,25	51	260	- - -	sól. branco

TABELA 14 (96)

D. COMPLEXOS COM AMINAS AROMÁTICAS

Um dos exemplos mais conhecidos de complexação de amina é dado pelo produto de adição entre NH_3 e BF_3 :

$$H_3N: + BF_3 \rightleftarrows H_3N : BF_3$$

Por uma série de motivos, o caráter doador de elétrons das aminas alifáticas foi estudada em maior estensão e profundidade do que o das aminas aromáticas, mesmo assim, algumas delas foram estudadas em maior detalhe, devido ao seu grande poder de doação de carga. É o caso, por exemplo, da TPD(97,98,99,100) que forma complexos bastante estáveis com aceptores variados.

Sistemas constituídos de aminas aromáticas e halogêneos (em especial o I_2), também já foram objeto de investigações(101,102, 103). Também merece menção os complexos de aminas aromáticas com nitrobenzenos, extensivamente estudados nos primórdios das investigações sobre complexos moleculares (veja ítem I.1. deste capítulo).

(96) CRC - Handbook of Chemistry and Physics, 64th ed.(Robert C. Weast, ed.), Flórida (1983)
(97) Y. Ohashi et al., Bull.Chem.Soc.Jpn.,40, 1789 (1967)
(98) D.L. Boer et al., Acta Crystal., B28, 835 (1972)
(99) A.W. Hanson, Acta Crystal., B24, 768 (1968)
(100) J.L. Boer e A. Vos, Acta Crystal., B24 542 (1968)
(101) R. Foster e T.J. Thomson, Trans. Faraday Soc., 59, 1059 (1963)
(102) A.K. Chandra e D.C. Mukherjee, Spectroch. Acta, 19, 731 (1963)
(103) H. Tsubomura, J. Am. Chem. Soc., 82, 40 (1960)

E. COMPLEXOS DE AMINAS AROMÁTICAS E SO_2

Conforme já tivemos a oportunidade de mencionar, grande parte das investigações espectroscópicas de complexos doador-acep tor dizem respeito a halogênios e interhalogêneos(104). O caso par ticular de sistemas envolvendo aminas aromáticas e SO_2, apesar de conhecido há bastante tempo(105), apresenta informações escassas e contraditórias; desde o surgimento do primeiro trabalho sobre a in teração de dióxido de enxofre com aminas aromáticas, até 1931, os poucos trabalhos publicados sobre esse sistema ocupavam-se da de finição da estequiometria do produto resultante(106,107,108) que era feita mediante o registro do volume de SO_2 captado por uma mas sa conhecida da amina. Coube a Hill(109) realizar um estudo mais cuidadoso para a interação de SO_2 com anilina, obtendo entre ou tras informações, o calor de dissociação do mesmo (ΔH=19,6 Kcal por mol), a partir de resultados termodinâmicos ; em um trabalho poste rior, Hill e colaboradores(110) ampliaram esses estudos para outras aminas aromáticas e alifáticas. Os valores obtidos para as aminas alifáticas são demasiado baixos quando comparados aos das aromáti cas, se pensarmos em termos dos valores de pK_b (tab. 15)

COMPOSTO	pK_b(87)	ΔH (Kcal.mol^{-1})
o-TOLUIDINA	9,55	20,2
m-TOLUIDINA	9,28	22,6
p-TOLUIDINA	8,90	24,1
n-AMILAMINA	3,37	3,5
n-HEPTILAMINA	3,35	6,4

TABELA 15

Bright e Jasper(111) investigaram o sistema NDA.SO_2 ob tendo a densidade e a tensão superficial. A primeira evidência da formação de um complexo 1:1 foi dada por Bright e Fernelius(112) ,

(104) C.N.R. Rao et al., Applied Spect. Rev., p. 1, v. 5, (Edward G. Brame Jr., ed.), Marcel Dekker,Inc., New York, (1972)
(105) A.W.Hoffman, Ann.Chem.Pharm., 47, 64 (1843); apud A.E.Hill, J.Am.Chem.Soc., 53, 2598 (1931)
(106) Schiff, Ann., 140, 125(1866); apud A.Hill, J.Am.Chem.Soc., 53, 2598 (1931)
(107) Boessneck, Ber., 21, 1910 (1888); apud A.Hill, J.Am.Chem.Soc.,53,2598(1931)
(108) A.Korezynski e M.Glebocka, Gazz.Chim.Ital., 50, I, 378 (1920)
(109) A.E.Hill, J.Am.Chem.Soc., 53, 2598 (1931)
(110) A.E.Hill e T.B.Fitzgerald, J.Am.Chem.Soc., 57, 250 (1935)
(111) J.R.Bright e J.J.Jasper, J.Am.Chem.Soc., 63, 3486 (1941)
(112) J.R.Bright e W.C.Fernelius, J.Am.Chem.Soc., 65, 637 (1943)

através do estudo do equilíbrio temperatura-concentração, onde há discrepância no valor da densidade do complexo em relação ao valor publicado no trabalho anterior (apesar do ponto de fusão ser concordante).

A única investigação envolvendo espectroscopia vibracional desses complexos foi feita por Byrd(113), novamente sobre o sistema NDA.SO_2; esse estudo se restringiu, entretanto, à região compreendida entre 1400 e 1100 cm^{-1} e nenhuma informação definitiva pode ser obtida dos espectros.

Foote e Fleischer(114) efetuaram medidas de pressão de vapor em sistemas de dois componentes, formados por SO_2 e uma série de aminas aromáticas, determinando as fórmulas dos complexos sólidos que se formavam entre -20ºC e 30ºC.

Mais recentemente, obtiveram-se informações sobre a estrutura cristalina do complexo 1:2 formado entre a TPD e o SO_2 (115), através de difração de raio-X. O sistema ANI.SO_2 foi novamente estudado do ponto de vista termodinâmico(116), bem como o sistema p-toluidina/SO_2(117).

F. OBJETIVOS DESTE TRABALHO

No desenrolar de todo este capítulo, procuramos evidenciar a importância de estudos sobre processos de transferência de carga e, mais especificamente sobre as interações entre aminas aromáticas e dióxido de enxofre. A pouca informação sobre tais sistemas, aliada à sua relevância, estimularam o desenvolvimento deste trabalho, que buscou principalmente:

- caracterizar as espécies formadas na complexação,
- estabelecer uma correlação entre a basicidade da espécie doadora e as frequências de estiramento S-O , nos complexos formados,
- estudar o efeito da temperatura na estrutura dos complexos,
- obter informações sobre o efeito do solvente na interação.

(113) W.E.Byrd, Inorg. Chem., 1, 762 (1962)
(114) H.W.Foote e J.Fleischer, J.Am.Chem.Soc., 56, 870 (1934)
(115) J.D. Childs et al., Inorg. Chem., 14(6), 1386 (1975)
(116) J.G. Westra et al., J.Chem. Thermodynamics, 10, 343 (1978)
(117) J.A. Stals et al., J.Chem.Thermodynamics, 11, 1107(1979)

II. P R O C E D I M E N T O E X P E R I M E N T A L

II.1. PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES

Anilina, N-metilanilina, N,N-dimetilanilina e N,N-dietilanilina (produtos Merck) foram purificadas através do procedimento usual, por destilação sobre zinco metálico; foram observados os seguintes pontos de ebulição:

SUBSTÂNCIA	P.E.(ºC)	P.E.(ºC) lit.(96)
ANI	178	$184,13^{760}$
NMA	188	$196,25^{760}$
NDA	186	$194,15^{760}$
NEA	DEST.MOLECULAR	$216,27^{760}$

TABELA 16

As aminas sólidas foram purificadas por recristalização sendo que a PFD (Fischer Sci.Co.) foi recristalizada de água e ao abrigo da luz e a TPD (Aldrich Chem.Co. Inc.) de éter de petróleo . Os pontos de fusão foram registrados e encontram-se em concordância com os valores da literatura.

SUBSTÂNCIA	P.F.(ºC)	P.F.(ºC) lit.(96)
PFD	139 - 140	140
TPD	48 - 49	51

TABELA 17

II.2. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS

A literatura existente reporta essencialmente três métodos diferentes para a obtenção dos complexos:

- Captação :- aqui, certa massa conhecida da amina é colocada em um sistema de vidro onde faz-se vácuo e, a seguir, introduz-se SO_2 seco através de uma bureta apropriada; a captação do gás é registrada pela bureta permitindo a definição da estequiometria do complexo.

- Borbulhamento :- emprega-se neste caso uma solução em solvente adequado (eventualmente a substância pura) e borbulha-se o dióxido de enxofre através dela.

- Condensação :- este método utiliza a solubilização da amina em SO_2 líquido, com posterior evaporação do excesso de gás.

As técnicas adotadas neste trabalho foram a condensação e o borbulhamento. Esta última foi utilizada quando se desejava estudar o efeito de quantidades crescentes de SO_2: a amina era colocada em um sistema de vidro e borbulhava-se N_2 por cerca de 15 minutos, a seguir, o N_2 era substituído por SO_2 seco, obtendo-se assim o complexo. Este método, entretanto, além de não ser eficiente quando da formação de complexos sólidos , devido à tendência à obstrução do fluxo de gás, não permitia que se definisse claramente o ponto se saturação da amina (fig. 9).

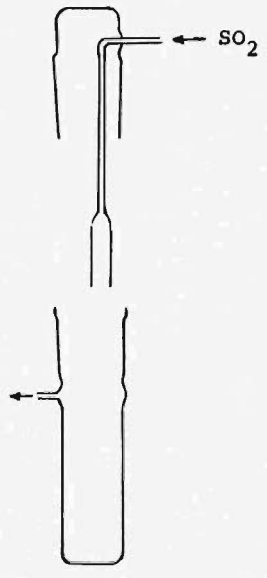


fig. 9

A condensação do SO_2 sobre a amina permitiu esse controle, além de fazer com que os complexos fossem obtidos de maneira mais funcional e tivessem um contato menor com a atmosfera: as aminas eram introduzidas em um sistema de vidro munido de torneira e "dedo frio", conectava-se o sistema à linha de vácuo e bombeava-se por cerca de trinta minutos, a seguir, permitia-se a entrada de SO_2 o qual, condensando no "dedo frio" resfriado por uma mistura de gelo seco e acetona, gotejava sobre as aminas. O excesso de SO_2 era então evaporado e o produto resultante, manipulado em câmara seca, era acondicio

nado em ampolas (fig. 10).

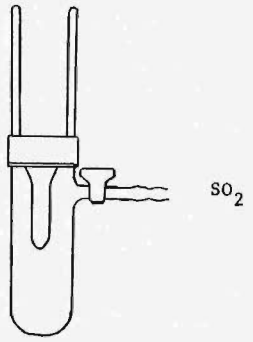


fig. 10 :- Sistema de vidro usado na preparação dos complexos: o SO_2 era admitido no sistema, onde havia sido feito vácuo e condensava no "dedo frio"

Foram estudadas seis aminas, das quais quatro são líquidas nas condições ambientes (ANI, NMA, NDA e NEA) e duas são sólidas (PFD e TPD); dentre as aminas líquidas, apenas a anilina origina um produto sólido, de côr amarela e estequiometria 1:1, sendo que todas as outras, em contato com o SO_2 resultam numa mistura de equilíbrio, de coloração alaranjada intensa.

$$\text{Ø-NXY} + SO_2 \rightleftarrows \text{Ø-NXY}.SO_2$$

A NMA não saturada com SO_2 produz após algum tempo (tipicamente cerca de 40 horas) cristais incolores e bastante estáveis à ação da umidade; a análise química desse sólido forneceu resultados que discordam daqueles esperados:

CONSTITUIÇÃO	% C	% N	% H	% S
$NMA.SO_2$	49,1	8,2	5,3	18,7
$(NMA)_2.SO_2$	60,4	10,0	6,5	11,5
$(NMA)_2.SO_3^=$	57,1	9,5	6,1	10,9
$(NMA)_2.SO_4^=$	56,7	9,5	6,7	10,8
$NMA.SO_2.H_2O$	44,4	7,4	5,8	16,9
RES. ANÁLISE	54,44	9,15	6,53	9,59

TABELA 18

Os valores encontrados aproximam-se mais dos que preveem estruturas envolvendo espécies iônicas, entretanto, isso não pode ser considerado como evidência, uma vez que nenhum estudo estrutural mais profundo foi realizado a respeito desse material.

Os complexos sólidos apresentam todos características muito correlatas, tanto em relação ao aspecto quanto às propriedades físicas. Após sua preparação, a exposição à umidade atmosférica ocasiona em todos eles o esmaecimento da côr; no caso do complexo com anilina, forma-se provavelmente um sal de anilônio, a p-fenilenodiamina complexada perde SO_2 continuamente até restar a base praticamente pura e a TPD.SO_2 é a mais resistente a esse fenômeno, dissociando-se apenas lentamente.

Todos os complexos estudados apresentam um curioso comportamento termocrômico, ou seja, sua coloração se intensifica, à medida em que a temperatura é elevada e o processo oposto se verifica com o resfriamento do sistema; esse processo é completamente reversível em recipiente fechado .

II.3. APARELHAGEM

A. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Foram utilizados os espectrofotômetros Carry 17 e HP 8451A. O primeiro com duplo feixe e sistema de detecção convencional (fotomultiplicadora) foi usado na região visível do espectro, para o estudo das amostras mais concentradas; o segundo utiliza diodos fotosensíveis (detector multicanal) e permite registros de absorbância entre 0 e 4 unidades, sem o que não seria possível obter o $\lambda_{máx}$ das bandas de transferência de carga.

A tabela 13 (pág. 33) mostra as elevadas absortividades molares que as aminas livres apresentam; tais valores tornam necessário o uso de soluções bastante diluídas e, nessas condições ocorre a dissociação do complexo. Várias tentativas foram realizadas no sentido de registrar as bandas de transferência de carga em equipamentos convencionais, mas apenas uma dessas tentativas levou a resultados favoráveis, isso porque a densidade ótica ou era demasiadamente alta para um dado caminho ótico, ou era difícil de controlar a perda de solvente e SO_2 quando se tentavam filmes entre lâminas de quartzo. Esses problemas foram parcialmente contornados usando uma cela de caminho ótico variável, com janelas de vitreosil, esquematizada abaixo.

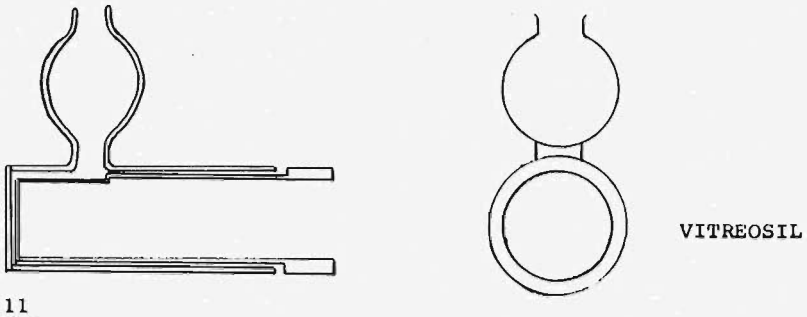


fig. 11

Essa cela permitia a obtenção de um filme da solução , ao mesmo tempo em que impedia a perda de solvente e SO_2; por outro lado, tanto o SO_2 quanto a amina e o complexo têm bandas de absorção na mesma região (ca. 300 nm) tornando importante a obtenção do espectro da diferença para se determinar o valor (pelo menos aproximado) do $\lambda_{máx}$ da banda de transferência de carga e isso é bastante difícil de ser feito na cela descrita acima, devido à pouca reprodutibilidade do caminho ótico. O emprego de uma solução da amina (sem SO_2) no feixe de referência foi tentada mas mostrou-se ineficiente, já que a alta absortividade da amina provocava uma abertura muito grande da fenda, deixando o aparelho sem sensibilidade.

Por esses motivos e devido também à possibilidade de contar com uma aparelhagem de mais recursos (o espectrofotômetro HP 8451 A, com detetor multicanal), utilizou-se o Carry 17 apenas para o estudo das regiões do espectro onde a absorbância não era maior do que 2 unidades, sendo que todas as amostras foram estudadas em solução de acetonitrila ou tetracloreto de carbono.

A utilização do equipamento Hewlett Packard, além de possibilitar o estudo de soluções mais concentradas, permite que se subtraia o espectro da amina daquele do complexo, fornecendo assim, diretamente, a banda de transferência de carga. Para tanto uma solução ca. $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ M da amina foi preparada em acetonitrila, registrando-se o espectro, a seguir borbulhou-se SO_2 seco na solução até o aparecimento de uma leve coloração amarelada e registrou-se novamente o espectro, procedendo-se então à subtração dos mesmos; a linearidade da linha base no espectro da diferença permite avaliar se houve (ou não) sobre ou sub-compensação.

B. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Os espectros no infravermelho foram registrados na região compreendida entre 250 e 4000 cm^{-1} em um espectrofotômetro Per

kin Elmer modelo 180, com duplo feixe. As amostras líquidas foram estudadas entre placas de KRS-5 e, eventualmente, usou-se um espaçador de 0,025 mm de espessura. As amostras sólidas foram trituradas e, a seguir, misturadas em um agente dispersante adequado (Nujol, Fluorolube e 1,3-hexaclorobutadieno); pastilhas de KBr foram evitadas devido à possibilidade de interação entre íons haletos e SO_2 , entretanto, sempre que feitas, os respectivos espectros foram comparados com os obtidos de dispersões a fim de detectar alterações.

Os espectros Raman foram registrados em espectrômetro Raman Jarrel Ash, com duplo monocromador, tendo como fonte de excitação as radiações 514,5 nm, 488,0 nm e 457,9 nm do laser de Ar^+ e as linhas 568,2 nm, 647,1 nm e 676,7 nm do laser de Kr^+. As amostras líquidas foram estudadas em capilar de vidro quando não havia a possibilidade de absorção acentuada da radiação excitante pela amostra, caso contrário empregou-se uma cela rotatória de vidro (118) com o que se minimiza o aquecimento local causado pela absorção da radiação incidente que pode causar a decomposição do material em estudo. (fig. 12).

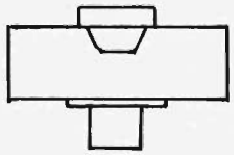
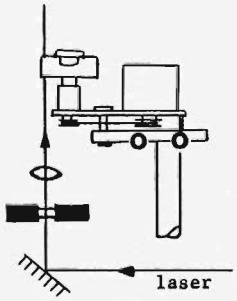


fig. 12 (a)



(b)

As amostra sólidas, igualmente, foram estudadas em capilar de vidro ou em cela rotatória para sólidos, que corresponde a um disco de metal com um sulco circular onde a amostra é compactada (fig. 13)

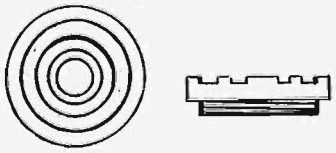
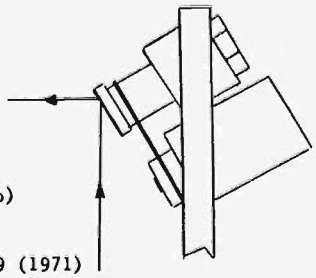


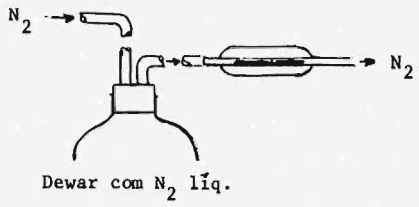
fig. 13 (a)



(b)

(118) W.Kiefer e H.Bernstein, Appl. Spect., 25, 609 (1971)

Os espectros Raman de baixa temperatura foram obtidos a partir de duas técnicas diferentes: soprando-se N_2 gasoso à baixa temperatura sobre um capilar contendo a amostra em investigação, ou então colocando-a em contato térmico com um bloco de metal (cobre) à temperatura do nitrogênio líquido. Os respectivos diagramas podem ser encontrados logo a seguir



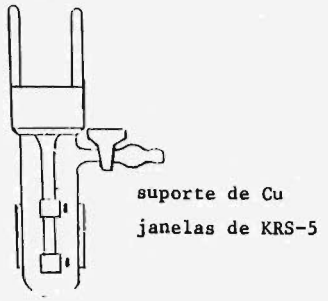


fig. 14 (a) (b)

Os espectros no Infravermelho em baixa temperatura também foram feitos em cela própria, onde a amostra é colocada entre placas de KRS-5 que são ajustadas a um suporte de cobre; o sistema tem uma torneira por onde é feito o vácuo , adicionando-se a seguir N_2 líquido na parte superior do mesmo. Durante a etapa em que se realizava o vácuo, ocorria o bombeamento do SO_2, restando apenas a amina entre as placas de KRS-5; com o intuito de evitar esse problema foi feita a vedação das bordas das placas com cera de abelha, que foi escolhida por ser a substância que melhor suportava o abaixamento brusco de temperatura,

C. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Para a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear foram empregados os equipamentos Varian T-60 e Jeol XL-100 (ressonância de Próton à temperatura ambiente e à baixa temperatura, respectivamente), bem como Varian FT-80 A para ressonância de carbono 13. As amostras foram estudadas em tubos de vidro com 0,5 cm de diâmetro e, normalmente não se usou solvente. Para ressonância de próton utilizou-se como padrão interno tetrametilsilano (TMS) dissolvido em tetracloreto de carbono; para ressonância de carbono 13 empregou-se um padrão externo de benzeno, que foi colocado em um capilar de vidro, coaxial ao tubo para amostra e foi utilizado o sinal da água para travar o campo.

D. CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL - DSC

Neste caso foi utilizado o equipamento DSC-II fabricado pela Perkin Elmer Co.; os receptáculos empregados eram de alumínio e a calibração do aparelho foi efetuada usando o calor de fusão do Índio como padrão.

As substâncias estudadas foram: ANI.SO_2, DMA.SO_2, NMA.SO_2 e NEA.SO_2; dessas, apenas o primeiro complexo se encontrava no estado sólido. A TPD.SO_2 não pode ser investigada porque seu ponto de fusão é menor doque a temperatura mínima de operação do aparelho (50ºC); a PFD também não o pode, por causa das dificuldades em manipulá-la sem decomposição.

III. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

III.I. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

A despeito de todas as dificuldades encontradas, conseguimos obter, através da utilização de equipamento multicanal, os espectros eletrônicos dos complexos. Sobre tais espectros, ainda não reportados na literatura, cabem alguns comentários. Primeiramente, tivemos que partir de soluções relativamente concentradas da amina e, nessas circunstâncias, as absorbâncias medidas eram altas o suficiente para que a Lei de Beer não fosse mais observada; isso explica as diferenças notadas nos espectros das aminas puras quando comparados com os obtidos em equipamento convencional; em condições favoráveis de concentração os espectros são absolutamente correspondentes (fig. 15). Um outro aspecto que merece comentário, diz res

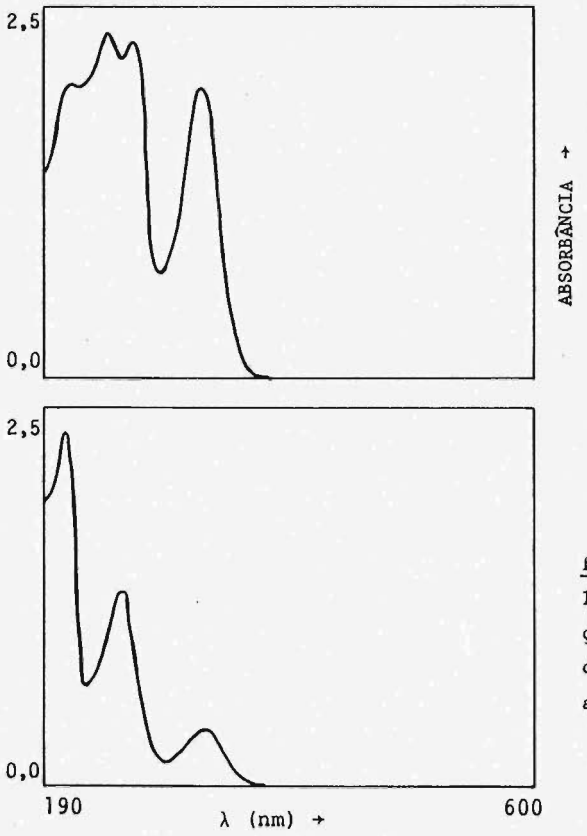


fig. 15 :- Espectro no Ultravioleta da NDA em duas concentrações diferentes, mostrando que com altos valores de absorbância a Lei de Beer não é mais seguida

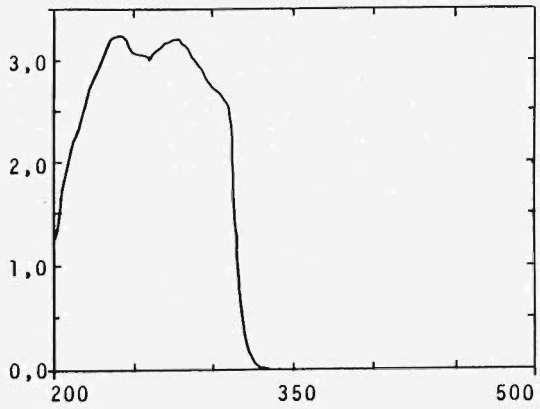
peito ao fato de que a utilização desse equipamento, mostrou que muito dificilmente conseguir-se-ia realizar o mesmo tipo de estudo através de aparelhagem convencional, isso porque, mesmo partindo de soluções mais diluídas do doador, a complexação provocava um grande aumento na intensidade das bandas, causado tanto pelo aparecimento da banda de transferência de carga, quanto pela presença de SO_2 livre, devido ao equilíbrio estabelecido na solução:

$$\text{Ø-NXY} + SO_2 \rightleftarrows \text{Ø-NXY}.SO_2$$

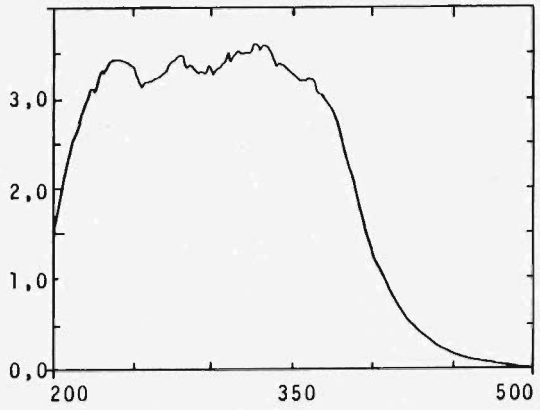
Se adicionarmos a isso o fato de que a diluição causa a dissociação do complexo, devido ao caráter fraco da interação, perceberemos a extrema dificuldade na utilização de equipamento convencional nesse tipo de estudo. Realizamos, apesar disso, exaustivas tentativas, uma das quais empregando cela com caminho ótico variável (descrita no capítulo anterior) e, mesmo operando com um filme da solução do complexo, tivemos que trabalhar em uma concentração tal que a única alteração detectável em relação ao espectro da amina pura é a extensão para o visível da banda de menor energia, devido à sua superposição com a banda de transferência de carga, conforme viemos a comprovar experimentalmente. Os espectros das aminas, dos complexos e os de subtração encontram-se a seguir; todos eles foram obtidos usando-se cela de quartzo com 0,1 cm de caminho ótico.

AMINA	$\lambda^{ct}_{máx}$ (nm)
ANI	332
NMA	336
NDA	338
NEA	338
PFD	340
TPD	360

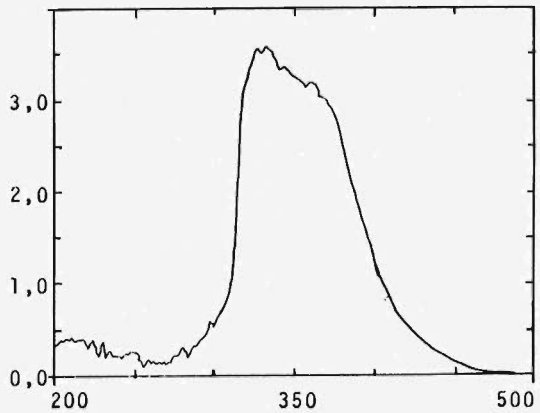
E S P E C T R O S D E A B S O R C A O E L E T R O N I C A



ANILINA
SOLUÇÃO EM ACETONITRILA
(ESPECTRO A)

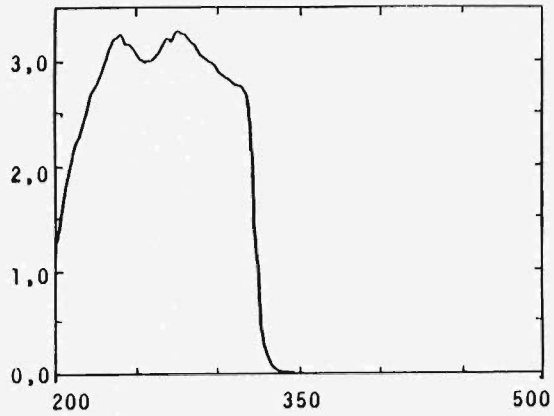


ANILINA/SO_2
SOLUÇÃO EM ACETONITRILA
(ESPECTRO B)

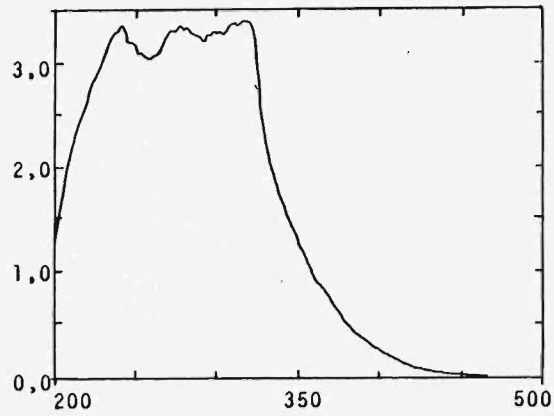


ESPECTRO DA DIFERENÇA
(ESPECT. B - ESPECT. A)

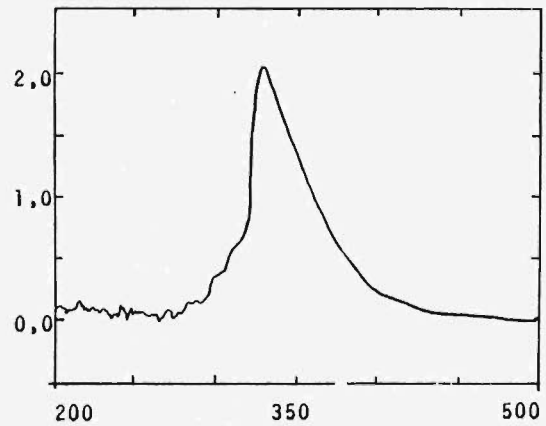
ESPECTROS DE ABSORCAO ELETRONICA



N-METILANILINA
SOLUÇÃO EM ACETONITRILA
(ESPECTRO A)

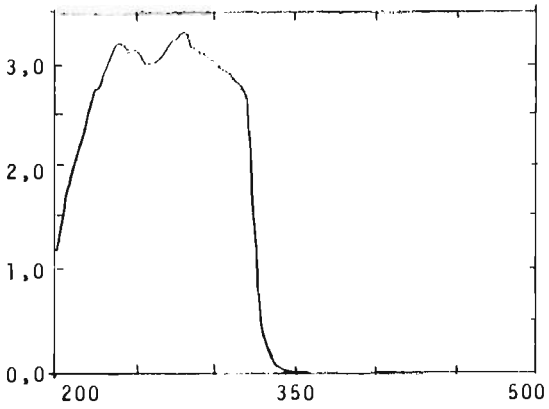


N-METILANILINA/SO_2
SOLUÇÃO EM ACETONITRILA
(ESPECTRO B)

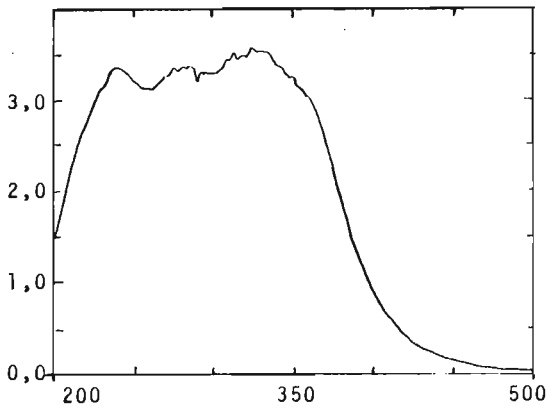


ESPECTRO DA DIFERENÇA
(ESPECT.B - ESPECT.A)

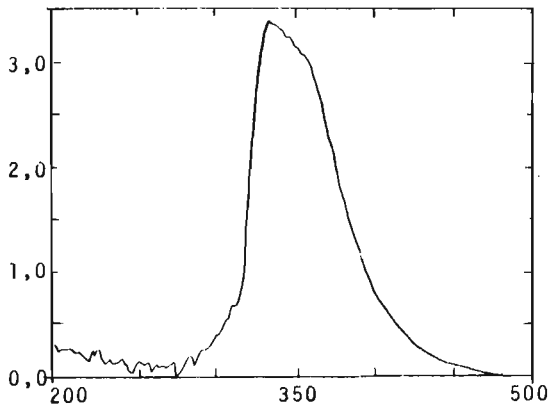
E S P E C T R O S D E A B S O R C A O E L E T R O N I C A



N,N-DIMETILANILINA
SOLUÇÃO EM ACETONITRILA
(ESPECTRO A)

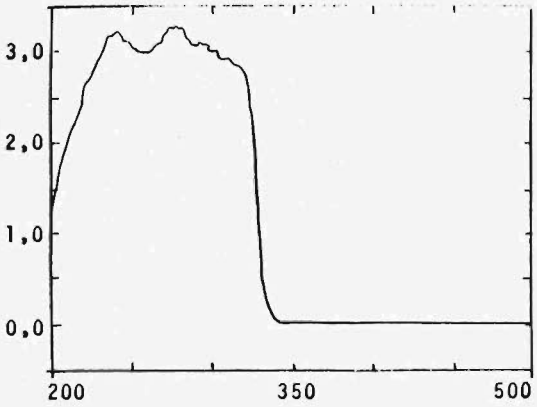


N,N-DIMETILANILINA/SO_2
SOLUÇÃO EM ACETONITRILA
(ESPECTRO B)

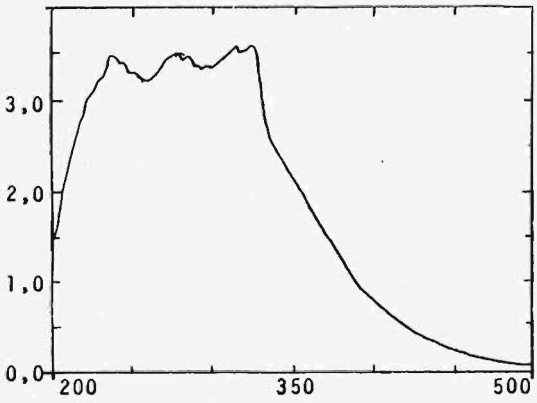


ESPECTRO DA DIFERENÇA
(ESPECT.B - ESPECT. A)

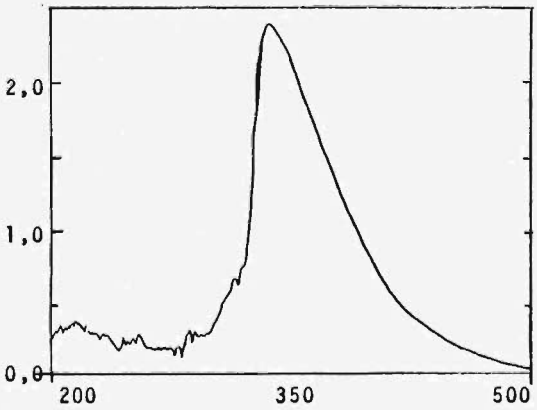
ESPECTROS DE ABSORCAO ELETRONICA



N,N-DIETILANILINA
SOLUÇÃO EM ACETONITRILA
(ESPECTRO A)

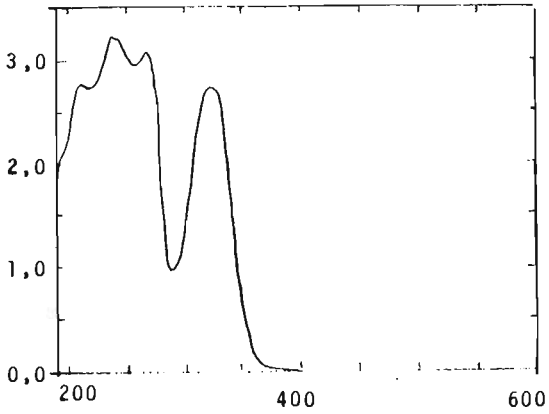


N,N-DIETILANILINA/SO_2
SOLUÇÃO EM ACETONITRILA
(ESPECTRO B)

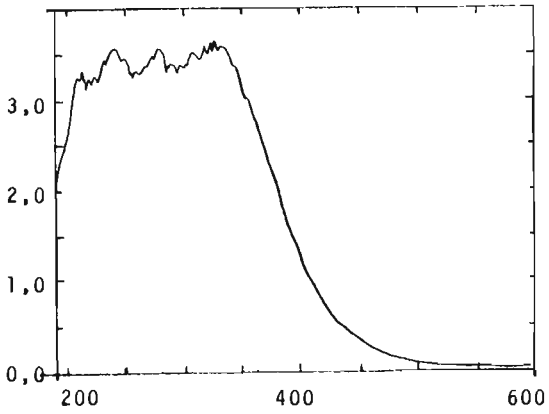


ESPECTRO DA DIFERENÇA
(ESPECT.B - ESPECT.A)

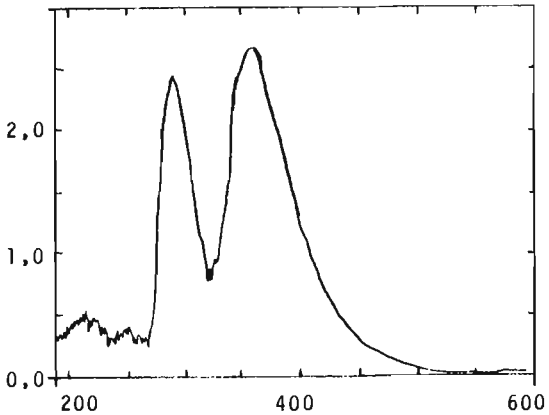
E S P E C T R O S D E A B S O R C A O E L E T R O N I C A



p-FENILENODIAMINA
SOLUÇÃO EM ACETONITRILA
(ESPECTRO A)

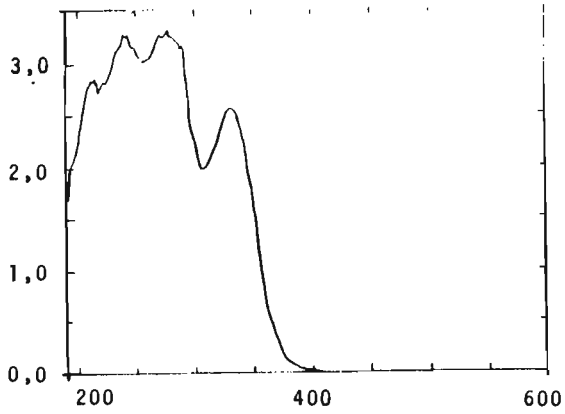


P-FENILENODIAMINA/SO_2
SOLUÇÃO EM ACETONITRILA
(ESPECTRO B)



ESPECTRO DA DIFERENÇA
(ESPECT.B - ESPECT.A)

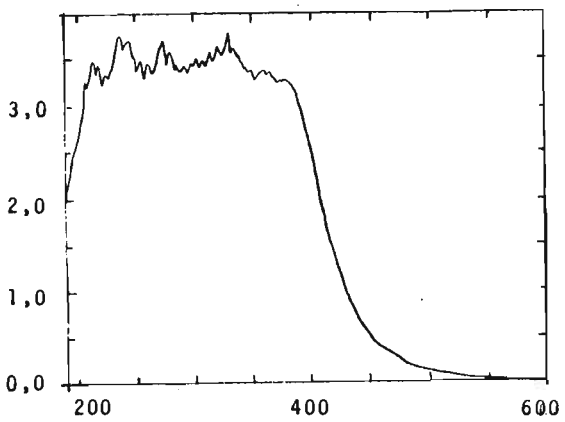
E S P E C T R O S D E A B S O R C A O E L E T R O N I C A



N,N,N',N'-TETRAMETIL-p-FENILENODIAMINA

SOLUÇÃO EM ÉTER DE PETRÓLEO

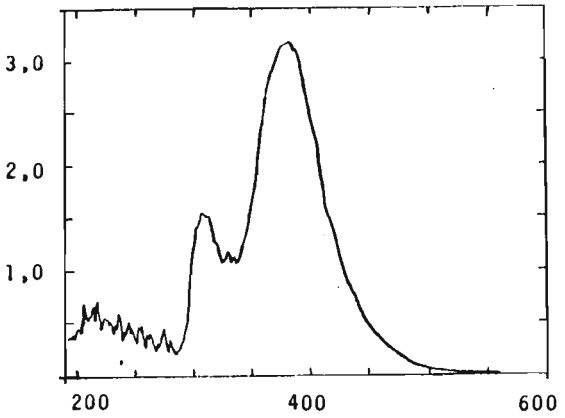
(ESPECTRO A)



N,N,N',N'-TETRAMETIL-p-FENILENODIAMINA/SO_2

SOLUÇÃO EM ÉTER DE PETRÓLEO

(ESPECTRO B)



ESPECTRO DA DIFERENÇA

(ESPECT.B - ESPECT.A)

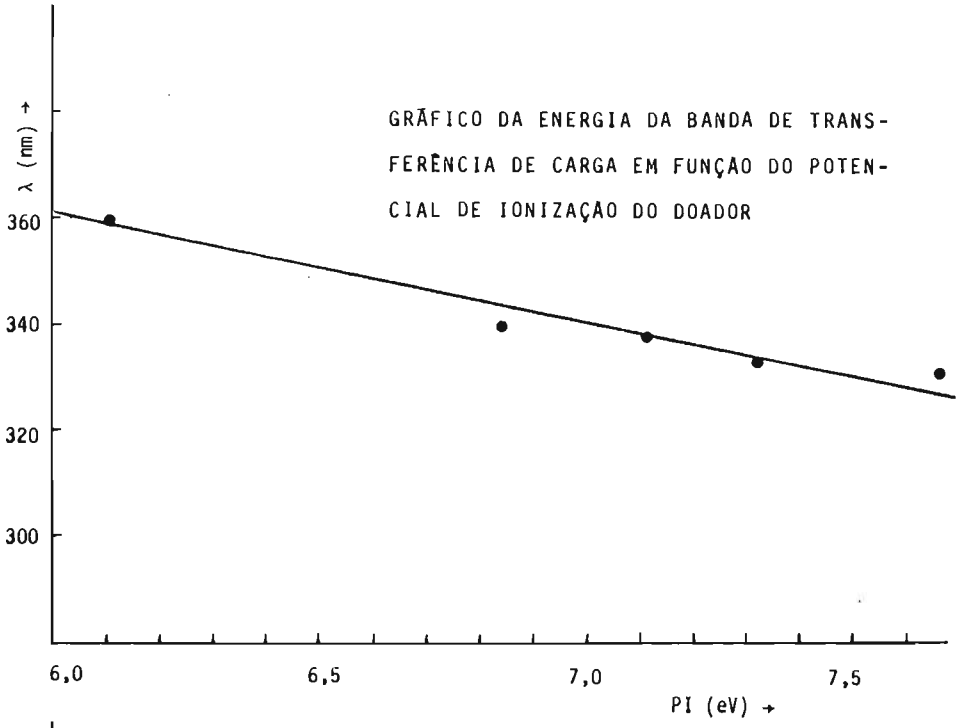


GRÁFICO DA ENERGIA DA BANDA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DE IONIZAÇÃO DO DOADOR

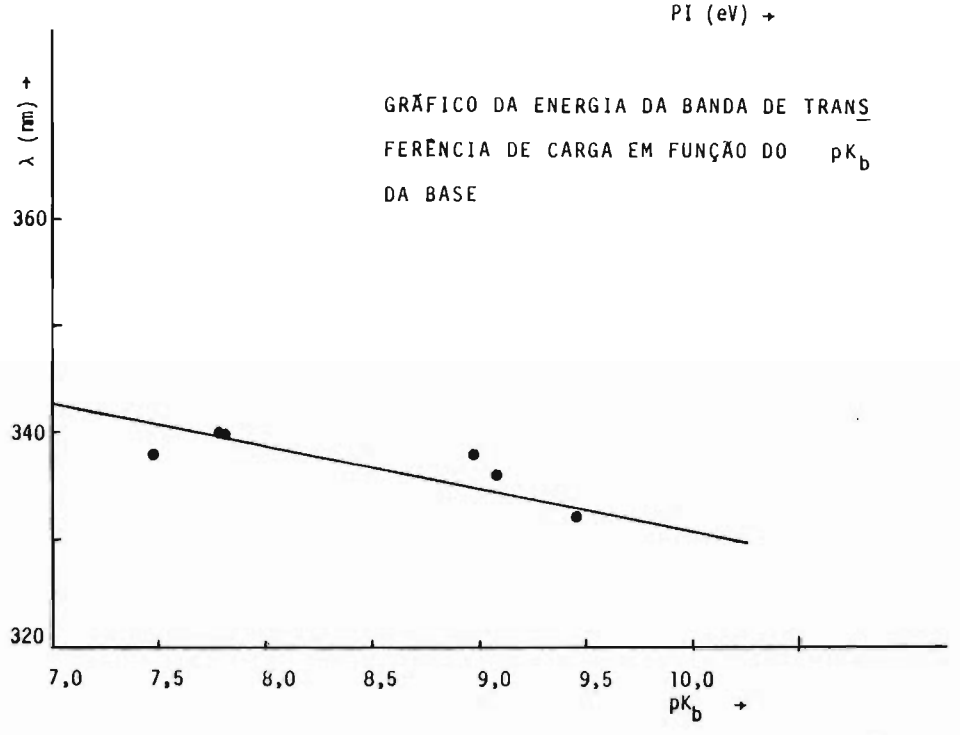


GRÁFICO DA ENERGIA DA BANDA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM FUNÇÃO DO pK_b DA BASE

Através deles, percebe-se que a complexação provoca, em todas as aminas, o aparecimento de uma banda larga, intensa e assimétrica. No caso das diaminas, observa-se no espectro da diferença a presença de duas bandas, entretanto, não se deve perder de vista que a complexação pode provocar alterações no espectro da espécie doadora, resultando disso distorções ao efetuar-se a subtração dos espectros. Se usarmos como parâmetro de comparação a protonação das aminas, um caso extremo de transferência de carga, veremos que o efeito que se observa no espectro eletrônico é o deslocamento e diminuição de intensidade da banda de menor energia(119): no caso da anilina em etanol, a adição de HCl provoca um deslocamento de cerca de 50 nm em direção ao ultra-violeta e o $\varepsilon_{máx}$ diminui aproximadamente dez vezes. Atribuindo um comportamento similar aos sistemas que estudamos (porém menos drástico), o espectro de subtração da TPD pode ser melhor entendido como decorrente das alterações que se processam na banda do doador localizada em 320 nm: diminuição na intensidade e deslocamento afetariam a compensação das bandas, causando o aparecimento de artefatos. Tomando em conta esse fato, as correções realizadas levaram ao valor de aproximadamente 340 nm para o $\lambda_{máx}$ da banda de transferência de carga do complexo com PFD e de 360 nm para a banda do complexo com TPD.

O gráfico dos potenciais de ionização dos doadores em função das energias das bandas de transferência de carga ($h\nu_{ct}$) mostra a clara correlação existente, ou seja, quando menor é o potencial de ionização (ou o pK_b) da amina também menor será a energia envolvida na transição. Esse comportamento é usado com frequência, para caracterizar processos de transferência de carga(120).

Os efeitos de fatores como a concentração do doador, solvente e temperatura sobre a banda característica do complexo foram estudados.

(a) Efeito da concentração do doador

O interesse nesse efeito se justifica principalmente devido ao fato de que as diaminas possuem dois centros doadores de carga, havendo portanto a possibilidade de se observarem duas bandas de transferência de carga; no caso da TPD, os seguintes equilíbrios estão envolvidos:

$$TPD + SO_2 \rightleftarrows (TPD.SO_2) + SO_2 \rightleftarrows TPD.(SO_2)_2$$

(119) R.P.Bauman, in Absorption Spectroscopy, John Wyley & Sons, N.York (1962)
(120) J. Yarwood, in Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes, Plenun Press, N.York (1973)

Se a coordenação com a primeira molécula de SO_2 causasse uma perturbação grande o suficiente para provocar um rearranjo dos orbitais moleculares, esperar-se-ia que o comportamento do sistema pudesse ser bem representado pelos diagramas abaixo, havendo, no espectro eletrônico, o aparecimento de duas bandas de transferência de carga:

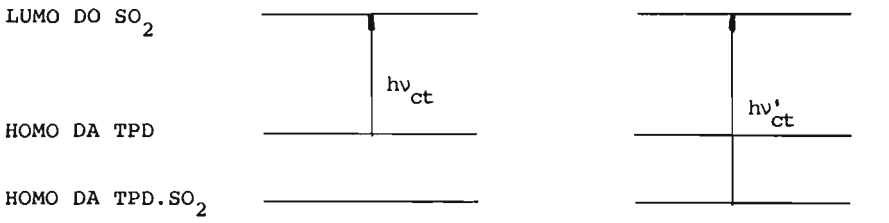


fig. 16

Foram obtidos então os espectros dos complexos formados em soluções com duas concentrações diferentes do doador; as soluções mais concentradas em amina deveriam favorecer a formação de complexo com estequiometria 1:1 e aquelas mais diluídas, com maior concentração relativa de SO_2, deveriam favorecer o produto 1:2. Os espectros obtidos estão expostos abaixo:

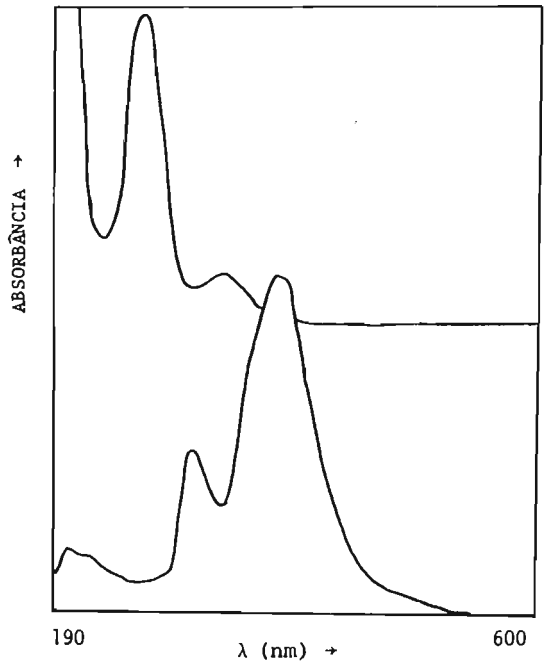
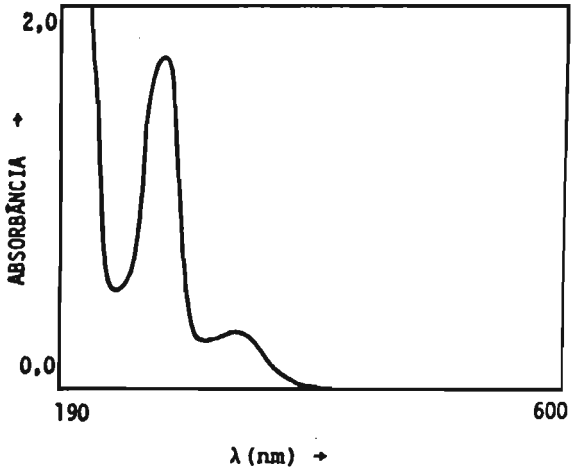


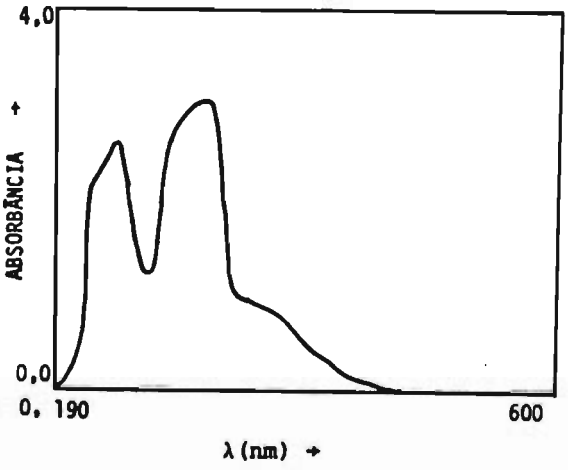
fig. 17

(a) Espectro da TPD pura.

(b) Espectro correspondente à subtração do espectro do complexo pelo da amina pura (Espectro I)



(a) Espectro da TPD pura em éter de petróleo.



(b) Espectro da diferença entre o espectro do complexo e o da amina. (Espectro II)

fig. 18

As diferenças observadas no espectro II em relação ao I podem ser melhor explicadas se considerarmos que a saturação da solução com SO_2 provoca alterações tais nas bandas da espécie doadora que ocasionam o aparecimento de artefatos no espectro da diferença, devido à má compensação dos sinais. É muito pouco provável que a complexação cause diminuição de intensidade tão drástica em ambas as bandas da amina, já que o comportamento esperado é aquele descrito na página 54: apenas a banda de menor energia é afetada.

À parte dessa questão experimental há um outro problema que deve ser considerado: na região do espectro onde ocorrem as bandas de transferência de carga aparece também a banda de SO_2 não complexado. A ocorrência dessa banda e os próprios efeitos da complexação na banda da amina localizada em maior comprimento de onda, conforme foi frisado na discussão do espectro da TPD.$(SO_2)_2$, (pág. 54) dificultam sobremaneira a discussão de uma eventual segunda banda de transferência de carga.

(b) Efeito do solvente

A acetonitrila foi empregada na maioria dos espectros que registramos, justamente por ser aquele que melhor satisfazia as necessidades de transparência, pouca interação com as aminas estudadas e solubilidade; ela não pode ser considerada, contudo, um solvente inerte, quer seja devido à sua polaridade, quer seja devido ao fato de apresentar um caráter básico acentuado: segundo a classificação de Gutmann(121) que utiliza o calor de reação com um padrão para caracterizar a basicidade ou acidez de uma substância, ela é mais básica do que o benzeno e a benzonitrila.

Buscando a caracterização do efeito do solvente na interação, utilizamos também éter de petróleo.

A princípio, a discussão do efeito do solvente nas bandas de transferência de carga deveria passar pela análise de sua forma ($\nu_{1/2}$) e posição, entretanto, torna-se difícil tecer considerações sobre a forma das bandas nas condições em que os espectros precisam ser registrados.

O efeito do solvente na energia (posição) das bandas, corresponde a um pequeno deslocamento batocrômico da banda de transferência de carga, cuja origem não foi investigada, por depender da realização de um estudo mais sistemático, com um acúmulo maior de informações (que fogem aos objetivos deste trabalho), devido à

(121) V. Guttmann et al., Monatsch. Chem., 97, 460 (1966)

complexidade e às particularidades do sistema(122). Este experimento permite avaliar, entretanto, que a utilização de um solvente com menor capacidade de coordenação e polaridade que a acetonitrila, não afeta de maneira significativa a posição da banda de transferência de carga.

A fim de investigar o comportamento da banda de absorção em relação à diluição, realizamos uma série de medidas partindo-se de uma solução de NDA.SO_2 em éter de petróleo, que foi diluída sucessivamente: após o registro de cada espectro, retirava-se uma alíquota da solução por intermédio de uma microseringa e adicionava-se a mesma quantidade de solvente. As absorbâncias para vários λ e para várias concentrações foram medidas; os resultados mostram que a Lei de Beer não é seguida na região de maior comprimento de onda do espectro de absorção. Isso provavelmente significa que nessa região do espectro, a contribuição de transferência de carga por contato é grande, o que concorda com a observação de que à medida em que λ diminue, o comportamento do sistema aproxima-se mais do esperado.

CONCENTRAÇÃO	ABSORBÂNCIAS				
	550 nm	520 nm	450 nm	400 nm	380 nm
C*	0,46	1,60	-	-	-
C/2	0,22	0,79	-	-	-
C/4	0,11	0,36	-	-	-
C/8	0,05	0,16	2,75	-	-
C/16	0,02	0,06	1,15	-	-
C/32	0,01	0,03	0,43	2,95	-
C/64	0,01	0,02	0,15	1,03	2,13
C/128	0,00	0,00	0,04	0,29	0,63
3C/512	0,00	0,00	0,02	0,16	0,34
9C/2048	0,00	0,00	0,02	0,10	0,20

C* = concentração inicial arbitrária

TABELA 19

(122) O.B. Nagy et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 968 (1972)

(c) Efeito da temperatura

Durante a manipulação dos complexos, observamos a marcante influência que a temperatura exerce sobre os mesmos; recorrendo à literatura, notamos que não foi esta a primeira vez que se constatou o comportamento termocrômico de sistemas contendo SO_2. De Maine (123) quando estudava a mistura contendo metanol, hidroquinona e dióxido de enxofre (através de espectroscopia eletrônica) observou o aparecimento de uma banda em cerca 340 nm cujo coeficiente de extinção aumentava com a temperatura. O autor atribuiu esse comportamento ao aumento de população em níveis de rotação-vibração que seriam responsáveis pela transição eletrônica. Essa suposição seria sustentada pelo fato de que mesmo em solução, a molécula de SO_2 estaria presa em estruturas tridimensionais formadas pelas moléculas de hidroquinona e que a transição responsável pelo aparecimento da banda em 340 nm somente poderia ocorrer, caso uma certa barreira de potencial fosse vencida (fig. 19). Ele considerou então que as densidade óticas observadas eram função apenas da população dos níveis energéticos e aplicou a Lei de Distribuição de Boltzmann; nesse cálculo, ele encontrou o valor de 2,49 Kcal (980 cm^{-1}) alto demais para o modelo proposto. Além de De Maine , Helm e col.(115) estudando a estrutura do complexo TPD.$(SO_2)_2$ por raio-X assim como Booth e col. (74) também observaram o fenômeno, sem contudo investigá-lo.

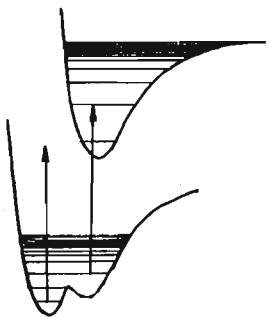


fig. 19

As hipóteses seguintes são as mais consistentes entre as consideradas na explicação do efeito termocrômico:

- a intensificação observada poderia corresponder a um aumento de intensidade da banda de transferência de carga, num comportamento típico de complexos colisionais,
- existiriam duas bandas de transferência de carga, de

(123) P. De Maine, J.Chem.Phys., 26(5), 1046 (1957)

vido a mais de um tipo de interação com o SO_2, o que poderia estar acarretando o deslocamento da banda, conforme a espécie mais favorecida a uma dada temperatura,

- a banda de transferência de carga poderia estar se alargando para a região visível com o aumento da temperatura, o que significaria que transições a partir de um nível vibracionalmente excitado do doador seriam altamente permitidas.

A primeira hipótese pode ser rejeitada porque mesmo os complexos que são sólidos à temperatura ambiente apresentam o mesmo comportamento, além disso, outros fatores podem ser considerados, como valores excessivamente grandes de ΔH de complexação em comparação com os valores típicos para interações por contato (entre 1 e 3 $Kcal.mol^{-1}$).

O comportamento da banda de estiramento simétrico do SO_2 ligado nos espectros Raman em baixa temperatura, serve para descartar também a segunda hipótese, segundo a qual esperar-se-ia que a banda responsável pela espécie favorecida à temperatura ambiente diminuisse de intensidade com o abaixamento da temperatura ao passo em que outra banda relativa à alguma outra espécie se intensificasse; na realidade, observa-se o lento deslocamento da banda para frequências menores à medida em que a temperatura é diminuída. Um outro fato que deve ser considerado, é que os termogramas que obtivemos negam a presença de outra interação conforme será discutido nas próximas páginas.

Resta, portanto a última hipótese, que é corroborada por várias evidências: o comportamento da banda de estiramento simétrico do SO_2 com a variação de temperatura, mostra somente que à medida em que a temperatura diminui, aumenta o caráter anti-ligante da ligação S-O significando que, provavelmente, esteja ocorrendo uma diminuição na distância entre o doador e o aceptor, favorecendo um maior recobrimento dos orbitais. O espectro de absorção eletrônica da TPD $(SO_2)_2$ (dispersão em Nujol), obtido entre 20 ºC e 40 ºC também está em concordância com a terceira hipótese, apesar de ressaltarmos a importância da obtenção de um espectro à temperatura de N_2 líquido (fig. 20) .

Burow (124) observou que o máximo da banda de transferência de carga do complexo formado entre I^- e SO_2 deslocava-se pa

(124) D.F.Burow, Inorg. Chem., 11(3), 573 (1972)

ra frequências menores com o aumento da temperatura ($\Delta\nu_{máx}/\Delta T$ de $-7\ cm^{-1}.grau^{-1}$) e, concomitantemente, o $\varepsilon_{máx}$ diminuia, entretanto, a banda se alargava, fazendo com que a força do oscilador permanecesse constante.

Se considerarmos que o sistema amina aromática/SO_2 se comporta de maneira semelhante, podemos considerar o trabalho de Burow como uma evidência bastante forte a favor da hipótese que sugere que transições a partir de estados vibracionais excitados do doador possuem fatores de Franck-Condon apreciáveis, originando o aparecimento de progressões para o visível (fig. 21) .

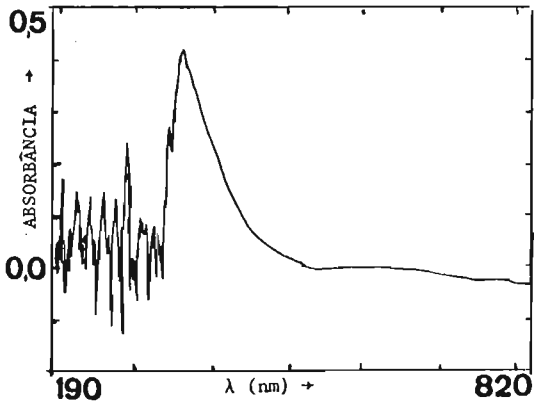


fig. 20 :- Espectro da TPD.$(SO_2)_2$: diferença entre o espectro a 40 ºC e a 20 ºC.

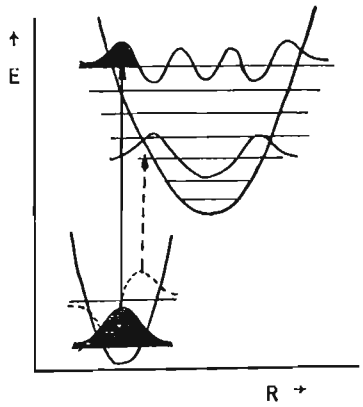


fig. 21 :- Ilustração da explicação proposta para o termocromismo.

(c) Efeito Raman Pré-Ressonante

Na tentativa de caracterizar o cromóforo nos complexos que investigamos, utilizamos a espectroscopia Raman buscando verificar a ocorrência do efeito Raman pré-ressonante, o qual também poderia ser útil no esclarecimento do termocromismo observado.

Um esquema típico para ilustrar o espalhamento de luz por uma molécula, é dado pelas figuras abaixo:

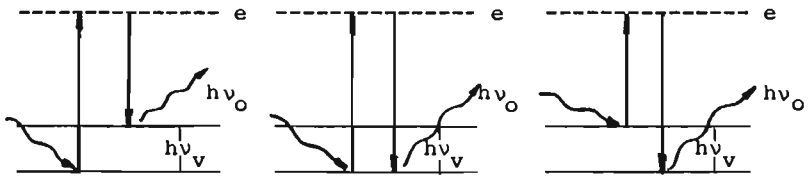


fig. 22 :- (a) (b) (c)

Quando um fóton com energia $h\nu_o$ interage com a matéria ele faz com que as moléculas passem a um estado virtual e, de maior energia e, ao decaírem, deêm origem a dois tipos de espalhamento : o elástico e o inelástico. No espalhamento elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh (fig. 22.b.), o estado final da molécula corresponde ao inicial. O espalhamento inelástico se caracteriza pelo fato de que o fóton espalhado tem energia diferente do que a do fóton usado na excitação; aos fótons espalhados com maior energia do que a do fóton incidente dá-se o nome de radiação anti-Stokes (fig. 22 .c.); chama-se Stokes aquela constituída de fótons cuja energia é menor doque a dos fótons incidentes (fig.22 b)

Quando a energia do estado virtual e aproxima-se da energia envolvida na transição eletrônica, observa-se uma intensificação significativa das bandas cujos modos normais estejam ligados ao grupo cromóforo presentes na molécula. A esse efeito dá-se o nome de efeito Raman Ressonante e seus aspectos teóricos, por fugirem aos objetivos deste trabalho não serão abordados(125)

A fig 23 ilustra os diversos tipos de espalhamento Raman em função de sua interação com níveis eletronicamente excitados.

(125) P.S. Santos, in O Efeito Raman Ressonante e sua relação com Transições Eletrônicas em alguns Complexos de Metais de Transição, Tese de Doutoramento, São Paulo (1978)

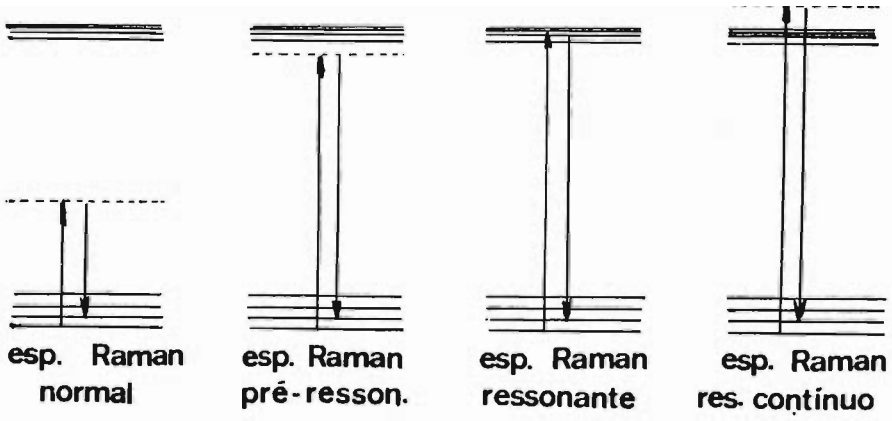


fig. 23

Os estudos que fazem uso desse efeito geralmente objetivam o levantamento dos perfís de excitação dos modos vibracionais ; tais perfís representam a variação da intensidade Raman em função da radiação excitante e fornecem informações sobre o tipo de acoplamento vibracional-eletrônico, simetria dos estados excitados, etc.

Como a intensidade Raman está sujeita a outros fatores experimentais (geometria do espalhamento, eficiência do espectrômetro em diferentes regiões espectrais, potência da radiação laser excitante, etc) além de processos de reabsorção (tanto da radiação incidente quanto da espalhada), faz-se necessária a utilização de um padrão interno à amostra em estudo; no nosso caso, empregamos como padrão interno as próprias bandas dos solventes usados (CCl_4 e éter de petróleo).

O estudo do efeito Raman pré-ressonante no sistema NDA.SO_2 e TPD$(SO_2)_2$ objetivava definir que modos normais estavam mais intimamente relacionadas com o grupo cromóforo do complexo; tal estudo visava também saber se a interação que causava o deslocamennas bandas do SO_2 também era responsável pelo aparecimento da côr, porque se não o fosse, isso poderia significar que o termocromismo estaria relacionado a um segundo processo de interação, provavelmente um processo de transferência de carga por contato, de natureza não específica, que é função do número de colisões entre as espécies doadora e aceptora (e, consequentemente, da temperatura).

As radiações que empregamos na excitação foram: 488,0 nm, 514,5 nm (com laser de Ar^+), 568,2 nm, 647,1 nm e 676,4 nm (com laser de Kr^+). Para a NDA.SO_2 usou-se como padrão interno as linhas Raman do tetracloreto de carbono, cujas intensidades independem da

radiação excitante empregada; a fim de evitar a decomposição da amostra ou aquecimento local provocados pelo laser, empregou-se a cela rotatória de vidro (já descrita anteriormente). As meia-larguras das bandas não se alteram com a mudança da radiação excitante, desse modo, poder-se-ia tomar as alturas como sendo representativas dessa intensidade.

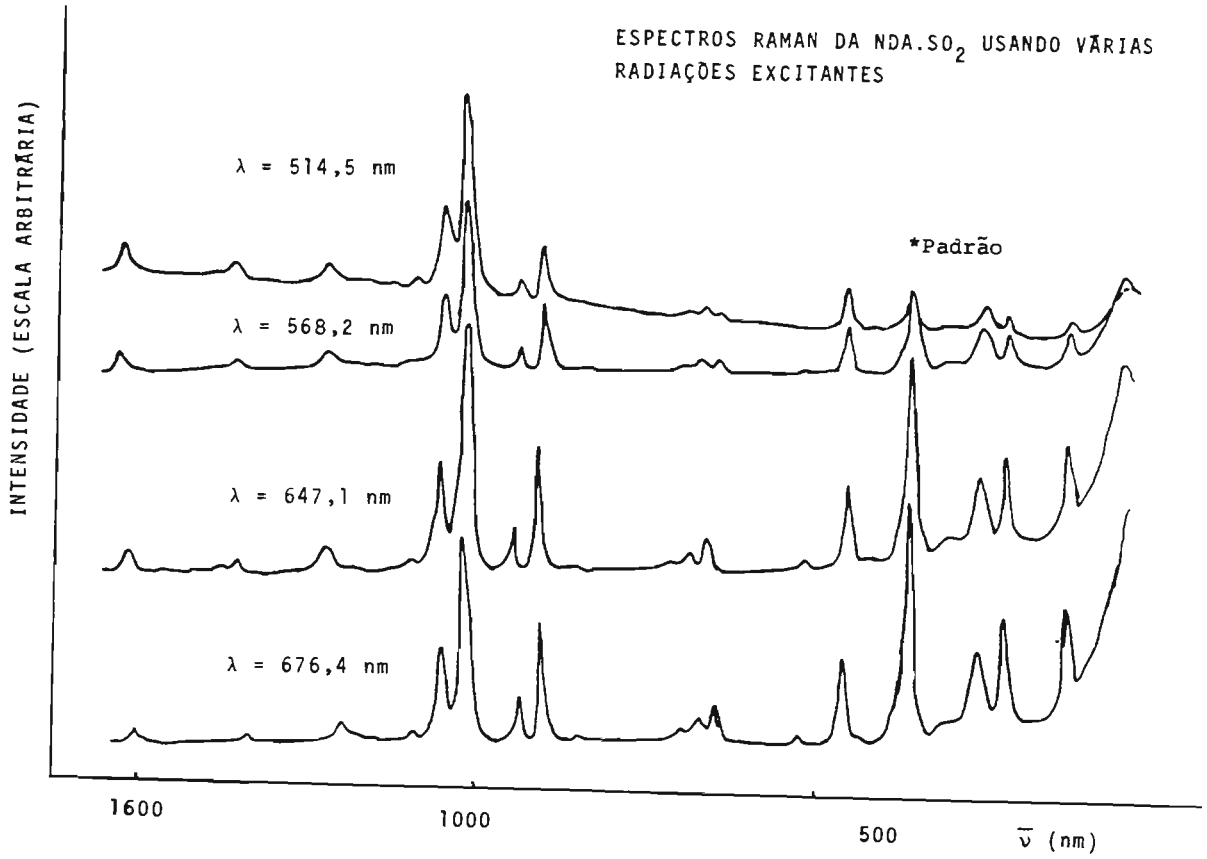
A tabela seguinte apresenta as intensidades relativas ($I_{amostra}/I_{padrão}$); os espectros também encontram-se a seguir, bem como o perfil de excitação.

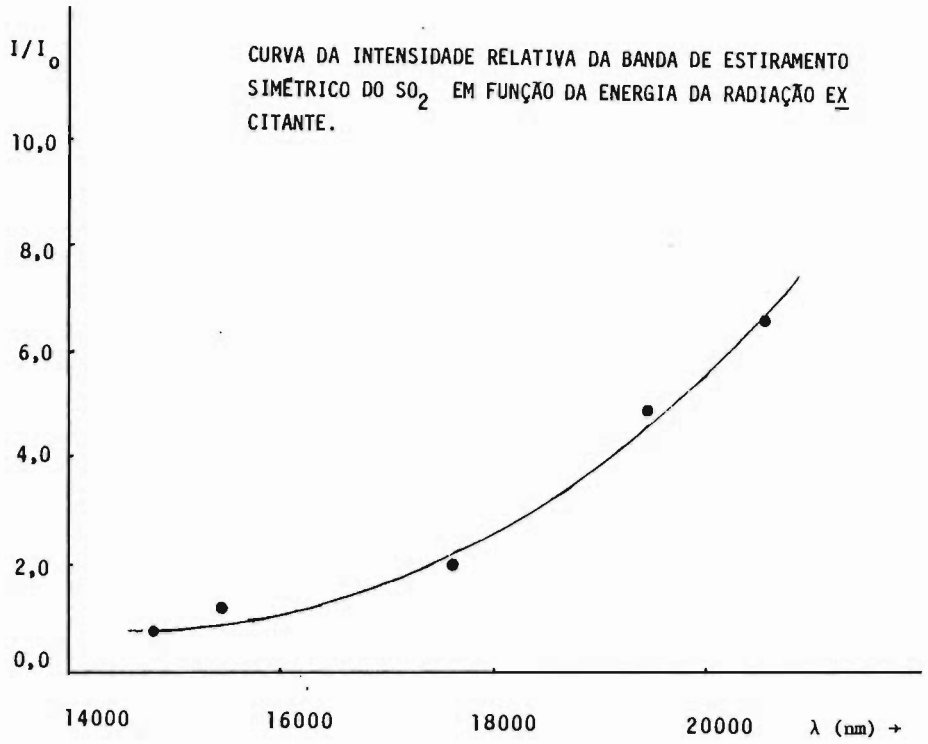
	I / I_o				
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	676,4	647,1	568,2	514,5	488,0
136	0,19	0,23	0,36	0,46	0,54
217*	0,32	0,34	0,35	0,31	0,29
314*	0,41	0,43	0,46	0,50	0,50
352	0,30	0,35	0,54	0,69	1,00
400	0,06	0,08	0,15	0,19	0,33
457**	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
554	0,30	0,40	0,63	1,00	2,04
613	0,03	0,04	0,06	--	--
735	0,13	0,16	0,15	0,23	--
762	0,08	0,10	0,15	0,27	0,21
770	0,03	0,05	0,06	0,15	--
998	0,44	0,61	0,79	1,31	1,42
1032	0,15	0,22	0,27	0,46	0,42
1115	0,74	1,21	2,00	4,85	6,54
1148	0,32	0,52	0,90	2,15	1,83
1193	0,03	0,05	0,08	0,23	0,12
1300	0,06	0,10	0,19	0,46	0,50
1455	0,02	0,05	0,11	0,38	0,42
1600	0,05	0,10	0,25	0,69	0,79

TABELA 19

* As bandas assinaladas com asterisco correspondem à modos normais do CCl_4.

** Padrão utilizado


ESPECTROS RAMAN DA NDA.SO2 USANDO VÁRIAS RADIAÇÕES EXCITANTES
INTENSIDADE (ESCALA ARBITRÁRIA)
λ = 514,5 nm
*Padrão
λ = 568,2 nm
λ = 647,1 nm
λ = 676,4 nm
1600
1000
500
ν̄ (nm)



CURVA DA INTENSIDADE RELATIVA DA BANDA DE ESTIRAMENTO SIMÉTRICO DO SO_2 EM FUNÇÃO DA ENERGIA DA RADIAÇÃO EXCITANTE.

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	I/I_o
14.781,4	0,74
15.453,5	1,21
17.599,4	2,00
18.835,9	4,85
19.201,2	6,54

A tabela anterior mostra que a banda mais sensível à mudanças na energia da radiação excitante, é justamente aquela localizada em 1115 cm^{-1}, correspondendo à banda de estiramento simétrico do dióxido de enxofre complexado; isso demonstra que o SO_2 faz parte do grupo cromóforo . Estudo que vimos realizando sobre os complexos de SCN^- e I^- com SO_2 , que apresentam comportamento similar com a variação de temperatura, mostram que à medida em que a radiação excitante se aproxima da banda de absorção dos complexos, começam a aparecer bandas harmônicas do ν_{sim} do SO_2(126); o aparecimento de harmônicas do cromóforo é característico de quando ocorre o efeito ressonante.

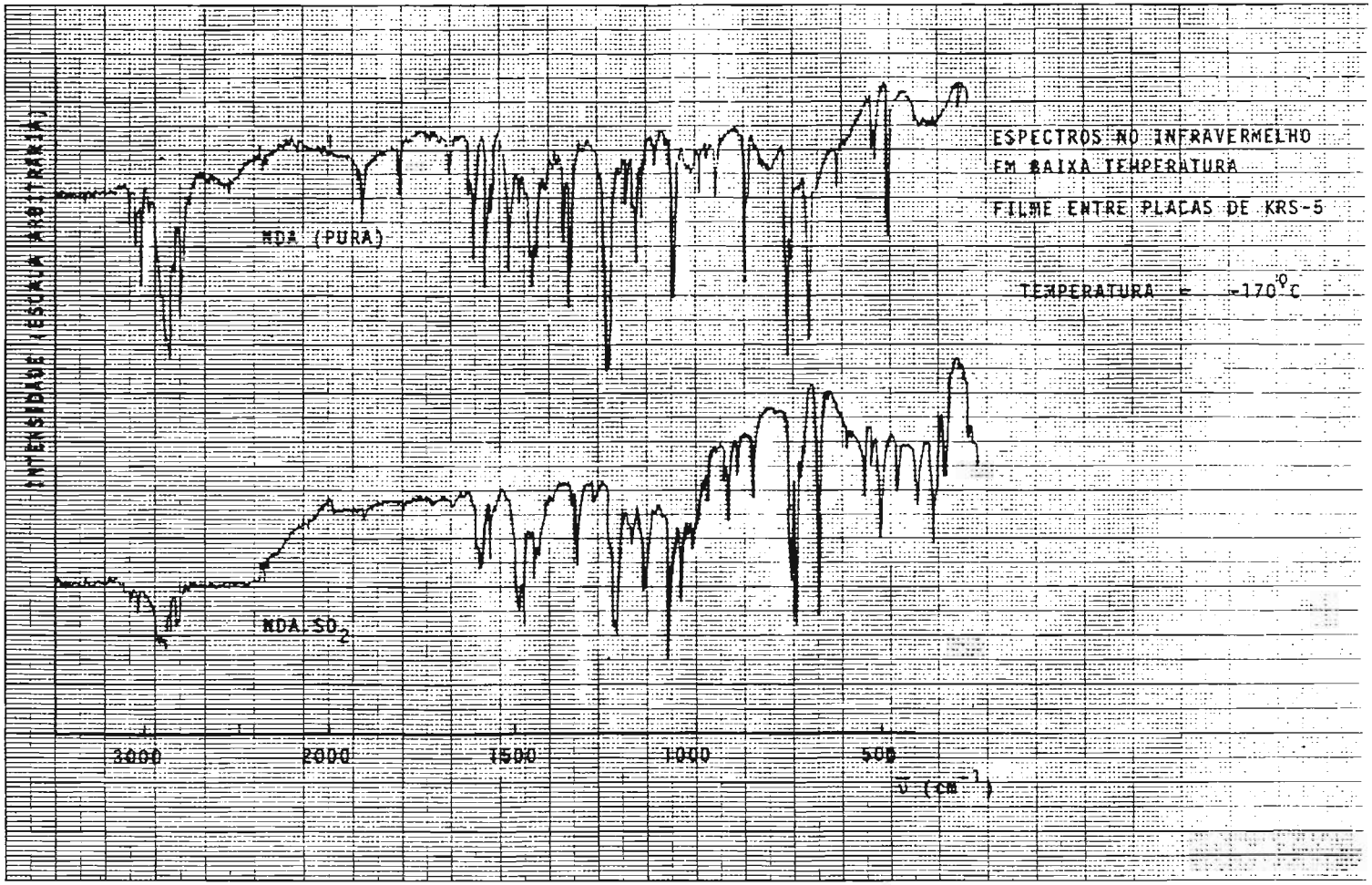
A banda em 1150 cm^{-1}, que atribuímos ao SO_2 "livre", aparentemente também se intensifica, mas deve ser observado que ela encontra-se muito próxima à banda em 1115 cm^{-1}, que pode arrastá-la no processo de intensificação; um trabalho objetivando observar efeitos de pré-ressonância no SO_2 (gasoso e em solução de acetonitrila) mostrou sua inexistência(127).

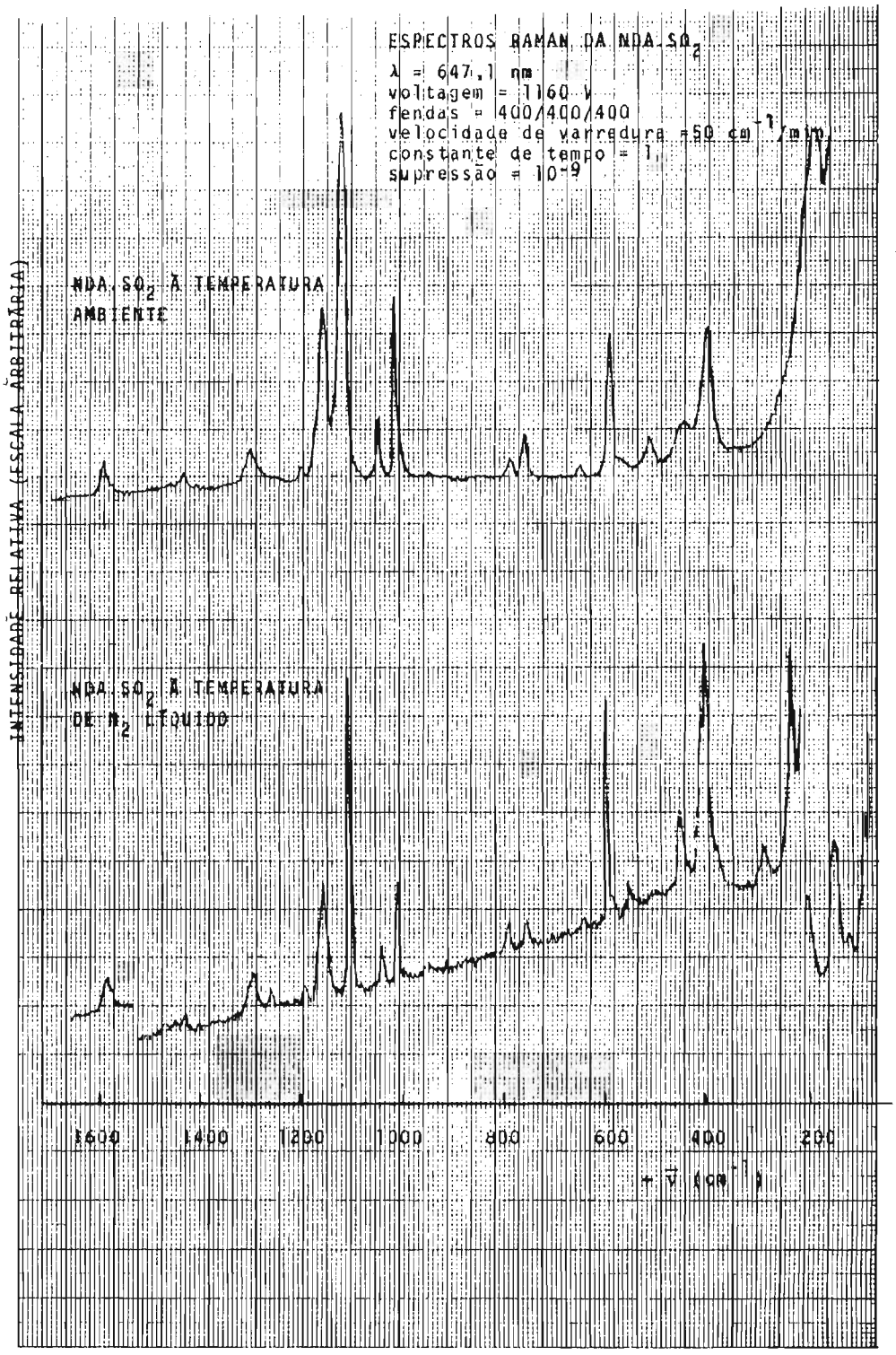
A discussão sobre a variação na intensidade das bandas da amina fica dificultada porque ou a banda é fraca, originando erros consideráveis no cômputo da intensidade relativa, ou se encontra sobreposta a outra mascarando o efeito, ou então sofre intensificação mesmo na amina livre (128).

A TPD.$(SO_2)_2$ (solução em éter de petróleo) também foi investigada, visando obter as mesmas informações que no caso da NDA.SO_2 e mostrou comportamento similar.

Foram obtidos também os espectros vibracionais de baixa temperatura (Raman e no infravermelho), apenas para a NDA.SO_2; o espectro Raman à baixa temperatura mostra que enquanto as bandas da amina deslocam-se para frequências maiores, a do SO_2 (ν_{sim}) move-se em sentido contrário, ou seja, sua frequência diminui. Isso é uma indicação de que o abaixamento de temperatura permite uma diminuição da distância N-S, aumentando o recobrimento dos orbitais, populando mais o orbital anti-ligante do SO_2 envolvido na transição.

(126) P.S. Santos e J.G. Santos, comunicação particular
(127) Low, Pauline W., "Preresonance Raman Spectra of some simple gases", NASA contract. Rep. 1974, NASA - CR - 143255; apud Chem. Abst., 84:23958 s (1976)
(128) A.Y. Hirakawa et al., Ind.J.Pure & App. Phys., 16, 176 (1978)


INTENSIDADE (ESCALA ARBITRÁRIA)
NDA (PURA)
NDA.SO2
ESPECTROS NO INFRAVERMELHO
EM BAIXA TEMPERATURA
FILME ENTRE PLACAS DE KRS-5
TEMPERATURA = -170°C
3000
2000
1500
1000
500
ν̄ (cm⁻¹)


ESPECTROS RAMAN DA NDA.SO2
λ = 647,1 nm
voltagem = 1160 V
fendas = 400/400/400
velocidade de varredura = 50 cm-1/min
constante de tempo = 1
supressão = 10-9
NDA.SO2 À TEMPERATURA AMBIENTE
NDA.SO2 À TEMPERATURA DE N2 LÍQUIDO
INTENSIDADE RELATIVA (ESCALA ARBITRÁRIA)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
ν̄ (cm-1)

III.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Como frisamos no capítulo II, enquanto alguns complexos são sólidos, outros existem apenas nas misturas de equilíbrio e não podem ser isolados; torna-se conveniente assim, separá-los em dois grupos, oque facilitará em muito a apresentação e discussão dos resultados, devido a uma série de características similares que os complexos de cada grupo apresentam entre sí:

MISTURAS DE EQUILÍBRIO: ANI.SO_2, NMA.SO_2, NDA.SO_2, NEA.SO_2

COMPLEXOS SÓLIDOS: ANI.SO_2, TPD.$(SO_2)_2$ e PFD.SO_2

O complexo com anilina consta dos dois grupos porque , apesar de se constituir num sólido de estequiometria 1:1, também foi estudado por espectroscopia no infravermelho como uma mistura de equilíbrio.

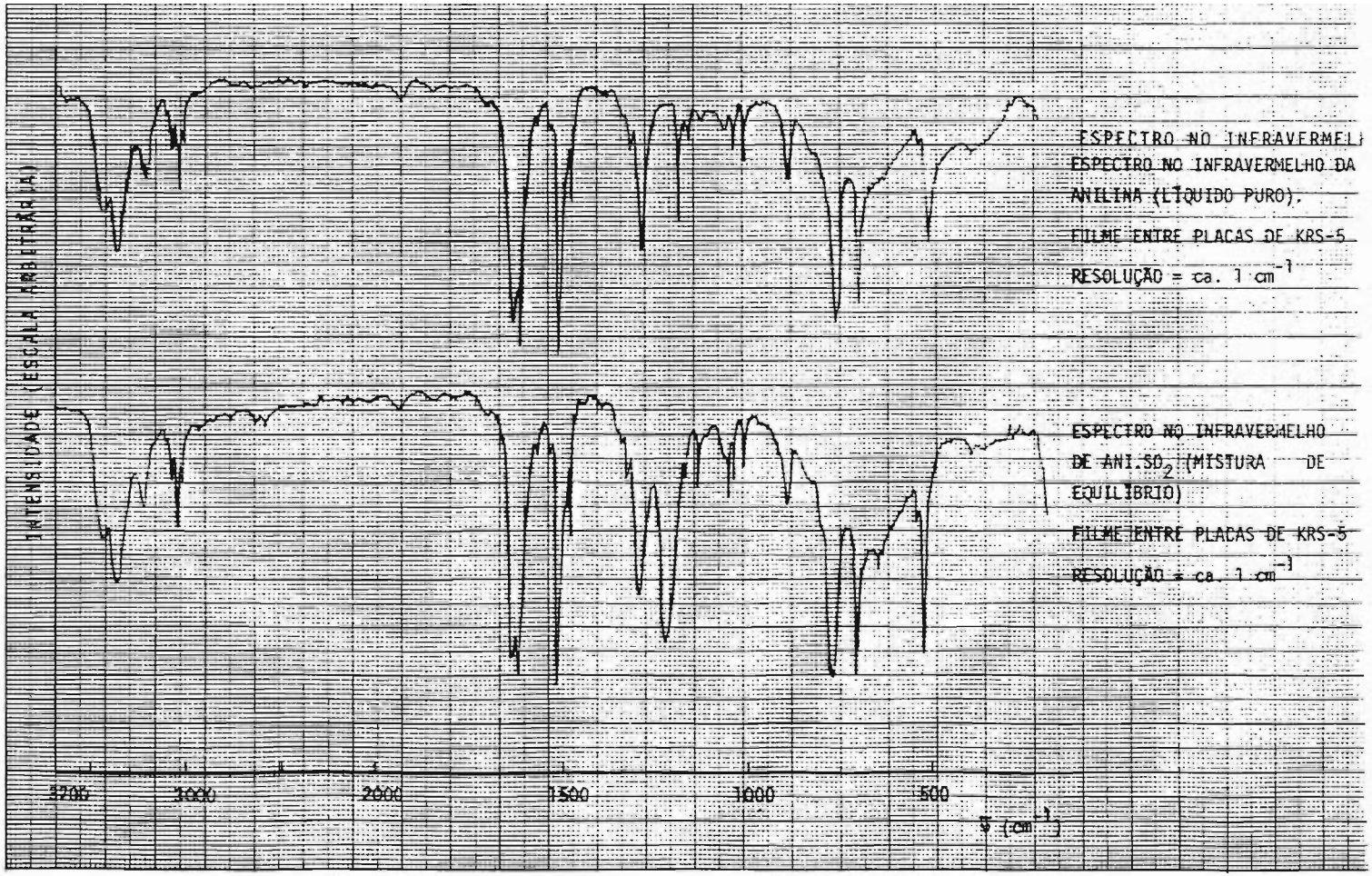
(a) ANI.SO_2, NMA.SO_2, NMA.SO_2 e NEA.SO_2

A anilina foi objeto de uma série de investigações que buscavam a atribuição das frequências das transições vibracionais (129 e 130); a primeira atribuição completa foi realizada por Evans (131) que estudou os espectros Raman e no Infravermelho dessa substância como vapor., solução e líquido puro, o mesmo fazendo para a Ø-NDH e Ø-ND_2 na região compreendida entre 3800 e 400 cm^{-1}.

Neste trabalho, obtivemos os espectros no Infravermelho (entre 250 e 4000 cm^{-1}) da anilina (líquido puro), complexo sólido, que será discutido no próximo ítem, e da mistura de equilíbrio, que consiste na amina tratada com uma quantidade de SO_2 insuficiente para provocar a precipitação do sólido, mas capaz de causar o aparecimento de coloração amarela.

De maneira análoga à anilina, obtivemos os espectros no Infravermelho e Raman (entre 100 e 1700 cm^{-1}) da NMA, NMA.SO_2, NDA, NDA.SO_2, NEA e NEA.SO_2. A atribuição das frequências foi feita com base na proposição de Verma e Ansari (132), que estudaram uma série

(129) N. Fuson et al., J.Chem.Phys., 20, 145 (1952)
(130) W.F. Kohlraush et al., Monatsh.Chem., 74, 1 (1941)
(131) J.C.Evans, Spectroch. Acta, 16, 428 (1960)
(132) A.K.Ansari e P.K.Verma, Indian J. Pure App. Phys., 16, 454 (1978)



ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DA ANILINA (LÍQUIDO PURO).

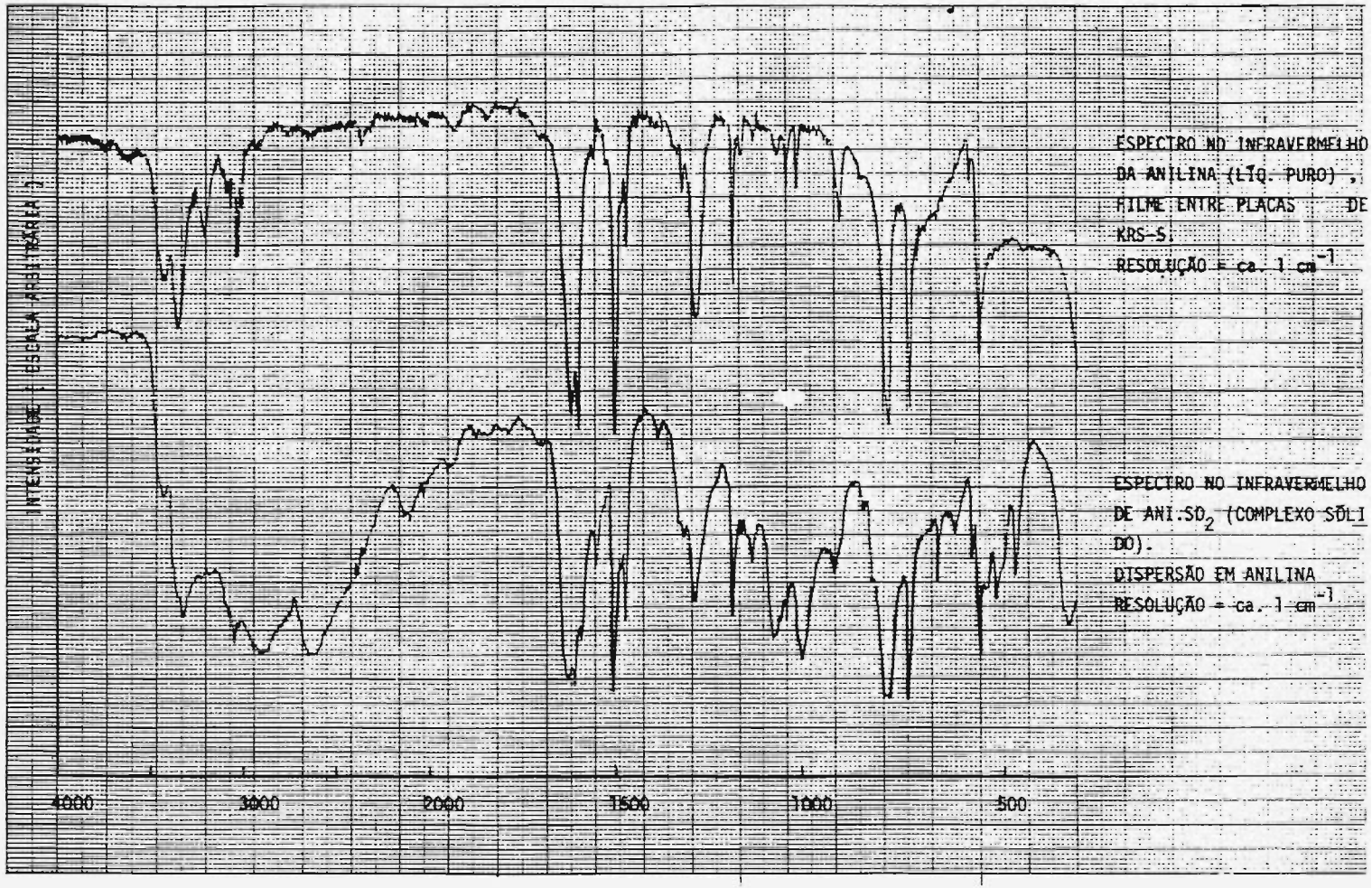
FILME ENTRE PLACAS DE KRS-5

RESOLUÇÃO = ca. 1 cm^{-1}

ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DE ANI.SO_2 (MISTURA DE EQUILÍBRIO)

FILME ENTRE PLACAS DE KRS-5

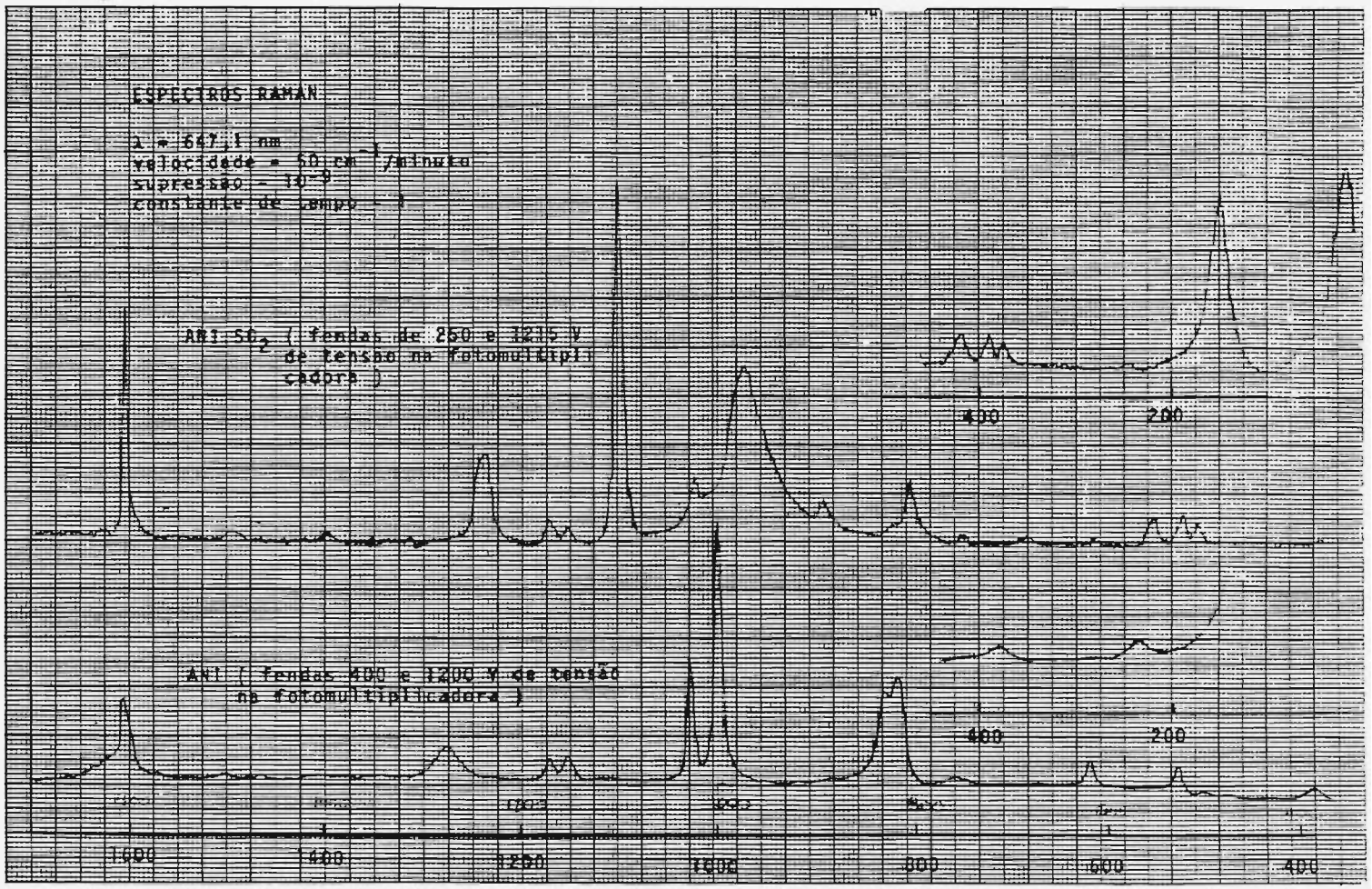
RESOLUÇÃO = ca. 1 cm^{-1}



ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DA ANILINA (LÍQ. PURO), FILME ENTRE PLACAS DE KRS-5.
RESOLUÇÃO = ca. 1 cm^{-1}

ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DE ANI.SO_2 (COMPLEXO SÓLIDO).
DISPERSÃO EM ANILINA
RESOLUÇÃO = ca. 1 cm^{-1}

INTENSIDADE (ESCALA ARBITRARIA)
3000
2000
1600
1000
500
ν̄ (cm⁻¹)
ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DA ANTENA COM CONCENTRAÇÕES CRESCENTES DE SO2
FILMES ENTRE PLACAS DE KRS-5
RESOLUÇÃO = ca. 1 cm⁻¹
SO2


ESPECTROS RAMAN
λ = 647,1 nm
velocidade = 50 cm⁻¹/minuto
supressão = 10⁻⁹
constante de tempo = 3
ANI-SO2 (fendas de 250 e 3235 V de tensão na fotomultiplicadora)
ANI (fendas 400 e 1200 V de tensão na fotomultiplicadora)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200

FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

ANI				ANI.SO_2 (MISTURA DE EQUILÍBRIO)			
IR (cm^{-1})		RAMAN (cm^{-1})		IR (cm^{-1})			
3	(4)			3625	(1)	882	(2)
3440	(5)			3435	(4)	820	(mf)
3365	(5)	3360	(0,5)	3355	(2,5)	755	(5)
3220	(2)	3210	(mf)	3215	(3)	695	(5)
3080	(1)	3074	(1)	3082	(mf)	630	(5)
3045	(2,5)	3055	(3)	3040	(mf)	619	(mf)
3020	(1)	3013	(mf)	3020	(mf)	530	(0,5)
2930	(mf)	2990	(mf)	2930	(mf)	507	(6)
1935	(mf)	2932	(mf)	2900	(mf)	400	(mf)
1850	(mf)			2760	(mf)		
1710	(mf)			2640	(mf)		
1630	(9,5)	1620	(1)	2575	(mf)		
1610	(10)	1603	(3)	1932	(0,5)		
1565	sh	1503	(3)	1835	(mf)		
1530	sh	1469	(mf)	1775	(mf)		
1508	(10)	1392	(mf)	1700	(0,5)		
1475	(3,5)	1345	(mf)	1623	(9,5)		
1340	sh	1279	(1)	1604	(10)		
1320	(1)	1177	(1)	1558	(0,5)		
1282	(6)	1345	(mf)	1524	(0,5)		
1182	(5)	1279	(1)	1504	(10)		
1160	(0,5)	1177	(1)	1468	(3)		
1128	(0,5)	1155	(1)	1385	(mf)		
1060	(0,5)	1029	(5)	1330	(0,5)		
1035	(1,5)	998	(10)	1312	(1)		
1005	(2)	828	(3,5)	1279	(6)		
890	(2,5)	817	(4)	1207	(7)		
835	(mf)	757	(0,5)	11 8	(3)		
763	(6,5)	670	(mf)	1155	(0,5)		
702	(6)	642	(mf)	1123	(0,5)		
539	(0,5)	623	(1)	1100	(2)		
513	(4,5)	534	(1)	1055	(1)		
400	(mf)	390	(1)	1042	(2)		
		368	(mf)	1030	(1,5)		
		235	(1)	1000	(1,5)		

FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

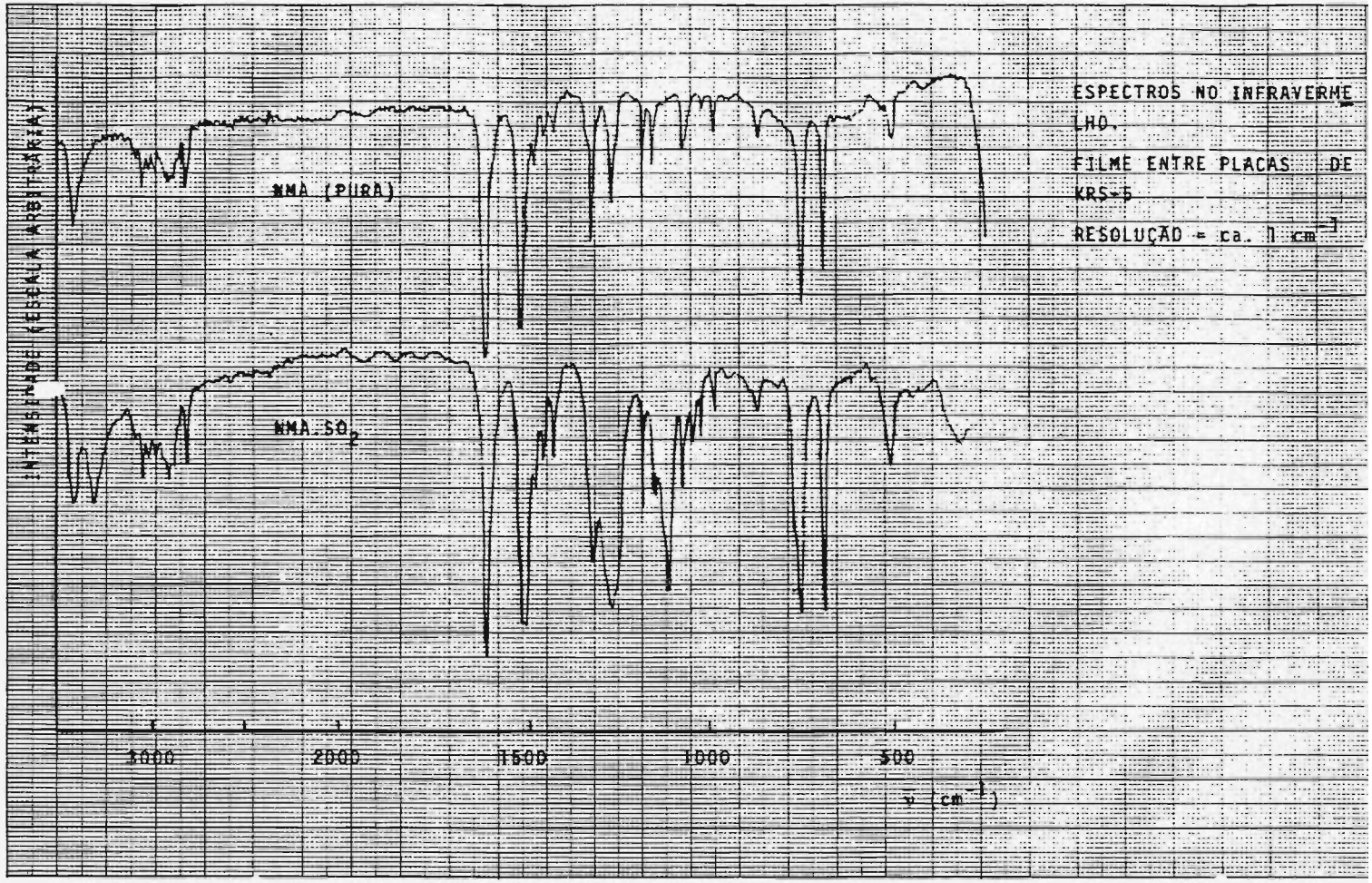
ANI . SO_2 (SÓLIDO)

IR (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})
3425 (0,5) *		1525 (mf)	
3360 (7,5)		1500 (9)	
3220 (mf)**		1470 (3)	
3170 (mf)		1388 (0,5)	
3080 (mf)		1328 (0,5)	
3043 (0,5)		1312 (0,5)	
3020 (mf)		1280 (4,5)	1245 (2)
2880 (8,5)		1178 (3,5)	1178 (0,5)
2620 (8,5)		1160 (0,5)	1160 (0,5)
2380 (mf)		1103 (10)	1103 (10)
2320 (mf)		1028 (0,5)	1028 (0,5)
2130 (1)		1010 (5)	1010 (5)
2090 (1)		975 sh ***	975 sh
2020 (0,5)		897 (0,5)	897 (0,5)
1950 (0,5)		825 (2)	825 (2)
1930 (0,5)		808 (3)	808 (3)
1875 (mf)		753 (mf)	753 (mf)
1850 (mf)		690 (mf)	690 (mf)
1805 (mf)		620 (0,5)	620 (0,5)
1790 (mf)		556 (0,5)	556 (0,5)
1740 (mf)		527 (0,5)	527 (0,5)
1700 (mf)		510,(mf)	510 (mf)
1620 (8)		294 (7)	294 (7)
1602 (8)	1603 (6,5)	198 sh	198 sh
1587 (0,5)	1500 (mf)	166 (2)	166 (2)
1547 (1,5)	1490 (mf)		

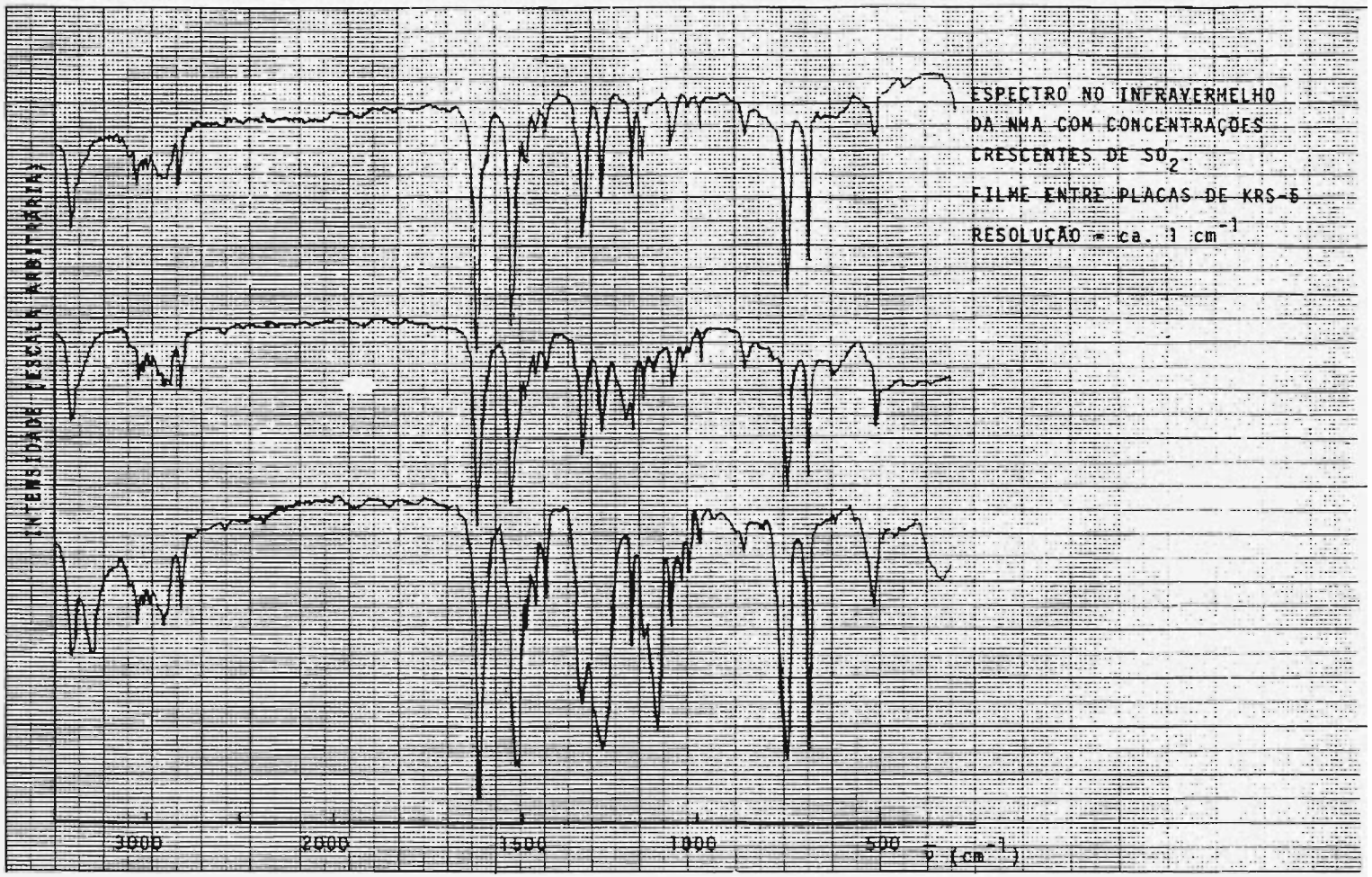
* os números entre parênteses correspondem à intensidade relati relativa, em escala de 0 a 10

** mf = muito fraco (tipicamente, menos que 0,5 unidades)

*** sh = ombro



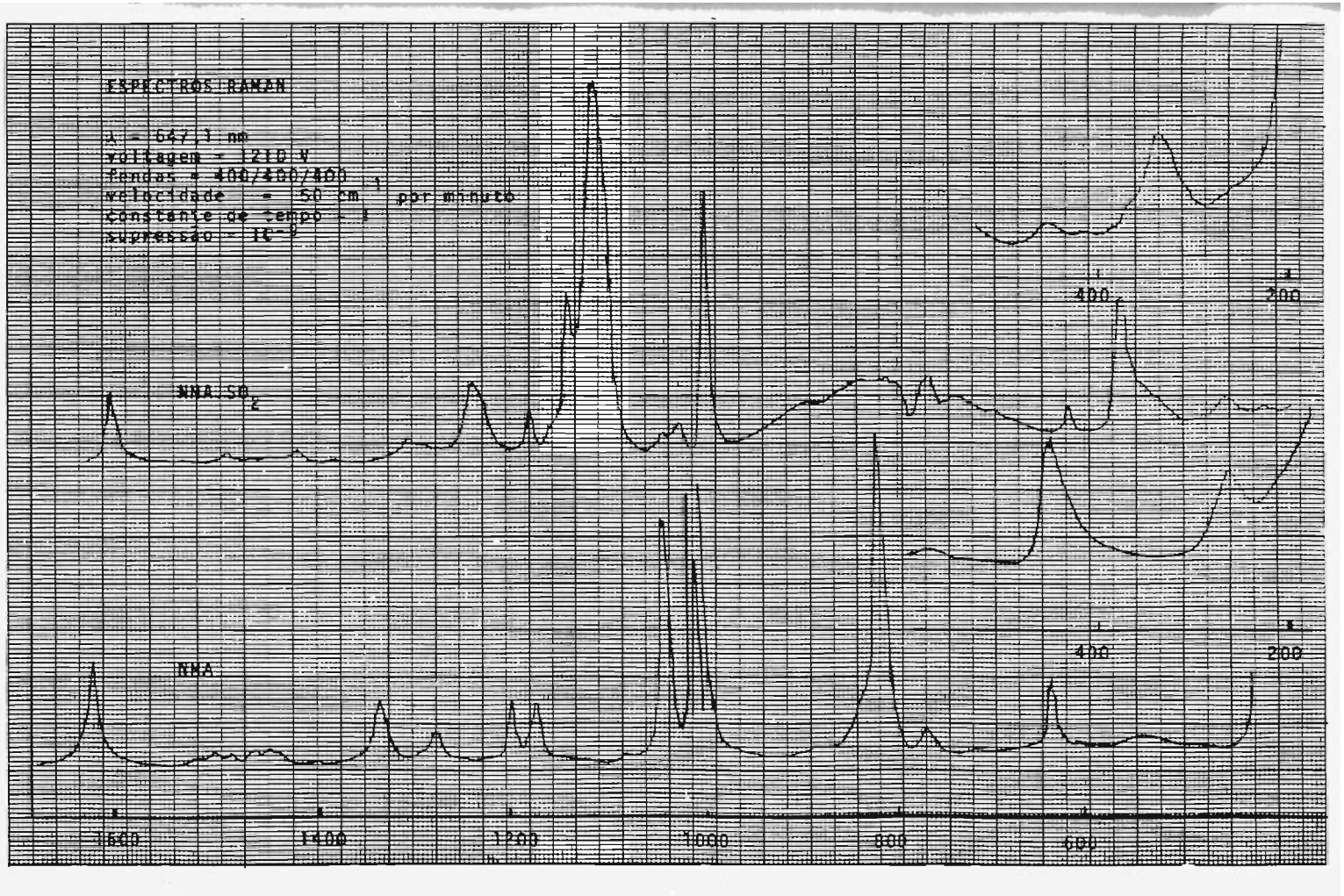
ESPECTROS NO INFRAVERMELHO.
FILME ENTRE PLACAS DE KRS-5
RESOLUÇÃO = ca. 1 cm^{-1}



ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DA NMA COM CONCENTRAÇÕES CRESCENTES DE SO_2.

FILME ENTRE PLACAS DE KRS-5

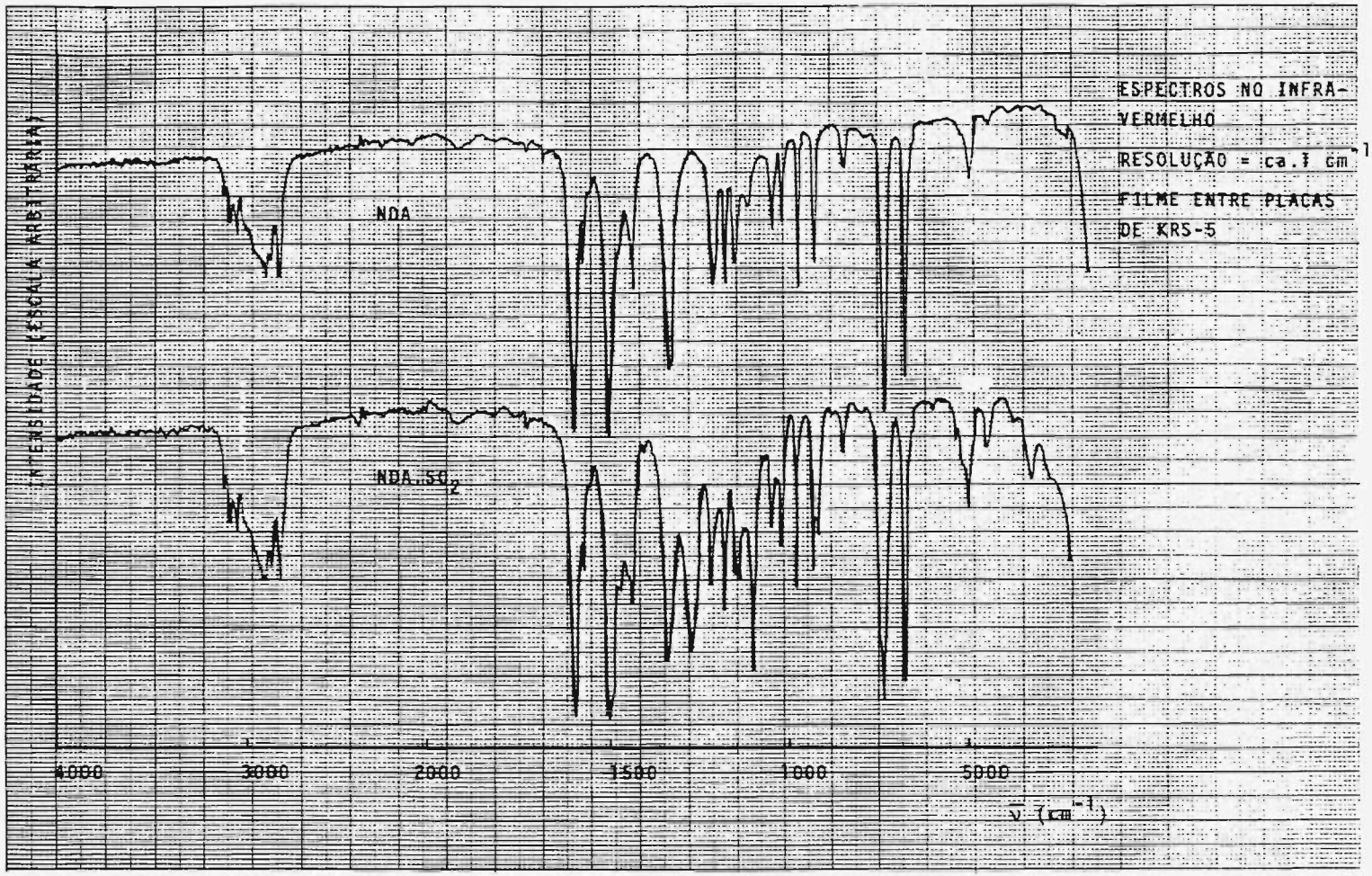
RESOLUÇÃO = ca. 1 cm^{-1}

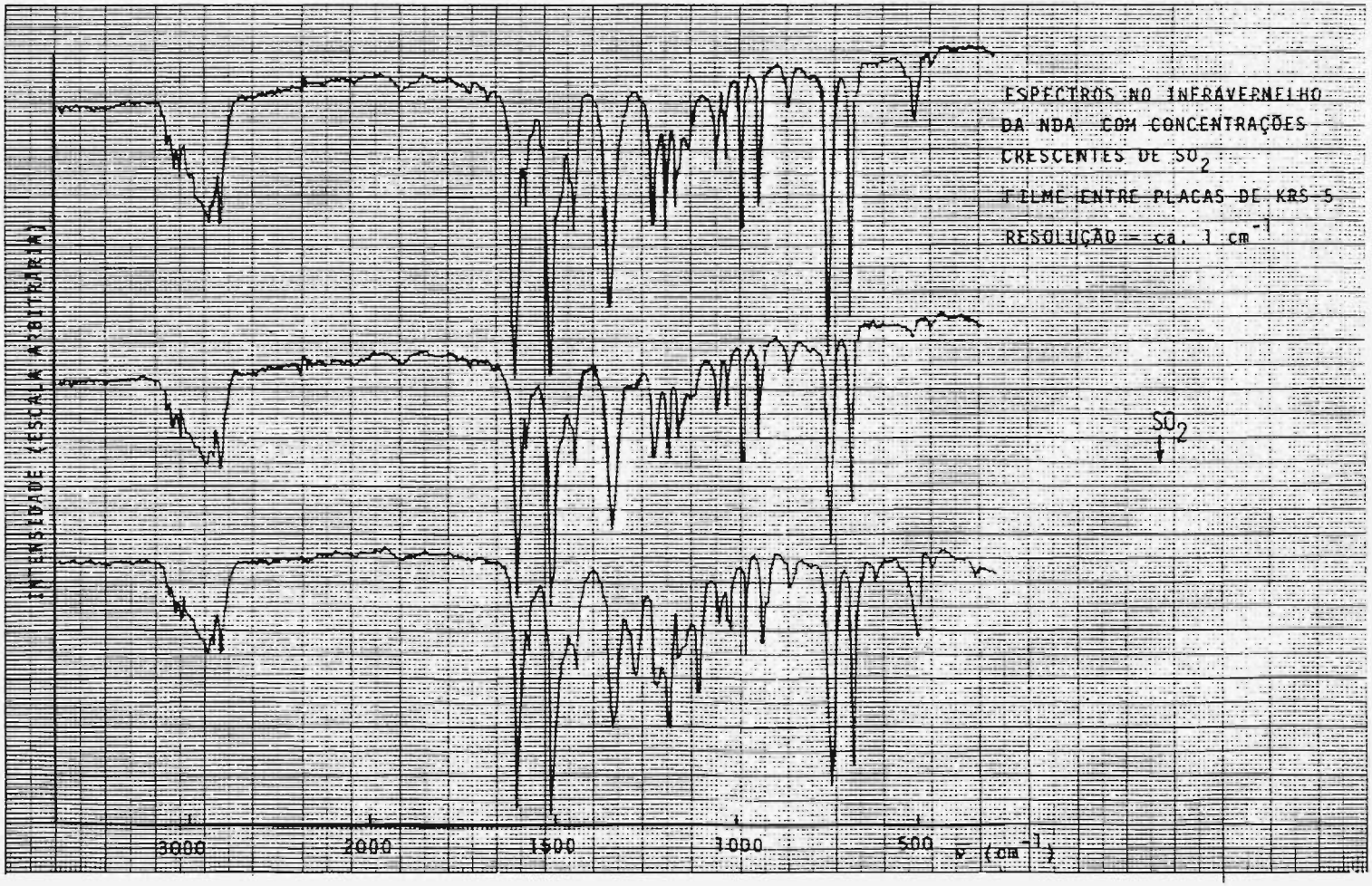

ESPECTROS RAMAN
λ = 647,1 nm
voltagem = 1210 V
fendas = 400/400/400
velocidade = 50 cm⁻¹ por minuto
constante de tempo = 1
supressão = 10⁻⁹
NMA.SO2
NMA
400
200
400
200
1600
1400
1200
1000
800
600

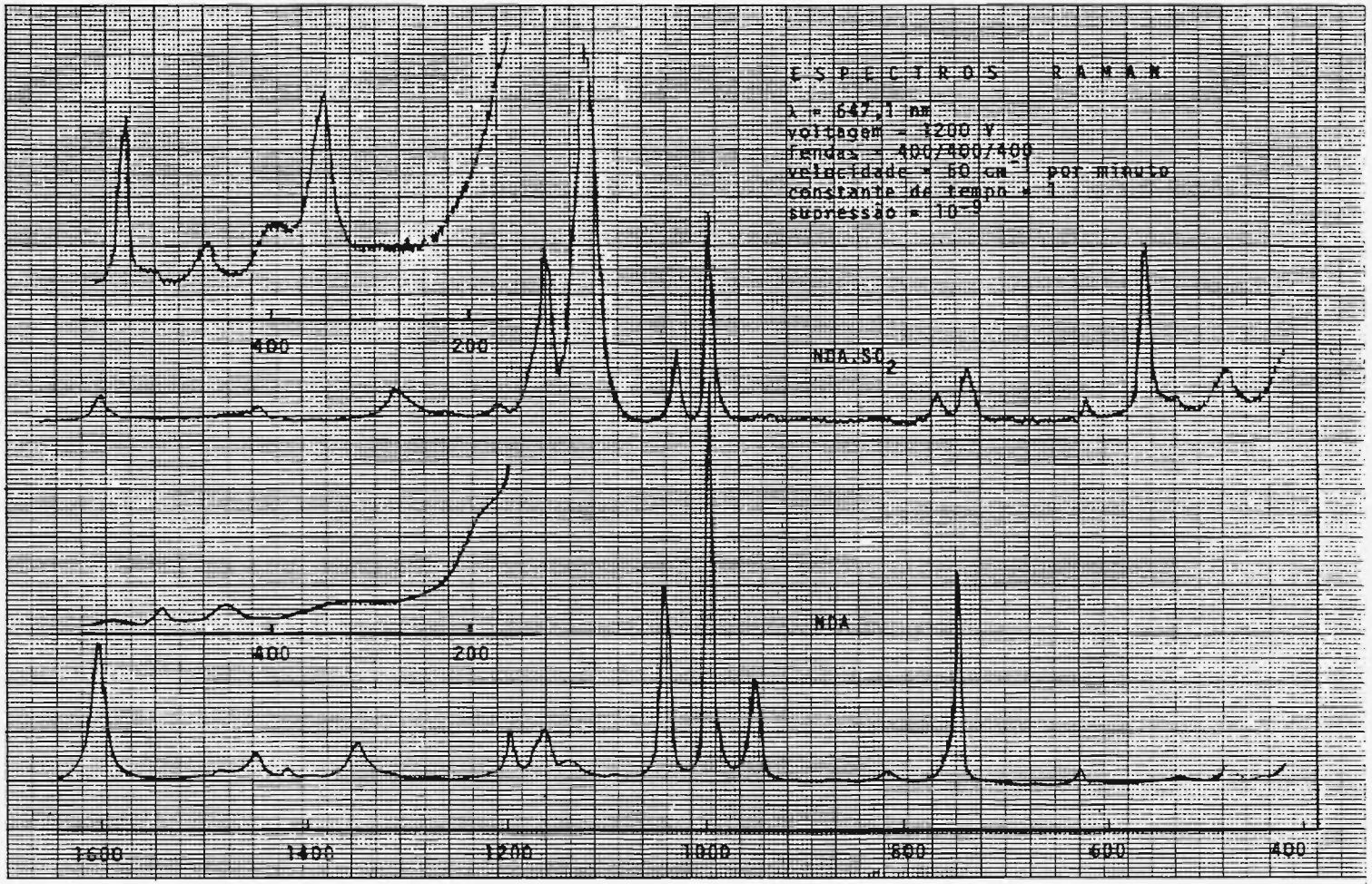
FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

NMA		NMA.SO_2	
IR (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})
3415 (3)		3420 (8,5)	
3085 (mf)		3300 (8)	
3055 (1,5)		3086 (mf)	
3020 (mf)		3050 (3,5)	
2980 (mf)		3020 (0,5)	
2930 (1,5)		2980 (2)	
2905 (1,5)		2930 (mf)	
2880 (1,5)		2906 (2)	
2815 (1,5)		2880 (mf)	
1920 (mf)		2818 (2,5)	
1830 (mf)		2575 (mf)	
1680 (mf)		1920 (mf)	
1605 (10)	1607 (1,5)	1825 (mf)	1602 (2)
1510 (8,5)	1510 (mf)	1775 (mf)	1495 (mf)
1473 (1,5)	1495 (mf)	1632 (mf)	1450 (mf)
1448 (0,5)	1477 (mf)	1605 (10)	1420 (mf)
1420 (0,5)	1450 (mf)	1510 (8,5)	1310 (0,5)
1335 (mf)	1433 (mf)	1500 (8,5)	1295 (2)
1320 (5,5)	1425 (mf)	1475 (0,5)	1238 (1)
1253 (4)	1388 (mf)	1450 (1)	1154 sh
1205 (mf)	1321 (1)	1423 (2,5)	1140 (2)
1178 (3,5)	1263 (0,5)	1320 (6)	1109 (10)
1152 (2)	1181 (1)	1266 (9)	1042 (mf)
1072 (2)	1155 (1)	1180 (3,5)	1023 (0,5)
1023 (0,5)	1026 (3)	1145 (1,5)	994 (7)
990 (1,5)	990 (10)	1113 (7,5)	ca. 898 (br)
950 (mf)	972 (br)	1075 (2,5)	ca. 842 (br)
905 (mf)	870 (br)	1045 (1,5)	ca. 812 (br)
868 (1,5)	797 (4,5)	1020 (1,5)	ca. 800 (br)
815 (mf)	753 (0,5)	990 (1,5)	768 (0,8)
790 (mf)	695 (mf)	875 (1)	738 (br)
700 (8)	617 (1,5)	820 (0,5)	616 (0,5)
690 (6,5)	518 (br)	760 (8,5)	560 (3,5)
530 (mf)	432 (1,5)	700 (8)	ca. 524 sh
510 (1,5)	243 (1)	620 (mf)	448 (0,5)
425 (mf)		517 (0,5)	ca. 355 sh

NMA		$NMA.SO_2$	
IR(cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})	IR(cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})
		453 (0,5)	310 (2)
		330 (2)	ca.243 sh
			141 (2)


ESPECTROS NO INFRA-
VERMELHO
RESOLUÇÃO = ca. 1 cm⁻¹
FILME ENTRE PLACAS
DE KRS-5
NDA
NDA.SO2
INTENSIDADE (ESCALA ARBITRÁRIA)
4000
3000
2000
1500
1000
500
ν̄ (cm⁻¹)

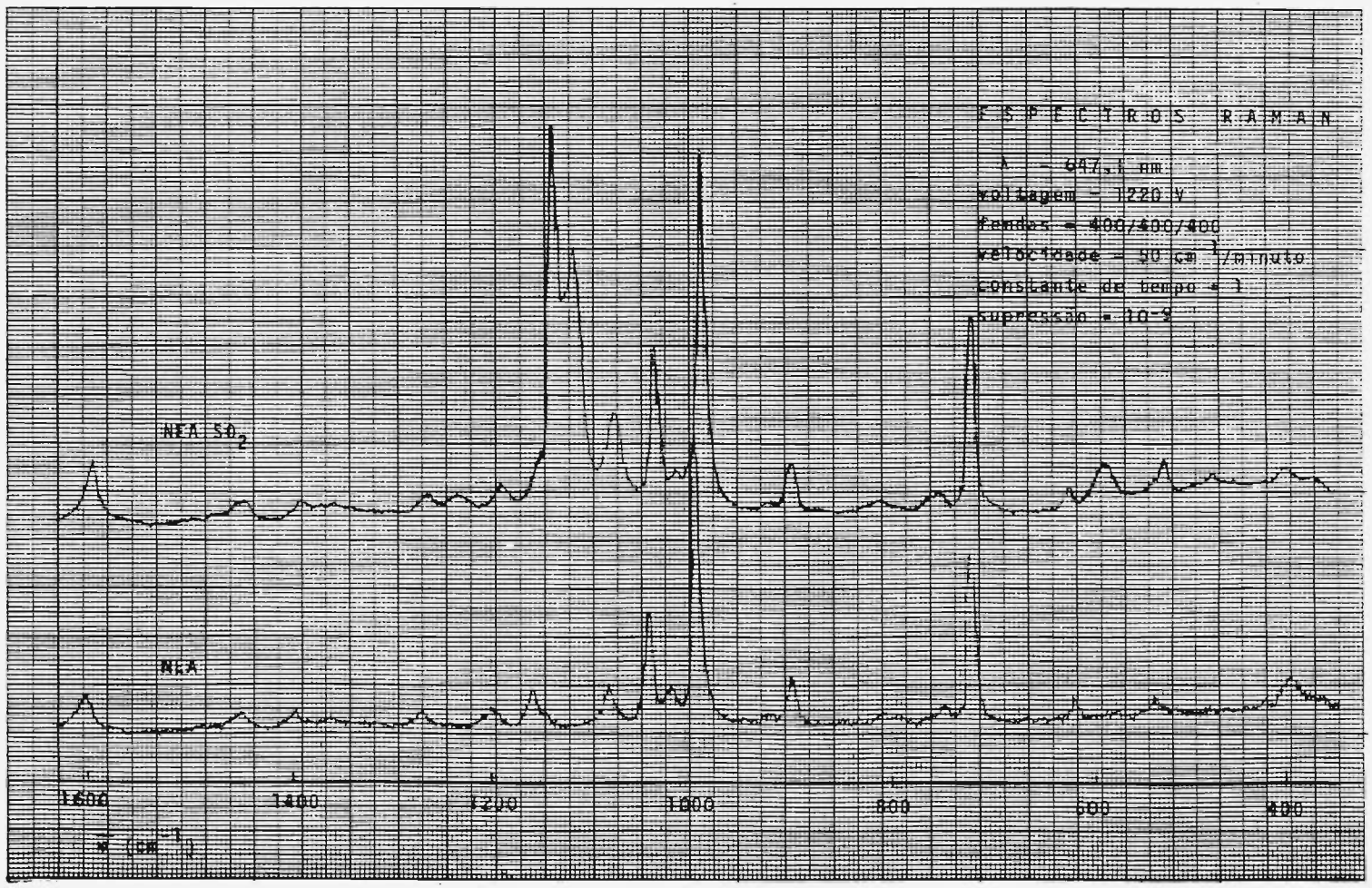

ESPECTROS NO INFRAVERMELHO
DA NDA COM CONCENTRAÇÕES
CRESCENTES DE SO_2
FILME ENTRE PLACAS DE KRS 5
RESOLUÇÃO = ca. 1 cm^{-1}
SO_2
INTENSIDADE (ESCALA ARBITRÁRIA)
3000
2000
1500
1000
500
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})

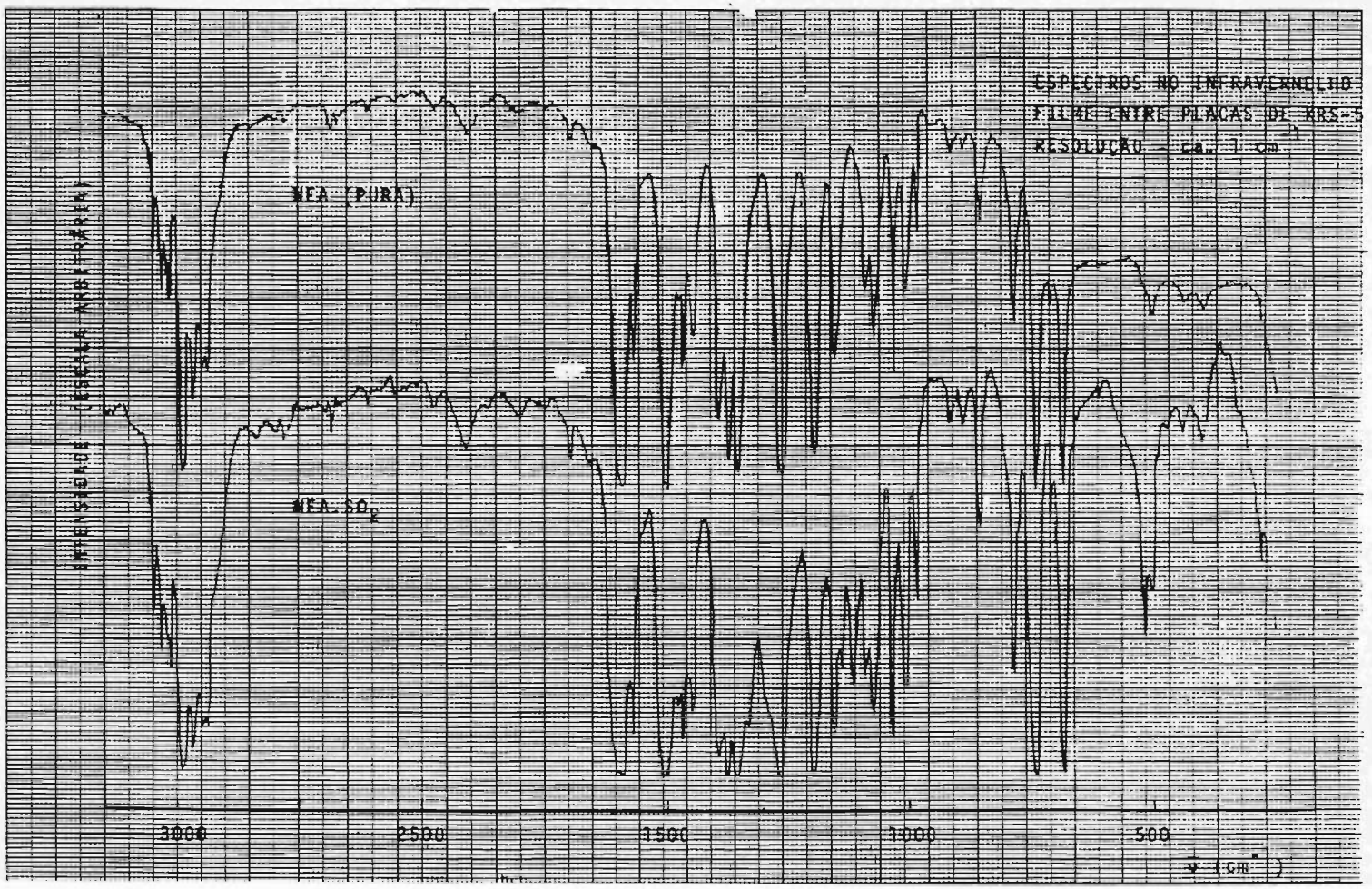

ESPECTROS RAMAN
λ = 647,1 nm
voltagem = 1200 V
fendas = 400/400/400
velocidade = 50 cm⁻¹ por minuto
constante de tempo = 1
supressão = 10⁻⁹
NDA.SO2
NDA
400
200
400
200
1600
1400
1200
1000
800
600
400

FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

NDA		NDA.SO_2	
IR(cm^{-1})	RAMAN(cm^{-1})	IR(cm^{-1})	RAMAN(cm^{-1})
3100 (l)	3205 (mf)	3100 (l)	
3067 (2,5)	3153 (mf)	3067 (2,5)	
3033 (2,5)	3076 (2)	3033 (2,5)	
2995 (2,5)	2950 (0,5)	2980 sh	
2927 br	2850 (0,5)	ca.2990 (5)	
2907 br	2802 (l)	2810 (5)	
2886 br	1735 (mf)	1920 (mf) br	
2855 br	1690 (mf)	1730 (mf)	
2810 (4)	1606 (4)	1602 (10)	1607 (0,5)
1920 (mf)	1510 (mf)	1578 (5)	1480 (mf)
1735 (mf)	1482 (mf)	1560 (mf)sh	1450 (mf)
1687 (mf)	1448 (l)	1510 (10)	1416 (mf)
1605 (10)	1418 (mf)	1500 (9)	1350 (mf)
1578 (5)	1385 (mf)	1476 (mf)sh	1310 (l)
1560 (mf)	1348 (l)	1455 (mf)	1196 (mf)
1510 (10)	1315 sh	1445 (5)	1150 (4)
1485 (mf)	1232 (mf)	1410 (mf)	1115 (10)
1455 (mf)	1195 (l)	1342 (7,5)	1090 (2,5)
1345 (7,5)	1162 (1,5)	1280 (7,5)	1036 (6)
1230 (5)	1138 (mf)	1236 (5)	993 (mf)
1194 (5)	1088 (mf)	1192 (4)	949 (mf)
1168 (4)	1036 (5)	1165 (4)	812 (mf)
1160 (mf)	993 (10)	1155 (mf)	743 (l)
1132 (l)br	950 (2,5)	1150 (4)	620 (0,5)
1062 (2,5)	869 (mf)	1115 (9)	558 (4,5)
1035 (2,5)	812 (0,5)	1080 (mf)	520 (mf)
993 (5)	745 (5)	1060 (2,5)	470 (0,5)
947 (4)	697 (mf)	1045 (mf)	403 (0,5)
865 (l)	670 (mf)	1033 (4)	355 (5)
805 (mf)	620 (0,5)	990 (6)	270 (mf)
752 (10)	518 (mf)	942 (5)	
694 (9)	470 (0,5)	932 (4)	
540 (mf)	402 (0,5)	890 (mf)	
518 (2,5)	270 (mf)	812 (l)	
475 (mf)		810 (mf)	
		760 (mf)	

NDA		$NDA.SO_2$	
IR(cm^{-1})	RAMAN(cm^{-1})	IR(cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})
		752 (10)	
		740 sh	
		692 (10)	
		670 (mf)	
		615 (mf)	
		550 (1)	
		530 sh	
		518 (4)	
		470 (1)	
		393 (mf)	
		352 (2,5)	

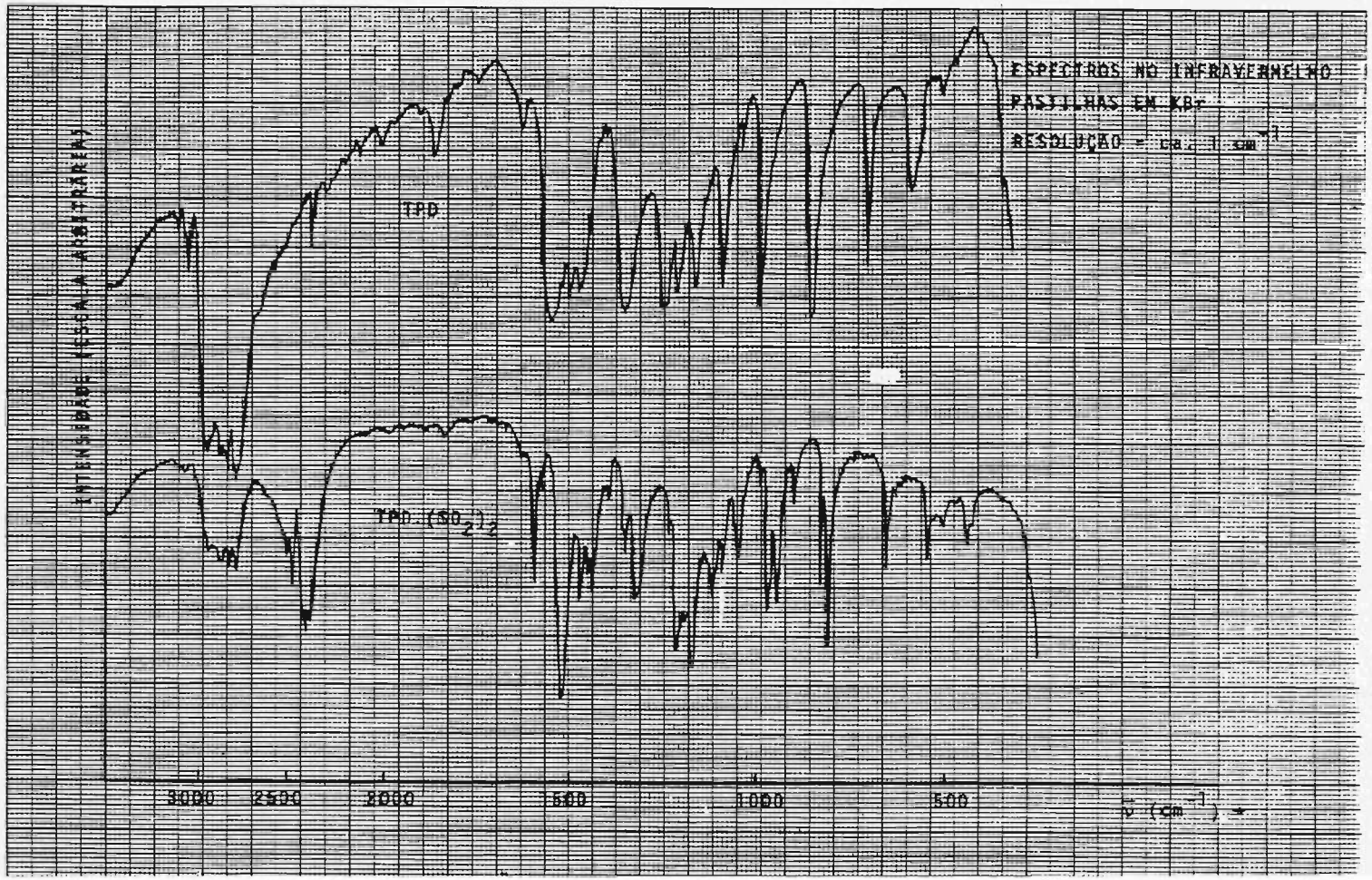

ESPECTROS RAMAN
λ = 647,1 nm
voltagem = 1220 V
fendas = 400/400/400
velocidade = 50 cm⁻¹/minuto
constante de tempo = 1
supressão = 10-2
NEA SO2
NEA
1600
1400
1200
1000
800
600
400
ν̄ (cm⁻¹)


ESPECTROS NO INFRAVERMELHO
FILME ENTRE PLACAS DE KRS-5
RESOLUÇÃO = ca. 1 cm⁻¹
MFA (PURA)
MFA.SO₂
INTENSIDADE (ESCALA ARBITRÁRIA)
3000
2500
2000
1500
1000
500
ν (cm⁻¹)

FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

NEA		NEA.SO_2	
IR (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})
3095 (3,5)		3095 (5,5)	
3065 (4,5)		3065 (6,5)	
3040 (3,5)		3039 sh	
3027 (4,5)		3028 (7,5)	
2976 (10)		2975 (10)	
2936 (8,5)		2935 (9,5)	
2896 (7)		2896 (8,5)	
2875 (7)		2875 (8,5)	
ca.2840 sh		ca.2840 sh	
1980 (0,5)		1978 mf	
1910 (1,5)		1910 (1,5)	
1810 (0,5)		1810 (0,5)	
1705 (0,5)		1700 (0,5)	
1600 (10)	1597 (1)	1600 (8,5)	1597 (1,5)
1573 (6,5)		1570 (6,5)	
1510 (10)		1510 (10)	
1505 (10)		1500 (8,5)	
1480 (mf)		1480 (mf)	
1470 (5)		1457 (6,5)	
1448 (4,5)	1447 (mf)	1445 (6,5)	1450 (mf)
1397 (8,5)	1392 (mf)	1390 (8)	1393 (mf)
1376 (9,5)		1373 (8,5)	
1355 (9,5)	1354 (mf)	1350 (8,5)	1356 (mf)
		1328 (0,5)	
		ca.1285 sh	
1268 (9,5)	1264 (mf)	1263 (8,5)	1262 (mf)
1200 (8,5)	1192 (mf)	1197 (8,5)	1190 (mf)
1157 (5,5)	1155 (1)	1155 (7,5)	1155 sh
		1137 (0,5)	1137 (10)
		1113 (6)	1115 (7)
1095 (4,5)		1090 (6)	
1078 (5,5)	1075 (1,5)	1073 (5)	1075 (2)
1038 (7)	1035 (3,5)	1033 (7,5)	1033 (3,5)

NEA		NEA.SO_2	
IR (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})
1012 (4,5)	1012 (mf)	1008 (6)	1012 (mf)
988 (3)	986 (10)	985 (3,5)	983 (9)
920 (0,5)	918 (mf)	918 (0,5)	918 (mf)
895 (0,5)	897 (1,5)	890 (0,5)	895 (mf)
860 (3)		857 (4)	
	808 (mf)		807 (mf)
792 (4,5)	790 (mf)	788 (8)	785 (mf)
747 (7)	743 (mf)	743 (8)	745 (mf)
717 (0,5)	716 (6)	713 (0,5)	713 (mf)
693 (7)		690 (10)	
	616 (1)		615 (1)
			580 (mf)
		ca.550 sh	
	531 (mf)		530 (mf)
			520 (mf)
			518 (mf)
508 (1,5)		505 (4,5)	
440 (0,5)		440 (0,5)	
400 (0,5)	393 (mf)	400 (0,5)	393 (mf)
	365 (mf)		
	325 (mf)		
	225 (mf)		


ESPECTROS NO INFRAVERMELHO
PASTILHAS EM KBr
RESOLUÇÃO - ca. 1 cm⁻¹
TPD
TPD.(SO2)2
TRANSMITÂNCIA (ESCALA ARBITRÁRIA)
3000
2500
2000
1500
1000
500
ν̄ (cm⁻¹) →

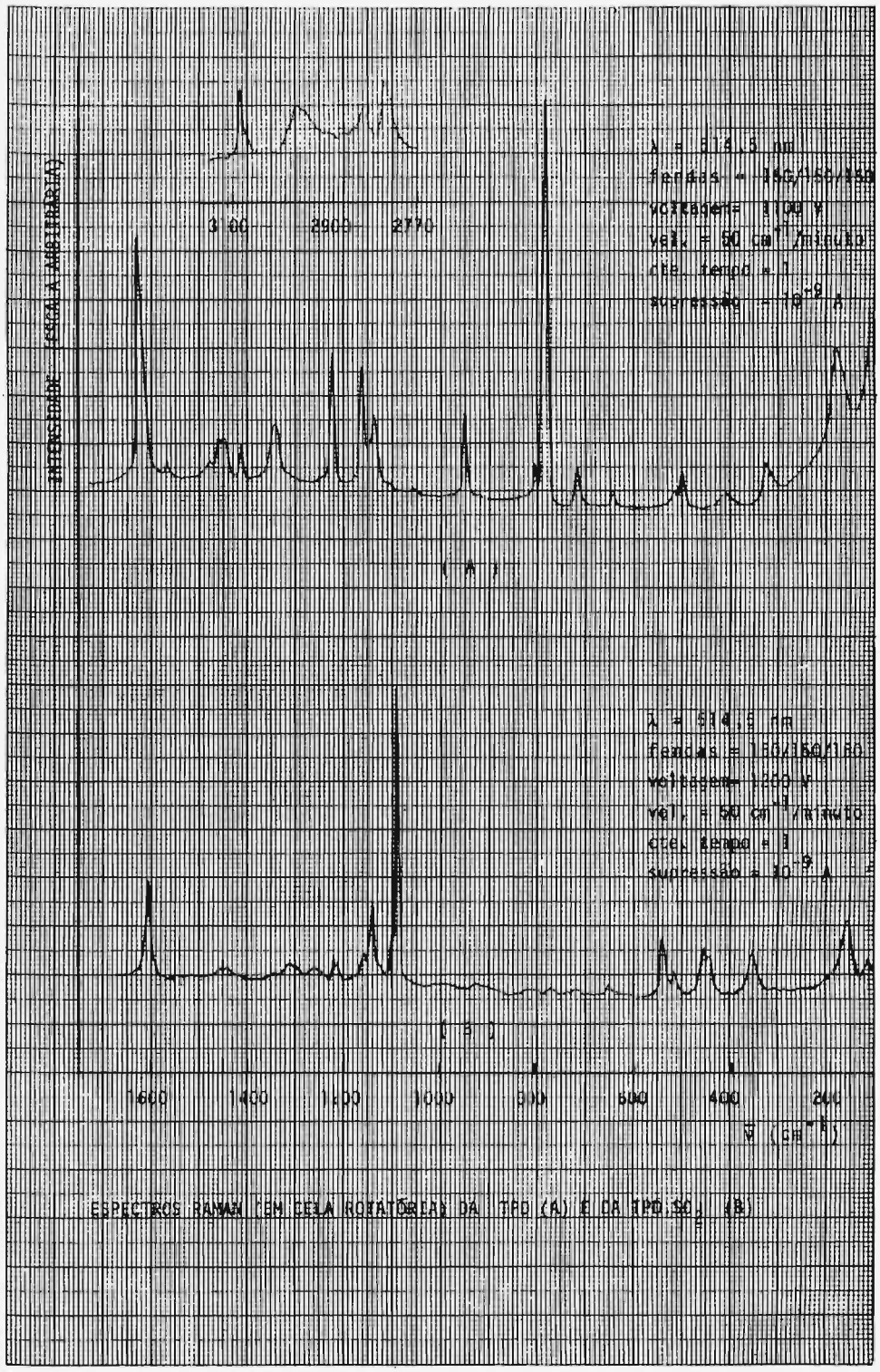
FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

FREQUÊNCIAS NO INFRAVERMELHO - PASTILHA DE KBr

TPD (cm^{-1})	TPD.$(SO_2)_2$ (cm^{-1})	TPD (cm^{-1})	TPD.$(SO_2)_2$ (cm^{-1})
3045 (mf)*	3040 (mf)		1195 (mf)
2950 (4,5)	2943 (1,5)	1178 (3)	1175 (6)
2877 (mf)	2875 (2)	1130 (3)	1135 (sh)
2860 (mf)			1125 (1,5)
2840 (mf)			1120 (sh)
2835 (5)	2825 (2)	1100 (sh)	1095 (1,3)
2790 (6,5)	2785 (2)	1058 (3)	1060 (1,5)
	2520 (1,5)		995 (mf)
	2485 (2,5)		972 (3,5)
	2420 (4,5)		967 (sh)
	2400 (4)	955 (6)	950 (3,5)
2000 (mf)			903 (1)
1845 (mf)	1850 (mf)		832 (3,5)
1735 (mf)		815 (10)	815 (6)
	1640 (sh)	755 (1)	
1610 (mf)	1608 (3)	657 (3)	655 (2,5)
	1588 (0,5)		630 (mf)
1525 (9,5)	1525 (10)	618 (1)	615 (mf)
1475 (4)	1480 (2,5)	538 (1)	550 (2)
	1460 (2)		518 (mf)
1445 (3)	1445 (2,5)		470 (mf)
1423 (sh)			440 (1)
1407 (1)	1405 (mf)		430 (sh)
	1360 (2)		
1325 (7)	1330 (3)		
1260 (1)			
	1243 (mf)		
1218 (7,5)	1220 (5)		

* Os valores entre parênteses correspondem às intensidades relativas em escala de 0 a 10

mf = muito fraca ; sh = ombro ; br = larga

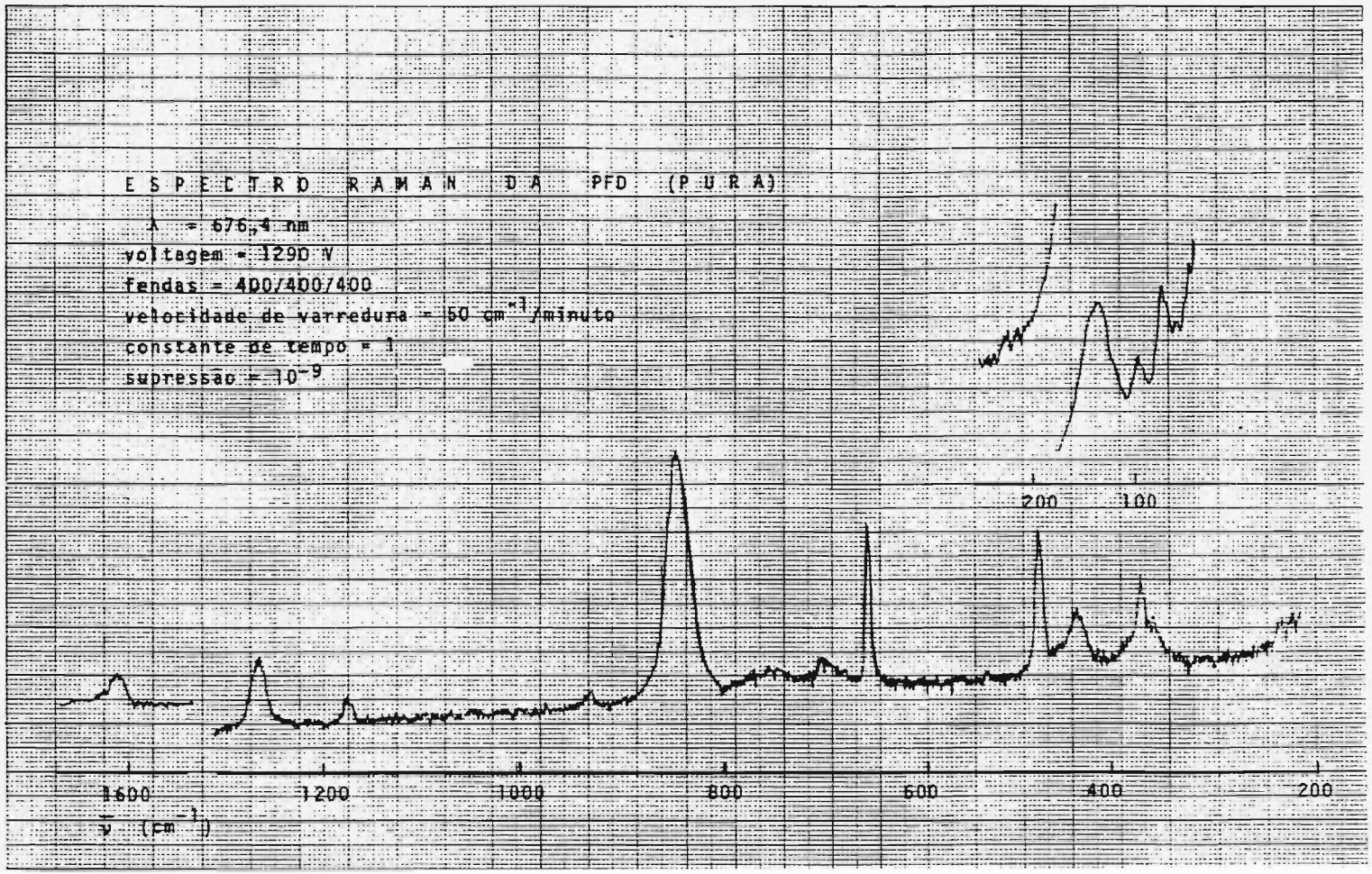


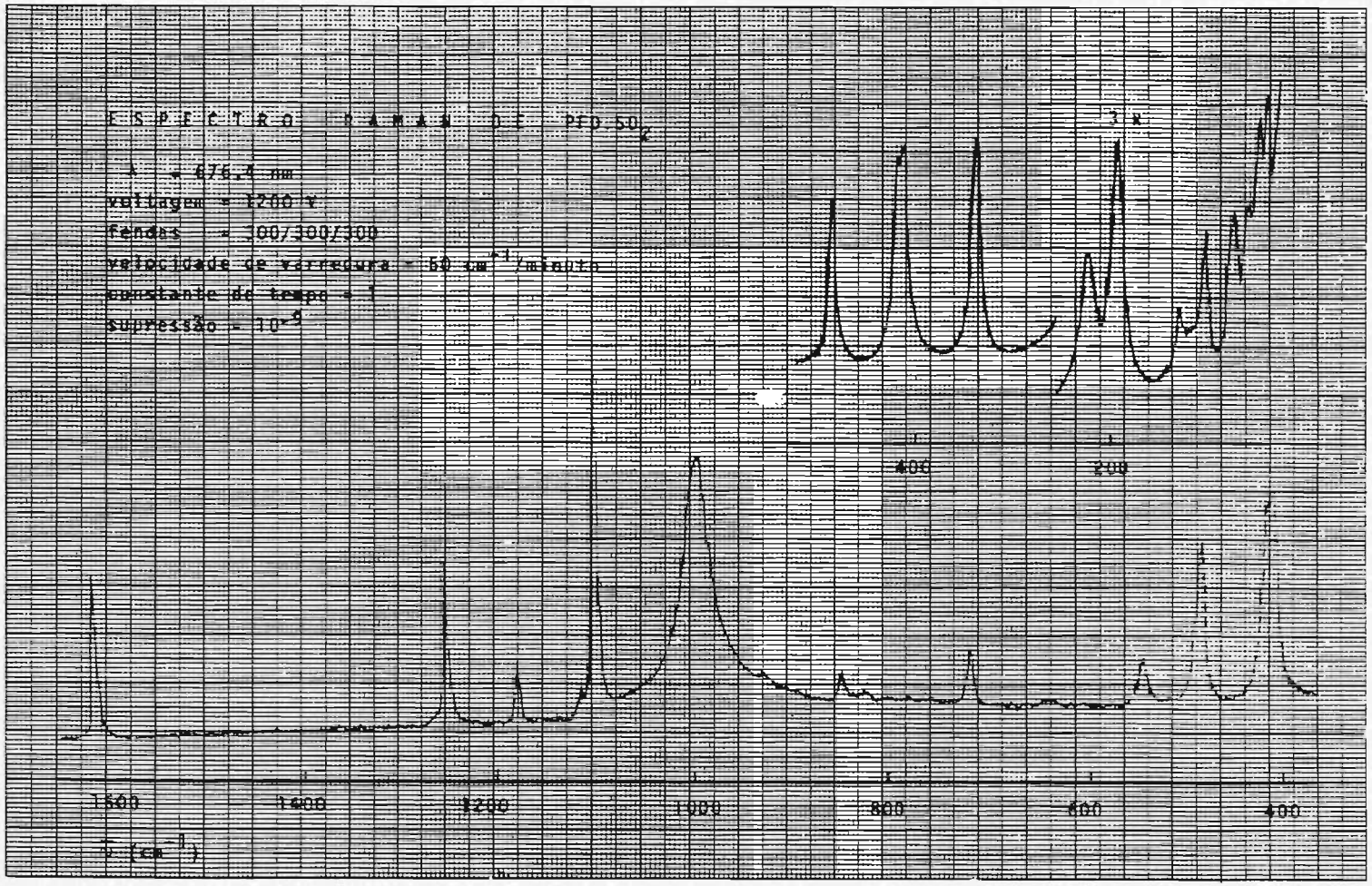
ESPECTROS RAMAN (EM FELA ROTATÓRIA) DA TPD (A) E DE TPD.SO_4 (B)

FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

VIBRAÇÕES OBSERVADAS NO RAMAN (em cm^{-1}) - CELA ROTATÓRIA PARA SÓLIDOS

TPD	TPD.$(SO_2)_2$
3080 (1,5)	
3031 (mf)	
2969 (0,5)	
2945 (mf)	
2834 (0,5)	
2786 (1)	
1620 (6)	1610 (3)
1557 (mf)	
1477 (sh)	1430 - 1470 (br)
1455 (1)	
1445 (1)	
1409 (0,5)	
1342 (1)	1290 - 1320 (br)
1217 (3)	1262 (mf)
1157 (2,5)	1222 (1)
1130 (1,5)	1214 (0,5)
1102 (mf)	1142 (3,5)
1058 (mf)	1105 (sh)
947 (2)	1095 (10)
897 (0,6)	775 (mf)
777 (10)	723 (mf)
716 (1)	658 (mf)
642 (mf)	548 (2)
520 (mf)	520 (0,5)
503 (0,5)	467 (2)
414 (mf)	455 (sh)
324 (0,5)	358 (2)
183 (2)	161 (2,5)
80 (4)	117 (2,5)
73 (4)	80 (br)
32 (12,5)	72 (2)


E S P E C T R O R A M A N D A PFD (P U R A)
λ = 676,4 nm
voltagem = 1290 V
fendas = 400/400/400
velocidade de varredura = 50 cm⁻¹/minuto
constante de tempo = 1
supressão = 10⁻⁹
200
100
1600
1200
1000
800
600
400
200
ν̄ (cm⁻¹)


E S P E C T R O R A M A N D E PFD.50K
λ = 676.4 nm
voltagem = 1200 v
fendas = 300/300/300
velocidade de varredura = 50 cm-1/minuto
constante de tempo = 1
supressão = 10-9
3 K
400
200
1600
1400
1200
1000
800
600
400
ν̄ (cm-1)

FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

VALORES OBSERVADOS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN - CELA ROTATÓRIA PARA SÓLIDOS

PFD (cm^{-1})	PFD.$(SO_2)_2$ (cm^{-1})
1612 (1)	1610 (4,5)
1263 (2,5)	1252 (4,5)
1172 (1)	1175 (1,5)
	1111 (mf)
	1095 (10)
	995 (7)
927 (mf)	
840 (10)	849 (0,5)
	824 (mf)
750 (mf)	
	718 (1,5)
692 (1)	
647 (6,5)	647 (1)
468 (5,5)	487 (4,5)
430 (2)	418 (6)
366 (3,5)	413 (6)
355 (sh)	337 (6)
	222 (11)
	194 (21,5)
134 (14,5)	126 (5,1)
93 (4)	101 (11,5)
68 (8,5)	72 (5,5)
53 (mf)	57 (5)
40 (mf)	47 (10)
	38 (12,9)

de aminas, entre elas a NMA e NDA; apesar desse trabalho não poder ser encarado como definitivo, não há, até onde temos conhecimento, nenhum mais completo ou mesmo mais recente.

Conforme mencionamos anteriormente, algumas horas após a complexação da NMA, observa-se a formação de corpos sólidos amorfos (se a concentração de SO_2 é alta) ou cristais incolores de hábito aciliforme (se tal concentração é menor). A impossibilidade em determinar a composição desse material deixa sem propósito uma investigação espectroscópica mais profunda a seu respeito, apesar de havermos obtido vários espectros Raman e no Infravermelho desse material.

Os espectros apresentados exibem duas características, que permitem agrupá-los numa mesma categoria:

- o espectro do doador permanece praticamente inalterado,
- surgem algumas bandas novas, que podem ser facilmente atribuídas às vibrações do SO_2.

Realmente, a análise dos espectros dos complexos feita por regiões, confirma a primeira dessas características:

- Região compreendida entre 4000 e 2000 cm^{-1} :- aqui encontramos os estiramentos simétricos e assimétricos do grupo NH_2 e da ligação C-H, além de algumas bandas de combinação. Das aminas investigadas apenas a NMA complexada apresenta uma alteração significatica que é o aparecimento de uma banda nova, de altura comparável à do estiramento N-H, porém mais larga, que pode ser atribuída a esse estiramento no complexo.

Deve ser ressaltado aqui que essa região não foi estudada por espectroscopia Raman porque além dos estiramentos N-H serem intrinsecamente fracos, a intensidade Raman varia com a quarta potência da frequência da radiação espalhada (ν^4), o que se constitui num sério problema se levarmos em conta que devido às características do sistema, tivemos de usar as linhas 647,1 nm e 676,4 nm do laser de Kr^+, com a agravante de que a sensibilidade da fotomultiplicadora que empregamos ser menor nessa região do espectro .

- Região compreendida entre 2000 e 250 cm^{-1}:- é nesta faixa do espectro que ocorrem as alterações mais importantes: aparecem bandas novas e intensas além do alargamento que algumas bandas do doador sofrem.

Para a ANI.SO_2 surgem bandas em 1209, 1125, 1048 e 637 cm^{-1} e um "ombro" em 795 cm^{-1}; como suas intensidades aumentam com

a concentração de SO_2 (pg.72) e as intensidades relativas das bandas do doador permanecem praticamente inalteradas, pode-se atribuir algumas dessas absorções aos modos de vibração do SO_2: $\nu_{assim.}$ em 1209 cm^{-1} e δ em 637 cm^{-1}; a atribuição da banda relativa ao estiramento simétrico apresenta alguma dificuldade e será discutida conjuntamente com a NMA.SO_2. Além do aparecimento de bandas novas , ocorre também alargamento de algumas bandas da amina, principalmente aquelas em 1615, 1507 e 512 cm^{-1}, sendo que esse alargamento também é observado nos outros complexos desse grupo; segundo a atribuição feita por Evans(128), essas bandas correspondem ao "bending" do grupo NH_2, a um modo de estiramento do anel e a um modo sensível ao substituinte, dessa maneira, tal alargamento muito provavelmente corresponde à superposição da banda da amina livre e complexada não podendo ser esquecido que se trata de uma mistura de equilíbrio.

No caso da NMA.SO_2, situação análoga se verifica: surgem bandas novas em 1266, 1145, 1113, 1045 e 330 cm^{-1} que atribuímos ao estiramento assimétrico do SO_2 complexado, ao estiramento simétrico do SO_2 livre e complexado, respectivamente; talvez a melhor explicação para o aparecimento da banda em 1045 cm^{-1} seja a de que ela corresponde à banda em 1060 cm^{-1} (atribuída por Verma e Ansari ao "bending" fora do plano da ligação N-H) deslocada pela complexação; essa explicação é corroborada pelo fato de que ocorre um afinamento da banda em 1073 cm^{-1} ao qual ela se encontrava superposta. É oportuno neste ponto, discutir a atribuição do estiramento simétrico do SO_2 no complexo com anilina: é possível que similarmente à NMA.SO_2, a banda em 1048 corresponda à uma banda do doador deslocada e a em 1125 cm^{-1} seja o $\nu_{sim.}$, não obstante, existe a possibilidade da banda em 1048 cm^{-1} corresponder ao estiramento simétrico e a em 1125 cm^{-1} ser uma banda de combinação (637 cm^{-1} + 512 cm^{-1}). A banda em 330 cm^{-1} do complexo com NMA, foi atribuída ao estiramento da ligação N-S e será futuramente discutida.

A NDA.SO_2 apresenta bandas novas em 1280, 1150, 1115 , 932, 530 e 352 cm^{-1} , que correspondem provavelmente ao $\nu_{assim.}$ do SO_2 ligado (= 1280 cm^{-1}), $\nu_{sim.}$ do SO_2 livre (= 1150 cm^{-1}), $\nu_{sim.}$ do SO_2 ligado (= 1115 cm^{-1}); é também provável que a banda em 530 cm^{-1} possa ser atribuída ao "bending" do SO_2, já a banda em 932 cm^{-1} tem uma atribuição mais dúbia: pode corresponder tanto à uma das bandas do doador deslocada com a complexação, como a uma banda de combinação (1475 cm^{-1} - 520 cm^{-1}), apesar da primeira hipótese nos parecer mais provável. Também para a NDA.SO_2, a banda que aparece na região de baixa energia (330 cm^{-1}) foi atribuída ao estiramento N-S e será considerada oportunamente.

complexo formado entre a N,N-dietilanilina e o SO_2 (NEA.SO_2), por que além de não haver na literatura, a atribuição das frequências da amina, o espectro fica substancialmente mais complicado pela presença dos grupos etila ligados ao nitrogênio; com isso, ocorre a superposição das bandas do SO_2 com as da amina, dificultando a interpretação dos espectros, facilitada pela espectroscopia Raman. As frequências observadas para os modos do SO_2 foram 1285 cm^{-1}, aproximadamente, para o estiramento assimétrico e 1113 cm^{-1} para o estiramento simétrico do SO_2 ligado.

SUBST.	$\nu_{assim.}$	$\nu_{sim.}$
NEA	ca.1285 cm^{-1}	ca.1113 cm^{-1}
NDA	1280 "	1115 "
NMA	1266 "	1112 "
ANI	1210	1048 " (?)

TABELA 20: Frequências de estiramento para o SO_2 complexado

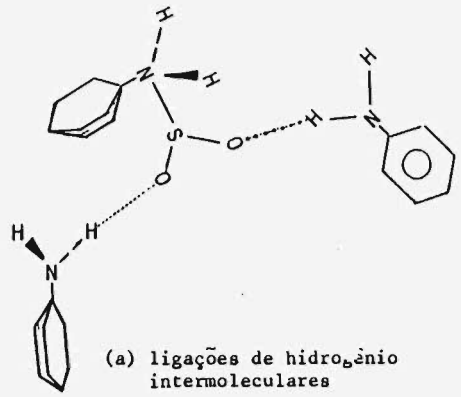
(b) ANI.SO_2, PFD.SO_2 e TPD.$(SO_2)_2$

Neste ítem discutir-se-á as alterações que se observam nos espectros dos complexos sólidos, de estequiometria definida, as quais contrastam com as pequenas mudanças que as misturas de equilíbrio apresentam em relação às aminas puras.

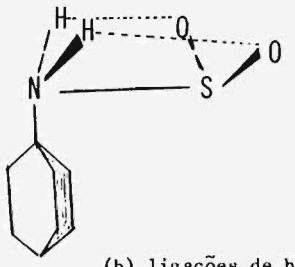
Considerando inicialmente a anilina, observamos a intensificação brutal e o alargamento das bandas de estiramento N-H; esse tipo de comportamento é usado amiúde na caracterização de sistemas onde se encontrem presentes ligações de hidrogênio(133). Aparentemente, além da interação envolvendo o par eletrônico isolado do nitrogênio e um orbital vazio do SO_2 ocorre um processo paralelo de interação, com a participação de prótons da anilina e de oxigênios do SO_2; tais ligações seriam principalmente do tipo intermolecular (fig. 24 a), apesar de não haver, a princípio, nenhuma restrição para interações intramoleculares (fig.24 b)

Abaixo de 1700 cm^{-1} há uma modificação profunda do espectro em relação àquele da anilina livre; isso ocorre principalmente devido à mudança no estado físico (líquido → sólido) e às ligações de hidrogênio que se estabelecem. A própria localização das frequências do SO_2 fica bastante dificultada pela complexidade do

(133) G.Pimentel e A.L.McClellan, in The Hidrogen Bond, W.H.Freeman & Co., S. Francisco (1960)



(a) ligações de hidrogênio intermoleculares

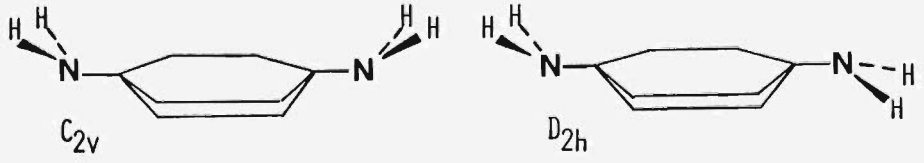


(b) ligações de hidrogênio intramolecular

fig. 24 :-

espectro, aliada ao desconhecimento da estrutura exata (e correspondente simetria) do complexo.

Para os outros dois complexos discutidos neste Ítem, esbarramos novamente no problema de atribuição de frequências. No caso da PFD, há uma grande ausência de informações sobre os espectros vibracionais. Ernstbrunner e col.(134) realizaram a única análise vibracional para ela, esse estudo, entretanto, além de não ser completo, não foi encaminhado de maneira conveniente, posto que os espectros foram obtidos de soluções de metanol e de água (solventes que além de polares são próticos, interferindo no espectro da amina) ou pastilhas de KBr. A esses problemas experimentais junta-se o fato de que essa substância não é planar, podendo existir em solução sob duas formas isoméricas (sim e anti) com simetrias diferentes (C_{2v} e C_{2h}, respectivamente)



C_{2v} D_{2h}

fig. 25

(134) E.E. Ernstbrunner et al., J.Raman Spect., 10, 161 (1978)

Em decorrência de todas essas dificuldades, a análise realizada deve ser olhada com reservas, particularmente no caso de algumas bandas, como por exemplo aquela localizada em 845 cm^{-1} no espectro Raman, a qual foi atribuída à respiração do anel ("ring breathing"): larga, sua forma concorda muito pouco com essa atribuição, assemelhando-se mais aos modos do grupo NH_2 quando em sistemas associados por ligação de hidrogênio. Ao se comparar o espectro do complexo com o da amina, observa-se que é exatamente essa banda em 845 cm^{-1} a que sofre maior deslocamento (no complexo ela aparece em 995 cm^{-1}), numa forte indicação de que está efetivamente relacionada com algum modo do grupo NH_2 , provavelmente o "twist" (localizado em 1050 cm^{-1} na anilina segundo Evans) que, devido à auto-associação existente na amina pura encontra-se deslocada para frequências menores. Essa suposição é reforçada pela semelhança que o espectro da ANI.SO_2 (onde há associação intermolecular) guarda em relação ao da PFD.SO_2.

A TPD foi mais propriamente estudada(135,136) e a atribuição de suas bandas não apresenta dificuldades, porém, a complexação provoca alterações significativas, particularmente no espectro Raman, onde o número de bandas para o complexo é menor que para a amina. Essas modificações poderiam ser explicadas em termos de um aumento de simetria, entretanto, tanto a simetria local quanto a da cela unitária ou permanece essencialmente a mesma, ou diminui (a amina livre pertence ao sistema ortorrômbico e o complexo ao monoclínico). Não é, tampouco uma intensificação de determinados sinais por efeito Raman Ressonante, porque o espectro da TPD.$(SO_2)_2$ excitado no vermelho (fora da região de ressonância portanto) apresenta características similares. Deve ser salientado , que essa diminuição no número de bandas pode ser, na verdade, aparente, se considerarmos a possibilidade de uma diminuição drástica de intensidades (observe-se por exemplo a banda em 775 cm^{-1}); o motivo pelo qual isso ocorre não pode ser esclarecido à luz dos dados que obtivemos, mas uma série de outros complexos de SO_2 com aminas apresentam comportamento semelhante(137), como por exemplo a hexametilenotetraamina, a trimetilamina, etc.

Apesar de todas as alterações que se verificam nos espectros vibracionais do complexo em relação à TPD, a banda de esti

(135) G. Varsányi et al., J. Mol. Struct., 45, 107 (1978)
(136) M. Kubinyi et al., Spectrochim. Acta, 36A, 265 (1980)
(137) P.S. Santos, comunicação particular

ramento simétrico do SO_2 é facilmente identificável, localizando-se em 1095 cm^{-1}. O mesmo ocorre com a PFD.SO_2 ($\nu_{sim.}$ = 1095 cm^{-1}) e ANI.SO_2 ($\nu_{sim.}$ = 1102 cm^{-1}); as bandas correspondentes ao estiramento assimétrico e dobramento de ângulo são de baixa intensidade e difíceis de atribuir.

Procuramos ressaltar na primeira parte deste trabalho, que no caso de complexos fracos, a teoria prevê uma correlação linear entre a energia da banda de transferência de carga e o potencial de ionização do doador; como os deslocamentos nas frequências do SO_2 ocorrem devido a esse tipo de interação deve-se esperar uma proporcionalidade entre as frequências de absorção no Infravermelho (do dióxido de enxofre) e a força da interação. A adoção do potencial de ionização do doador como um indicador da força da base é um procedimento questionável, uma vez que tais potenciais são geralmente medidos para substâncias no estado gasoso , praticamente sem a influência de moléculas vizinhas, ou seja, em condições muito distantes daquelas em que ocorrem as interações doador-aceptor. Por outro lado, o pK_b corresponde a uma medida da capacidade de interação que as substâncias tem frente a um acceptor com uma série de característica próprias, como é o caso do próton. A tabela seguinte procura mostrar a relação entre os modos de estiramento do SO_2 no complexo, o potencial de ionização (PI), e o pK_b das aminas.

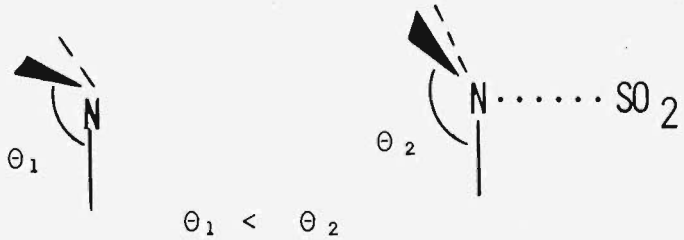
TABELA 21

SUBSTÂNCIA	P.I.(eV)†	pK_b	$\nu^*_{assim.}$	$\nu^*_{sim.}$
ANI	7,66	9,4	1210	1048 (?)
NMA	7,32	9,15	1266	1113
NDA	7,11	8,94	1280	1115
NEA	6,95	7,44	1285**	1113
PFD	6,84	7,84	--	1095
TPD	6,1	--	--	1095

† extraídos de "Ionization and Appearance Potencial Measurements"(1971-1981), U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standarts, Washington D.C. (1982)

* em cm^{-1} ; ** valor aproximado

Percebe-se claramente através da tabela anterior , que a frequência de estiramento simétrico do SO_2 é pouco sensível à variações na força da base e que a de estiramento assimétrico apresenta um deslocamento mais significativo. Observando então o comportamento desta última frente à variação tanto do PI quanto do pK_b, evidenciado no gráfico seguinte, nota-se que, contrariamente ao esperado, quanto maior o potencial de ionização (ou o pK_b), maior também é o deslocamento verificado. Uma explicação possível para esse fato, seria a formação de ligações de hidrogênio que contribuiriam de maneira aditiva para o deslocamento total, entretanto, observando o espectro da ANI.SO_2 (mistura de equilíbrio) não se notam alterações na região de estiramento N-H, apesar da presença da banda em 1209 cm^{-1}. Uma outra explicação que parece possível, é a de que a presença de substituintes cada vez mais volumosos no nitrogênio, impede, por efeito estérico, uma maior interação. À medida em que se inicia o recobrimento dos orbitais do doador e do aceptor, a transferência de carga poderia provocar uma diminuição no caráter tetraédrico do nitrogênio, fazendo com que a molécula do doador tendesse à planaridade com a aproximação do SO_2, porém, se os substituintes no nitrogênio são volumosos, a repulsão das nuvens eletrônicas limitaria essa aproximação e, por conseguinte, a transferência de carga. Obviamente a anilina seria menos susceptível a esse efeito devido ao pequeno volume dos hidrogênios, o contrário ocorrendo com a NEA.



$\theta_1 < \theta_2$

As modificações nas frequências de vibração do SO_2 nos complexos que estudamos, podem ser convenientemente explicadas considerando que a transferência de carga ocorre para um orbital do SO_2 que possui caráter anti-ligante em relação às ligações S-O e ligante em relação aos oxigênios(138); isso explica a diminuição observada nos valores das frequências de estiramento, o aumento na frequência do "bending" e a diminuição no ângulo O-S-O, verificada em outros complexos(80).

Byler e Shriver(68) observaram que em complexos onde a interação se processava através do oxigênio, a diferença entre as frequências de estiramento do SO_2 (Δ) era sempre maior do que 190 cm^{-1} (que é o valor dessa diferença para o SO_2 líquido) e quando ocorria pelo enxofre era sempre menor, propondo então que esse comportamento fosse usado no diagnóstico do modo de coordenação do SO_2. Conforme pode ser observado na tabela 22 , todos os valores de para os complexos de aminas aromáticas são menores do que 190 cm^{-1}. Podemos concluir dessa maneira, que o dióxido de enxofre atua efetivamente como aceptor de carga e o faz por intermédio de um orbital vago, localizado principalmente sobre o átomo de enxofre.

SUBSTÂNCIA	Δ (cm^{-1})
ANI	162
NMA	154
NDA	168
NEA	172

TABELA 22

(138) L. Noodleman e K.A.R. Mitchell, Inorganic Chemistry, 17(10), 2709 (1977)

Finalmente, resta discutir a questão da banda de estiramento N-S e, nesse sentido, os dois casos mais favoráveis (essencialmente por não mudarem de estado físico com a complexação) são a NMA.SO_2 e a NDA.SO_2. Em ambos os casos, surge uma banda nova na região de baixa frequência (352 cm^{-1} para a NDA.SO_2 e 330 cm^{-1} para a NMA.SO_2), ativa tanto no Raman quanto no Infravermelho e polarizada; muito dificilmente poder-se-ia atribuir essa banda a uma combinação porque usualmente as bandas de combinação não aparecem no espectro Raman, além do que sua intensidade é proporcional à concentração de SO_2. A frequência em que ocorrem entretanto, é demasiado alta, o que faz com que a atribuição efetiva dessa banda somente possa ser feita a partir de um cálculo completo de coordenadas normais.

III.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - RMN

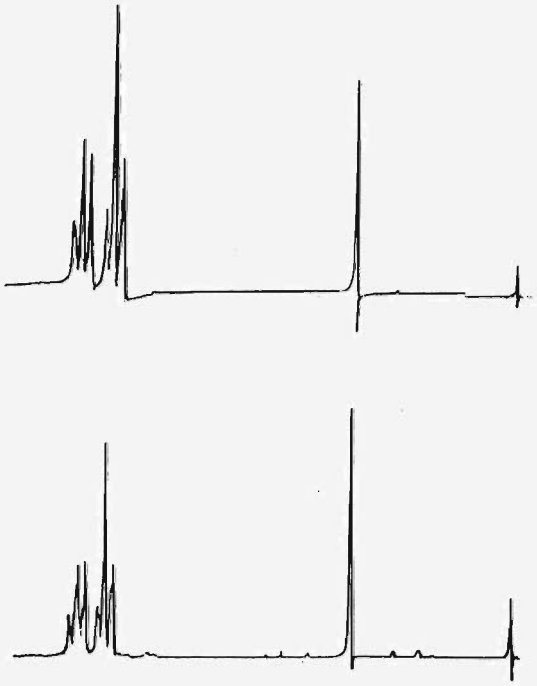
Seguramente ocorrem, nos processos de transferência de carga, rearranjos eletrônicos que interferem na densidade eletrônica em torno dos núcleos, por esse motivo, a utilização da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (que essencialmente detecta essas variações de densidade, de núcleo para núcleo) vem sendo utilizada por um número cada vez maior de pesquisadores, no estudo de complexos doador-aceptor(139), quer como instrumento de elucidação de estruturas, quer como meio de obtenção de constantes de equilíbrio. Nesse contexto, lançamos mão da técnica, através da ressonância de prótons e carbono 13, na tentativa de saber como e em que extensão ocorre a transferência de carga.

A. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE PRÓTON(140) - RMP

O sistema que estudamos por essa técnica apresentou , desde o início, dois grandes problemas. O primeiro deles dizia respeito ao fato de que o espectro de ressonância de próton das aminas em questão, resulta do acoplamento dos momentos magnéticos dos vários núcleos de hidrogênio presentes na molécula, o que impede a atribuição direta das frequências de transição que, nesses casos, é usualmente feita através de susbtituição isotópica ou simulação do espectro em computador. Além disso, os pequenos deslocamentos químicos provocados pela complexação, dificultam ainda mais a obtenção de informações significativas através dessa técnica. Devido às dificuldades encontradas e à pouca informação que apresenta, as nossas tentativas com a RMP se restringiram ao complexo com NDA. , cujos espectros podem ser encontrados na página seguinte.

A partir desses espectros observamos que o complexo exibe apenas um conjunto de sinais, oque poderia significar que o equilíbrio químico encontrava-se bastante deslocado no sentido da formação do mesmo. A fim de verificarmos essa questão preparamos várias amostras com concentrações diferentes de SO_2 e novamente observamos apenas um conjunto de picos, tão mais deslocados em relação aos sinais da amina pura, quanto maior era a concentração de SO_2. Esse comportamento é típico de sistema lábeis, onde a troca

(139) R. Foster e F.Fyfe, in Progress in NMR Spect., v. 4 (J.W.Emsley, J.Feeney e L.H.Sutcliffe, eds) Pergamon Press, Oxford (1969)
(140) J.D. Roberts, Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Co.,Inc., N. York (1959)



(a) Espectro de RMP da NDA, solução em CCl_4

(b) Espectro do complexo de NDA com SO_2

fig. 26

química é mais rápida do que o tempo de relaxação da técnica empregada, com isso, observam-se somente os sinais correspondentes à média ponderada dos deslocamentos químicos da amina livre e complexada :

$$\delta_t = P_1\delta_a + P_2\delta_c$$

Com o intuito de observar os dois sinais separadamente, tentamos registrar o espectro em baixa temperatura (a diminuição da temperatura provoca diminuição na velocidade de troca), porém, antes que se pudesse observar essa separação, a amostra se solidificava, impossibilitando a obtenção do espectro.

Por todos os problemas que apresentamos acima, concentramos nossos esforços no estudo dos efeitos da complexação sobre outro núcleo: o isótopo 13 do carbono.

B. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE ^{13}C (141) - RMC

Apesar de possuírem as mesmas características, a RMP e a RMC diferem entre sí por uma característica muito importante : a sensibilidade. Num experimento de Ressonância Magmética Nuclear, a sensibilidade de um núcleo em um campo constante é proporcional ao cubo da razão magnetogírica (γ^3); como para um núcleo de ^{13}C γ é cerca de 1/4 do valor para ^{1}H, teremos que o sinal do núcleo de carbono é cerca de 64 vezes mais fraco do que o do próton. Um outro aspecto que deve ainda ser considerado é que a abundância natural do isótopo 13 do carbono é 1,1% (142) e, desse modo, chega-se a uma diminuição de sensibilidade da ordem de 6000 em experimentos de RMC, relativamente aos de RMP(143).

Há, apesar disso, uma série de vantagens em estudar a ressonância desse núcleo, já que ela se estende por 600 ppm ao passo que a de próton por apenas 20 ppm; isso faz com que a resolução efetiva no caso da RMC seja maior, possibilitando o estudo das pequenas diferenças nos deslocamentos químicos, causadas pela complexação. Um outro fator favorável relaciona-se ao fato de que a abundância natural desse isótopo de carbono, faz com que a possibilidade de acoplamento seja mínima, simplificando extraordinariamente o espectro.

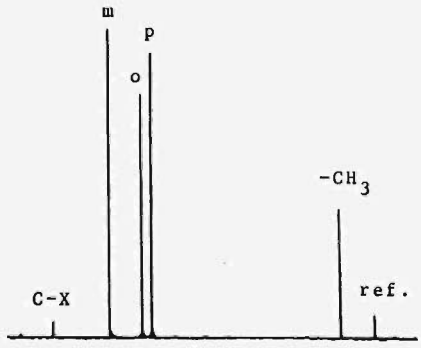


fig. 27 :- Espectro de RMC da NDA, mostrando sua simplicidade

(141) J.B. Stothers, Carbon 13 NMR Spect., Academic Press, N. York (1972)
(142) G.Levy et al., in Carbon 13 NMR Spect.,p.1, John Wiley & Sons, N.York(1970)
(143) G.C.Levy et al., in Carbon 13 NMR Spect., Cap. 1, John Wiley & Sons, N.York (1972)

RMC - TABELA DE FREQUÊNCIAS (EM HZ) E DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (EM PPM)

SUBST.	C - ORTO		C - META		C - PARA		C - X		$-CH_3$		$-CH_2$	
	PPM	FREQ.	PPM	FREQ.	PPM	FREQ.	PPM	FREQ.	PPM	FREQ.	PPM	FREQ.
ANI	115,85	2317,20	129,98	2599,75	118,73	2374,81	147,78	2955,86				
ANI.SO_2	115,86	2317,38	130,01	2600,37	118,77	2375,59	147,78	2955,68				
NMA	112,94	2258,99	129,71	2594,47	117,34	2346,88	150,27	3005,54	30,76	614,74		
NMA.SO_2	115,62	2312,52	129,90	2598,23	120,55	2411,14	147,09	2941,87	30,88	617,75		
NDA	113,32	2266,51	129,73	2594,84	117,22	2344,58	151,40	3028,21	40,69	814,01		
NMA.SO_2	115,32	2306,68	129,98	2599,74	119,72	2394,61	150,24	3004,93	40,93	818,66		
NEA	112,62	2252,74	129,71	2594,27	116,10	2322,22	148,39	2968,08	44,75	895,05	13,07	261,60
NEA.SO_2	113,54	2271,07	129,82	2596,74	117,04	2341,10	147,96	2959,36	44,68	893,79	12,71	254,24

TABELA 23

tal em um núcleo particular é, aproximadamente, a soma de três termos:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma'$$

onde σ_d = contribuição diamagnética

σ_p = contribuição paramangética

σ' = contribuição de grupos vizinhos

O fator dominante tem sido atribuído ao termo σ_p (144, 145,146) que é afetado principalmente por polarização de carga, variação na ordem de ligação e na energia média de excitação.

Analisando os efeitos de substituintes no deslocamento químico dos carbono do anel benzênico, Spieseck e Schneider(147) observaram que o efeito mais pronunciado ocorre no carbono ligado diretamente ao substituinte (C-X), atribuindo esse comportamento ao efeito indutivo e de anisotropia magnética do mesmo; contribuições originadas de efeitos de ressonância ou termos paramagnéticos foram considerados substancialmente pequenas. No carbono em orto ocorrem, além dos efeitos já mencionados, efeitos mesoméricos; a posição em meta é a menos afetada por qualquer um desses efeitos e em para temos apenas o efeito mesomérico.

Na tabela seguinte estão relacionados os deslocamentos químicos para todas as aminas estudadas; a atribuição foi feita com base na proposição de Spieseck e Schneider para as aminas livres.

TABELA 24

SISTEMA	Δδ (COMPLEXO - AMINA LIVRE)					
	C-X	ORTO	META	PARA	$-CH_3$	$-CH_2-$
ANI.SO_2	0,00	0,01	0,03	0,04	---	---
NMA.SO_2	-3,18	2,68	0,19	3,21	0,15	---
NDA.SO_2	-1,16	2,00	0,25	2,50	0,24	
NEA.SO_2	-0,43	0,92	0.11	0.94	-0,07	-0,36

(144) G.C.Levy et al., in Carbon 13 NMR Spect., John Wiley & Sons, N.York (1972)
(145) G.L.Nelson, J. Am. Chem. Soc., 94, 3090 (1972)
(146) R.Dirchfield et al., in Topcs in C13 NMR Spect., v.1 (1970)
(147) H. Spieseck e W. Schneider, J.Chem. Phys., 35, 731 (1961)

Não há regras gerais para estabelecer correlações simples entre deslocamento químico em ressonância de ^{13}C e densidade eletrônica local, entretanto, "quando mudanças na ordem de ligação e/ou na energia média de excitação para compostos relacionados não variem muito, ou variem de modo a se compensarem, uma relação com a densidade eletrônica pode ser observada" (148).

Como não estamos relacionando os valores absolutos de deslocamentos químicos com a complexação e sim seus valores relativos, podemos discutir os $\Delta\delta$ em função da variação da densidade eletrônica em torno dos núcleos. Assim, a tabela 24 deixa claro que a complexação gera uma desproteção nos carbonos em posição orto e para no anel, praticamente deixa inalterado o deslocamento químico do carbono em meta e provoca efeito de blindagem em C-X.

Se considerarmos que o SO_2 liga-se ao átomo de nitrogênio, podemos esperar que o efeito líquido da complexação seja o de fazer com que uma carga menor entre em ressonância com os elétrons do anel :

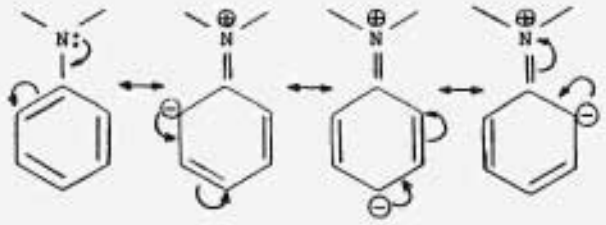


fig. 28

Pensando nos deslocamentos químicos dos carbonos do anel como sendo decorrentes de perturbações (anisotropia, efeitos indutivos e de ressonância) que o amino grupo ocasiona, é de se esperar que a contribuição da ressonância para essa perturbação seja mais sensível à transferência de carga, afetando, principalmente , os carbonos em orto e em para, além é claro do carbono ligado diretamente ao substituinte. Esta técnica fornece, desta maneira, a confirmação às especulações teóricas de que a interação das aminas com o SO_2 se processa, primordialmente, através do par eletrônico isolado do nitrogênio.

(148) G.C.Levy et al., in Carbon 13 NMR Spectroscopy, cap. 4, John Wiley & Sons, N. York, (1972)

III.4. CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL

A técnica de calorimetria de varredura diferencial faz parte de uma metodologia de análise chamada de análise térmica diferencial, que corresponde a uma série de técnicas instrumentais, as quais envolvem a medição de uma propriedade física da substância em estudo, que seja capaz de sofrer alteração em função da variação de temperatura. Essas técnicas termoanalíticas possuem em comum o princípio de operação, que consiste em variar de maneira programada a temperatura da amostra, enquanto se registra alguma propriedade da mesma.

As principais técnicas são a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria de varredura diferencial (DSC); tanto o DTA quanto o DSC objetivam registrar diferenças na variação de entalpia (ΔH) que ocorrem quando a amostra e o material de referência são aquecidos simultaneamente. Nos sistemas DTA, entrementes, não é possível converter a área sob o termograma em unidades de energia porque há necessidade de se conhecer as capacidades térmicas das substâncias e porque a variação da resistência térmica ao fluxo de calor (e, por conseguinte, a constante de calibração) dependem da temperatura.

No caso da DSC (equipamento desenvolvido pela Perkin Elmer Corporation e descrito pela primeira vez por Watson(149) em 1964), tanto a amostra quanto a referência são aquecidas individualmente. Isso torna possível a utilização do princípio da balança de equilíbrio: a amostra e a referência são aquecidas à mesma razão e assim, processos endo ou exotérmicos que provoquem alteração na temperatura da amostra em relação à referência, ocasionam o aumento de potência no aquecimento deste último, de maneira a igualar as temperaturas.

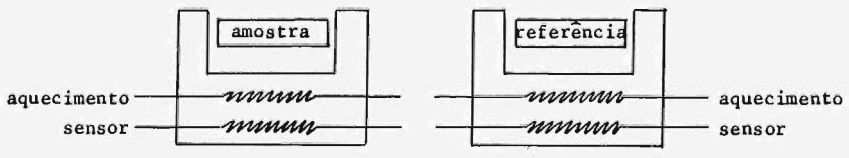


fig. 29

(149) E.S. Watson et al., Anal. Chem., 36, 1233 (1964)

A partir do que foi dito acima, buscaram-se os métodos termoanalíticos com a perspectiva de obter informações sobre a presença de mais de uma espécie química na mistura de equilíbrio e, quando possível, sobre o calor de decomposição do complexo. A primeira tentativa nesse sentido foi realizada através da termogravimetria, com o auxílio do Prof. Ivo Giolito deste Instituto. A amostra empregada foi o material sólido que precipita da $NMA.SO_2$; apesar de não haver uma definição quanto à composição desse sólido, optou-se por utilizá-lo nessa tentativa porque:

- a maioria das outras aminas são líquidas e a vaporização das mesmas dificultaria a interpretação das curvas, e
- o complexo (sólido) de anilina com SO_2 é muito instável quando estudado em sistema aberto.

Quando da análise da curva TG registrada, preferimos a utilização da técnica de DSC, por ser mais sensível do que a TG e por permitir a obtenção do ΔH de decomposição (que neste caso é igual ao ΔH de formação). O equipamento utilizado foi o DSC-II, da Perkin Elmer Co., pertencente ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT; foram estudadas a $ANI.SO_2$ (sólida) e $NDA.SO_2$, $NMA.SO_2$ e $NEA.SO_2$, todas líquidas.

A calibração da aparelhagem foi feita medindo-se a área sob a curva registrada durante a fusão de uma massa conhecida de Índio; a partir dessa calibração pode-se conhecer o ΔH de outros processos, conhecendo-se o valor da área sob a curva registrada. Com os complexos que estudamos, isso só é possível no caso da anilina, porque as outras amostras são misturas, com constantes de equilíbrio desconhecidas e, desse modo, não se pode precisar a massa de complexo presente.

A calibração fornece uma constante (constante de calibração) expressa em mcal.(unidade de área)$^{-1}$:

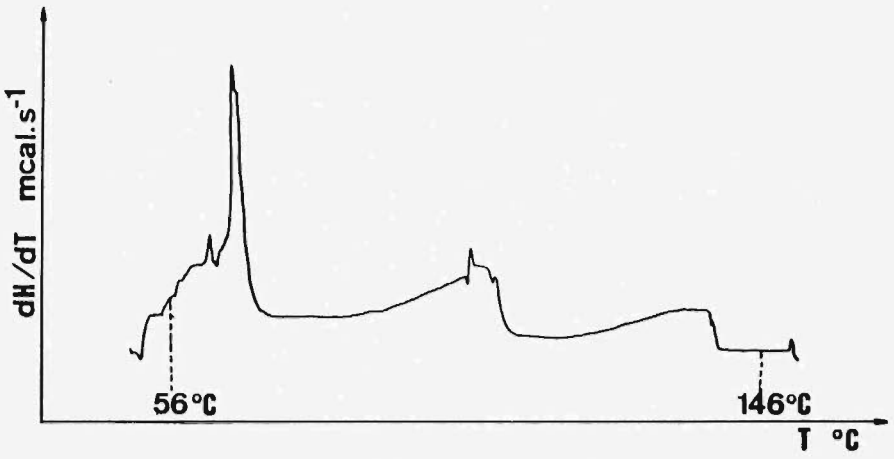
$$\text{constante de calibração} = k = \frac{\Delta H_f . m_c}{A_c}$$

onde H_f = entalpia de fusão do padrão (em mcal.mg^{-1})

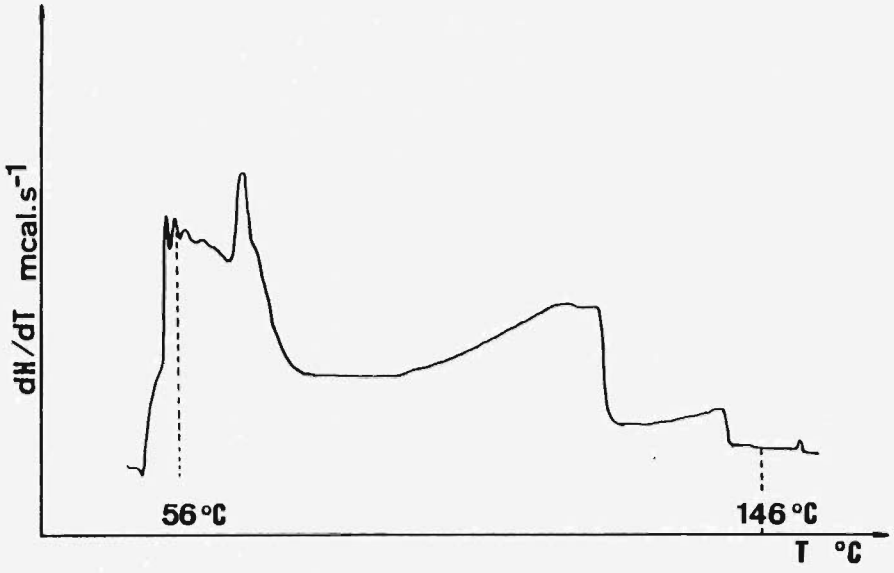
m_c = massa do padrão (em mg)

A_c = área sob o termograma

Essa constante é então utilizada na determinação do ΔH de outra amostra, pela relação:



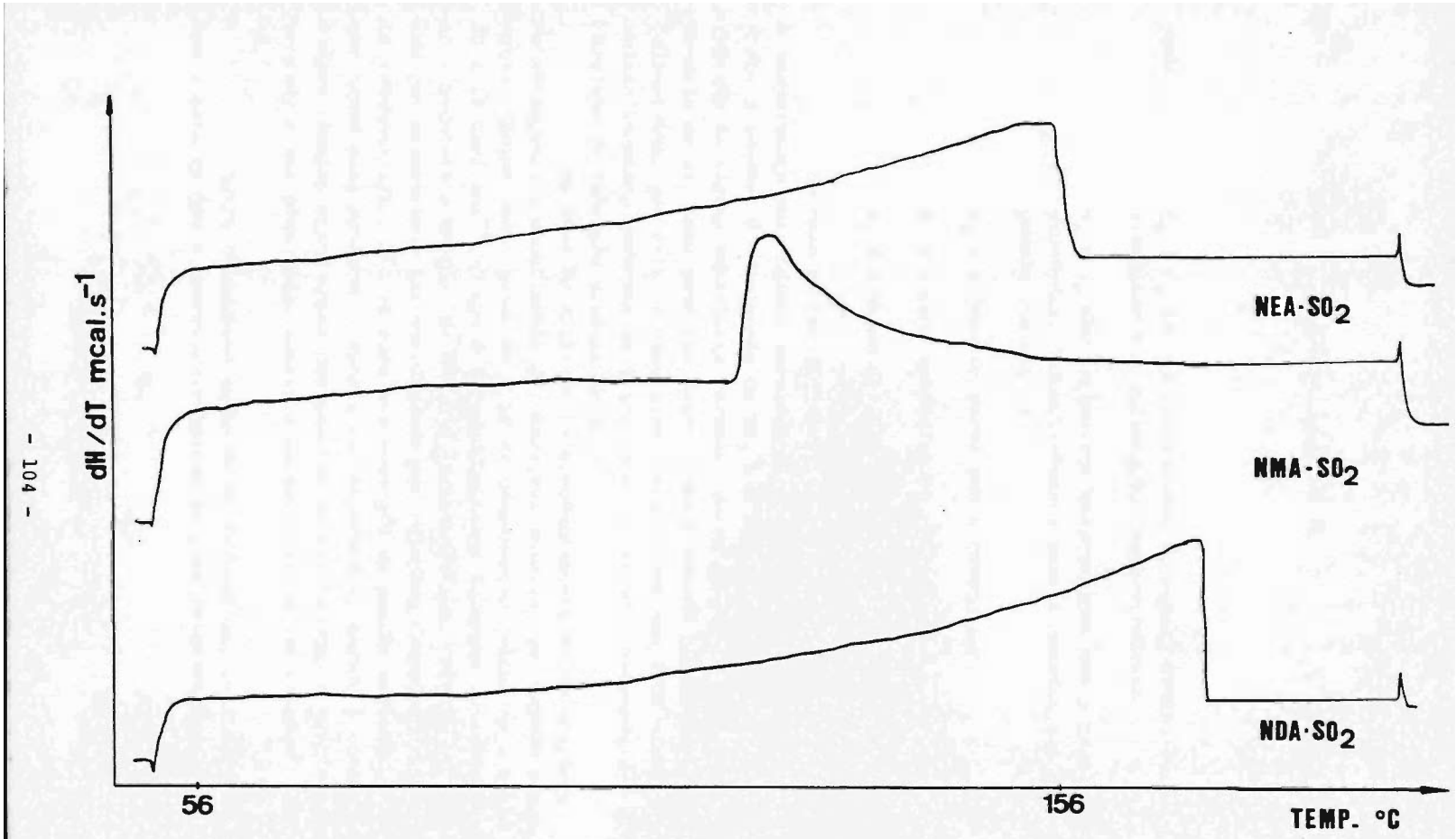
amostra mais pulverizada - m = 3,115 mg



amostra menos pulverizada - m = 5,125 mg

CURVAS DE CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

ANILINA∘SO_2



CURVAS DE CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL

$$\Delta H = \frac{k \cdot C_a \cdot r_c \cdot M \cdot A_a}{C_c \cdot r_a \cdot m_a}$$

onde C_a e C_c são as velocidades do papel, usadas durante a análise e a calibração respectivamente.

r_a e r_c são parâmetros relacionados com a escala de ordenadas, respectivamente para a amostra e para o padrão (em $mcal.s^{-1}$).

A_a é a área da curva sob o termograma.

M é a massa molecular da amostra

m_a é a massa da substância, usada na análise

No caso da ANI.SO_2 observam-se três picos; o primeiro, à temperatura mais baixa, corresponde ao processo de fusão do sólido, o segundo à eliminação do SO_2 e o terceiro é devido à decomposição de alguma substância formada, provavelmente pela ação da umidade de ar. Isso pode ser especialmente notado na amostra mais pulverizada, que origina esse sinal espúrio com uma área maior; as aminas líquidas fornecem um único pico, relativo à decomposição do complexo (eliminação gradual do SO_2).

No caso da anilina, independentemente da necessidade de se repetir o experimento em condições anidras, um cálculo preliminar indica que o valor do ΔH de complexação situa-se entre 10 e 12 $Kcal.mol^{-1}$, o que é substancialmetne inferior ao reportado na literatura e obtido de medidas termodinâmicas. Apesar do valor que encontramos ser corroborado por cálculos termodinâmicos mais recentes(116), não se pode esquecer que um padrão orgânico deve ser usado para calibrar a escala de temperatura, devido à condutividade térmica muito maior dos padrões metálicos como o que foi empregado e que isso pode induzir a pequenos erros nos valores de ΔH.

Outra informação extraída do termograma, relaciona-se com o fato de que a estrutura complexa do pico relativo à fusão do

AMOSTRA 1 : MAIS PULVERIZADA

(a) PICO RELATIVO À FUSÃO

Área sob o sinal (média de 5 valores) = 60 unidades*
Massa da substância em estudo = 3,115 mg
Massa Molecular = 157,19
Cte. de Calibração = 0,0384

$$\Delta H_1 = \frac{0,0384 \cdot 1. \cdot 10. \cdot 157,19 \cdot 60}{60. \cdot 5 \cdot 3,115} = 3,9 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

(b) PICO RELATIVO À ELIMINAÇÃO DE SO_2

Área sob o sinal (média de 5 valores) = 51 unidades

$$\Delta H_2 = \frac{0,0384 \cdot 1. \cdot 10. \cdot 157,19 \cdot 51}{60. \cdot 5 \cdot 3,115} = 3,3 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

(c) PICO RELATIVO AO PRODUTO DE DECOMPOSIÇÃO DO COMPLEXO

Área sob a curva (média de 5 valores) = 31 unidades

$$\Delta H_3 = 2,0 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

AMOSTRA MENOS PULVERIZADA

(a) PICO RELATIVO À FUSÃO DO COMPLEXO

Área do sinal (média de 5 valores) = 142 unidades
$\Delta H_1 = 5,6 \text{ Kcal.mol}^{-1}$

(b) PICO RELATIVO À ELIMINAÇÃO DO SO_2

Área do sinal (média de 5 valores) = 133 unidades
$\Delta H_2 = 5,2 \text{ Kcal.mol}^{-1}$

(c) PICO RELATIVO AO PRODUTO DE DECOMPOSIÇÃO DO COMPLEXO

Área do sinal (média de 5 valores) = 15 unidades
$\Delta H_3 = 0,6 \text{ Kcal.mol}^{-1}$

$$\boxed{\Delta H_{total} = 10,8 \text{ Kcal.mol}^{-1}}$$

* as áreas foram medidas através de planímetro da marca Keuffel & Esser Co.

complexo indicam a presença de várias formas isoméricas no sólido que se devem, principalmente, à brusca solidificação que a interação acarreta.

Os termogramas das outras aminas permitem apenas concluir que, dentro da sensibilidade do aparelho, apenas um processo endotérmico é registrado, descartando a possibilidade de existência de dois tipos de interação. Deve ser considerado, entretanto, que devido à problemas de estabilidade térmica, o equipamento só pode operar a partir de 50 ^{o}C e, dessa forma, quaisquer processos que pudessem ser induzidos por temperaturas menores não seriam detectados.

IV. C O N C L U S Ã O

Diante dos resultados expostos no capítulo anterior , acreditamos que a Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C tenha oferecido a primeira evidência experimental consistente sobre a estrutura dos complexos que não originam sólidos cristalinos (passíveis de um estudo mais direto por difração de raio-X), permitindo classificar a interação como sendo do tipo $n \rightarrow \pi^*$, além disso, pudemos depreender pela análise dos espectros, que tais interações têm caráter lábil, com uma taxa entre 10^5 e 10^{12} trocas por segundo (isso porque na espectroscopia no infravermelho, onde o tempo de relaxação é da ordem de 10^{-12} s, é possível observar o sinal do SO_2 livre e complexado).

A RMC mostrou-se uma técnica de muitas possibilidades no estudo desse tipo de interação e pretendemos utilizá-la ainda em pelo menos dois tipos de estudo: na tentativa de correlacionar o deslocamento químico do carbono em posição para com a força da base e na caracterização do efeito de solventes diversos, difícil de ser realizada através da espectroscopia de absorção eletrônica, face a todas as razões expostas no ítem III.1.

Pudemos estudar também o comportamento dos espectros vibracionais dos doadores e do SO_2 com a complexação e a análise dos resultados obtidos permite concluir que não existe uma correlação entre a basicidade do doador e o deslocamento das bandas de estiramento do SO_2 e sugere que efeitos estéricos podem desempenhar papel importante na interação por outro lado, uma atribuição mais exata da frequência do estiramento N-S somente poderá ser feita com base em análise de coordenadas normais.

O espectro no infravermelho do complexo sólido entre anilina e SO_2 apresentou, na região de estiramento N-H, um comportamento típico de sistemas associados por ligação de hidrogênio . Os espectros da ANI.SO_2 (mistura de equilíbrio), NMA.SO_2, NDA.SO_2, e NEA.SO_2 mostram que as bandas do doador são poucos afetadas com a complexação o que poderia ser uma evidência indireta de que a interação se processa através de um orbital com caráter não ligante.

Os espectros Raman de baixa temperatura sugerem que a

diminuição de temperatura provoca uma maior aproximação da molécula doadora e aceptora, ampliando o recobrimento dos orbitais (ou seja, aumentando a transferência de carga); isso é bastante compreensível se considerarmos que as energias envolvidas nessas interações são da ordem de kT.

Os estudos realizados sobre o efeito Raman pré-ressonante que os complexos apresentam permite concluir que efetivamente o SO_2 faz parte do grupo cromóforo.

Entre as possíveis investigações que podem ser feitas com mais detalhe no futuro, está o isolamento dos complexos em matrizes de Argônio e Nitrogênio, que permite a eliminação de influências intermoleculares.

Os resultados que obtivemos da espectroscopia eletrônica também foram bastante elucidativos; em face das extremas dificuldades experimentais, inerentes aos sistemas estudados, não havia em nenhum dos poucos trabalhos sobre interações de aminas aromáticas com SO_2 , qualquer registro da banda de transferência de carga, nem estimativas para o valor de $\lambda^{ct}_{máx}$. A consecução de tais espectros somente foi possível graças ao equipamento multicanal gentilmente cedido pelo prof. Henrique E. Toma, deste Instituto, e tornou possível a constatação da proporcionalidade existente entre as energias das bandas de transferência de carga e o potencial de ionização (ou o pK_b) das bases. Mesmo assim, a subtração de espectros que realizamos leva a grandes erros nos valores de $\lambda^{ct}_{máx}$ como pode ser claramente observado pelas formas das bandas de transferência de carga.

Além de caracterizar as estruturas dos complexos, detivemo-nos também na análise do compostamento termocrômico dos mesmos. A partir das evidências que acumulamos, pode-se concluir que a diminuição da coloração dos complexos com a abaixamento de temperatura seja provocada pela depopulação de um nível vibracionalmente excitado, a partir do qual as transições de transferência de carga sejam altamente permitidas.

Finalmente resta analisar a questão dos calores de complexação; os valores existentes na literatura ou são contraditórios (por exemplo, benzeno com SO_2 , cujos valores estão expostos na tab. 6) ou são pouco condizentes com os esperados (quando se compara com os valores de pK_b). O valor que obtivemos para o complexo ANI.SO_2 , apesar de não poder ser encarado como definitivo, mostra a necessidade de medidas calorimétricas diretas que suportem as análises feitas através de espectroscopia.

"Um dia o jovem capitão Jonathan
ele tinha dezoito anos nessa época,
Capturou um Pelicano
Numa ilha do Extremo Oriente.
Na manhã seguinte,
Esse Pelicano
de Jonathan,
Botou um ovo branco
e dele saiu
um Pelicano
Surpreendentemente igual ao primeiro.
E este segundo Pelicano
botou por seu turno
Um ovo branco,
Do qual saiu inevitavelmente
Um outro
o qual fez a mesma coisa outra vez.
Esse tipo de acontecimento pode continuar
por muito tempo,
se você não fizer uma omelete".

(Robert Desnos)