**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO
ENTRE ALGUMAS AMINAS HETEROCÍCLICAS
ALIFÁTICAS E DIÓXIDO DE ENXOFRE**

**HECTOR ALEXANDRE CHAVES GIL
Dissertação de Mestrado**

**Prof. Dr. Yoshio Kawano
Orientador**

**SÃO PAULO
1993**

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO
ENTRE ALGUMAS AMINAS HETEROCÍCLICAS
ALIFÁTICAS E DIÓXIDO DE ENXOFRE**

HECTOR ALEXANDRE CHAVES GIL

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

Prof. Dr. Yoshio Kawano
IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Viktoria Klara Lakatos Osório
IQ-USP

Prof. Dr. Celso Ulysses Davanzo
IQ-UNICAMP

SÃO PAULO, SP
17 DE MARÇO DE 1993

*"...Meus heróis morreram de overdose,
meus inimigos estão no poder..."*

Cazuza

*Ao Otávio, meu filho,
que nasceu e cresceu durante a realização deste aprendizado,
e que me fez readmirar o valor e a alegria da infância.*

Agradecimentos

Ao Prof. Yoshio Kawano, pela orientação, confiança e mesmo tolerância nos momentos difíceis.

Ao Prof. Paulo Sérgio Santos, pela sugestão do tema.

Ao Prof. Oswaldo Sala, presença marcante e exemplo indispensável.

À Prof^a. Dalva Lúcia, pela amizade, interesse e incentivo no trabalho.

À Fátima, simplesmente por tudo.

Aos meus pais, Sônia e Hector, e meus irmãos Luiz e Cristina.

Aos amigos:

Luís "Nada a Declarar" Geraldo, Sandra, Brolo, Alfredo, Norba, Lúcia, Regiane, Joel, Márcia, Marcinha, Henrique, Paola, Pimenta, Rosana, Vitor, Mauro, Fabio, Dermeval, Sílvia Helena, Wagner, Teresinha, Neide, Sílvia Maria, Selma, Álvaro, Nivaldo, Paulinho, Elzita, Jailson, Cristina, Amélia, Gian, Cleonice, Flávio ("Buda").

Ao Prof. Beer, pelos seus valorosos seminários.

À direção e aos professores do Curso Supletivo do Colégio Santa Cruz, por me permitir o vínculo com a "vida real".

A todos os meus alunos do Santa, FAI e UnG, embora este trabalho seja pouco em relação à confiança que em mim depositaram.

Ao Prof. Henrique Toma pelas facilidades concedidas para a impressão deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
1-INTRODUÇÃO	1
1.1- Da Natureza das Interações Moleculares	1
1.2- Sobre as Características dos Sistemas Estudados	12
2- PARTE EXPERIMENTAL	19
2.1- Preparação de Compostos	19
2.1.1- Sistema Piperidina/SO ₂	20
2.1.2- Sistema Piperazina/SO ₂	24
2.1.3- Sistema Pirrolidina/SO ₂	25
2.2- Aparelhagens e Técnicas Experimentais	26
2.2.1- Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	26
2.2.2- Espectros Raman	26
2.2.3- Espectros Eletrônicos	27
2.2.4- Espectros de Ressonância Magnética Nuclear	27
2.2.5- Espectros de Massas	27
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
3.1- Sistema Piperidina/SO ₂	29
3.1.1- Espectros na Região do Infravermelho	29
3.1.2- Espectros Raman	35
3.1.3- Espectros de Ressonância Magnética Nuclear	45
3.1.4- Espectros de Massas	51
3.1.5- Espectros Eletrônicos	54
3.2- Sistema Piperazina/SO ₂	55
3.2.1- Espectros na Região do Infravermelho	55
3.2.2- Espectros Raman	58
3.3- Sistema Pirrolidina/SO ₂	63
3.3.1- Espectros na Região do Infravermelho	63
3.3.2- Espectros Raman	66
4- CONCLUSÕES	70
5- BIBLIOGRAFIA	73

RESUMO

As aminas heterocíclicas alifáticas, piperidina, piperazina e pirrolidina, interagem com o dióxido de enxofre, gasoso ou líquido, dando origem a uma série de compostos em diferentes estequiometrias, os quais foram investigados fundamentalmente por técnicas espectroscópicas vibracionais, infravermelho e Raman, utilizando-se como técnicas auxiliares a espectroscopia eletrônica, espectros de massas e de ressonância magnética nuclear.

Os resultados obtidos caracterizam as espécies estudadas como complexos moleculares formados entre as aminas e o SO_2 , especialmente devido aos deslocamentos de frequências observados nos espectros Raman, para os modos vibracionais de estiramento simétrico e deformação angular do dióxido de enxofre. Os dados indicam no sentido do estabelecimento de intensas ligações de hidrogênio, as quais devem desempenhar importante papel na estabilização dos complexos.

Os deslocamentos observados nos espectros Raman encontram-se de acordo com o comportamento previsto para a interação de transferência de carga, em que o LUMO do SO_2 apresenta caráter antiligante em relação à ligação S-O e ligante em relação à interação O-O.

ABSTRACT

The interaction of alifatic heterocyclic amines piperidine, piperazine and pyrrolidine, with sulfur dioxide yields a variety of products of different stoichiometry.

The investigation of the formed species were carried out mainly by vibrational spectroscopic techniques, infrared and Raman, and electronic spectroscopy, mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectra were used as auxiliary techniques.

The obtained results indicate that the studied species are charge transfer molecular complexes due to the frequency shifts of the symmetric stretching and angular deformation modes of sulfur dioxide in the Raman spectra. The data are in agreement with an S-O antibonding and a O-O bonding character of the LUMO of SO₂. Hydrogen bonds play an important role in the complex stabilization.

1-INTRODUÇÃO

1.1- Da Natureza das Interações Moleculares

Por muito tempo o Homem procurou um modelo que desse conta de traduzir a natureza da matéria de acordo com sua percepção. Na medida em que aumentava a sua capacidade de observação dessa natureza, devido aos avanços nas técnicas experimentais, criava-se a necessidade do desenvolvimento de novos modelos explicativos, levando ao total abandono dos antigos ou mesmo ao compartilhamento de dois ou mais modelos para a explicação de diferentes fenômenos relacionados com a estrutura da matéria.

A capacidade de percepção e leitura da natureza da matéria permitiu a introdução do conceito de molécula no início do século XIX, devida a Amedeo Avogadro. Considerou-se a molécula como a entidade representativa da matéria e de suas propriedades, constituindo-se de um agregado de átomos em arranjo tridimensional mantidos juntos pelas ligações químicas, com número e sequência definidos pela fórmula molecular. A racionalização desse estágio de compreensão da natureza da matéria veio com o desenvolvimento da teoria da valência durante o final do século XIX e início do século XX, cuja descrição em termos da ligação da teoria quântica tornou-se acessível através de Linus Pauling [1].

Nem todos os compostos obedeciam à racionalização proposta pela teoria da valência, sendo atribuído o termo "complexo" àqueles que se constituíam em exceções à regra. No entanto, uma vez mais, a visão da natureza da matéria se amplia e o modelo torna-se restrito, permitindo ao termo "complexo" designar uma ampla variedade de compostos como os complexos metálicos, adutos moleculares ou complexos moleculares, complexos de van der Waals e mesmo agregados moleculares formados por ligações de hidrogênio. Tais complexos foram então considerados como resultado de diferentes formas de interação molecular, devidas a forças intermoleculares de naturezas distintas.

O problema das interações moleculares alcançou bastante relevância, na medida em que se percebeu que o entendimento deste seria a chave para a compreensão da estrutura e propriedades da matéria. Assim, o desenvolvimento de um modelo que permitisse a explicação do mundo macroscópico e suas propriedades tornou-se fundamental. Este modelo surge a partir do momento em que se admite a existência de uma série de interações eletrostáticas entre as espécies participantes, sendo então definidas as interações, ou forças, de van der Waals. Incluem-se, dentre estas, as interações entre dipolos, quadrupolos e multipolos permanentes, além das interações de London, devidas às dispersões das nuvens eletrônicas de espécies apolares, formando multipolos instantâneos. As forças de van der Waals consideram, também, as interações de repulsão que têm origem no princípio de Pauli e evitam o colapso da matéria.

O modelo acima descrito fornece respostas adequadas na explicação dos valores relativos de ponto de ebulição de diversas substâncias, suas relações com as medidas de momento de dipolo e com as dispersões das nuvens eletrônicas, assim como a existência de fases condensadas de moléculas apolares.

A ligação de hidrogênio é, reconhecidamente, dentre as formas de interação molecular, aquela que tem efeitos mais drásticos sobre a estrutura e as propriedades dos sólidos e líquidos. As estruturas de cristais orgânicos, de hidratos cristalinos inorgânicos e de proteínas, são determinadas pelas ligações de hidrogênio. Além disso, participam de fenômenos de adsorção, catálise e atividade enzimática, dentre outros [2].

Um dos modelos que procura explicar a natureza da ligação de hidrogênio é o modelo eletrostático, que procura o enquadramento desta na teoria da valência. Segundo Pauling [1], uma vez que o átomo de hidrogênio tem suas propriedades dependentes do orbital "1s", este não poderia formar mais do que uma ligação covalente pura, concluindo que a formação da ligação de hidrogênio seria devida a uma interação iônica.

Pimentel e McClellan [2] descrevem o modelo eletrostático da ligação de hidrogênio assim como as deficiências do mesmo, citando, dentre estas, a ausência de correlação entre a força da interação e o momento de dipolo da base. O aumento de intensidade de absorção do modo de estiramento da ligação **A-H** em **A-H...B**, maior daquele que o modelo pudesse explicar, e a diminuição de intensidade do modo de deformação angular no plano, são também fatores adicionais importantes que põem em questão o modelo proposto.

Ratajczak e Orville-Thomas [3] ressaltam um argumento extra sobre a inadequação de um modelo puramente eletrostático na explicação das

ligações de hidrogênio. Tal argumento diz respeito à distância da interação $H \cdots B$ em $A-H \cdots B$, uma vez que esta é menor que a soma dos raios de van der Waals. Tal fato implica em algum grau de recobrimento dos orbitais e, portanto, alguma contribuição de transferência de carga. Cálculos mecânico quânticos, segundo a teoria da valência, mostram resultados nesse sentido. Tratamentos por meio da teoria dos orbitais moleculares apresentam conclusões de que a redistribuição de cargas, devido a efeitos de polarização e transferência de carga, acompanha as interações moleculares, estando relacionada às mudanças das propriedades do sistema associado, em relação ao sistema isolado.

É possível admitir modelos mais abrangentes baseados nos fenômenos de interação molecular, que nada mais são do que formas de ligação química numa visão mais ampla, uma vez que tais interações permitem, muitas vezes, uma estequiometria definida numa associação de duas ou mais moléculas estáveis.

Hirschfelder e Meath [4] propõem uma abordagem do problema das interações moleculares separando-as em três categorias diferentes, segundo a distância de separação entre as espécies envolvidas. Assim, de acordo com a mecânica quântica, se as espécies interagentes são descritas por funções de onda distintas, o problema se resume às seguintes interações: quando há grande separação entre as moléculas com essencialmente nenhum grau de recobrimento entre os orbitais, quando a separação é intermediária com recobrimento pequeno porém diferente de zero e, a pequenas distâncias e elevado grau de recobrimento. Nesta última situação, as moléculas envolvidas podem perder a sua identidade na medida em que seus átomos se rearranjam para formar um "complexo ativado" e dar origem a novos produtos.

Do ponto de vista acima, poderíamos dizer que complexos moleculares seriam espécies que teriam em comum o fato de serem resultado de diferentes formas de interação entre moléculas estáveis, permitindo definir novas propriedades físicas e químicas e preservando, em alguma extensão, a identidade das moléculas originais, o que nos leva a excluir as interações a pequenas distâncias, onde o valor da integral de recobrimento é grande.

Esta é, em parte, a definição de Mulliken e Person [5] para complexos moleculares, que exclui, contudo, os complexos de van der Waals e os íons complexos metálicos, uma vez que admite apenas interações maiores do que 8 kJ.mol^{-1} e se aplica aos casos em que as espécies participantes são neutras e de camada fechada (valência saturada). A mesma definição engloba, porém, as interações devidas às ligações de hidrogênio [6], que se encontram dentro dos limites acima.

Em termos do conceito ácido-base de Lewis, os complexos moleculares, acima descritos, são também chamados de complexos "doador-receptor", uma vez que envolvem um doador, **D**, e um receptor, **R**, de elétrons. Assim, mesmo a associação entre um doador de prótons, **R-H**, ou ácido, e um receptor de prótons, **D**, ou base, para formar uma ligação de hidrogênio intermolecular, **R-H...D**, pode ser visualizada como um par ácido-base de Lewis na formação de um complexo doador-receptor, pois **D** pode ser considerado como um doador de elétrons e **R-H** como a espécie receptora de elétrons [6].

Através dos conceitos de doador e receptor, Mulliken [7,8] desenvolveu a teoria da estrutura de ressonância para a explicação dos fenômenos relacionados à formação dos complexos moleculares, que se aplica também, em boa extensão, aos complexos por ligação de hidrogênio com interações de moderadas a fracas [3]. Desta forma, de acordo com a linguagem da teoria quântica, se associarmos a função de onda Ψ ao complexo 1:1, **D.R**, pode-se escrever de forma aproximada:

$$\Psi = a \Psi_0(\mathbf{D},\mathbf{R}) + b \Psi_1(\mathbf{D}^+-\mathbf{R}^-) \quad (\text{I})$$

onde $\Psi_0(\mathbf{D},\mathbf{R})$ corresponde ao estado "não-ligado", ou "par não-iônico" entre as espécies **D** e **R**, incluindo, contudo, as interações de van der Waals, e $\Psi_1(\mathbf{D}^+-\mathbf{R}^-)$ é a função de onda "dativa", que descreve o par após a transferência de um elétron de **D** para **R** formando o "par iônico".

De acordo com Bender [9], o que Mulliken fez no seu tratamento dos complexos moleculares, foi considerar cada membro do complexo como um átomo e o par doador-receptor como uma molécula diatômica, desenvolvendo um tratamento análogo à teoria das moléculas diatômicas.

Segundo Hirschfelder e Meath [4], as técnicas variacionais são especialmente adequadas para o cálculo das interações a pequenas distâncias, enquanto que as técnicas perturbacionais, para interações de intermediárias a longas distâncias. Uma vez que as interações nos complexos moleculares se enquadram nas últimas situações, torna-se adequada a aplicação do cálculo eletrostático perturbacional.

De acordo com esse tratamento, podemos escrever uma expressão para a energia da interação E_{DR} :

$$E_{DR} = E^{1,0} + E^{2,0} + E^{1,2} + E^{2,2} \quad (II)$$

que é a soma das energias devidas às perturbações de primeira e segunda ordem em relação à energia potencial (primeiro índice) e ao grau de recobrimento entre os orbitais (segundo índice). Assim, $E^{1,0}$ é a energia devida à interação eletrostática, $E^{2,0}$ contém as energias de indução e dispersões de London, $E^{1,2}$ é a energia de repulsão de troca e $E^{2,2}$, a energia de transferência de carga.

A função de onda do complexo pode, então, ser escrita como [6]:

$$\Psi = a_0 \hat{A} \Psi_0(D) \Psi_0(R) + \sum_{r,s} a_{r,s} \hat{A} \Psi_r(D) \Psi_s(R) + \sum_{k,l} a_{k,l} \hat{A} \Psi_k(D^+) \Psi_l(R^-) + \sum_{m,n} a_{m,n} \hat{A} \Psi_m(D^-) \Psi_n(R^+) \quad (III)$$

onde $\hat{A}$ indica o produto anti-simetrizado. A condição de anti-simetria é colocada de forma a garantir o princípio de Pauli, com respeito à indistinguibilidade dos elétrons, sempre que houver algum grau de recobrimento dos orbitais. O primeiro termo corresponde às moléculas **R** e **D** separadas, o segundo é a soma de todos os produtos de funções de onda de estado excitado, descrevendo as modificações resultantes devido à interação. Ambos, correspondem essencialmente ao termo Ψ_0 da equação (I). O terceiro termo corresponde a Ψ_1 da equação (I), envolvendo todas as funções de onda de estados excitados de D^+ e R^- . O quarto termo representa a estrutura dativa reversa de ressonância, sendo pouco importante (coeficiente $a_{m,n}$ pequeno) para complexos formados por pares de moléculas doadoras e receptoras neutras.

A abordagem do problema das interações moleculares pode também ser realizada pelos métodos variacionais da mecânica quântica [3]. Assim, o

complexo em questão é considerado como uma molécula única, ou "supermolécula", para a qual os cálculos de orbitais moleculares são realizados.

A energia de interação na abordagem variacional é:

$$\Delta E = E_{\text{complexo}} - E_{\text{moléculas isoladas}} \quad (\text{IV})$$

Os cálculos para a supermolécula são conduzidos por meio de métodos *ab initio* com a aproximação do campo autoconsistente (SCF), no esquema de Hartree-Fock-Roothan. Dentro deste enfoque, as interações instantâneas entre os elétrons não são consideradas corretamente, havendo portanto uma diferença de energia, a energia de correlação eletrônica. Tal fato conduz, conseqüentemente, a resultados imprecisos.

A aplicação do método variacional ao problema requer, portanto, certo cuidado no que se refere à avaliação da magnitude da energia de correlação eletrônica em relação à energia da interação calculada.

Quando a interação não é forte, é conveniente a decomposição da energia de correlação eletrônica em duas partes: correlação intermolecular e intramolecular. A principal contribuição para a energia de correlação intermolecular é o termo conhecido como energia de dispersão, que é a energia envolvida na interação de dois multipolos instantâneos. É esta a principal contribuição para a formação de complexos muito fracos, conhecidos como complexos de van der Waals.

No caso de complexos moleculares de força intermediária, como aqueles formados por ligações de hidrogênio, o papel da energia de correlação não é crítico e pode ser desprezado [10]. Nesse caso, os métodos variacionais se aplicam bem.

Quando as interações são fortes, a energia de correlação eletrônica pode ter importante papel na estabilização do complexo, como é o caso de OC-BH₃, para o qual a energia de correlação estimada é 75 kJ.mol⁻¹, superior à energia SCF calculada de 25 kJ.mol⁻¹ [11].

A energia de interação, ΔE , é em geral considerada como sendo a soma de vários termos de energia [3]. Conforme visto anteriormente, na teoria das perturbações estes termos são calculados separadamente e, então, adicionados. Na abordagem da supermolécula, todos os termos são calculados ao mesmo tempo, havendo a necessidade de algum procedimento para separação dos vários termos da energia.

Embora as abordagens acima descritas sejam mais completas, é suficiente considerar, até aqui, a aproximação feita por Mulliken para as interações em complexos moleculares segundo a equação (I). No entanto,

para compreender o significado da conhecida interação de transferência de carga e, por consequência, a aplicação do termo complexo de transferência de carga, é necessário considerar a função de onda da interação doador-receptor para o estado fundamental e estado excitado. Assim, para o estado fundamental, podemos escrever:

$$\Psi_F = a\Psi_0 + b\Psi_1 \quad (V)$$

onde Ψ_0 corresponde à estrutura não-ligada e Ψ_1 à estrutura dativa. Se Ψ_0 e Ψ_1 são normalizadas, da condição de normalização de Ψ_F , vem:

$$\int_V \Psi_F^* \cdot \Psi_F dv = a^2 + b^2 + 2abS_{01} = 1 \quad (VI)$$

sendo que S_{01} é a integral de "overlap" $\int \Psi_0 \Psi_1 dv$, e V indica a integral por todo o espaço. Rearranjando e agrupando os termos significativos da equação (VI):

$$\int_V \Psi_F^* \cdot \Psi_F dv = (a^2 + abS_{01}) + (b^2 + abS_{01}) = 1 \quad (VII)$$

onde, assim como a equação (V), o primeiro termo corresponde à estrutura não-ligada e o segundo à estrutura dativa.

Para um estado excitado, de acordo com os princípios da mecânica quântica, a função de onda correspondente, Ψ_E , deve ser ortogonal àquela do estado fundamental, assim:

$$\int \Psi_F \cdot \Psi_E dv = 0 \quad (VIII)$$

e portanto:

$$\Psi_E = a\Psi_1 - b\Psi_0 \quad (IX)$$

em que, ao contrário da expressão (V), "a" é coeficiente da função dativa e "b" é coeficiente da função não-ligada. Da condição de normalização vem que:

$$\int_V \Psi_E^* \cdot \Psi_E dv = a^2 + b^2 - 2abS_{01} = 1 \quad (X)$$

de modo análogo à expressão (VII), temos:

$$\int_V \Psi_E^* \cdot \Psi_E dv = (a^2 - abS_{01}) + (b^2 - abS_{01}) = 1 \quad (XI)$$

cujo primeiro termo representa a estrutura dativa no estado excitado, e o segundo termo a estrutura não ligada no estado excitado.

Do exposto acima, se no estado fundamental o complexo é predominantemente não-ligado ($a \gg b$), surge através da imposição da condição de ortogonalidade, que no estado excitado este se torna predominantemente iônico [9] e, desta forma, o processo de excitação estaria associado à transferência de um elétron de um doador a um receptor.

Um complexo de transferência de carga seria então uma interação entre um doador e um receptor de elétrons, na qual observa-se uma transferência de carga eletrônica intermolecular, o que na prática pode ser detectado espectroscopicamente pelo aparecimento da conhecida banda, correspondente a este processo, no espectro eletrônico [5].

Uma das objeções mais fortes contra a aplicação da teoria de transferência de carga de Mulliken, aos sistemas associados por ligações de hidrogênio, vinha do fato de que nenhuma banda atribuída a uma transição de transferência de carga havia sido observada nesses sistemas [3]. Tal objeção foi parcialmente removida com a observação de bandas atribuídas às transições de transferência de carga de complexos associados por ligações de hidrogênio intermoleculares, na região do ultravioleta de vácuo.

O processo de transferência de carga tem sido frequentemente descrito em termos dos orbitais moleculares do doador e do receptor, através dos conceitos de "orbital molecular ocupado de mais alta energia", (HOMO) e "orbital molecular desocupado de mais baixa energia", (LUMO). A formação do complexo, neste caso, estaria relacionada à transferência eletrônica do HOMO do doador para o LUMO do receptor.

Também em termos de orbitais moleculares, Mulliken propôs uma abordagem diferenciada daquela para a estrutura de ressonância, considerando que os elétrons que tomam parte na transferência, estariam associados a um orbital molecular delocalizado entre as moléculas interagentes. Deste modo, o complexo pode ser considerado como uma "supermolécula" [9], na qual a excitação de transferência de carga levaria o elétron de um orbital molecular ocupado e delocalizado, a um orbital molecular virtual.

Segundo a discussão realizada por Bender [9] a respeito do processo de transferência de carga, existe um grande erro de interpretação da teoria, uma vez que é fato comum a tentativa de se ler nas equações aquilo que elas não justificam. Assim, não se pode atribuir significado à função de onda que descreve um estado do complexo, uma vez que a mecânica quântica estabelece que somente do quadrado desta pode-se obter informação de natureza física. Portanto, analogamente ao processo de excitação de um átomo de hidrogênio de um estado "s" para um estado "p", que implica em redistribuição da densidade de carga eletrônica e não em transferência do elétron, a transferência de carga no complexo deve ser entendida de modo semelhante, ou seja, é a função de onda total do complexo (equação I), através do seu quadrado, que fornecerá a densidade de carga e sua redistribuição após a transição e não o termo dativo.

A visão de que o problema das interações moleculares se situa num contexto mais amplo do que aquele proposto pela compartimentação em diferentes naturezas de interação, como a transferência de carga, ligações de hidrogênio e as interações de van der Waals, começa a se consolidar na literatura pertinente [9-13], juntamente com o desenvolvimento de novos métodos computacionais para a aplicação de cálculos *ab initio* e da aproximação do campo autoconsistente (SCF).

Nessas bases, são propostos novos modelos para o entendimento dos fenômenos de interação molecular, que colocam em questão a importância relativa das contribuições das forças eletrostática e de transferência de carga no estado fundamental do complexo.

Morokuma [12] propôs que a energia de interação do complexo seria o resultado da contribuição de cinco componentes: eletrostático (EL), polarização (PL), repulsão de troca (RT), transferência de carga (TC) e acoplamento (AC). O termo EL inclui as interações de todas as cargas e multipolos permanentes, PL é responsável pelos efeitos de distorção da distribuição eletrônica das moléculas interagentes, RT é a repulsão a curta distância devida à troca de elétrons entre os componentes na região de recobrimento, TC é a interação de transferência de carga causada por uma transição do HOMO ao LUMO, e o termo de acoplamento, AC, leva em conta os efeitos da interação entre os vários componentes da energia total.

Existem limitações intrínsecas do método variacional, conforme acima discutidas, no que se refere à energia de correlação eletrônica. A energia de dispersão é, em geral, desprezada no cálculo da energia total de interação de complexos moleculares [10], sendo, no entanto, importante no caso de complexos com interações fortes [11].

A análise conduzida por Morokuma, mostra a contribuição relativa de cada termo de energia para a energia total da interação. Assim, adutos caracterizados como complexos doador-receptor mostram que nem sempre o termo TC é dominante, como por exemplo em $\text{H}_3\text{N-BF}_3$ com grande contribuição de EL, OC-BH_3 com contribuições respectivas de TC-PL-EL, ou como $\text{H}_3\text{N-Cl}_2$ cujas contribuições são EL-TC. Da mesma forma, complexos formados por ligações de hidrogênio são caracterizados como sendo de natureza fortemente eletrostática, com pequena, mas essencial, contribuição do termo TC. Esta última conclusão oferece algum fundamento à teoria eletrostática da ligação de hidrogênio [2].

Do exposto acima, a ligação de hidrogênio normal pode ser considerada como um caso especial de complexo doador-receptor, com interação de intermediária a fraca.

Segundo Dykstra [13], a extensão de aplicabilidade e utilidade do modelo de interações eletrostáticas é ainda objeto de investigação. Este desenvolve, contudo, uma abordagem que considera os efeitos elétricos como sendo essenciais em interações fracas, dentre as quais se incluem muitos casos de ligações de hidrogênio e complexos fracos. As conclusões obtidas apontam na direção de que as ligações de hidrogênio se enquadram numa ampla categoria de interações moleculares fracas.

Bender [9] resume bem a visão moderna das interações moleculares admitindo que transferência de carga, ligações de hidrogênio, forças de dispersão de London, são tipos de interações que têm sido diferenciadas devido mais a motivos históricos do que outro qualquer.

A ciência procura modelos para adequar seus fatos experimentais. Para isso faz aproximações, atribui, estima e interpreta propriedades segundo o modelo e, muitas vezes, faz ajustes de forma a incorporar características que ampliam o modelo.

De fato, modelos falham, são substituídos, ajustam-se e ampliam-se. Não há modelos absolutos.

É sobre a adequação de modelos a fatos experimentais observados que este trabalho diz respeito.

1.2- Sobre as Características dos Sistemas Estudados

Os sistemas aqui estudados envolvem interações entre as amins heterocíclicas alifáticas, piperidina, pirrolidina e piperazina, e o dióxido de enxofre.

Figura-1: fórmulas estruturais dos compostos estudados.

O dióxido de enxofre é o principal composto contaminante atmosférico de emissão antropogênica, sendo um dos principais agentes causadores de chuvas ácidas. O limite de percepção de seu odor (0,3 a 2,5 ppm) é próximo da máxima concentração recomendada em local de trabalho, cerca de 5 ppm. Curtas exposições a concentrações superiores a 400 ppm podem ser letais [14]. Os tecidos das membranas mucosas dos olhos e das vias aéreas superiores, onde elevada porcentagem de SO_2 é absorvida, são especialmente susceptíveis ao gás, onde ácido sulfuroso pode se formar. Prolongadas exposições a baixas concentrações podem resultar em bronquite e edema pulmonar. Atua sobre a vegetação penetrando através dos estômatos e destruindo a clorofila. Sobre os materiais em geral, tem ação corrosiva [15].

A despeito de sua ação danosa sobre o meio ambiente, o dióxido de enxofre é comonômero na obtenção de poli-sulfonas juntamente com diversas olefinas. Tais copolímeros são de grande interesse devido à sua biocompatibilidade, acoplada à alta permeabilidade ao oxigênio e ao gás carbônico, permitindo o desenvolvimento de membranas artificiais para fins medicinais [16].

O SO_2 (p.e. = -100°C) é uma molécula angular do grupo de ponto C_{2v} , com ângulo O-S-O de $119,5^\circ$ no estado gasoso [17] e 119° no estado sólido [18], resultante de uma hibridação sp^2 dos orbitais do enxofre. A curta distância de ligação S-O, 1,432 Å para o gás e 1,430 Å para o sólido [17] em relação ao SO, 1,490 Å [19], indica a presença de interações do tipo $\text{p}\pi - \text{p}\pi$, assim como, $\text{p}\pi - \text{d}\pi$, devido ao recobrimento dos orbitais $\text{p}\pi$ preenchidos do oxigênio com os $\text{d}\pi$ vazios do enxofre [19,20].

É fraco agente redutor em solução ácida e forte em solução básica, onde se forma o íon sulfito. Age como uma base de Lewis ambidentada, pois pode doar o par de elétrons tanto do enxofre quanto do oxigênio, a um ácido apropriado, podendo agir também como ácido de Lewis devido à presença de um orbital LUMO receptor, resultante do recobrimento entre os orbitais atômicos p de cada átomo, localizando-se principalmente no enxofre [20,21,73].

Em solução aquosa, os dados espectroscópicos não detectam a molécula H_2SO_3 [21]. Para a reação:

a constante de equilíbrio é menor que 10^{-9} . No entanto, o equilíbrio do SO_2 dissolvido em água é complexo e uma análise simples é inadequada. Têm sido detectados, contudo, os íons HSO_3^- e $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, com evidências da presença da ligação S-H [22,23].

As principais frequências vibracionais para o SO_2 estão registradas na **tabela-I**.

<i>Tabela-I: Frequências vibracionais para o SO_2 (em cm^{-1}).</i>							
Sólido		Líquido	Gás		Sol. aq.	Sol. CCl_4	atr.
IV [24]	Raman [25]	Raman [26]	IV [27]	Raman [28]	IV [29]	Raman [30]	
522,0	521,9 524,3 543,0	520,3 523,1	518	518,2		518	ν_2
1144,8	1143,8 1148,2 1153,8	1144,8	1151	1151,3	1157	1142	ν_1
1315,2 1323,2	1310,6 1323,6 1337 1353	1337,0	1362	1361,5	1332	1338	ν_3

As atribuições indicadas por ν_1 , ν_2 e ν_3 correspondem, respectivamente, aos modos de estiramento simétrico, deformação angular e estiramento anti-simétrico, representados na **figura-2**.

Figura-2: Modos vibracionais do SO_2 .

De fato, a atividade dos modos ν_1 , ν_2 e ν_3 tanto no infravermelho quanto no Raman, vem confirmar a geometria angular do dióxido de enxofre.

O espectro eletrônico do SO_2 gasoso apresenta três sistemas de bandas com estruturas vibrônicas, sendo uma banda intensa entre 190 e 230 nm com ϵ de aproximadamente $3000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{M} = \text{Molar}$), uma banda larga entre 240 e 340 nm com ϵ da ordem de $300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e, um sistema de bandas bastante fracas (transição proibida por spin) entre 340 e 400 nm com absorvidade molar de $0,1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, aproximadamente [31]. Em solução, a principal banda de absorção tem seu máximo em torno de 290 nm com valores de absorvidade molar próximos a $350 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (290 nm e $342 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ em n-hexano) [32].

As aminas heterocíclicas alifáticas estudadas neste trabalho, possuem basicidade apreciavelmente maior do que a amônia. A **tabela-II** mostra os valores de pK_a para as aminas em questão e outras de interesse.

Tabela-II: Valores de pK_a para algumas aminas	
Amina	pK_a
Piperidina	11,11 [33]
Pirrolidina	11,27 [33]
Piperazina	9,81 [33]
Dimetilamina	10,78 [34]
Etilenodiamina	10,98 [35]
Amônia	9,24 [37]

A piperidina, assim como a pirrolidina, tem a basicidade usual das aminas secundárias devido, principalmente, ao efeito indutivo +I. A piperazina e a etilenodiamina, ambas com dois amino grupos, possuem

valores de pK_a mais baixos, relacionados a efeitos estatísticos, uma vez que existem duas possibilidades para aceitação de prótons, e efeitos de polarização entre os dois grupos amina [38].

Quanto à estrutura, a piperidina é uma molécula do grupo de ponto C_s e a piperazina, do grupo C_{2h} . Assim como o cicloexano, apresentam a forma "cadeira" como conformação mais estável (**figura-1**) e, dentro desta, apresentam um equilíbrio entre as formas axial e equatorial conforme a **figura-3**. É bem conhecido que o par eletrônico isolado do nitrogênio tem grande preferência pela posição equatorial, portanto a piperidina ocorre predominantemente na forma axial em relação à ligação N-H [78].

Figura-3: Formas axial e equatorial da piperidina.

A análise de coordenadas normais da piperidina foi realizada por Titova [39], enquanto que os dados vibracionais para a piperazina foram publicados por Hendra [40].

A molécula de pirrolidina possui simetria C_s e a atribuição vibracional detalhada foi realizada por Tschamler [41] e, posteriormente, por Evans [42].

Anéis heterocíclicos como o da piperidina e da pirrolidina existem em diversos alcalóides, tendo grande importância biológica. As aminas propriamente ditas têm encontrado as mais diversas aplicações, como na prevenção de oxidação de borrachas sintéticas [43], inibidores de corrosão em superfícies metálicas [44], na tecnologia do petróleo [45], na catálise de processos de polimerização [46] e mesmo em processos de remoção de gases poluentes atmosféricos, como o SO_2 [47,48].

Sistemas cíclicos, como os aqui estudados, possuem características vibracionais peculiares de grande importância na investigação de seus produtos de reação como, por exemplo, o modo de estiramento simétrico de anel, ou "respiração de anel", ativo no espectro Raman e associado a uma banda intensa e em geral polarizada. Assim, a frequência Raman para o modo de "respiração de anel" da piperidina é observada em 822 cm^{-1} (líquido) [39],

para a pirrolidina, em 902 cm^{-1} (líquido) [42], e para a piperazina, em 836 cm^{-1} (sólido) [40].

O dióxido de enxofre é uma base fraca de Lewis, contudo, age como um receptor por meio de seus orbitais antiligantes, π^* . Forma complexos de transferência de carga com certas aminas, através do par eletrônico isolado do nitrogênio, em geral na proporção 1:1. Segundo a notação de Mulliken [5,6], os complexos formados são do tipo " $n-\pi$ ", onde " n " indica o orbital doador que contém o par de elétrons isolado e, " π ", o orbital π antiligante receptor.

Os dados vibracionais estão de acordo com tal interpretação, já que a constante de força do estiramento S-O diminui com o aumento da basicidade da amina [49,50].

Em alguns casos, a correlação entre o deslocamento de frequências do SO_2 e o pKa da amina é influenciada pela formação de intensas ligações de hidrogênio [50].

As aminas alifáticas, em especial, dão origem a complexos de transferência de carga com grande constante de formação, sendo o aduto de trimetilamina com o SO_2 um dos mais estáveis [51]. O interesse despertado por tais adutos, nos seus mais diferentes aspectos, é antigo, tendo sido registrado nos trabalhos pioneiros de Michaelis [52,53] relativos à preparação e estequiometria dos adutos e atravessado o século nos trabalhos de: Marino e Toninelli [54], que por medidas de condutividade discutem a formação de nitrogênio quaternário ou de ácido sulfinico; Hill e Fitzgerald [55], determinando a composição dos adutos por medidas de pressão de vapor; Purrington e Wilder [56], que discutem a estrutura de alguns compostos com base em dados de ressonância magnética nuclear; Grundnes e Christian [51], apresentando dados termodinâmicos e do espectro ultravioleta, que evidenciam a formação do complexo de transferência de carga. Neste final de século, existe considerável interesse sobre os aspectos vibracionais inerentes aos processos de associação [49,58].

Complexos entre o dióxido de enxofre e aminas aromáticas [50,59], piridinas e seus derivados [30], têm merecido grande atenção, bem como sistemas amônia- SO_2 [60-63].

Apesar do contínuo interesse em relação aos mais diferentes aspectos dos compostos de adição entre aminas e dióxido de enxofre, pouca clareza e várias lacunas existem em relação à estrutura e à natureza da interação. A contribuição de estrutura dativa ou extensão de transferência de carga, representada pelo termo " $b^2 + abS_0$ " (equação VII) para o estado fundamental de um complexo de Mulliken, foi estimada como sendo da ordem de 20 a 30 % para a trimetilamina, com base em medidas de momento

de dipolo [51]. Trata-se, contudo, de uma aproximação, pois não se conhece o momento de dipolo do estado puramente dativo. Uma avaliação distinta, desta mesma fração de estrutura dativa, é feita com base nos deslocamentos, para valores menores, das frequências vibracionais correspondentes aos três modos normais do SO_2 , no caso da interação com derivados da piridina, encontrando-se boa correlação com o pK_a da amina [30]. Pouco se sabe, contudo, sobre aminas alifáticas, em especial aquelas de maior basicidade, com respeito a estes aspectos, possivelmente devido a uma tendência natural da pesquisa com sistemas modelo.

De que se tenha conhecimento, o sistema piperidina/ SO_2 foi investigado inicialmente por Michaelis [53] e, posteriormente, por Marino e Toninelli [54]. Porém, foi somente com os trabalhos de Sharada [57] e Purrington [56], já com alguns dados de ressonância magnética nuclear, que tornaram-se mais claras as propostas de estrutura e estequiometria dos complexos 1:1 e 2:1 em piperidina e dióxido de enxofre, respectivamente. Não há consenso na literatura com respeito à estrutura do aduto 1:1, podendo corresponder à forma de um zwitterion [56] ou ácido sulfinico [64], conforme a figura-4.

Figura-4: Forma de zwitterion e de ácido sulfinico, respectivamente, para o sistema piperidina/ SO_2 .

Segundo Purrington [56], o aduto 1:1 deve ser representado pela estrutura de zwitterion e o equilíbrio entre as formas acima deve ser extremamente lento ou inexistente, de acordo com os dados de RMN.

Pouco se sabe dos produtos de reação do sistema piperazina/ SO_2 , existindo, contudo, algumas patentes a esse respeito [47,48]. Segundo a descrição dos processos, a piperazina é útil na remoção do SO_2 poluente

atmosférico de fluxos gasosos, levando à formação de copolímeros oligômeros com cerca de três unidades de piperazina.

O sistema pirrolidina/SO₂, por ser semelhante ao sistema piperidina/SO₂, foi estudado de forma a auxiliar a compreensão e elucidação de aspectos pouco esclarecidos sobre o processo, como a viscosidade crescente e escurecimento da amostra dias após a reação com o SO₂, e com respeito ao equilíbrio entre as formas de *zwitterion* e ácido sulfinico. Tal sistema foi estudado anteriormente por técnicas semelhantes [58].

2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Preparação de Compostos

No estudo em questão, delinearam-se as características de três sistemas: **piperidina/SO₂**, **piperazina/SO₂** e **pirrolidina/SO₂**, formados da interação entre as aminas correspondentes, líquidas ou em solução, e o dióxido de enxofre, gasoso ou líquido.

As aminas foram purificadas através dos procedimentos descritos na literatura [65]. Assim, a piperidina (Kanto Chemical Co. Inc.) foi seca sobre fios de Na⁰ e destilada na faixa de 102,5 °C a 103,0 °C, tendo sido o mesmo procedimento utilizado para a pirrolidina (Riedel de Haen) que destilou em cerca de 80 °C. A piperazina foi obtida a partir do seu hidrato, C₄H₁₀N.6H₂O (Practical Eastman Org. Chem.), por secagem com CaO em etanol absoluto (Merck) e recristalização.

Para a preparação dos compostos foi utilizado dióxido de enxofre gasoso (White Martins), o qual passou previamente por um frasco lavador contendo H₂SO₄ e por uma coluna com P₂O₅, sendo, a seguir, diretamente borbulhado ou condensado sobre a amostra, segundo os dois processos ilustrados pela **figura-5 e 6**, respectivamente.

Após a preparação, os compostos foram selados nos próprios tubos de reação, por estrangulamento dos capilares de entrada e saída de gases com uma pinça aquecida e vedação complementar com parafilme, ou transferidos sob atmosfera de nitrogênio para tubos capilares de vidro, também selados com parafilme ou à chama.

Figura-5: Aparelhagem para síntese com SO₂ gasoso.

Figura-6: Aparelhagem para síntese com SO_2 condensado.

2.1.1- Sistema Piperidina/ SO_2

Para o sistema piperidina/ SO_2 é possível distinguir duas estequiometrias [56], representando-se por $\text{pip} \cdot SO_2$ o produto 1:1 e por $(\text{pip})_2 \cdot SO_2$ o composto 2:1, respectivamente em piperidina e dióxido de enxofre. Assim, a preparação de tais compostos foi realizada conforme a descrição a seguir:

I- $\text{pip} \cdot SO_2$

a) Síntese com Piperidina pura:

Cerca de 5 mL de piperidina pura foram submetidos a borbulhamento de SO_2 gasoso, após a passagem prévia de N_2 , no sistema representado pela **figura-5**, com formação do produto de coloração amarela e aspecto viscoso, acompanhado de grande liberação de calor. Uma alíquota de tal produto foi seca a pressão reduzida em um dessecador contendo P_2O_5 até solidificação. O produto assim obtido tem caráter deliquescente quando exposto ao ar atmosférico. Foi realizada análise elementar por procedimento microanalítico, que indicou:

Experimental:	% C	% H	% N
	38,35	8,05	8,46

Foram consideradas as seguintes possibilidades:

Calculado:	% C	% H	% N
1. $C_5H_{11}N.SO_2$	40,25	7,43	9,39
2. $C_5H_{11}N.SO_2.1/2H_2O$	37,95	7,64	8,85
3. $C_5H_{11}N.SO_2.H_2O$	35,91	7,84	8,38
4. $C_2H_{11}N.xSO_2$; $x=1,12^*$	38,35*	7,06	8,93

(* O valor de x foi calculado a partir da porcentagem de carbono)

Destas, a proposta em melhor acordo aos dados obtidos é a de número 2.

O borbulhamento exaustivo de SO_2 , até nítida diminuição do processo exotérmico, leva à formação de um produto de coloração castanho escura e altíssima viscosidade, para o qual verificou-se a existência de uma fração insolúvel em água, na forma de um sólido de coloração marrom, bastante estável por exposição ao ar atmosférico, com ponto de fusão igual a $112^{\circ}C$ obtido através de análise térmica (DSC). Tal produto foi caracterizado por espectros no infravermelho e de massas. A análise elementar indicou:

Experimental:	% C	% H	% N	% S
	33,28	3,39	8,26	49,2

O composto, assim como o processo de sua formação serão discutidos no item 3, contudo, a caracterização aponta no sentido da formação de politiobisaminas, cujos valores calculados para a porcentagem elementar são compatíveis com os valores obtidos para a porcentagem elementar:

Calculado:	% C	% H	% N	% S
$(C_5H_6N)_2S_5.1/2SO_2$	34,07	3,43	7,95	50,02

b) Síntese com SO_2 líquido:

Através da aparelhagem ilustrada na **figura-6**, sob atmosfera inerte, permitiu-se a reação lenta do dióxido de enxofre líquido, condensado em um "dedo frio" contendo uma mistura refrigerante de acetona e gelo seco, com cerca de 5 mL de piperidina. Obteve-se inicialmente um líquido de coloração amarelada, tornando-se castanho no decorrer do processo. O excesso de SO_2 foi evaporado lentamente a pressão reduzida, levando à formação de um líquido viscoso que foi armazenado em ampolas de vidro seladas. Após

alguns dias, observou-se a presença de pequenos cristais em forma de agulhas e de cor castanha sobre toda a superfície da amostra. A análise elementar indicou:

Experimental:	% C	% H	% N	% S
	38,72	7,68	8,77	18,81

Os valores calculados para as composições mais prováveis são apresentadas a seguir:

Calculado:	% C	% H	% N	% S
1. $C_5H_{11}N.SO_2$	40,25	7,43	9,39	21,49
2. $C_5H_{11}N.SO_2.1/2H_2O$	37,95	7,64	8,85	20,26
3. $C_5H_{11}N.SO_2.H_2O$	35,91	7,84	8,38	19,17
4. $C_5H_{11}N.SO_2.3/2H_2O$	34,08	8,01	7,95	18,19
5. $C_5H_{11}N.xSO_2$; $x=1.09^*$	38,72*	7,15	9,04	22,55

(* O valor de x foi calculado a partir da porcentagem de carbono)

Considerando-se apenas as porcentagens de C, H e N, são aceitáveis as propostas de número 2 e 5. As pequenas discrepâncias encontradas podem ser explicadas considerando-se que não houve processos de purificação da amostra, devido às dificuldades de manipulação da mesma. Uma vez que a análise de enxofre foi realizada após cerca de uma semana a seguir das demais, o valor da % de S mais próxima das formas hidratadas, como em 4, pode ser explicado devido ao caráter altamente higroscópico da amostra.

c) Síntese em CH_2Cl_2 :

Por meio da aparelhagem descrita na **figura-5**, foi borbulhado SO_2 em uma mistura aproximadamente 1:1 em volume de piperidina e diclorometano (Merck). A reação forma inicialmente um precipitado incolor e desprende fumos brancos, que a seguir dão origem a grande liberação de calor acompanhada da dissolução do sólido e formação de uma solução amarela e viscosa.

O produto obtido, mantido no próprio tubo de reação selado com parafilme, apresentou, após alguns dias, a formação de cristais de cor amarela.

d) Síntese em CH_3CN :

De forma análoga à síntese anterior, uma mistura 1:1 em piperidina e acetonitrila (Merck) foi submetida a borbulhamento de SO_2 . Formou-se um produto de coloração amarela que não cristalizou como o anterior.

II- $(\text{pip})_2.\text{SO}_2$:

O composto de estequiometria 2:1 [56], respectivamente em piperidina e dióxido de enxofre, foi obtido pelo borbulhamento do gás através de uma mistura 1:1 em volume da amina e éter etílico (Carlo Erba), seco com Na^0 e destilado. A reação foi realizada dentro de uma ampola de vidro com uma tampa de borracha adaptada contendo os capilares de entrada e saída de gases. Obteve-se o produto na forma de um precipitado branco, o qual foi isolado por evaporação do solvente a pressão reduzida. As ampolas foram seladas à chama de forma a evitar o contato da amostra com a umidade do ar.

Não foi realizada a análise elementar para o composto devido a dificuldade de manipulação do mesmo, o qual possui elevado caráter higroscópico.

III- $(\text{Hpip})_2\text{SO}_4$

O sulfato formado com a piperidina protonada, foi preparado de forma a permitir a verificação das semelhanças do espectro vibracional com o complexo $(\text{pip})_2.\text{SO}_2$, possibilitando assim um melhor entendimento da provável estrutura deste último.

O referido composto foi preparado por adição gota-a-gota de H_2SO_4 concentrado (Merck) sobre a piperidina pura. O sal branco obtido foi filtrado usando-se acetona (Merck) na lavagem do mesmo.

A **figura-7** mostra a provável estrutura do sal obtido, devendo haver grande semelhança com a estrutura da $(\text{pip})_2.\text{SO}_2$, conforme a discussão a seguir.

Figura-7: Provável estrutura do sal (Hpip)₂SO₄.

2.1.2- Sistema Piperazina/SO₂

I- ppz.SO₂

O complexo de estequiometria 1:1 em piperazina e dióxido de enxofre, foi obtido pelo borbulhamento do gás através de uma solução da amina em acetonitrila (Merck). O precipitado branco obtido foi filtrado a pressão reduzida e lavado com éter etílico. A análise elementar indicou:

Experimental:	% C	% H	% N
	24,15	6,90	13,31

As possibilidades consideradas foram as seguintes:

Calculado:	% C	% H	% N
1- C ₄ H ₁₀ N ₂ .SO ₂	31,99	6,71	18,65
2- C ₄ H ₁₀ N ₂ .SO ₂ .H ₂ O	28,56	7,19	16,65
3- C ₄ H ₁₀ N ₂ .SO ₂ .2H ₂ O	25,80	7,58	15,04
4- C ₄ H ₁₀ N ₂ .xSO ₂ .2H ₂ O; x=1,20*	24,15*	7,09	14,07
5- C ₄ H ₁₂ N ₂ SO ₄	26,08	6,57	15,21
6- C ₄ H ₁₂ N ₂ SO ₄ .H ₂ O	23,76	6,98	13,85

(* O valor de x foi calculado a partir da porcentagem de carbono)

Muito embora os valores acima indiquem a formação de um sulfato hidratado, indicado pelo número 6, os dados espectroscópicos apontam no sentido da formação do complexo, indicado por 4, e posterior oxidação do mesmo.

II- ppz.2SO₂

O provável complexo de estequiometria 1:2 em piperazina e SO₂, respectivamente, foi preparado segundo a aparelhagem descrita na **figura-6**, condensando-se o gás sobre a amina sólida, sob atmosfera inerte, obtendo-se um líquido amarelo claro. A tentativa de evaporação do excesso de SO₂ sob um fluxo de N₂, para isolar a espécie obtida, conduziu à formação do possível complexo 1:1, ppz.SO₂ na forma de um sólido branco que foi caracterizado espectroscopicamente.

III- (H₂ppz)SO₄

O sulfato de piperazina foi preparado por adição gota-a-gota de H₂SO₄ concentrado sobre uma solução de piperazina em etanol, formando-se um precipitado branco que foi filtrado e lavado com éter etílico.

Em uma segunda preparação foi utilizado H₂SO₄ diluído, 1:3, de forma a permitir a melhor ionização do ácido. Os compostos de ambas as preparações foram caracterizados espectroscopicamente.

2.1.3- Sistema Pirrolidina/SO₂:

pir.SO₂:

O complexo molecular formado entre a pirrolidina e o dióxido de enxofre, foi obtido por borbulhamento do gás na amina pura através do sistema ilustrado na **figura-5**. O composto formado era inicialmente de coloração amarelada e pouco mais viscoso do que a pirrolidina líquida.

A reação na presença de éter etílico, na tentativa de obtenção do complexo de estequiometria 2:1 em SO₂ e amina, respectivamente, não teve resultados como no sistema análogo da Piperidina/SO₂. No entanto, a exemplo do sistema da piperidina, a pir.SO₂ sofre um processo de escurecimento e formação de um precipitado marrom.

2.2- Aparelhagens e Técnicas Experimentais

2.2.1- Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} através de um espectrofotômetro **Perkin-Elmer**, modelo **IR-180**.

As amostras foram preparadas em suspensão de Nujol ou Fluorolube aplicadas entre janelas de brometo de potássio, polietileno ou KRS-5 (Brometo/iodeto de Tálcio). Amostras sólidas e não higroscópicas foram preparadas na forma de pastilhas de KBr.

2.2.2- Espectros Raman

Os espectros Raman foram obtidos através dos espectrômetros:

- **Jarrell-Ash 25-300** de duplo monocromador do tipo Czerny-Turner, com detecção por fotomultiplicadora **RCA C 31034A**, acoplado aos *lasers* de íons de criptônio e íons de argônio, ambos **Spectra Physics 165**, utilizando-se linhas de excitação em $\lambda = 647,1 \text{ nm}$ e $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, respectivamente.
- **FT-Raman da Bomem**, modelo **DA 3.02** com "beamsplitter" de quartzo e detecção através de pastilha semi-condutora de **InGaAs**, acoplado a um *laser* contínuo de **Nd-YAG** ($\text{YAG} = \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) com linha de excitação em $\lambda = 1064,0 \text{ nm}$.
- **Spex Triplemate 1877** acoplado a dois *lasers* **Spectra Physics 2020**, sendo um de íons de argônio, utilizando-se a radiação $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, e outro de íons de criptônio, usando-se $\lambda = 647,1 \text{ nm}$. Foi utilizada detecção multicanal do tipo matriz de fotodiodos intensificada, **EG & G PAR** modelo **1421**, com um sistema **OMA III** (analisador óptico multicanal).

As medidas de polarização de bandas foram feitas no espectrômetro **Jarrell-Ash 25-300** através de lâminas de meia-onda adequadas, medindo-se as intensidades das linhas Raman com a lâmina posicionada a 45° , radiação perpendicular à direção de observação ($I_\perp$), e posicionada a 0° , radiação paralela à direção de observação ($I_\parallel$). O fator de depolarização foi calculado através da relação $\rho = I_\parallel / I_\perp$, considerando-se a banda pertencente à espécie totalmente simétrica para valores de $\rho < 3/4$ [66].

As amostras foram preparadas em forma de soluções aquosas ou em acetonitrila, seladas em tubos capilares de vidro, ou ainda, sem a presença de solventes, em tubos capilares ou no próprio tubo de reação. Amostras sólidas foram preparadas na forma de pastilhas em celas adequadas ou nos sulcos circulares de celas rotatórias, para evitar decomposição térmica.

2.2.3- Espectros Eletrônicos

Os espectros eletrônicos foram obtidos através do espectrofotômetro da **Beckman** modelo **DU-70**, empregando-se cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1,00 cm.

2.2.4- Espectros de Ressonância Magnética Nuclear

As medidas de ressonância magnética nuclear de **prótons** foram realizadas em um aparelho **Bruker AC-200** da Central Analítica do IQUSP, na frequência de 200 MHz. As medidas de RMN de ^{13}C foram realizadas no mesmo aparelho na frequência de 20 MHz.

As amostras foram preparadas em solução de clorofórmio deuterado, utilizando-se tetrametilsilano (TMS) como padrão externo.

2.2.5- Espectros de Massas

Os espectros de massas foram registrados por injeção direta de soluções das amostras em metanol, no espectrômetro de massas **HP-5988 A** da Central Analítica do IQUSP.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e discussão dos resultados experimentais é aqui desenvolvida de forma sequenciada por sistemas. É dada ênfase à elucidação das possíveis estruturas dos produtos obtidos após a interação, bem como às variações espectrais ocorridas e suas relações com a transferência de carga e sua magnitude, modificação das constantes de força de ligações e efeitos indutivos.

Foram utilizadas técnicas espectroscópicas vibracionais, infravermelho e Raman, cuja análise conjunta permite a avaliação da ocorrência e da intensidade da interação de transferência de carga, através do deslocamento de bandas características.

A espectroscopia eletrônica possibilita a verificação da presença da banda de transferência de carga, típica das interações intermediárias a fracas, quando a contribuição desta é significativa para a interação.

A técnica de ressonância magnética nuclear de prótons e ^{13}C se mostra, também, bastante adequada ao estudo de interações moleculares, uma vez que permite a elucidação da interação em termos dos deslocamentos químicos ocorridos.

A espectrometria de massas foi utilizada de forma a verificar a eventual formação de espécies poliméricas, uma vez que sistemas como a piperidina/ SO_2 apresentam características que deixavam margem à discussão sobre a natureza da espécie. De fato, conforme discutido no item 1.2, é conhecida a existência de poli-sulfonas, que se formam com facilidade a partir do dióxido de enxofre na presença de sistemas insaturados. Estas insaturações por sua vez podem vir a se formar a partir da oxidação das aminas alifáticas e, sabendo-se que complexos de transferência de carga entre aminas e SO_2 possuem um papel [67,68], ainda que pouco esclarecido, na formação dos copolímeros com dióxido de enxofre, é natural a procura de um esclarecimento sobre estes fatos, o que na verdade motivou as primeiras investigações deste trabalho.

3.1- Sistema Piperidina/SO₂

3.1.1- Espectros na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho para a piperidina pura (pip), pip.SO₂ (síntese com SO₂ líquido), (pip)₂.SO₂ e (pip)₂SO₄ estão representados na **figura-8**, identificados por (a), (b), (c) e (d), respectivamente, de modo a permitir a observação das mudanças espectrais ocorridas.

As frequências observadas encontram-se relacionadas na **tabela-III**, juntamente com as atribuições tentativas, as quais foram realizadas em conjunto com os dados dos espectros Raman, com base na literatura para a piperidina [39], sistemas amônia/SO₂ [61,69], aminas/SO₂ [30,49,58,59], compostos organo-sulfurados [70] e ácidos sulfinicos [71,72].

Observa-se, de modo geral, o aparecimento de bandas diferentes daquelas para a amina livre, especialmente na região compreendida entre 3600 - 3300 cm⁻¹, que, a despeito do caráter higroscópico destes compostos, deve corresponder à presença de estiramentos O-H, de um grupo -SOOH (ácido sulfinico) [72] e N-H, associados por ligação de hidrogênio. Tal hipótese fica evidente no caso da pip.SO₂, uma vez que não se observa a presença do próton característico da água no espectro de RMN para a mesma amostra do espectro no infravermelho. Também na região em torno de 1600 cm⁻¹ ocorre o aparecimento de uma banda de intensidade média, possivelmente associada à deformação angular do grupo N-H de aminas secundárias [70].

É também característico dos espectros no infravermelho dos produtos, o alargamento das bandas na região de 3100 a 2300 cm⁻¹, em parte correspondente aos estiramentos dos grupos CH₂, que se desdobram em bandas menos intensas a frequências mais baixas, devido a fatores como o aumento de tensão de anel e a proximidade de grupos eletronegativos [70]. Além disso, a existência de grupos N-H associados e, na região de números de onda mais baixos, a presença de bandas de combinação, contribuem para o aspecto de banda larga desta região do espectro.

Figura-8: espectros no infravermelho da piperidina (a), $\text{pip} \cdot \text{SO}_2$ (b), $(\text{pip})_2 \cdot \text{SO}_2$ (c) e $(\text{Hpip})_2 \text{SO}_4$ (d). Amostras na forma de suspensão em Fluorolube (4000-1300 cm^{-1}) e Nujol (1300-400 cm^{-1}).

Tabela-III: frequências (cm^{-1}) observadas para os espectros no infravermelho da piperidina e seus produtos.

piperidina (a)	pip.SO ₂ (b)	(pip) ₂ SO ₂ (c)	(Hpip) ₂ SO ₄ (d)	Atribuição Tentativa
	3440 *	3410 *	3400 *	ν O-H e ν N-H
	3390 *	3380 *		"
	3340 *	3310 *	3310 * (om)	"
3270 (m)				ν N-H
	3295 *	3225 *	3245 *	
	3000 (F)	3005 *	3035 */2985 *	ν CH ₂
2925 (F)	2940 (F)	2928 (F)	2932 (F)	"
2850 (F)	2840 (F)	2840 (F)	2848 (F)	"
2800 (F)				"
2730 (F)	2740 (F)	2730 (F)	2748 (F)	
2675(fr)/2660(fr)				
2620 (fr)	2625 (m)	2640 (F)	2622 * (om)	
	2510 (m)	2520 (F)	2525 (m)	
	2410 (m)	2408 (F)	2430 (m)	
	2340(fr)/2320(fr)	2310 (F)	2349 (fr)	
	1600 (m)	1610 (m)	1613 (F)	δ N-H
1460 (m)				δ CH ₂
1438 (F)	1440 (F)	1430 (F)	1450 (F)	"
1325 (m)				
1312 (F)	1318 (fr)		1327 (fr)	ρ CH ₂
1251 (m)		1236 * (F)		
1185(m)/1160(m)	1190 * (F)	1193 * (F)		
	1150 * (F)			ν SO ₂ sim.livre
1140 (m)/1110(F)	1130 * (F)			
	1080 * (F)	1072 * (F)		ν SO ₂ sim. lig.
			1064 * (F)	
1045(m)1030(m)	1030 * (F)	1020 * (F)		
1000(fr) 958(fr)	955 (F)	973 (m)		
	933 (m)	933 (m)	941 (fr)	
855 (fr)	855 (fr)	860 (fr)	854 (fr)	
826 (F)				resp. de anel
782(om) 740(F)	722 (m)	713 (m)	710 (fr)	
	648 * (F)			δ SO ₂ sim.lig.
	630 *(F)			
		603 (m)	603 (F)	
	585 * (F)			
540 (F)	552 (m)	568 (m)	545 (m)	
	500 (m)	505 (fr)		
423 (m)	432 (m)	427 (fr)	429 (m)	

Obs: F = banda forte; m = banda média; fr = banda fraca; om = ombro; * = região ou banda larga; ν = estiramento; δ = deformação angular; ρ = "rocking".

Também a região compreendida entre $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, onde ocorre o modo de estiramento simétrico do SO_2 , livre ou ligado, apresenta-se na forma de uma banda larga, dificultando a localização das frequências correspondentes que, no entanto, são prontamente verificadas por meio dos espectros Raman. É notável a ausência do intenso estiramento anti-simétrico do SO_2 , usualmente em 1315 cm^{-1} (sólido) [24], possivelmente devido ao deslocamento para frequências mais baixas, localizando-se na região acima descrita.

Em 648 cm^{-1} , observa-se uma banda forte para a pip.SO_2 , inexistente no espectro da amina pura, possivelmente associada à vibração de deformação angular do grupo SO_2 complexado, deslocado em relação ao seu valor usual em cerca de 518 cm^{-1} para o grupo livre. Tal banda é observável também no espectro Raman, possibilitando a sua confirmação pelas medidas de polarização.

A estrutura do composto de partida se mantém inalterada, conforme pode ser visto pelas bandas típicas de grupos metilênicos em sistemas cíclicos, ocorrendo nas regiões usuais, próximas a 2925 e 2850 cm^{-1} para os estiramentos antissimétricos e simétricos dos grupos CH_2 e entre 1470 e 1430 cm^{-1} para a deformação angular deste. Não há evidências de rompimento de anel observando-se apenas pequenos deslocamentos das bandas relativamente intensas da piperidina, em 826 cm^{-1} e também em 1312 cm^{-1} , correspondentes aos modos de respiração de anel e "rocking" do grupo CH_2 .

Observando-se os espectros no infravermelho da $(\text{pip})_2.\text{SO}_2$ e da $(\text{Hpip})_2\text{SO}_4$ nota-se algumas coincidências de bandas, o que indica a existência de semelhança estrutural. Os espectros Raman apresentam melhor distinção entre as duas espécies conforme apresentado no item 3.1.2.

O resíduo marrom, formado através do borbulhamento de excesso de SO_2 em piperidina pura, foi também caracterizado pelo espectro no infravermelho que se encontra registrado na **figura-9**. Os valores de frequências observados encontram-se relacionados na **tabela-IV**.

Observa-se nitidamente a presença das bandas características dos grupos CH_2 do anel em 2934 e 2854 cm^{-1} , para o estiramento simétrico C-H, e também a intensa banda correspondente à deformação angular em 1440 cm^{-1} , a exemplo dos demais compostos do sistema piperidina/ SO_2 .

As bandas em 3544 , 3465 , 3415 e 3238 cm^{-1} , estão provavelmente relacionadas aos estiramentos O-H e N-H, e a presença das bandas em 3094 e 1614 cm^{-1} são indícios da formação de ligações duplas conjugadas.

A existência das bandas de intensidade forte em 1020 e 612 cm^{-1} pode indicar a presença de SO_2 associado.

Figura-9: espectro no infravermelho do resíduo marrom obtido no sistema piperidina/SO₂. Amostra na forma de pastilha de KBr.

Tabela-IV: Frequências e atribuições tentativas observadas para o espectro no infravermelho do resíduo marrom formado no sistema piperidina/SO₂.

frequência (cm ⁻¹)	Atribuição Tentativa:
3544 (F)	ν O-H
3465 (F)	ν O-H e ν N-H
3415 (F)	"
3238 (om. F)	ν N-H
3094 (m)	ν =C-H
2934 (F)	ν CH ₂
2854 (F)	"
1614 (F)	ν C=C conjugadas
1562*(F)	
1502*(F)	
1440*(F)	δ CH ₂
1382*(m)	
1350*(m)	
1240*(F)	
1230*(F)	
1206*(F)	
1162*(F)	
1152*(F)	
1127*(F)	
1020 (F)	ν SO ₂ deslocado
967 (m)	
944 (m)	
898 (fr)	
850 (fr)	
794 (m)	
742 (fr)	
680 (fr)	
664 (fr)	
612 (F)	δ SO ₂ deslocado
520 (m)	
500 (m)	
465 (fr)	

Obs: F = banda forte; m = banda média; fr = banda fraca; * = região ou banda larga;
 ν = estiramento; δ = deformação angular.

3.1.2- Espectros Raman

Os espectros Raman, de modo geral, são de especial interesse na obtenção e atribuição dos modos vibracionais fundamentais pois, devido à sua natureza, permitem a observação de bandas relacionadas a tais modos com a presença de poucas bandas harmônicas e de combinações. De fato, considerações a respeito da simetria da molécula e as regras de seleção associadas ao processo de espalhamento Raman, definem a atividade ou não dos modos vibracionais neste espectro.

Conforme dito anteriormente, as medidas aproximadas do fator de depolarização, ρ , para as bandas do espectro Raman, identificam com facilidade os modos vibracionais correspondentes à espécie totalmente simétrica e, associado aos espectros no infravermelho, conduzem a uma melhor atribuição.

Os espectros Raman da piperidina e $\text{pip}.\text{SO}_2$ (síntese com a amina pura) encontram-se registrados na **figura-10 (a) e (b)**, enquanto que o espectro da $(\text{pip})_2.\text{SO}_2$ e $(\text{pip})_2\text{SO}_4$ estão representados na **figura-11 e 12**, respectivamente. A **tabela-V** relaciona as frequências e atribuições tentativas para tais espectros.

As amostras utilizadas, de modo geral, não se caracterizam como bons espalhadores e muitas vezes características indesejáveis, como bandas de fluorescência, limitaram a utilização das linhas excitantes àquelas não otimizadas em relação ao sistema de detecção. Tais fatos, muitas vezes, acarretam a obtenção de espectros com baixa relação sinal ruído.

Pode-se notar, na maioria dos espectros, um grande número de linhas, o que é indicativo da baixa simetria das espécies envolvidas. Da mesma forma, existe grande semelhança entre estes, indicando, possivelmente, formas de interação semelhantes nas espécies formadas.

É característico do sistema piperidina/ SO_2 , a presença de uma banda intensa e polarizada correspondente ao modo simétrico de respiração de anel, ocorrendo em 820 cm^{-1} para a piperidina pura, e deslocada para frequências mais baixas no caso dos produtos com o SO_2 . Apesar da pequena variação, tal deslocamento é reprodutível, indo a 803 cm^{-1} para o composto 1:1, 809 cm^{-1} para o composto 1:2 e 812 cm^{-1} no caso do sulfato, podendo ser indício de redistribuição de cargas no sistema cíclico, induzida pela interação da amina com o SO_2 .

Em 1143 cm^{-1} , no espectro da $\text{pip}.\text{SO}_2$, observa-se uma banda intensa e polarizada, muito provavelmente correspondente ao modo de estiramento simétrico do SO_2 livre em excesso, não especificamente ligado. O valor

observado é bastante próximo do valor de ν_1 para o dióxido de enxofre líquido (tabela-I), ou mesmo gasoso, não devendo corresponder à espécie associada, uma vez que estudos de complexos moleculares com aminas de pKa menor [50,59] e semelhantes [58] indicam deslocamentos significativos para números de onda mais baixos, da ordem de até 100 cm^{-1} . De fato, observa-se, no caso da $\text{pip}.\text{SO}_2$, uma linha de intensidade média em 1081 cm^{-1} , também polarizada, que se correlaciona bem com os deslocamentos para baixas frequências do estiramento simétrico do SO_2 em aminas de basicidade equivalente [58]. Não se observam bandas correspondentes para a $(\text{pip})_2.\text{SO}_2$ ou para o sulfato.

Ainda para o produto $\text{pip}.\text{SO}_2$, pode-se notar em 643 cm^{-1} uma linha de intensidade média e polarizada, devendo estar associada à vibração de deformação angular simétrica do grupo SO_2 . Esta, por sua vez, encontra-se deslocada para frequências mais altas em relação à molécula do gás livre.

Os deslocamentos das bandas de estiramento e deformação angular simétricos do grupo SO_2 ligado, encontram-se de acordo com o comportamento teórico previsto, pelo qual, uma interação de transferência de carga entre a amina e o dióxido de enxofre, leva à diminuição da constante de força da ligação S-O, pois o orbital receptor LUMO, localizado principalmente no S do SO_2 e perpendicular ao plano da molécula, apresenta caráter antiligante em relação ao estiramento S-O, provocando um deslocamento da banda correspondente para números de onda mais baixos [49,50,73,74].

No caso da banda de deformação angular, observa-se o comportamento inverso, uma vez que o orbital receptor do SO_2 possui caráter ligante em relação aos oxigênios, aumentando a constante de força do modo de deformação angular simétrica e, portanto, deslocando para frequências mais altas [19,73,74].

Uma outra banda possivelmente relacionada à interação amina- SO_2 , é aquela observada em 185 cm^{-1} , atribuída tentativamente ao estiramento N-S, a exemplo de sistemas análogos [58,61].

Figura-10: espectros Raman da piperidina (a) e pip.SO₂ (b).

(a) Espectrômetro: Jarrell-Ash; laser de Ar⁺; radiação: 514,5 nm; potência 120 mW; Fenda espectral: 7 cm^{-1} . (b) Espectrômetro: Jarrell-Ash; laser de Kr⁺; radiação: 647,1 nm; potência 85 mW; Fenda espectral: 7 cm^{-1} ; Amostras líquidas.

Figura-11: espectro Raman da $(pip)_2SO_2$.

Espectrômetro: Spex; laser de Kr^+ ; potência: ~ 80 mW; radiação: 647,1 nm;
10 acumulações com 30 s cada; fenda espectral: ~ 7 cm^{-1} . Amostra sólida.

Figura-12: espectro Raman da $(\text{Hpip})_2\text{SO}_4$.
Espectrômetro: Spex; laser de Ar^+ ; potência: $\sim 100 \text{ mW}$; radiação: $514,5 \text{ nm}$;
3 acumulações com 60 s cada; fenda espectral: $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$. Amostra sólida.

Tabela-V: frequências (cm^{-1}) observadas para os espectros Raman da piperidina e seus produtos.

Piperidina (figura-10a)	pip.SO ₂ (figura-10b)	(pip) ₂ .SO ₂ (figura-11)	(Hpip) ₂ SO ₄ (figura-12)	Atribuição Tentativa
1445 (m)	1447 (fr)	1445 (fr)	1449 (F)	δ CH ₂
1388 (fr)	1367 (fr)		1366 (fr)	
1347 (fr)				
	1315 (fr)		1318 (fr)	ρ CH ₂
1307 (fr)				
1288 (m)		1275 (fr)	1283 (F)	
1269 (m)	1272 (fr)			
1194 (fr)				
	1178 (fr)		1182 (fr)	
1167 (fr)				
	p 1143 (F)			ν SO ₂ sim.livre
1146 (fr)				
	p 1081 (m)			ν SO ₂ sim. lig.
1053 (m)				
1037 (m)	p 1042 (m)			
	1030 (m)	1034 (F)	1036 (F)	ν SO ₂ sim. lig. e vde esqueleto
1008 (fr)				
			977 (F)	ν SO ₄ ²⁻ sim.
	968 (fr)			ν SO ₃ ²⁻ sim.
903 (fr)			872 (fr)	
856 (fr)	853 (fr)		839 (fr)	
p 820 (F)	p 803 (F)	809 (F)	812 (F)	resp. de anel
743 (fr)				
	p 643 (m)	647 (fr)		δ SO ₂ sim.lig.
	610 (fr)			
	550 (fr)			
	460 (fr)			
449 (fr)		447 (m)		
437 (fr)				
	p 430 (m)			
407 (fr)	398 (om . fr)			
	236 (F)			pl.do laser Kr ⁺
	p 185 (F)			ν N-S

Obs: F = banda forte; m = banda média; fr = banda fraca; om = ombro; ν = estiramento;
 δ = deformação angular; ρ = "rocking"; pl. = linha de plasma; p= polarizada.

O espectro da $(\text{Hpip})_2\text{SO}_4$ apresenta como característica a banda em 977 cm^{-1} correspondente ao estiramento simétrico do SO_4^{2-} , deslocada em pequena extensão do valor usual para os sulfatos inorgânicos, em geral entre 1018 cm^{-1} (CaSO_4) e 983 cm^{-1} (Na_2SO_4) [27].

Para a $(\text{pip})_2\text{SO}_2$ ocorre uma banda fraca em 647 cm^{-1} atribuída ao modo de deformação angular do SO_2 ligado, indicando a formação de um complexo. O modo vibracional ν_1 do SO_2 complexado pode encontrar-se deslocado do valor obtido para o complexo 1:1, sobreposto pela banda em 1034 cm^{-1} relacionada ao estiramento do esqueleto carbônico. Não ocorrem bandas relacionadas aos estiramentos simétricos dos íons sulfato como no espectro de $(\text{Hpip})_2\text{SO}_4$, o que evidencia uma interação distinta nos dois compostos. Assim, na $(\text{pip})_2\text{SO}_2$, como na $\text{pip}.\text{SO}_2$, deve ocorrer a formação de um complexo $n-\pi$ entre o SO_2 e a amina, a exemplo de algumas anilinas observadas anteriormente [75].

As demais linhas observadas correspondem aos modos vibracionais da estrutura carbônica da piperidina, como pode ser visto por comparação do espectro desta com aqueles de seus derivados.

A **figura-13** mostra os espectros da $\text{pip}.\text{SO}_2$ em solução aquosa (a) e em acetonitrila (b) de forma a permitir a observação das mudanças espectrais devido a interação com os solventes. A **tabela-VI** mostra as frequências vibracionais observadas, sendo as atribuições semelhantes às daquelas da **tabela-V**.

A maioria das bandas observadas não se encontram significativamente deslocadas em relação ao composto $\text{pip}.\text{SO}_2$ puro, havendo, porém, variações de intensidade relativa ou mesmo desaparecimento de algumas bandas.

Em solução aquosa, tanto a banda correspondente ao estiramento do SO_2 livre, como aquela correspondente ao grupo complexado, sofrem intensa diminuição, com a total extinção desta última.

As linhas correspondentes aos modos de deformação angular do dióxido de enxofre e estiramento N-S desaparecem em solução aquosa, indicando o rompimento da interação $n-\pi$ do composto, embora a solução permaneça de coloração amarelada, provavelmente devido aos produtos da reação redox que leva à formação de S, conforme discutido no item 3.1.4.

Observa-se, ainda, no espectro do complexo em solução aquosa, uma linha de intensidade média em 978 cm^{-1} , que, conforme visto anteriormente, corresponde à presença do íon SO_4^{2-} .

O fato das bandas não se deslocarem significativamente em relação ao complexo original, mesmo com o rompimento da interação amina- SO_2 , pode ser explicado devido a protonação da piperidina.

O espectro em solução de acetonitrila mostra bandas correspondentes a ν_1 do SO_2 livre, de intensidade média em 1146 cm^{-1} , e ao estiramento do íon SO_3^{2-} [27], também de intensidade média em 966 cm^{-1} . Tal fato indica a presença de água residual no solvente ou umidade absorvida durante a preparação da amostra.

Figura-13: espectros Raman da *pip.SO₂* em (a) solução aquosa e em (b) solução de acetonitrila. Obs.: * = bandas do solvente.

Espectrômetro: Jarrell-Ash; laser de Kr^+ ; potência: 85 mW;
radiação: 647,1 nm; fenda espectral: 7 cm^{-1} .

<i>Tabela-VI: frequências (cm^{-1}) observadas para a pip.SO_2 em solução.</i>	
solução aquosa	solução em CH_3CN
1447 (fr)	1447 (fr)
	1372 (fr)
1312 (fr)	1310 (fr)
1279 (fr)	1277 (fr)
	1179 (fr)
1150 (fr)	1146 (m)
1050 (m)	1043 (m)
1028 (m)	1039 (m)
978 (m)	
	966 (m)
	919 (F)
	828 (fr)
803 (F)	803 (F)
	656 (fr)
440 (fr)	442 (fr)
417 (fr)	417 (fr)
	380 (m)
	252 (m)

Obs: F = banda forte; m = banda média; fr = banda fraca;

3.1.3- Espectros de Ressonância Magnética Nuclear:

Os espectros de ressonância magnética nuclear de prótons para a piperidina pura e pip.SO₂ (síntese com SO₂ líquido), estão representados na **figura-14 (a) e (b)**, respectivamente.

Através do espectro da amina pura, verifica-se a presença de cinco bandas distintas e bem definidas, das quais, cabe lembrar, aquela localizada em 0 ppm corresponde ao TMS, utilizado como padrão externo, e a banda em 7,49 ppm corresponde ao ¹H residual do clorofórmio deuterado, utilizado como solvente [76]. Da mesma forma, o espectro do complexo 1:1 contém o pico do TMS, porém não apresenta o clorofórmio residual.

As bandas características da amina pura e do complexo com dióxido de enxofre estão relacionadas na **tabela-VII**, com a correspondente atribuição.

Tabela-VII: deslocamentos químicos (ppm) observados para a piperidina e pip.SO₂ em CDCl₃.

<i>piperidina</i>	<i>pip.SO₂</i>	<i>Atribuição</i>
1,38		<i>H_b e H_c</i>
	1,38	<i>H_c</i>
	1,58	<i>H_b</i>
2,62	2,91	<i>H_a</i>
2,91	8,41	<i>H_d</i>

Figura-14: espectros RMN de ^1H de (a) piperidina e (b) pip. SO_2 .

A atribuição das bandas está de acordo com a **figura-15**, que mostra as posições dos prótons da amina e do complexo 1:1.

Figura-15: distinção dos prótons da piperidina e pip.SO₂

De acordo com os valores dos deslocamentos químicos e magnitude das bandas (integração representada na **figura-14**), observa-se que os prótons indicados por H_b e H_c dão origem a um único sinal no espectro da amina pura, enquanto que no caso do complexo ocorre um desdobramento do mesmo, que, de acordo com a integração, corresponde aos prótons H_b deslocados para 1,58 ppm e os prótons H_c que mantém a posição em 1,38 ppm e, portanto com uma variação de 0,20 ppm.

Os prótons indicados por H_a sofrem um deslocamento de cerca de 0,30 ppm para campos menores quando se forma o complexo, passando de 2,62 para 2,91 ppm.

As observações acima descritas estão de acordo com as modificações esperadas para a formação de um complexo de transferência de carga entre a amina e o dióxido de enxofre, evidenciando a redistribuição de cargas no sentido da amina para o SO₂, o que explica o deslocamento das bandas para valores de δ menores, devido desblindagem dos prótons da amina.

O pico correspondente ao próton ligado ao N da amina pura ocorre em $\delta = 2,91$ ppm. Após a formação do complexo, ocorre o aparecimento de uma banda larga, pouco intensa, em cerca de 8,41 ppm, o que corresponde à presença de um único próton, segundo a integração, com grande velocidade de troca, o que confere o aspecto típico da banda [76].

A presença do próton na região de campo baixo, para a pip.SO₂, está, de fato, em acordo com a estrutura proposta anteriormente [56], podendo-se dizer que existe a presença de um próton em ressonância entre o N da amina e o O do SO₂, conforme as estruturas de ressonância ilustradas pela **figura-16**.

Figura-16: prováveis estruturas de ressonância da pip.SO₂.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C, para a piperidina pura e para a pip.SO₂, estão registrados na **figura-17 (a) e (b)**, respectivamente.

A **tabela-VIII** mostra os valores de δ (ppm) observados para a amina e o complexo, juntamente com os valores dos deslocamentos ocorridos.

Ressalta-se que os picos pouco intensos observados em cerca de 77 ppm correspondem ao CDCl₃.

Figura-17: espectros RMN de ^{13}C de (a) piperidina e (b) pip.SO₂.

Tabela-VIII: deslocamentos químicos (ppm) observados no RMN de ^{13}C da piperidina e pip. SO_2 , e os deslocamentos relativos ($\Delta\delta$) entre ambos.

piperidina	pip. SO_2	$\Delta\delta$	Atribuição
46,71	44,36	2,35	$\text{C}\alpha$
26,53	22,18	4,35	$\text{C}\beta$
24,64	22,18	2,64	$\text{C}\gamma$

A **figura-18** ilustra a posição dos carbonos α , β e γ na piperidina relacionados nas atribuições da **tabela-VIII**.

Figura-18: posições dos carbonos α , β e γ na piperidina.

Os valores observados para a amina pura são praticamente coincidentes com os valores verificados anteriormente [77].

Os deslocamentos para valores de campo alto, verificados após a formação do complexo, são bastante semelhantes àqueles observados para a piperidina protonada [77,78]. Tal fato mostra que, tanto a protonação, quanto a formação do complexo, tem efeitos semelhantes sobre as densidades eletrônicas do anel como pode ser visto na **tabela-IX**.

Tabela-IX: valores de $\Delta\delta$ observados entre a piperidina e derivados.

	pip. SO_2	pip.HI [77]	pip. H^+ [78]
$\text{C}\alpha$	+2,35	+1,7	+2,8*
$\text{C}\beta$	+4,35	+4,0	+4,8*
$\text{C}\gamma$	+2,46	+3,1	+3,9*

Obs.: o sinal + indica deslocamento para campo alto*Valores obtidos em CS_2 .

De fato, os dados obtidos estão coerentes com o esperado para um complexo de transferência de carga, em que, de modo semelhante a protonação, ocorre uma redistribuição de cargas que provoca a diminuição da densidade eletrônica de todos os prótons, e aumento da densidade eletrônica para todos os carbonos. Deste modo, é natural se esperar um deslocamento para campo baixo no espectro RMN de ^1H , e um deslocamento para campo alto no caso do ^{13}C [78].

3.1.4- Espectros de Massas

Foram realizados os espectros de massas de dois produtos do sistema piperidina/ SO_2 formados através do borbulhamento do gás SO_2 na amina pura, com o objetivo de verificar a formação de espécies poliméricas, dadas algumas características peculiares observadas, como por exemplo a alta viscosidade e a grande liberação de calor que se estabelece durante a formação do complexo 1:1.

Conforme descrito anteriormente (item 2.1.1), ocorre a formação do complexo 1:1 numa primeira etapa do borbulhamento do gás, e, na sequência, a formação de um resíduo marrom, também formado no processo de envelhecimento de soluções aquosas ou mesmo do complexo puro, num período de aproximadamente 6 meses.

Os espectros de massas para o complexo pip. SO_2 e para o resíduo marrom, estão representados na **figura-19** e **figura-20** respectivamente, juntamente com os valores da relação massa/carga (m/e) correspondente a cada um dos picos.

Observa-se, para o complexo (**figura-19**), um pico principal, intenso, em $m/e = 84$, correspondente ao anel da piperidina, e em $m/e = 64$ um pico intenso, provavelmente relacionado ao SO_2 .

Não se verifica o pico molecular correspondente ao complexo, o que caracteriza uma ligação fraca entre a amina e o dióxido de enxofre.

Os picos observados em $m/e = 70, 57, 56, 44, 43$ e 42 são característicos do padrão de fragmentação do anel da piperidina [76].

O espectro do resíduo marrom (**figura-20**), apresenta diversos padrões de fragmentação na região de m/e compreendida entre 50 e 272, não havendo, porém, indícios da presença de espécies com alta massa molecular.

Existe um padrão característico da catenação de átomos de enxofre que produz bandas intensas múltiplas de 32. Assim, observam-se valores de m/e iguais a 64, 96, 128, 160, 192, 224, a maioria destas relativamente intensas,

intensas, e, por fim, um pico intenso em 256, devendo corresponder a um fragmento S₈.

Picos compreendidos entre valores de m/e iguais a 50 e 84 devem corresponder a padrões de fragmentação dos anéis.

Os dados obtidos indicam que ocorrem processos redox iniciados pelo dióxido de enxofre em excesso, à semelhança de sistemas análogos, onde se observa a formação de espécies nucleófilas que favorecem a decomposição do gás a ditionatos, tiosulfatos, sulfatos politionatos e também enxofre elementar. [63].

Figura-19: espectro de massas da pip.SO₂.

Figura-20: espectro de massas do resíduo marrom obtido no sistema piperidina/SO₂.

As evidências encontradas através dos espectros de massas somados aos dados de análise elementar e infravermelho, sugerem a formação de politiobisaminas, conhecidas por se formarem a partir de S e aminas como a piperidina [20]. Uma estrutura possível para a espécie formada em maior quantidade está ilustrada pela **figura-21**.

Figura-21: provável espécie formada no sistema piperidina/SO₂.

3.1.5- Espectros Eletrônicos

A alta absorptividade na região do ultravioleta próximo, tanto para a amina pura como para o complexo, não permite a verificação da banda associada à interação, uma vez que os valores de absorvância fogem aos limites de validade da lei de Beer.

As tentativas de obtenção de espectros UV-visível para o complexo em solução não obtiveram resultados satisfatórios, na medida em que a diluição conduz, muito provavelmente, à dissociação do mesmo, impedindo assim a caracterização da banda de transferência de carga.

3.2-Sistema Piperazina/SO₂

3.2.1-Espectros na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho para o hidrato da piperazina (ppz), ppz.SO₂ e (H₂ppz)SO₄ estão representados na **figura-22** (a), (b) e (c) respectivamente, e as frequências observadas e atribuições tentativas encontram-se registradas na **tabela-X**.

De forma geral os espectros no infravermelho dos três compostos são distintos o suficiente para permitir a caracterização de duas diferentes espécies, ppz.SO₂ e (H₂ppz)SO₄.

A banda larga, centrada em cerca de 3400 cm⁻¹, corresponde a presença de água, e as regiões alargadas entre de 2500 e 3200 cm⁻¹ estão relacionadas ao estabelecimento de ligações de hidrogênio, típicas dos produtos dos sistemas estudados.

Os estiramentos N-H estão presentes em todos os casos nas regiões usuais para as aminas alifáticas secundárias associadas por ligações de hidrogênio, entre 3140 e 3200 cm⁻¹ [70].

Os modos de deformação angular N-H para a piperazina e seus complexos, são atribuídas à mesma região dos modos de esqueleto do anel [40], abaixo de 1300 cm⁻¹, correspondendo, possivelmente, às bandas presentes em torno de 1130 e 1060 cm⁻¹.

Os estiramentos C-H ocorrem na região entre 2980 a 2880 cm⁻¹ e a deformação angular do grupo CH₂ em cerca de 1430 cm⁻¹.

A menos de alguns deslocamentos das bandas características da piperazina, é notável a existência de uma banda de intensidade média em 633 cm⁻¹ para a ppz.SO₂ que não ocorre no caso da ppz nem da (H₂ppz)SO₄. Tal frequência parece similar àquela observada para o modo de deformação angular do SO₂ ligado, no sistema piperidina/SO₂ para os complexos pip.SO₂ e (pip)₂.SO₂. Tal verificação é confirmada no Raman, discutida no item seguinte.

Figura-22: espectros no infravermelho para: (a) piperazina, (b) $\text{ppz} \cdot \text{SO}_2$ e (c) $(\text{H}_2\text{ppz})\text{SO}_4$. Amostras (a) e (b) na forma de pastilhas de KBr e amostra (c) na forma de suspensão em Fluorolube ($4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) e Nujol ($1300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$).

<i>Tabela-X: frequências (cm⁻¹) no IV observadas para a piperazina e seus produtos.</i>			
<i>piperazina</i> (a)	<i>ppz.SO₂</i> (b)	<i>(H₂ppz)SO₄</i> (c)	<i>Atribuição Tentativa</i>
	3443 (m)		v O-H (H ₂ O)
3400* (m)			"
3203 (F) 3173 (F)	3240 (F)	3140*(F)	v N-H
3085 (F)	3000 (F)	3020*(F)	
2960*(F) 2910*(F)		2980*(F) 2940*(F)	v CH ₂
2845 (F)	2810 (F)	2880*(F)	"
2790 (fr) 2730 (fr)	2743 (F)	2800*(F)	
2640 (fr)	2605 (F)	2640*(m) 2600*(m)	
2580 (fr)	2575 (F)		
2490 (fr)	2500 (F)		
	2403 (F)	2460*(F)	
2350*(m) 2330*(m)	2345 (fr)	2350*(F) 2320*(F)	
2163 (fr)	2130 (fr)	2170*(m)	
1640 (m)	1668 (m)		
	1603 (m)		
1550*(F)	1533 (fr)	1572 (m)	
	1500 (m)		
	1480 (F)	1462 (m)	
1430*(F)	1423 (m)	1435 (m)	δ CH ₂
1360 (m)	1360 (m)	1370 (m)	
1315 (fr)			ρ CH ₂
1265 (F)	1280 (m)	1242 (F)	
1213 (fr) 1190 (fr)		1200 (F)	
1170 (fr)	1170* (F)	1150*(F)	
	1130 (F)		δ N-H
1115 (m) 1103 (m)	1103 (F)		
1075 (m)	1052 (m)	1060 (F)	δ N-H
1049 (m)	1040 (m)		
998 (F) 983 (m)	995 (F)	998 (F)	
		940 (m)	
897 (m)		890 (F)	
868 (m) 849 (F)	865 (F)	868 (m)	
810 (F)			
	738 (m)	765 (m) 720 (fr)	
	633 (m)		δ SO ₂ ligado
	613 (m)	600 (m)	
608 (fr) 595 (fr)	592 (m)		
	580 (F)	576 (F)	
560 (m)	568 (F)		
500 (m)	500 (m)		
470 (m)			
440 (fr)		440 (m)	

*Obs.: F = banda forte; m = banda média; fr = banda fraca; * = região ou banda larga
v = estiramento; δ = deformação angular; ρ = "rocking".*

3.2.2- Espectros Raman

Os espectros Raman para o sistema piperazina/SO₂ foram obtidos através de um detetor multicanal, descrito no item 2.2, e *laser* de Kr⁺ com a linha 647,1 nm (vermelho). Uma vez que a dispersão aumenta com o λ da radiação, ocorre que não é possível o registro do espectro numa ampla faixa de números de onda para a rede de difração de 1200 l/mm, pois este excede a dimensão da janela do detetor (25 mm). Há portanto a necessidade de calibração de duas regiões de trabalho, de cerca de 400 a 1100 cm⁻¹ e 1000 a 1600 cm⁻¹.

Em geral, os compostos do sistema piperazina/SO₂ não são bons espalhadores, o que se constitui em um grande problema para a obtenção de uma relação sinal/ruído favorável.

Os espectros Raman para diversas preparações mostraram a existência de espécies distintas resultantes de formas de interação diferentes. Assim, observa-se que para a preparação do sulfato de piperazina a partir de H₂SO₄, ocorre a formação de duas espécies, a primeira formada a partir da adição do ácido concentrado e uma segunda a partir do ácido diluído. Tais espécies podem ser atribuídas à formação do sulfato de ppz, (H₂ppz)SO₄, no caso da utilização do ácido diluído, e a uma espécie contendo o ácido não dissociado representada por ppz.H₂SO₄, no caso do uso do ácido concentrado.

Tanto a espécie (H₂ppz)SO₄ quanto ppz.H₂SO₄, apresenta espectro distinto da ppz.SO₂, preparada a partir de SO₂ gasoso ou condensado.

A **figura-23** (a), (b), (c), (d) e (e) mostra, respectivamente os espectros Raman da ppz, ppz.SO₂ a partir de SO₂ gasoso, ppz.SO₂ a partir de SO₂ condensado, ppz.H₂SO₄ e (H₂ppz)SO₄, na faixa espectral compreendida entre 400 e 1100 cm⁻¹. A **figura-24** (a), (b), (c), (d) e (e) mostra a região de 1000 a 1600 cm⁻¹ correspondente aos mesmos compostos acima relacionados.

A **tabela-XI**, relaciona os valores de números de onda observados para os espectros Raman dos produtos do sistema piperazina/SO₂.

Figura-23: espectros Raman dos produtos do sistema piperazina/SO₂.
(a) ppz, (b) ppz.SO₂ (SO₂ gasoso), (c) ppz.SO₂ (SO₂ condensado),
(d) ppz.H₂SO₄ e (e) (H₂ppz)SO₄. Região de 400 a 1100 cm⁻¹.
Espectrômetro Spex; laser de Kr⁺; potência: ~80 mW; radiação: 647,1 nm.

Figura-24: espectros Raman dos produtos do sistema piperazina/SO₂.
(a) ppz, (b) ppz.SO₂ (SO₂ gasoso), (c) ppz.SO₂ (SO₂ condensado),
(d) ppz.H₂SO₄ e (e) (H₂ppz)SO₄. Região de 1000 a 1600 cm⁻¹.
Espectrômetro Spex; laser de Kr⁺; potência: ~80 mW; radiação: 647,1 nm.

Tabela-XI: frequências observadas nos espectros Raman dos produtos do sistema piperazina/SO₂.

<i>ppz</i>	<i>ppz</i> .SO ₂ (SO ₂ gas.)	<i>ppz</i> .SO ₂ (SO ₂ cond.)	<i>ppz</i> .H ₂ SO ₄	(H ₂ <i>ppz</i>).SO ₄	Atribuição Tentativa
1468 (<i>fr</i>)	1475 (<i>fr</i>)	1472 (<i>fr</i>)	1475 (<i>fr</i>)		
1449 (<i>fr</i>)	1452 (<i>fr</i>)	1462 (<i>fr</i>)	1452 (<i>m</i>)		δ CH ₂
			1386 (<i>fr</i>)		
1319 (<i>fr</i>)	1318 (<i>fr</i>)	1318 (<i>fr</i>)	1321 (<i>m</i>)		ρ CH ₂
	1219 (<i>fr</i>)				
1193 (<i>fr</i>)	1198 (<i>fr</i>)				
	1163 (<i>fr</i>)	1163 (<i>fr</i>)			
			1154 (<i>m</i>)		
	1128 (<i>fr</i>)				
1104 (<i>fr</i>)					
1060 (<i>fr</i>)	1066 (<i>m</i>)	1067 (<i>fr</i>)	1067 (<i>fr</i>)	1064 (<i>fr</i>)	
			1050 (<i>m</i>)		
	1046 (<i>F</i>)	1046 (<i>F</i>)			v SO ₂ ligado
			1039 (<i>m</i>)	1043 (<i>fr</i>)	
			996 (<i>F</i>)	997 (<i>fr</i>)	v SO ₄ ²⁻ -do ácido não dissociado
	967 (<i>m</i>)			965 (<i>F</i>)	v SO ₄ ²⁻
			886 (<i>m</i>)		
821 (<i>F</i>)	821 (<i>m</i>)	821 (<i>m</i>)		821 (<i>fr</i>)	resp.de anel
			814 (<i>m</i>)	814 (<i>fr</i>)	"
	653 (<i>m</i>)	653 (<i>m</i>)			δ SO ₂ ligado
			608 (<i>fr</i>)		
			592 (<i>fr</i>)		
			578 (<i>fr</i>)		
	554 (<i>m</i>)	554 (<i>m</i>)			δ SO ₂ livre
		517 (<i>fr</i>)			"
468 (<i>fr</i>)	475 (<i>fr</i>)	475 (<i>fr</i>)	466 (<i>fr</i>)	468 (<i>fr</i>)	
			457 (<i>fr</i>)		
	447 (<i>m</i>)	447 (<i>m</i>)	440 (<i>fr</i>)		
437 (<i>fr</i>)	425 (<i>fr</i>)	425 (<i>fr</i>)	425 (<i>fr</i>)		

Obs.: *F* = banda forte; *m* = banda média; *fr* = banda fraca; v = estiramento;
δ = deformação angular; ρ = "rocking".

Pela comparação dos espectros da **figura-23**, é notável a presença de bandas novas e distintas em 996 cm^{-1} , para a $\text{ppz.H}_2\text{SO}_4$, e 965 cm^{-1} , no caso da $(\text{H}_2\text{ppz})\text{SO}_4$. Ambas são atribuídas ao estiramento simétrico do sulfato, porém, no primeiro caso, deve corresponder ao grupo pertencente ao ácido não dissociado e, na segunda situação, ao íon SO_4^{2-} interagindo diretamente com a amina. Tais bandas não ocorrem nos espectros dos demais compostos, caracterizando portanto espécies distintas resultantes de diferentes formas de interação.

Os espectros Raman da ppz.SO_2 , preparadas a partir de SO_2 gasoso ou condensado, apresentam bandas características da interação deste com a amina à semelhança do sistema da piperidina. Do mesmo modo visto em itens anteriores, ocorrem deslocamentos bastante significativos das frequências de estiramento simétrico do grupo SO_2 , sendo observado em cerca de 1046 cm^{-1} , e do modo de deformação angular do referido grupo, ocorrendo em 653 cm^{-1} . Conforme discutido anteriormente, tais deslocamentos em relação ao dióxido de enxofre livre, para números de onda mais baixos no caso do estiramento e mais altos no caso da deformação, estão em acordo com o comportamento esperado devido à transferência de carga para o LUMO do SO_2 , uma vez que este orbital possui caráter antiligante em relação à ligação S-O e ligante em relação à interação entre os oxigênios.

3.3- Sistema Pirrolidina/SO₂

3.3.1- Espectros na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho para a pirrolidina pura e para o provável complexo 1:1 estão representados através da **figura-25 (a) e (b)** respectivamente. As atribuições tentativas para a amina livre e o complexo foram feitas com base nos dados existentes na literatura para a pirrolidina [41,42], apenas nos casos em que existem pequenas divergências à respeito, e estão registradas na **tabela-XII** juntamente com os valores das frequências observadas.

Assim como nos demais sistemas aqui estudados, a formação do complexo leva a um alargamento de bandas, principalmente nas regiões compreendidas entre 3600 - 2400 cm⁻¹, e entre 1300 - 900 cm⁻¹. Conforme discutido anteriormente, tal comportamento deve estar associado ao estabelecimento de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares uma vez que ocorre nas regiões típicas dos estiramentos N-H, O-H e SO₂.

Haja visto a semelhança no comportamento, o composto pir.SO₂ pode ser entendido como a pip.SO₂ e, portanto, a banda larga entre 3600 - 2400 cm⁻¹ pode corresponder, em parte, à presença dos estiramentos O-H e N-H das estruturas de ressonância representadas pela **figura-26**.

A exemplo do sistema da piperidina, também no caso do complexo da pirrolidina com o dióxido de enxofre é difícil a caracterização das bandas correspondentes aos modos de estiramento simétrico e anti-simétrico do SO₂ livre ou complexado, em razão do aspecto da região em que ocorre. Para tanto o espectro Raman é de grande utilidade permitindo fácil atribuição.

É notável, contudo, a presença de uma banda intensa em 610 cm⁻¹ que, do mesmo modo que para os demais sistemas, pode corresponder ao modo de deformação angular do grupo SO₂ complexado, deslocado dos valores usuais devido à interação "n- π ", conforme discutido anteriormente.

Figura-25: espectros no infravermelho para a pirrolidina (a) e o complexo pir.SO₂ (b). Amostras: (a) líquida em cela adequada de KRS-5 e, (b) líquida entre janelas de KRS-5.

<i>Tabela-XII: Frequências observadas (cm^{-1}) e atribuições tentativas correspondentes para os espectros no infravermelho da pirrolidina e pir.SO₂</i>		
<i>pirrolidina</i>	<i>pir.SO₂</i>	<i>Atribuição Tentativa</i>
	3600-3200* (F)	ν O-H e ν N-H
3265 (m)		ν N-H
2960 (F)	2980* (F)	ν CH ₂
2850 (F)		ν CH ₂
2810 (om.m)		
2758 (fr)	2758* (F)	
	2460* (F)	
	1678 (m)	
	1620 (m)	
1452 (m)	1452 (m)	δ CH ₂
1440 (m)		δ CH ₂
1410 (fr)		δ N-H
	1385 (m)	
1330 (m)		
1278 (m)	1290 (om. m)	
	1212* (F)	
1190 (m)	1187* (F)	
1100 (fr)	1104 (F)	
1070 (fr)	1053* (F)	
	1044* (F)	
	1030 (F)	
	1010 (F)	
980* (m)	980 (om.m)	
920* (m)	908 (m)	respiração de anel
	870 (m)	respiração de anel
800 (m)		
	610 (F)	δ SO ₂
595 (m)	590 (om.F)	
575 (m)		deformação de anel

*Obs.: F = banda forte; m = banda média; fr = banda fraca; om. = ombro; * = região ou banda larga; ν = estiramento; δ = deformação angular; ρ = "rocking".*

Figura-26: prováveis estruturas de ressonância da pir.SO₂.

3.3.2- Espectros Raman

Os espectros Raman da pirrolidina e do complexo pir.SO₂ estão registrados nas **figuras-27** e **28**, respectivamente, e os valores de frequências observados nos dois casos encontram-se registrados na **tabela-XIII**, juntamente com as correspondentes atribuições tentativas.

O espectro da pirrolidina pura, na **figura-27**, apresenta como banda mais intensa aquela em 897 cm⁻¹ correspondente à respiração de anel. Bandas mais fracas ocorrem na região compreendida entre 1500 e 400 cm⁻¹, sendo identificável a banda correspondente à deformação angular do grupo CH₂ em 1462 cm⁻¹.

Através do espectro Raman da pir.SO₂, na **figura-28**, percebe-se a presença do dióxido de enxofre livre pela intensa banda localizada em 1145 cm⁻¹, correspondente a seu modo de estiramento simétrico.

Os modos vibracionais correspondentes ao SO₂ complexado são prontamente localizados pelas bandas em 1081 cm⁻¹, correspondente ao estiramento simétrico deslocada para frequências mais baixas, e em 645 cm⁻¹, devido à deformação angular do mesmo, deslocada para frequências mais altas. Uma vez mais, tais fatos estão de pleno acordo com o comportamento previsto para a transferência de carga, conforme já discutido. Além disso a magnitude de deslocamento para o modo de estiramento simétrico do SO₂ no caso da pir.SO₂, é da mesma ordem daquele observado para a pip.SO₂. Uma vez que ambas as amins possuem valores de pKa bastante próximos, tal fato não é surpreendente pois, realmente, observa-se uma correlação entre as duas grandezas [58,59].

Figura-27: espectro Raman da pirrolidina.

Espectrômetro: Bomem; laser de Nd-YAG, 1064 nm; potência: ~ 1 W; resolução: 8 cm^{-1} .
Amostra líquida.

Figura-28: espectro Raman da pir. SO_2 .

Espectrômetro: Bomem; laser de Nd-YAG, 1064 nm; potência: ~ 1 W; resolução: 4 cm^{-1} .
Amostra líquida.

Tabela-XIII: Frequências (cm^{-1}) observadas e atribuições tentativas para os espectros Raman da pirrolidina e pir.SO₂.

<i>Pirrolidina</i>	<i>pir.SO₂</i>	<i>Atribuição Tentativa</i>
	2883 (m)	ν CH ₂
	2317 (m)	linha de plasma
1286 (fr)		
1463 (m)	1453 (m)	δ CH ₂
	1177 (fr)	
	1145 (F)	$\nu_{\text{sim. SO}_2}$ livre
1094 (fr)		
	1081 (m)	$\nu_{\text{sim. SO}_2}$ complexado
	1040 (m)	
897 (F)	911 (m)	respiração de anel
	878 (m)	respiração de anel
	645 (m)	δ SO ₂ complexado
508 (fr)		
396 (fr)		

Obs.: F = banda forte; m = banda média; fr = banda fraca; * = região ou banda larga
 ν = estiramento; δ = deformação angular.

4- CONCLUSÕES

Os resultados apresentados e discutidos no presente trabalho, permitem concluir que as aminas heterocíclicas alifáticas estudadas dão origem a diferentes produtos em condições de excesso de um dos reagentes. Tais produtos seriam resultado de interações do tipo $n-\pi$ entre o HOMO da amina e o LUMO do dióxido de enxofre, formando complexos de transferência de carga em estequiometrias 1:1, 1:2 ou 2:1, de modo semelhante a trabalhos anteriores [55,61,75].

Em condições de grande excesso de SO_2 através de piperidina pura, ocorrem processos redox que levam à formação de enxofre elementar e sulfato, a exemplo de observações anteriores para sistemas amônia/ SO_2 em excesso de dióxido de enxofre [63]. Tal fato explica a grande liberação de calor nos procedimentos desse tipo. A presença de enxofre conduz à formação de espécies do tipo politiobisaminas pela catenação do enxofre entre dois anéis de piperidina, conforme as evidências fornecidas pelos espectros no infravermelho, de massas e pela análise elementar. Soluções aquosas de $\text{pip}.\text{SO}_2$ e $\text{pir}.\text{SO}_2$, envelhecidas, sofrem processos semelhantes.

Os espectros Raman dos complexos permitem a observação dos modos de estiramento simétrico e deformação angular do dióxido de enxofre complexado, deslocado dos valores de frequência usuais para a molécula livre, relacionados na **tabela-I**.

Tanto o deslocamento do modo de estiramento simétrico do SO_2 para frequências mais baixas, quanto o deslocamento de seu modo de deformação angular para valores mais altos, encontra-se de acordo com a interpretação do caráter antiligante do LUMO receptor em relação à ligação S-O, o que conduz à diminuição da constante de força devido ao recobrimento dos orbitais, e do caráter ligante deste mesmo LUMO em relação à interação O-O, o que conduz ao aumento da constante de força correspondente.[73,74]

A magnitude dos deslocamentos é bastante próxima para os complexos $\text{pip}.\text{SO}_2$ e $\text{pir}.\text{SO}_2$ e, nestes dois casos, se correlacionam razoavelmente bem aos valores observados anteriormente [50,58,59] para o deslocamento do valor de frequência do estiramento simétrico do SO_2 complexado em função do pK_a da amina, conforme mostrado na **tabela-XIV**. Observa-se uma tendência de aumento deste deslocamento com o aumento do pK_a da amina, tendência esta que é intensificada devido ao estabelecimento de intensas ligações de hidrogênio.

Tabela XIV: correlação entre o pK_a da amina e a magnitude do deslocamento (Δ) do modo de estiramento simétrico SO_2 em complexos 1:1.

espécie	pK_a	$\nu_{sim.} SO_2 (cm^{-1})$	$\Delta^* (cm^{-1})$
NMA [50,59]	4,85	1113	38,3
DMA [50,59]	5,06	1115	36,3
DEA [50]	6,56	1113	38,3
TMA [50,58]	9,81	1096	55,3
ABCO [58]	11,0	1090	61,3
pip	11,11	1081	70,3
pir	11,27	1081	70,3
SO_2 [28]	-	1151,3	-

Obs.: * = deslocamento a partir do $\nu_{sim.}$ do SO_2 gasoso; NMA = N-metilanilina; DMA = N,N-dimetilanilina; DEA = N,N-dietilanilina; TMA = trimetilamina; ABCO = 1-azabicyclo(2.2.2)octano; pip = piperidina; pir = pirrolidina.

A **tabela XV** mostra os deslocamentos verificados para o modo de deformação angular do SO_2 , da ordem de 130 cm^{-1} para todos os complexos investigados. O modo de respiração de anel das aminas mostra-se também significativamente influenciado pela formação dos complexos, deslocando-se em alguma extensão para frequências mais baixas conforme representado na **tabela XVI**.

Tabela XV: magnitude do deslocamento (Δ') do modo de deformação angular SO_2 nos complexos estudados.

espécie	pK_a da amina	$\delta SO_2 (cm^{-1})$	$\Delta' * (cm^{-1})$
pip. SO_2	11,11	643	125
(pip) $_2.SO_2$	11,11	647	129
ppz. SO_2	9,81	653	135
pir. SO_2	11,27	645	127
SO_2	-	518	-

Obs.: * = deslocamento a partir da deformação angular do SO_2 gasoso; pip = piperidina; pir = pirrolidina; ppz = piperazina.

Tabela XVI: magnitude do deslocamento (Δ'') do modo de respiração de anel nas espécies investigadas.

<i>espécie</i>	<i>respiração de anel</i>	Δ'' * (cm^{-1})
<i>pip.SO₂</i>	803	17
<i>(pip)₂.SO₂</i>	809	11
<i>(Hpip)₂SO₄</i>	812	8
<i>ppz.SO₂</i>	821	0
<i>(H₂ppz)SO₄</i>	814	7
<i>pir.SO₂</i>	878	19
<i>pip</i>	820	-
<i>pir</i>	897	-
<i>ppz</i>	821	-

Obs.: * = deslocamento a partir da respiração de anel da amina pura;
pip = piperidina; *pir* = pirrolidina; *ppz* = piperazina.

Os produtos na forma de sólidos brancos finamente divididos, obtidos entre as aminas piperidina e piperazina e o dióxido de enxofre, não correspondem a sulfatos da amina, ao contrário do que frequentemente se supõe. Os espectros vibracionais, em especial os espectros Raman, são conclusivos nesse sentido, apresentando claramente bandas novas, diferentes do estiramento simétrico do SO_4^{2-} como pode ser visto por comparação entre as espécies $(\text{pip})_2.\text{SO}_2$ e $(\text{Hpip})_2\text{SO}_4$, e entre $\text{ppz}.\text{SO}_2$ e $(\text{H}_2\text{ppz})\text{SO}_4$.

Os espectros de RMN de prótons e de ^{13}C se mostram extremamente úteis na caracterização das interações de transferência de carga através da comparação entre os deslocamentos químicos observados para a amina pura e para o complexo. Assim, tanto os deslocamentos para campos baixos no espectro de prótons, como aqueles para campos mais altos no espectro de ^{13}C , são coerentes com o comportamento esperado, correspondentes, respectivamente, à desblindagem dos prótons e aumento da densidade eletrônica ao longo da cadeia carbônica, efeito este semelhante àquele observado na protonação da piperidina [77,78].

Na elucidação da estrutura do complexo $\text{pip}.\text{SO}_2$ os espectros no infravermelho e de RMN sugerem a existência de estruturas de ressonância do tipo ilustrado na **figura-16**, ao contrário das formas de *zwitterions* em equilíbrio, conforme proposto na literatura [56] e representado na **figura-4**.

As evidências encontradas através dos espectros no infravermelho, permitem concluir que se estabelecem intensas ligações de hidrogênio, intra e intermoleculares em todos os sistemas estudados, característica de tais aminas [79], devendo possuir importante papel na estabilização dos complexos.

5- BIBLIOGRAFIA:

- 1- L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3ªed., Cornell University Press, New York (1960).
- 2- G. C. Pimentel e A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", W. H. Freeman and Company, San Francisco (1960).
- 3- H. Ratajczak e W. J. Orville-Thomas (editores), "Molecular Interactions", Vol.1, John Wiley and Sons, Inc., New York (1980).
- 4- J. O. Hirschfelder (editor), "Intermolecular Forces", (Adv. in Chem. Phys., Vol.12), Interscience Publishers, New York (1967).
- 5- R. S. Mulliken e W. B. Person, "Molecular Complexes", John Wiley and Sons, Inc., New York (1969).
- 6- J. Yarwood (editor), "Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes", Plenum Press, London (1973).
- 7- R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 64, 811 (1952).
- 8- R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., 56, 801 (1952).
- 9- C. J. Bender, Chem. Soc. Rev., 15, 475 (1986).
- 10- O. Matsuoka, E. Clementi e M. Yoshimine, J. Chem. Phys., 64, 1351 (1976).
- 11- W. C. Elmer, F. D. Glasser e C. W. Kern, J. Am. Chem. Soc., 98, 3799 (1976).
- 12- K. Morokuma, Acc. Chem. Res., 10, 294 (1977).
- 13- C. E. Dykstra, Acc. Chem. Res., 21, 355 (1988).
- 14- L. Brethrick, "Hazards in the Chemical Laboratory", 3ªed., The Royal Society of Chemistry, London (1981).

- 15- S. R. Bezerra, "Determinação de Dióxido de Enxofre Atmosférico com Análise por Injeção em Fluxo", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - USP (1991).
- 16- H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Mengens e J. I. Kroschwitz (editores), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol.10, p.426 (1987).
- 17- M. H. Sirvetz, J. Chem. Phys., 19, 938 (1951).
- 18- B. Post, R. S. Schwartz e J. Fankunchen, Acta Cryst., 5, 372 (1952).
- 19- L. Noodleman e K. A. R. Mitchell, Inorg. Chem., 17 (10), 2709 (1978).
- 20- F. A. Cotton e F. R. S. G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3ªed., John Wiley and Sons, Inc., New York (1972).
- 21- D. F. Shriver, P. W. Atkins e C. H. Langford, "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, Oxford (1991).
- 22- R. E. Connick, T. M. Tam e E. von Deuster, Inorg. Chem., 21, 103 (1982).
- 23- D. A. Horner e R. E. Connick, Inorg. Chem., 25, 2414 (1986).
- 24- A. Barbe, A. Delahaigne e P. Jouve, Spectrochim. Acta, 27 A, 1439 (1971).
- 25- M. H. Brooker, J. Molec. Struct., 112, 221 (1984).
- 26- M. H. Brooker e H. H. J. Eysel, J. Phys. Chem., 88, 6201 (1984).
- 27- K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and Sons, Inc., New York (1963).
- 28- M. H. Brooker e H. H. J. Eysel, J. Raman Spectrosc., 11, 322 (1981).
- 29- L. H. Jones e E. McLaren, J. Chem. Phys., 28, 995 (1958).

- 30- Z. Pawelka, G. Maes e Th. Zeegers-Huyskens, J. Phys. Chem., 85, 3431 (1981).
- 31- W. S. Struve, "Fundamentals of Molecular spectroscopy", John Wiley and Sons, Inc., New York (1989).
- 32- D. Booth, F. S. Dainton e K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc., 55, 1293 (1955).
- 33- M. Orbán, A. Kiss e L. Barcza, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1815 (1987).
- 34- D. H. Everett e W. F. K. Wynne-Jones, Proc. Roy. Soc., 177 A, 499 (1941).
- 35- W. S. Fyfe, J. Chem. Soc., 1347 (1955).
- 36- A. Gero, J. Am. Chem. Soc., 76, 5158 (1954).
- 37- D. H. Everett e D. A. Landsman, Trans. Faraday Soc., 50, 1221 (1954).
- 38- S. Patai (editor), "The Chemistry of the Amino Group", John Wiley and Sons, Inc., New York (1968).
- 39- T. V. Titova, O. S. Anisimova e Y. U. A. Pentin, Optics Spectrosc., 23, 495 (1967).
- 40- P. J. Hendra e D. B. Powell, Spectrochimica Acta, 18, 299 (1962).
- 41- H. Tschamler e H. Voetter, Monatsch Chem., 83, 302 (1952).
- 42- J. C. Evans e J. C. Wahr, J. Chem. Phys., 31, 655 (1959).

- 43- A. A. Morton, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", McGraw-Hill, New York (1946).
- 44- P. F. Lynch, C. W. Brown e R. Heidersbach, Nat. Assoc. Corr. Eng., 39 (9), 357 (1983).
- 45- J. P. McCullough, D. R. Douslin, W. N. Hubbard, S. S. Todd, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, F. R. Frow, J. P. Dawson e G. Waddington, J. Am. Chem. Soc., 81, 5884 (1959).
- 46- A. Proto, L. Oliva, C. Pellechia, J. A. Sivak, e A. L. Cullo, Macromolecules, 23 (11), 2904 (1990).
- 47- U.S. Pat. 3.046.277 (Cl. 260-268), 24 de julho de 1962, Appl. 12 de setembro de 1960, J. R. Anslow (para Jefferson Chemical Co., Inc.); Chem. Abstr. 58: P537g.
- 48- Eur. Pat. Appl. EP 368.422 (Cl.B01D53/14), 16 de maio de 1990, CA Appl. 582.680, 9 de novembro de 1988, L. E. Hakka e J. N. Sarlis (para Union Carbide Canada Ltd.); Chem. Abstr. 113: P177497v.
- 49- C. S. Sass e B. S. Ault, J. Phys. Chem., 88, 432 (1984).
- 50- D. L. A. Faria e P. S. Santos, J. Raman Spectrosc., 19, 471 (1988).
- 51- J. Grundnes e S. D. Christian, J. Am. Chem. Soc., 90, 2239 (1968).
- 52- A. Michaelis, Ber., 24, 745 (1891).
- 53- A. Michaelis, Ber., 28, 1015 (1895).
- 54- L. Marino e A. Toninelli, Gazz. Chim. Ital., 43 I, 410 (1913).
- 55- A. E. Hill e T. B. Fitzgerald, J. Am. Chem. Soc., 57, 250 (1935).
- 56- S. T. Purrington e P. Wilder, Jr., J. Org. Chem., 30 (6), 2070 (1965).

- 57- K. Sharada e A. R. Vasudeva Murthy, *Current Sci.*, 29, 130 (1960); *Chem. Abstr.* 54: 24715b.
- 58- M. T. S. de Mello, "Estudo Espectroscópico de Alguns Complexos Moleculares de Aminas Cíclicas", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - USP (1988).
- 59- D. L. A. Faria, "Estudo Espectroscópico de Complexos Moleculares Formados Entre Algumas Aminas Aromáticas e Dióxido de Enxofre", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - USP (1985).
- 60- W. D. Scott e D. Lamb, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3943 (1970).
- 61- I. C. Hisatsune e J. Heicklen, *Can. J. Chem.*, 53, 2646 (1975).
- 62- B. Meyer, B. Mulliken e H. Weeks, *Phosphorus and Sulfur*, 8, 281 (1980).
- 63- B. Meyer, B. Mulliken e H. Weeks, *Phosphorus and Sulfur*, 8, 291 (1980).
- 64- L. V. Kashnikova, V. A. Golodov, V. F. Vozdvizhenskii e A. Sh. Kuanyshev, *Zh. Obsh. Khim.*, 55 (5), 1146 (1985).
- 65- D. D. Perrin, W. L. F. Armarego e D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals, 2ª ed. ,Pergamon Press, Oxford (1980).
- 66- O. Sala, apostila do curso de Espectroscopia Molecular I - QFL 724, IQUSP (1990).
- 67- M. Matsuda e T. Hirayama, *J. Polym. Sci.*, 5, 2769 (1967).
- 68- B. Oster e R. W. Lenz, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 15, 2479 (1977).
- 69- L. Nord, *J. Molec. Struct.*, 96, 27 (1982).
- 70- L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", 3ª ed., Chapman and Hall, London (1975).
- 71- S. Detoni e D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, 3163 (1955).

- 72- M. A. Fender, Y. M. Sayed e F. T. Prochaska, J. Phys. Chem., 95, 2811 (1991).
- 73- M. R. Snow e J.A. Ibers, Inorg. Chem., 12 (1), 226 (1973).
- 74- P. D. Dacre e M. Elder, Theoret. Chim. Acta, 25, 254 (1972).
- 75- A. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 53, 2598 (1931).
- 76- R. M. Silverstein, G. C. Bassler e T. C. Morrill, "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 3ª ed., Ed. Guanabara, Rio de Janeiro (1979).
- 77- H. R. Freire, "Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 de Sais Heterocíclicos e de seus Precursores", Tese de Doutorado, Instituto de Química - USP (1982).
- 78- I. Morishima, K. Yoshikawa, K. Okada, T. Yonezawa e K. Goto, J. Am. Chem. Soc., 95, 165 (1973).
- 79- M. Orbán, A. Kiss e L. Barcza, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1815 (1987)