

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

NATÁLIA MARIANA MONEZI

**Espectroscopia Vibracional de Complexos de
Transferência de Carga Aminas-SO₂:
Evidências da Formação de Estruturas
Associadas**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
03/12/2013

NATÁLIA MARIANA MONEZI

**Espectroscopia Vibracional de Complexos de
Transferência de Carga Aminas-SO₂:
Evidências da Formação de Estruturas
Associadas**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestra em
Química.*

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

São Paulo
2013

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Monezi, Natália Mariana
M742e Espectroscopia vibracional de complexos de transferência de
carga aminas-SO₂ : evidências da formação de estruturas associadas /
Natália Mariana Monezi. -- São Paulo, 2013.
92p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Ando, Rômulo Augusto

1. Espectrometria Raman 2. Efeito Raman ressonante 3. Amina
aroma I. T. II. Ando, Rômulo Augusto, orientador.

543.08584 CDD

À Lena,

minha grande amiga e nas
horas vagas, mãe...

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando pela orientação neste trabalho, por toda a dedicação, paciência, confiança e amizade.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos por todas as valiosas discussões e sugestões.

À Profa. Dra. Keiko Takashima por ter me ensinado os principais valores da pesquisa científica.

Aos membros do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM):

Prof. Dr. Oswaldo Sala, Profa. Dra. Dalva L. A. de Faria, Profa. Dra. Márcia L. A. Temperini, Prof. Dr. Mauro C.C. Ribeiro, Profa. Dra. Paola Corio, e Prof. Dr. Yoshio Kawano.

Aos colegas Isabela, Luiz Fernando, Nathália, Otavio, Jocasta, Thiago, Vinícius, Evandro, Jonnathan, Michele, Klester, Tércio, Diego, Daniel, Rodrigo, Julio, Ivania, Tatiana, Felipe, Marcelo, Claudio H. por compartilharem sempre dos bons e maus momentos e pela ajuda sempre recebida.

Aos funcionários: Paulinho, Marcelo, Elzita e Lupita.

Aos meus amigos queridos de São Paulo, em especial a Isabela e Fernando, por toda amizade, cumplicidade, carinho. Com certeza, com vocês o meu caminho é mais fácil. Obrigada por tornarem meus dias mais bonitos e alegres. À Janaina, pelas longas conversas na cozinha.

Aos meus amigos do Paraná, Natalia, Nayara, Talita, Juliana, Kelly, José Francis que mesmo estando longe torcem por mim assim como eu por eles.

Aos meus familiares em especial à minha avó Rita Murbak Pereira (*in memoriam*) por todo carinho.

Um agradecimento especial à minha mãe, Marilena, por todo amor, carinho, amizade, confiança, cumplicidade. Por sempre acreditar em mim e nunca dizer não aos meus sonhos. A você, todo meu respeito e admiração.

Ao CNPq pela bolsa concedida e a FAPESP pelo apoio financeiro. Aos funcionários do IQ-USP, em especial os da secretaria de pós-graduação.

“Nós os investigadores do conhecimento, desconhecemo-nos. E é claro: pois se nunca nos “procurarmos”, como nos havíamos de nos “encontrar”? Foi com um profundo senso que se disse: “Onde estiver o vosso tesouro, lá estará o vosso coração”; e o “nosso” tesouro está hoje nas colmeias do conhecimento.”

A genealogia da moral
Friedrich Nietzsche

“Eu jamais iria para a fogueira por uma opinião minha, afinal, não tenho certeza alguma. Porém eu iria pelo direito de ter e de mudar de opinião, quantas vezes eu quisesse.”

Friedrich Nietzsche

“Aqueles que foram vistos dançando foram julgados insanos por aqueles que não ouviam a música.”

Friedrich Nietzsche

“the future’s uncertain, and the end is always near”

Roadhouse Blues
The Doors

RESUMO

Monezi, N. M. **Espectroscopia Vibracional de Complexos de Transferência de Carga Aminas-SO₂: Evidências da Formação de Estruturas Associadas.** 2013. 92p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho foram estudados três complexos de transferência de carga formados por aminas aromáticas e SO₂. As aminas escolhidas foram a N,N-dimetilanilina (DMA), N,N-dietilanilina (DEA) e N-metilanilina (NMA). A interação entre a espécie doadora (amina) e a espécie aceptora (SO₂) está bem esclarecida na literatura e trata-se de uma reação típica de ácido-base de Lewis, porém existem alguns aspectos inexplorados e sem registros na literatura. Um desses aspectos é o fato de que complexos formados entre as aminas aromáticas e o SO₂ dão origem a soluções oleosas com coloração vermelha intensa. O máximo de absorção eletrônica (UV-VIS) desses compostos está na faixa de 350 nm, com uma cauda que se estende pela região do visível, responsável pela cor. Um fato curioso é que a cor desses complexos se altera com a variação da temperatura de forma reversível. Em baixas temperaturas o complexo torna-se amarelo pálido e em altas temperaturas, vermelho escuro muito intenso. Um dos principais objetivos deste trabalho foi reinvestigar a interação de transferência de carga entre aminas aromáticas e SO₂ na tentativa de responder tal questão. Para tal, foram utilizadas técnicas espectroscópicas (Raman e Infravermelho), sobretudo a espectroscopia Raman ressonante, com o auxílio de cálculos teóricos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Os espectros Raman ressonante mostraram a intensificação seletiva de uma banda em cerca de 1140 cm⁻¹ tanto com a variação da radiação quanto com a variação de temperatura. O fato dessa banda ter sido intensificada preferencialmente em radiações de excitação na região do visível e em altas temperaturas, permitiu que fosse proposta a presença de um outro cromóforo em solução. Portanto, além do complexo já bem caracterizado com estequiometria 1:1, propôs-se a presença de um complexo com estequiometria 2:1, ou seja, duas aminas conectadas por uma molécula de SO₂, formando um complexo de transferência de carga com maior deslocalização eletrônica. A comparação entre as

diferentes amins mostrou que a formação dessas espécies associadas depende de um delicado balanço entre basicidade, impedimento estérico e possibilidade de interações específicas como ligações de hidrogênio.

Palavras-chave: complexos moleculares, transferência de carga, espectroscopia Raman, Raman ressonante.

ABSTRACT

Monezi, N. M. **Vibrational Spectroscopy of Charge-transfer Amines-SO₂ complexes: Evidence of Associates Structures Formation** 2013. 92p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work three charge-transfer complexes formed by aromatic amines and SO₂ were studied. The chosen amines were N,N-dimethylaniline (DMA), N,N-diethylaniline (DEA) e N-methylaniline (NMA). The interaction between the donor (amine) and acceptor (SO₂) is well established in the literature and is classified like a typical Lewis acid-base reaction, however there are some unexplored aspects that are lacking in the literature. One of such aspects is the fact that the complexes formed between the aromatic amines and SO₂ gives origin of an oily intense red color solution. The maximum of electronic absorption (UV-VIS) of these complexes is near to 350 nm, with a tail that extends along the visible region, which is responsible for the color. A curious fact is that the complex color changes with the temperature variation in a reversible manner. At low temperatures, the color complex becomes pale yellow and at high temperatures, it turns a very intense dark red solution. One of the main objectives of this work was to reinvestigate the charge-transfer interaction between aromatic amines and SO₂ trying to answer this question. For this, it was utilized spectroscopic techniques (Raman and Infrared), especially resonance Raman spectroscopy, with the support of theoretical calculations based on the Density Functional Theory (DFT). The resonance Raman spectra showed the selective enhancement of a band nearly 1140 cm⁻¹ with both, the changing of the exciting radiation and the temperature variation. The fact of this band was preferentially enhanced with visible exciting radiations and at higher temperatures, allowed the proposition of the presence of another chromophore in solution. Therefore, besides the already well characterized complex with 1:1 stoichiometry, it was proposed the presence of a complex possessing a 2:1 stoichiometry, i.e. with two amines connected by a SO₂ molecule, forming a charge transfer complex with higher electronic delocalization. The comparison among the different amines showed that the formation of such associated species depends on a delicate balance between basicity, sterical hindrance and the possibility of specific interactions such as hydrogen bonding.

Keywords: molecular complexes, charge-transfer, Raman spectroscopy, resonance Raman.

SUMÁRIO

1. Introdução	15
1.1. Aspectos da Química não-covalente	15
1.2. Interação ácido-base de Lewis	17
1.3. Complexos de transferência de carga (CTC)	18
1.4. Complexos entre aminas e SO ₂	22
1.5. Estrutura química do SO ₂ e propriedades espectroscópicas	25
1.6. Aspectos teóricos das técnicas vibracionais utilizadas	27
1.6.1. Efeito Raman	28
1.6.2. Infravermelho (IR)	33
2. Objetivos	35
2.1. Objetivo Geral	35
2.2. Objetivos Específicos	35
3. PARTE EXPERIMENTAL	36
3.1. Materiais e Reagentes	36
3.2. Preparação dos complexos moleculares amina-SO ₂	36
3.3. Determinação Gravimétrica do SO ₂	37
3.4. Obtenção dos espectros UV-VIS	37
3.5. Obtenção dos espectros vibracionais	38
3.6. DFT	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1. Caracterização das Aminas puras e após a complexação com SO ₂	41
4.1.1. DMA e complexo DMA-SO ₂	41
4.1.2. DEA e complexo DEA-SO ₂	46
4.1.3. NMA e complexo NMA-SO ₂	50
4.2. Efeito da diluição dos complexos	57
4.3. Razão da absorção do SO ₂ pelas aminas	59
4.4. Raman ressonante	60
4.4.1. Complexo DMA-SO ₂	61
4.4.2. Complexo DEA-SO ₂	70
4.4.3. Complexo NMA-SO ₂	75
4.5. Variação da Temperatura	77

4.5.1. Complexo DMA-SO ₂	77
4.5.2. Complexo DEA-SO ₂	81
4.5.3. Complexo NMA-SO ₂	83
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÊNDICE	90
Apêndice 1	90
SÚMULA CURRICULAR	91

Lista de Ilustrações e Tabelas

Figura 1: Representação esquemática dos orbitais HOMO e LUMO das espécies doadora e aceptora no processo de transferência de carga.

Figura 2: Fórmulas estruturais da N,N-dimetilanilina (DMA), N,N-dietilanilina (DEA) e N-metilanilina (NMA).

Figura 3: Espectro Raman do SO₂ em fase líquida (a) e ampliado cerca de 10x (b).

Figura 4: Representação esquemática do Espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes).

Figura 5: Representação esquemática das curvas potenciais do estado eletrônico fundamental e excitado envolvido no efeito Raman Ressonante.

Figura 6: Representação esquemática da transição vibracional que ocorre no IR.

Figura 7: Espectros da DMA pura experimentais FTIR e FTRaman (a) e calculados (b) e do complexo da DMA-SO₂ experimentais FTIR e FTRaman (c) e calculados (d).

Figura 8: Estrutura com geometria otimizada obtida por DFT (B3LYP/6-311++g(3d,3pd)) para o complexo DMA-SO₂.

Figura 9: Espectros da DEA pura experimentais FTIR e FTRaman (a) e calculados (b) e do complexo da DEA-SO₂ experimentais FTIR e FTRaman (c) e calculados (d).

Figura 10: Estrutura com geometria otimizada obtida por DFT (B3LYP/6-311++g(3d,3pd)) para o complexo DEA-SO₂.

Figura 11: Espectros da NMA pura experimentais FTIR e FTRaman (a) e calculados (b) e do complexo da NMA-SO₂ experimentais FTIR e FTRaman (c) e calculados (d).

Figura 12: Estrutura com geometria otimizada obtida por DFT (B3LYP/6-311++g(3d,3pd)) para o complexo NMA-SO₂.

Figura 13: Espectros FTRaman dos complexos DEA-SO₂, DMA-SO₂ e NMA-SO₂.

Figura 14: Espectros FTIR da NMA pura (a) e do complexo NMA-SO₂ (b).

Figura 15: Espectros FTRaman para os complexos DMA-SO₂(a), DEA-SO₂ (b) e NMA-SO₂ (c) em diferentes proporções complexo-amina pura (mol/mol).

Figura 16: Espectro UV-VIS do complexo DMA-SO₂.

Figura 17: Espectro UV-VIS teórico do complexo DMA-SO₂ (a) e os orbitais HOMO e LUMO do menor valor de energia de transição para o complexo DMA-SO₂ 1:1 obtidos por TDDFT utilizando base B3LYP/6-311++g(3df,3pd) (b).

Figura 18: Espectros Raman em diversas radiações excitantes para o complexo DMA-SO₂ nas proporções (a) 1:1 e (b) 1:3 (mol/mol) em complexo-DMA pura.

Figura 19: Orbitais HOMO e LUMO do menor valor de energia de transição para o complexo DMA-SO₂ 2:1 obtidos por TDDFT utilizando base B3LYP/6-311++g(3df,3pd) (a) e os espectro UV-VIS teóricos do complexo DMA-SO₂ com estequiometrias 1:1 e 2:1(b).

Figura 20: Espectro UV-VIS do DEA-SO₂ (a) e os orbitais HOMO e LUMO do menor valor de energia de transição para o complexo DEA-SO₂ 1:1 obtidos por TDDFT utilizando base B3LYP/6-311++g(3df,3pd) (b).

Figura 21: Espectros Raman Ressonante do complexo DEA-SO₂ nas proporções (a) 1:1 e (b) 1:2 (mol/mol) de complexo-amina pura.

Figura 22: Orbitais HOMO e LUMO da transição de menor valor de energia de para o complexo DEA-SO₂ 2:1 obtidos por TDDFT utilizando base B3LYP/6-311++g(3df,3pd) (a) e os espectros UV-VIS teóricos do complexo DEA-SO₂ 1:1 e 2:1(b).

Figura 23: Espectro UV-VIS do complexo NMA-SO₂ (a) e os orbitais HOMO e LUMO do menor valor de energia de transição para o complexo NMA-SO₂ 1:1 obtidos por TDDFT utilizando base B3LYP/6-311++g(3df,3pd) (b).

Figura 24: Espectros Raman Ressonante do complexo NMA-SO₂ nas proporções (a) 1:1 e (b) 1:2 (mol/mol) de complexo-amina pura.

Figura 25: Variação da coloração do complexo CT DMA-SO₂ com a variação da temperatura.

Figura 26: Espectros Raman com excitação em $\lambda_0 = 488$ nm para o complexo DMA-SO₂ em diferentes temperaturas.

Figura 27: Espectro Raman com excitação em $\lambda_0 = 488$ nm do complexo DMA-SO₂ a 200 K.

Figura 28: Espectros Raman com excitação em $\lambda_0 = 514,5$ nm para o complexo DEA-SO₂ com a variação da temperatura.

Figura 29: Espectros Raman com excitação em $\lambda_0 = 488$ nm para o complexo NMA-SO₂ em diferentes temperaturas.

Lista de Ilustrações e Tabelas

Tabela 1: Valores de pK_b de aminas .

Tabela 2: Atribuições dos modos vibracionais às bandas observadas no espectro Raman da DMA pura e complexada com SO_2 e suas correspondentes no espectro IR.

Tabela 3: Distâncias interatômicas em angstroms (Å) calculadas para a DMA pura, SO_2 livre e para o complexo CT DMA- SO_2 .

Tabela 4: Atribuições dos modos vibracionais às bandas observadas no espectro Raman da DEA pura e complexada com SO_2 e suas correspondentes no espectro IR.

Tabela 5: Distâncias interatômicas em angstroms (Å) calculadas para a DEA pura e para o complexo DEA- SO_2 assim como para o SO_2 .

Tabela 6: Atribuições dos modos vibracionais às bandas observadas no espectro Raman da NMA pura e complexada com SO_2 e suas correspondentes no espectro IR.

Tabela 7: Distâncias interatômicas em angstroms (Å) calculadas para a NMA pura e para o complexo NMA- SO_2 .

Tabela 8: Distâncias interatômicas em angstroms (Å) calculadas para as aminas puras, SO_2 livre e para os complexos.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos da Química não covalente

A interação entre átomos leva a formação de moléculas por meio de ligações químicas. A forma como se dão essas ligações irão determinar as principais propriedades moleculares. O tipo de ligação mais conhecida é a ligação covalente, descrita pela primeira vez em 1916 por G. N. Lewis.¹ Com o advento da Mecânica Quântica a ligação química pode ser descrita matematicamente, sendo objeto de intensa pesquisa até os dias atuais. A química moderna baseia-se na compreensão da ligação química, mostrando que mesmo quase cem anos após os trabalhos de Lewis, este ainda não é um assunto findado.²

A ligação química implica na distribuição de carga eletrônica por toda a molécula, o que resulta em uma interação significativa, e pode-se classificá-la como uma ligação covalente. Porém este tipo de definição se aplica de forma satisfatória para casos em que a molécula é considerada no espaço livre isolada de vizinhanças. Contudo, no caso das interações intermoleculares, a forma com que os átomos interagem entre si é diferente daquela definida como o compartilhamento de elétrons com o recobrimento de orbitais semipreenchidos das duas espécies.³ A essas ligações também é dado o nome de ligações não covalentes e foram reportadas na literatura no trabalho pioneiro de J.D. van der Waals, dando suporte à Teoria dos Gases Reais. No livro clássico de Linus Pauling, "The Nature of the Chemical Bond",⁴ é proposta uma classificação bastante intuitiva dos diferentes tipos de ligação, utilizada até hoje na maioria dos livros textos atuais. Fica claro também o desafio em se

classificar as ligações “intermediárias” entre as ligações covalentes e iônicas, denominadas de não covalentes.

Desta forma, as ligações não covalentes são consideradas fracas, com energia de ligação de ~1 ou 2 ordens de grandeza menor que as ligações covalentes. As ligações covalentes definem propriedades químicas, enquanto as não covalentes definem propriedades físicas, cuja importância se dá pela grande aplicação em sistemas líquidos, fenômenos de solvatação, cristais moleculares e também em estruturas de bio-macromoléculas como o DNA e proteínas, etc. As interações intermoleculares possuem papel fundamental na química supramolecular e o maior exemplo de interação não covalente se dá em fase condensada, pois a grande maioria dos processos ocorrem em solução.²

Como mencionado anteriormente, as ligações covalentes são formadas quando orbitais parcialmente ocupados são sobrepostos a partir da interação e consiste no compartilhamento de elétrons por estes átomos. As distâncias de ligação são tipicamente menores que 2 Å. As interações não covalentes originam-se de interações entre multipolos permanentes, entre um multipolo permanente e um induzido, e finalmente, entre multipolos instantâneos, cujos respectivos termos de energia são: eletrostático, indutivo e dispersivo. São basicamente atrativas, porém há casos da presença de forças repulsivas, dependendo da distância. As magnitudes de energia para ligações covalentes são da ordem de 100 kJ mol^{-1} enquanto que para as não covalentes de 1 a 20 kJ mol^{-1} . Em resumo, os dois parâmetros, distância e energia, são utilizados para se mensurar quão forte é uma interação.²

Pode-se dizer que o tipo de interação não covalente é abrangente, pois engloba desde ligações coordenadas em complexos metálicos, que tem força de centenas de kJ mol^{-1} , até interações de van der Waals bastante fracas. As interações descritas como não covalentes podem ser classificadas como ligação de hidrogênio, eletrostática, transferência de carga (CT), dispersão e algumas envolvendo íons metálicos.⁵ Em particular, neste trabalho será explorada a interação de transferência de carga em complexos moleculares neutros formados por aminas aromáticas e dióxido de enxofre.

Complexos de transferência de carga (CTC) são formados por uma espécie doadora e uma aceptora de elétrons, ou seja, por uma base e um ácido de Lewis. O grau de transferência desses elétrons envolvidos nessa interação depende de quão forte seja a base e o ácido em questão, além de outros fatores como efeito estérico e constante dielétrica do meio, por exemplo. Essa eficiência da transferência de carga será melhor discutida posteriormente, contudo é importante primeiro destacar como ocorre uma reação (ou interação) ácido-base de Lewis e qual a sua relevância para os CTCs.

1.2. Interação ácido-base de Lewis

Basicamente, podemos descrever a interação entre aminas e SO_2 como uma interação ácido-base de Lewis.¹ Uma base de Lewis pode ser definida como a espécie que utiliza um orbital duplamente ocupado disponível, enquanto o ácido corresponde à espécie com um orbital vazio.⁶ Esquemáticamente e de forma genérica, a interação ácido-base de Lewis pode ser escrita:



Essa definição de ácidos e bases de Lewis concedeu ampla aplicabilidade na química, e engloba muitos compostos químicos tradicionais. A reação ácido-base de Lewis mais conhecida se dá entre o trifluoreto de boro (F_3B) e a amônia ($:NH_3$) dando origem ao composto $F_3B:NH_3$, que pode ser representado como $(F_3B\leftarrow NH_3)$, na qual a densidade eletrônica da amina é transferida para o átomo de boro, resultando em uma carga parcial negativa neste átomo e numa positiva sobre o átomo de nitrogênio.⁷ Neste caso, a doação do par eletrônico da amina para o BF_3 é tão intensa que uma ligação química é formada, e podemos classificá-la como covalente. Quando a interação é fraca, torna-se difícil a distinção entre uma ligação covalente ou interação intermolecular. De um ponto de vista mais fundamental, a natureza da interação que ocorre entre ácidos e bases de Lewis continua sendo objeto de intensa pesquisa.

1.3. Complexos de transferência de carga (CTC)

Complexos de transferência de carga são compostos formados pela interação entre um ácido e uma base de Lewis, que possuem geralmente transições eletrônicas na região do visível altamente permitidas. Tal transição é denominada de transição de transferência de carga (CT) e é caracterizada por uma separação de cargas maior no estado excitado do que no estado fundamental. A extensão dessa transferência de carga pode variar de zero até a transferência completa há a conversão de moléculas neutras em íons. Em particular, no caso de ácidos de Lewis moderados, como é o caso do SO_2 , a interação ácido-base de Lewis é considerada fraca e não é possível classificá-la como uma ligação covalente.⁸ Apesar de ser considerada uma interação fraca no estado eletrônico fundamental, no estado eletrônico excitado, ou seja, no estado de transferência de carga essa interação é substancial. Neste caso,

a atração entre as espécies é criada por uma transição de elétrons para um estado eletrônico excitado, logo essa interação é melhor caracterizada como uma ressonância eletrônica fraca. A energia de excitação dessa ressonância ocorre frequentemente na região do visível do espectro eletromagnético, ocasionando a aquisição de coloração intensa pelos adutos formados. Assim, a interação doador-aceptor promove o surgimento de uma banda no espectro de absorção eletrônico que não pertence nem ao doador nem ao acceptor isolados.⁹

A reação entre benzeno e iodo foi o primeiro sistema em que foi estudada a transferência de carga em complexos moleculares.¹⁰ Os autores observaram o surgimento de uma banda de menor energia no espectro de absorção eletrônica, atribuída a formação de um complexo molecular entre o benzeno e o iodo.

Mulliken foi o primeiro a propor uma teoria robusta para os complexos de transferência de carga utilizando o formalismo mecânico-quântico, assumindo-se que a transição envolve a excitação de um elétron da espécie doadora (D) para a espécie aceptora (A). Esse formalismo tem como base a descrição das funções de onda aproximadas para o estado fundamental (Ψ_g) e para o estado excitado (Ψ_e) do CTC como uma combinação linear das funções que consideram as duas espécies neutras e iônicas, respectivamente.

O estado fundamental pode ser descrito:

$$\Psi_g = a\psi_0(A, D) + b\psi_1(A^-, D^+) \quad (4)$$

Onde ψ_0 representa a função de onda do estado neutro, ψ_1 a função de onda iônica, em que se considera a transferência de um elétron de D para A; a e b são os coeficientes de peso da equação. A razão b/a varia de zero -

nenhuma transferência de carga - até o infinito – transferência de carga total. Então se $a \gg b$, isto implica que o CTC formado é do tipo fraco, pois a espécie predominante no estado fundamental é a neutra. Se $b \gg a$, o CTC é do tipo forte, pois a espécie predominante do estado fundamental é a iônica (A^-, D^+).

O estado excitado é descrito pela função:

$$\Psi_e = a^* \psi_1(A^-, D^+) + b^* \psi_2(A, D)$$

Os coeficientes de peso para o estado excitado Ψ_e , a^* e b^* representam a quantidade de cada espécie neste estado eletrônico. Para interação fraca D-A, $a^* \sim a$ e $b^* \sim b$. Isto implica que $a \gg b$ (CTC fracos), para o estado excitado, a espécie com maior proporção será a iônica (A^-, D^+), ou seja, $a^* \gg b^*$.

As equações acima mostram que um CTC pode ser considerado como uma superposição de duas estruturas de ressonância: a estrutura descrita matematicamente por $\psi_0(A, D)$ e por $\psi_1(A^-, D^+)$, sendo que pela primeira interação ocorre sem que haja a transferência de carga e pela segunda, onde há a transferência total de carga do doador para o aceptor.^{11,12}

Esse modelo pode ser descrito usando a representação dos orbitais moleculares, em que a excitação promove a transferência de carga. Essa transição ocorre entre um orbital molecular ocupado (HOMO) do doador D para um orbital molecular vazio (LUMO) do aceptor A.¹³

O diagrama representando os orbitais moleculares envolvidos na transferência de carga de um complexo CT está mostrado na Figura 1 abaixo:

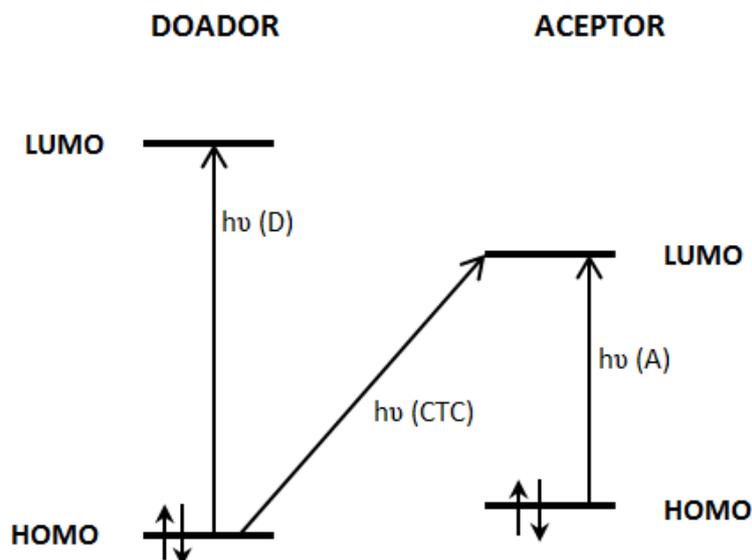


Figura 1: Representação esquemática dos orbitais HOMO e LUMO das espécies doadora e aceptora no processo de transferência de carga.

É possível observar neste diagrama que $h\nu (D)$ é a energia de transição do doador, $h\nu (A)$ energia de transição da espécie aceptora, $h\nu (CTC)$ é a energia da transferência de carga possível do doador para o aceitador.¹³

Um dos maiores desafios, tanto experimental quanto teórico, é a descrição precisa da ligação e/ou interação que ocorre entre a espécie doadora e a espécie aceptora e a magnitude da transferência de carga da base de Lewis para o ácido.¹⁴ Contudo, de uma forma geral a eficiência da interação D-A está diretamente relacionada com a intensidade com que os orbitais das duas espécies interagem entre si. Desta forma, os CTC podem ser classificados como fortes quando a doação se dá por orbitais π e o recebimento desses elétrons também por orbitais π (π - π) e fracos se a interação ocorre entre orbitais σ ou não ligantes (σ - σ , σ - π , n - π).¹⁵ De forma mais prática, a CT será mais eficiente quando o doador possuir baixo potencial de ionização e a espécie aceptora alta afinidade eletrônica. Contudo, fatores como impedimento

estérico podem afetar significativamente a CT entre as espécies. Desta forma, complexos moleculares envolvendo essas espécies tem sido estudados por décadas.¹⁶⁻¹⁹

1.4. Complexos entre aminas e SO₂

Dentre os complexos moleculares de transferência de carga, os adutos formados entre aminas e SO₂ podem ser considerados um dos principais exemplos. Aminas são naturalmente doadoras de elétrons, essenciais em diversas reações orgânicas envolvendo compostos nitrogenados em reações ácido base de Lewis.²⁰ Desta forma, o SO₂ ao interagir com aminas atua como ácido de Lewis. Apesar de ser um ácido de Lewis relativamente fraco, o SO₂ é amplamente conhecido por formar complexos de transferência de carga com espécies contendo nitrogênio.²¹ Os estudos abordando complexos formados entre aminas e dióxido de enxofre, remontam desde o século passado,^{22,23} os quais discutem diversos aspectos termodinâmicos envolvidos na formação do aduto.^{24,25}

O complexo formado entre a trimetilamina N(CH₃)₃ e SO₂ talvez seja o sistema melhor descrito experimentalmente e teoricamente.²⁶⁻²⁸ A interação entre aminas e SO₂ é do tipo doador-aceptor, onde o par de elétrons do átomo de nitrogênio da amina é doado para o orbital π^* antiligante do átomo de enxofre do dióxido de enxofre, originando a ligação N-S por transferência de carga.²⁹

A intensidade dessa transferência de carga depende da habilidade de doação deste par de elétrons pela amina, ou seja, depende da basicidade da amina. Estudos utilizando espectroscopia no Infravermelho^{21,24} abordando esse tipo de sistema confirmaram que a capacidade de doação deste par de elétrons

em questão aumenta com o aumento do número de substituintes e do tamanho da cadeia de grupos alquila ligados ao átomo de nitrogênio de aminas alifáticas.³⁰ Sabe-se que a ordem crescente de basicidade é amônia < metilamina < dimetilamina < trimetilamina, já que quanto mais substituída for a amina, maior é a capacidade de doação eletrônica por indução, ou seja, maior a basicidade da amina.²⁶

No caso de aminas aromáticas, sabe-se que a basicidade é inferior quando comparadas com aminas alifáticas, já que os elétrons do átomo de nitrogênio entram em ressonância com o sistema π do anel aromático.²⁰ Essa propriedade pode ser verificada observando-se os valores de pK_b das aminas aromáticas comparados ao valor correspondente à trimetilamina. Os valores de pK_b estão mostrados na Tabela 1.

TABELA 1: Valores de pK_b de aminas.

Amina	pK_b
Trimetilamina	4,20
Anilina*	9,40
N-metilanilina	9,15
N,N-dimetilanilina	8,94
N,N-dietilanilina	7,44

Estudos abordando complexos moleculares entre aminas aromáticas e SO_2 são bastante extensos e abrangentes na literatura.^{24,31,32} Do ponto de vista de aplicação, as aminas aromáticas, principalmente a N,N-dimetilanilina (DMA), são utilizadas na remoção seletiva de SO_2 produzido em decorrência de processos industriais.^{33,34} A DMA é utilizada para este fim desde os anos 40.³⁵ Contudo, apesar dos diversos estudos envolvendo este tipo de complexo de transferência de carga, ainda existem questionamentos acerca da interação

entre a base e o SO_2 , como por exemplo, quanto os elétrons π do anel aromático contribuem na transferência de carga.³⁶

No caso de três aminas aromáticas em particular: N,N-dimetilanilina (DMA), N,N-dietilanilina (DEA) e N-metilanilina (NMA), alguns trabalhos foram realizados,^{31,32} contudo existem aspectos envolvendo os complexos formados por essas aminas e SO_2 que não foram esclarecidos, como por exemplo por que a coloração desses complexos é drasticamente alterada pela temperatura. Um dos principais objetivos deste trabalho é investigar esse fato, apenas mencionado em trabalhos anteriores.³²

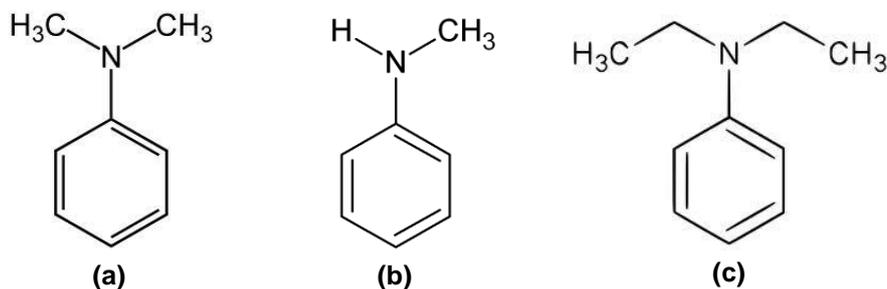


Figura 2: Fórmulas estruturais da N,N-dimetilanilina (DMA), N,N-dietilanilina (DEA) e N-metilanilina (NMA).

Como mencionado anteriormente, a complexação de espécies moleculares via transferência de carga geralmente origina uma banda característica de baixa energia de transição. No caso dos complexos DMA- SO_2 , DEA- SO_2 e NMA- SO_2 , os três sistemas após a complexação dão origem a um composto líquido oleoso com uma forte coloração vermelha, bastante intensa, caracterizando os CTCs. Referente a esta forte coloração vermelha, seria esperado observar no espectro de absorção eletrônico desses adutos uma banda próxima de 500 nm, porém, ao se registrar o espectro eletrônico desses complexos observa-se uma forte absorção na região de ~350 nm. O altíssimo coeficiente de absorvidade molar remete o quão intensa é a transferência de

carga. Entretanto, observa-se que a banda é assimétrica, tendo uma cauda que se estende pela região visível (até aproximadamente 600 nm) o que justifica a coloração vermelha.

Assim, diversas questões surgem em relação ao mecanismo de transferência de carga que ocorre entre essas aminas e o SO₂. A principal delas é por que a banda de transição de transferência de carga se estende pela região do visível (~ 600nm) sendo que o máximo de absorção se dá no ultravioleta (~ 350 nm). Na tentativa de esclarecer esse fato, neste trabalho foram utilizadas as técnicas vibracionais Raman e Infravermelho, sobretudo a espectroscopia Raman ressonante, com auxílio de cálculos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

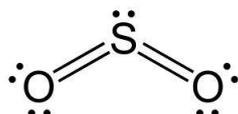
Como o SO₂ é um dos principais objetos de estudo deste trabalho, é conveniente apresentar alguns aspectos da química do SO₂ e de suas propriedades espectroscópicas.

1.5. Estrutura Química do SO₂ e propriedades espectroscópicas

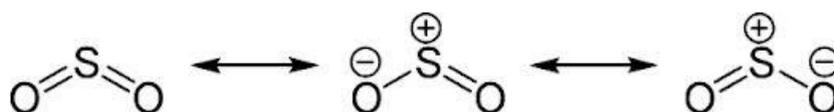
O dióxido de enxofre é uma molécula triatômica, com hibridização sp^2 . Tem geometria angular ($\theta = 119^\circ$), distância interatômica S-O de ~1,43 Å pertencendo portanto, ao grupo de ponto C_{2v}. Por possuir geometria angular, a diferença de eletronegatividade entre os oxigênios e o enxofre confere um caráter polar à molécula com resultante do momento de dipolo (μ) de ~1,6 Debye em fase gasosa.³⁷

A estrutura de Lewis para a molécula de SO₂ pode ser representada considerando ligação dupla entre os átomos de enxofre e de oxigênio. Neste caso há a expansão do octeto¹ para o átomo de enxofre e considera-se modelo

VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*).³⁸ Essa representação respeita o ângulo $\theta = 119^\circ$ observado experimentalmente e teoricamente.³⁹ Neste caso, a carga formal é zero sobre todos os átomos.



Outra forma de representar a molécula de SO_2 é por um híbrido de ressonância, que considera a não participação de orbitais d do átomo de enxofre na ligação e o ângulo observado é diferente de 119° . A carga formal resultante sobre o átomo de enxofre é +1 e sobre o átomo de oxigênio -1. Essa resultante de carga desestabiliza a molécula, por esse motivo é aceito o híbrido de ressonância com deslocalização de carga.



Talvez a característica mais interessante desse óxido seja sua natureza anfótera, ou seja, pode atuar como base ou ácido de Lewis dependendo da condição experimental.²⁹ Os pares de elétrons livres presentes nos átomos de enxofre e de oxigênio conferem ao SO_2 sua natureza de base de Lewis, enquanto os orbitais vazios (p e d) no átomo de enxofre conferem seu caráter de ácido de Lewis.³⁷ O SO_2 se comporta como base de Lewis frente a metais de transição⁴⁰ e como ácido de Lewis na presença de espécies doadoras de elétrons, por exemplo, compostos nitrogenados como aminas.⁴¹

O espectro Raman do SO_2 em fase líquida apresenta três bandas: 522, 1145 e 1336 cm^{-1} que correspondem aos modos $\delta(\text{SO}_2)$, $\nu_s(\text{SO}_2)$ e $\nu_{as}(\text{SO}_2)$. A banda referente ao estiramento simétrico é bastante intensa, sendo que as outras duas são melhores observadas quando o espectro é ampliado cerca de

10x. A banda que aparece em 1140 cm^{-1} corresponde ao estiramento $\nu_s(\text{S}^{34}_2\text{O})$.⁴²

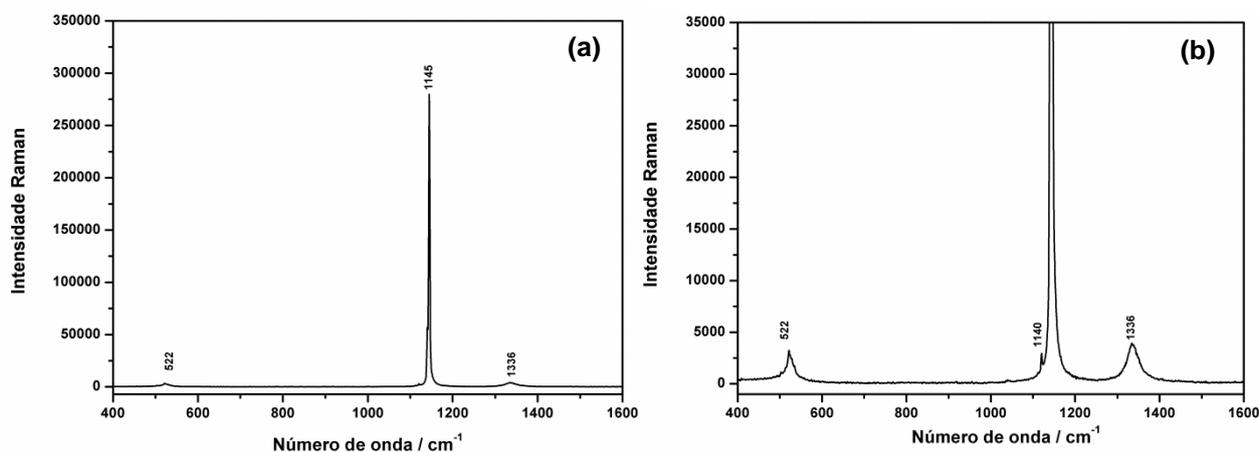


Figura 3: Espectro Raman do SO_2 em fase líquida (a) e ampliado cerca de 10x (b).

Desta forma, a banda que corresponde ao estiramento simétrico pode ser facilmente utilizada para monitorar a interação do SO_2 com diferentes espécies, já que a alteração do valor de número de onda da banda $\nu_s(\text{SO}_2)$ é um reflexo direto da alteração da constante de força das ligações S=O.

1.6. Aspectos teóricos das técnicas vibracionais utilizadas

A espectroscopia vibracional tem sido amplamente utilizada na resolução de problemas de ordem molecular dos mais diversos tipos. Constitui-se na observação da diferença de energia existente entre dois níveis vibracionais através da interação com radiação eletromagnética. Essa interação pode ser dada por absorção de fótons, no caso da espectroscopia no Infravermelho (IR), ou pelo espalhamento inelástico da luz, efeito físico observado na espectroscopia Raman. As duas técnicas citadas são complementares uma à outra, pois apesar de apresentarem as informações vibracionais da molécula,

são baseadas em fenômenos físicos diferentes, envolvem regras de seleção diferentes, entre outros aspectos que serão discutidos posteriormente.

1.6.1. Efeito Raman

Quando luz monocromática incide sobre uma amostra, diversos efeitos podem ocorrer, absorção, refração, espalhamento, entre outros. Em particular, uma pequena fração, aproximadamente 0,1% dessa luz é espalhada com o mesmo número de onda com a qual foi incidida. A esse fenômeno se dá o nome de espalhamento elástico da luz, ou espalhamento Rayleigh. Contudo, uma quantidade ínfima de fótons; cerca de 1 a cada 10^6 ou 10^7 , serão espalhados inelasticamente. Ao espalhamento inelástico da luz é dado o nome espalhamento Raman.⁴³ Se o fóton espalhado tem número de onda menor que o incidente, o espalhamento é denominado de Stokes e se o fóton é espalhado com número de onda maior que o incidente ocorre então o espalhamento anti-Stokes.⁴⁴ Uma ilustração esquemática que representa o espalhamento Rayleigh e o efeito Raman é mostrada na Figura 4.

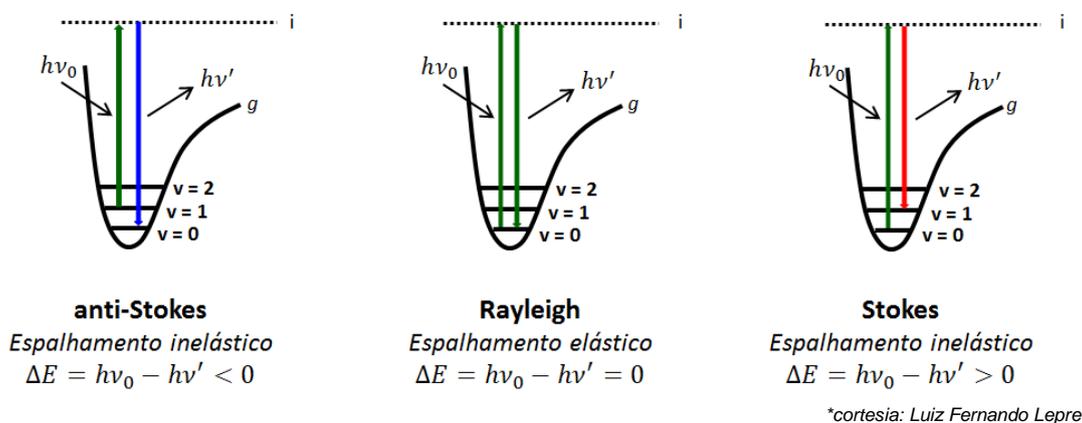


Figura 4: Representação esquemática do Espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes).

As diferenças de energia entre os fótons incidentes e os fótons espalhados inelasticamente correspondem à diferença entre níveis de energia

vibracionais. Essas diferenças são observadas no espectro e, são denominados de deslocamentos Raman, cuja escala é representada por número de onda (cm^{-1}).

A interação luz-matéria que ocorre no efeito Raman envolve a polarizabilidade da molécula (α), ou mais especificamente, a variação dessa propriedade com a coordenada vibracional, ou normal (Q_i) da molécula em torno da posição de equilíbrio.⁴⁵

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_i}\right)_0 \neq 0 \quad (6)$$

Quanto mais polarizável for a molécula ao interagir com o campo elétrico, maior será a intensidade do espalhamento Rayleigh, e quanto maior for a variação da polarizabilidade com a coordena normal, maior a intensidade da banda Raman correspondente. Além disso, para que a banda Raman seja observada é necessário considerar a regra de seleção $\Delta v = \pm 1$ no caso da *aproximação do oscilador harmônico*⁴⁵ No caso do oscilador anarmônico, tornam-se também permitidas as bandas harmônicas $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ e bandas de combinação, que na prática são dificilmente observadas devido a baixa intensidade. Como mencionado anteriormente, a quantidade de fótons espalhados inelasticamente é muito pequena, ou seja, a seção de choque Raman é intrinsecamente baixa, o que faz com que a técnica necessite de lasers de alta potência e de detectores de alta performance. No entanto, algumas estratégias eficazes podem ser utilizadas aumentar a seção de choque Raman em diversas ordens de grandeza.⁴³

Uma dessas estratégias é explorar o chamado efeito Raman Ressonante, que além de intensificar as bandas do espectro com fator de até 10^5 , tal intensificação é seletiva.⁴⁶

Esse efeito ocorre quando a energia da radiação incidente é coincidente ou muito próxima à energia de uma transição eletrônica permitida da molécula. A grande vantagem da espectroscopia Raman ressonante reside no fato de que as bandas atribuídas aos modos vibracionais associados às transições eletrônicas em questão serão intensificadas preferencialmente.⁴⁵ Ou seja, além da intensificação das bandas do espectro com fator de até 10^5 , ocorre a intensificação seletiva das bandas vibracionais associadas ao cromóforo, permitindo a obtenção de informações importantes acerca das transições eletrônicas.⁴⁶ Isto permite caracterizar a técnica Raman ressonante não apenas como uma técnica vibracional, mas vibrônica.⁴⁵

Os aspectos teóricos do efeito Raman Ressonante são bastante complexos, porém de forma bastante sucinta é possível destacar o formalismo de Albrecht⁴⁷ para a explicação desse fenômeno.

A intensidade Raman depende do quadrado do módulo do tensor de polarizabilidade de transição $|(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}|^2$, onde m e n são os estados final e inicial, respectivamente; $\rho\sigma$ são x, y ou z.

A equação de Kramers-Heisenberg-Dirac mostra que para $\alpha_{\rho\sigma}$ seja diferente de zero, os momentos de dipolo de transição devem ser diferentes de zero.⁴⁸

(7)

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle \psi_n | \mu_\rho | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \mu_\sigma | \psi_m \rangle}{v_{im} - v_0 + i\Gamma_i} + \frac{\langle \psi_n | \mu_\rho | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \mu_\sigma | \psi_m \rangle}{v_{im} + v_0 + i\Gamma_i} \right]$$

Sendo μ_p e μ_σ os componentes do momento de dipolo que atuam na parte eletrônica da equação; ν_0 e ν_{ri} números de onda de transição eletrônica e da radiação excitante, respectivamente; Γ_i fator de amortecimento (tempo de vida no estado $|i\rangle$); a somatória representa todos os estados vibrônicos. Essa aproximação leva à definição empregada por Albrecht para explicar matematicamente o efeito do Raman Ressonante que considera três termos A, B e C.

No caso de se utilizar radiação excitante coincidente com a frequência de absorção eletrônica, $\nu_0 \sim \nu_{ri}$, o denominador do primeiro termo entre colchetes diminui tendendo a zero e $(\alpha_{p\sigma})_{mn}$ tenderia ao infinito, se não fosse o fator de amortecimento Γ_i , ou seja, torna-se muito grande. Neste caso, o segundo termo entre colchetes pode ser desprezado. Essa aproximação corresponde ao termo A de Albrecht (equação 8), também conhecido como termo de Franck-Condon, pois considera o momento de transição independente da posição nuclear.

$$(\alpha_{p\sigma})_{mn} = (\mu_p)_{ge}^0 (\mu_\sigma)_{eg}^0 \sum_l \left[\frac{\langle n|m\rangle \langle l|m\rangle}{\nu_{el,gm} - \nu_0 + i\Gamma_l} \right] \quad (8)$$

Onde $|g\rangle$ é o estado eletrônico fundamental, $|e\rangle$ o estado eletrônico excitado e $|n\rangle$, $|m\rangle$, $|l\rangle$ estados vibracionais. No termo A estão contidas as integrais de recobrimento de Franck-Condon $\langle n|m\rangle \langle l|m\rangle$.

A aproximação de Born-Oppenheimer considera que as funções de onda dos estados vibrônicos podem ser escritas como um produto das funções de onda vibracionais e eletrônicas.

A intensificação Raman será significativa se: a) o momento de transição μ_{eg}^0 apresentar valor significativo, ou seja, a transição eletrônica deve ser totalmente permitida; b) pelo menos uma das integrais de recobrimento de

Franck-Condon deve ser diferente de zero. O princípio de Franck-Condon prevê que esses valores serão mais significativos se houver um deslocamento na coordenada de equilíbrio entre os estados eletrônico fundamental e o estado eletrônico excitado em questão, devido ao maior recobrimento das funções de onda vibracionais. Isso pode explicado considerando o modelo do oscilador harmônico, em que as funções de onda que descrevem esses dois estados tornam-se cada vez menos ortogonais à medida que a variação da coordenada nuclear de equilíbrio aumenta. Supondo também que a simetria molecular permanece inalterada nos dois estados eletrônicos, é necessário considerar um deslocamento na posição de equilíbrio. Assim, de forma prática, o termo A de Albrecht explica a intensificação Raman Ressonante de modos totalmente simétricos da molécula, observada na grande maioria dos casos.^{44,49} Por este motivo, os termos B e C não serão discutidos neste trabalho.

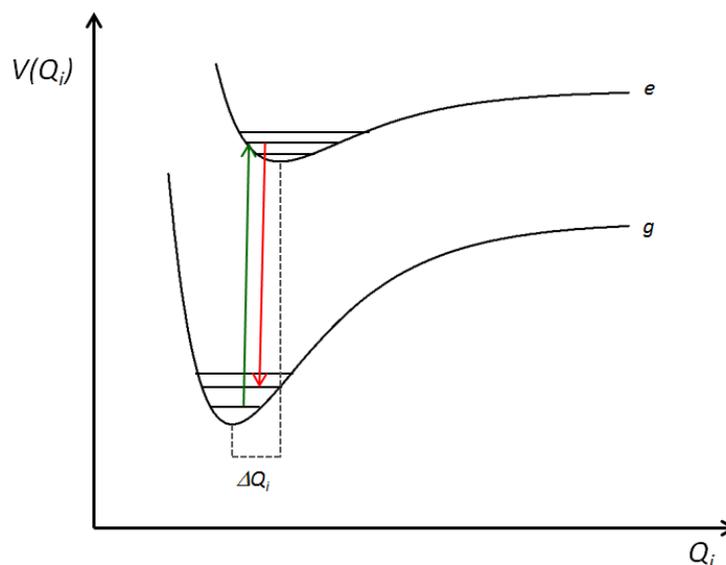


Figura 5: Representação esquemática das curvas potenciais do estado eletrônico fundamental e excitado envolvido no efeito Raman Ressonante.

1.6.2. Infravermelho (IR)

A espectroscopia no Infravermelho envolve basicamente a interação ressonante entre fótons da região do infravermelho com os estados vibracionais (auto-estados). A energia do fóton absorvido deve ser igual à diferença de energia entre dois estados vibracionais:

$$h\nu = E_1 - E_0 \quad (9)$$

A transição que ocorre entre esses dois estados vibracionais está representada na Figura 6 abaixo:

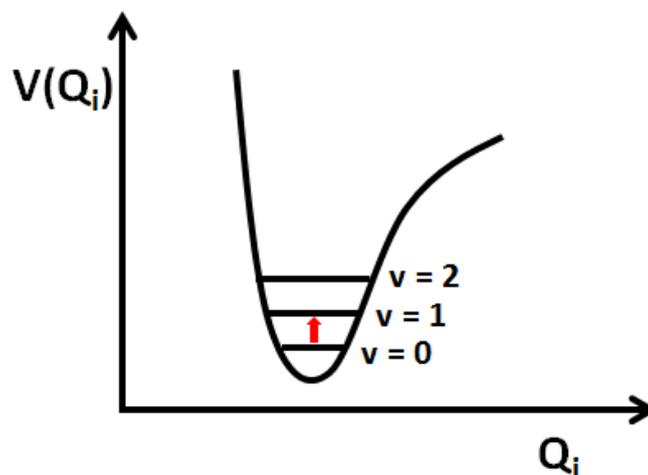


Figura 6: Representação esquemática da transição vibracional que ocorre no IR.

Para que haja atividade no IR de um modo vibracional da molécula, deve haver a variação do momento de dipolo elétrico μ , o que possibilita o acoplamento com o campo elétrico da radiação incidente, ou seja, o momento de dipolo da molécula deve variar em relação à coordenada normal (Q_i) em torno da posição de equilíbrio e seguir a regra de seleção $\Delta v = \pm 1$ (aproximação do oscilador harmônico).

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0 \neq 0 \quad (10)$$

A intensidade das bandas IR está relacionada com o momento de dipolo elétrico de transição μ_{nm} que pode ser expresso:

$$\mu_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \mu \psi_n d\tau \quad (11)$$

ψ_n e ψ_m representam as funções de onda correspondentes aos estados vibracional inicial e final (no caso do IR) da transição e μ o operador de momento de dipolo elétrico.⁴⁵

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho foi realizado com o objetivo de reinvestigar a natureza da interação de transferência de carga entre aminas aromáticas com o dióxido de enxofre por espectroscopia Raman e IR, sobretudo a espectroscopia Raman ressonante, contando ainda com o auxílio de cálculos DFT.

2.2. Objetivos Específicos

- Investigar sistematicamente os complexos formados entre as aminas aromáticas N,N-dimetilanilina (DMA), N,N-dietilanilina (DEA) e N-metanilina (NMA) com SO₂ via espectroscopia vibracional e cálculos DFT;
- Realizar um estudo Raman ressonante detalhado utilizando energias de excitação menores que à correspondente ao máximo de absorção na região do ultravioleta, ou seja, com enfoque na cauda que se estende na região do visível, responsável pela coloração vermelha desses complexos;
- Avaliar o efeito da temperatura na coloração dos complexos de transferência de carga utilizando a espectroscopia Raman ressonante.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Reagentes

Para a obtenção dos complexos moleculares amina-SO₂ foram utilizados os seguintes reagentes: dióxido de enxofre (SO₂ – MM 64 g mol⁻¹, PF: -76°C, PE: -10°C) 99% White Martins; N-metilanilina (NMA, C₆H₅NHCH₃ – MM 107,15 g mol⁻¹) 99% Sigma-Aldrich; N, N-dimetilanilina (DMA, C₆H₅N(CH₃)₂ – MM 121,18 g mol⁻¹) 99% Sigma-Aldrich; N, N-dietilanilina (DEA, C₆H₅N(C₂H₅)₂ – MM 149,23 g mol⁻¹) 99% Sigma-Aldrich.

3.2. Preparação dos complexos moleculares amina-SO₂

As aminas utilizadas são líquidas em condições ambientes e foram previamente destiladas sob baixa pressão, sendo que a DEA foi destilada utilizando hidreto de cálcio para garantir que esta estivesse seca, ou seja, sem água.

Em seguida, uma determinada quantidade de amina foi transferida para um tudo secador de gás adaptado que foi conectado a um sistema fechado para gás, em banho de gelo. Inicialmente foi passado um fluxo de nitrogênio na amina pura, este fluxo foi então interrompido e um fluxo de dióxido de enxofre foi passado através da amostra. Este fluxo de SO₂ foi interrompido após se observar a formação de um líquido viscoso de coloração vermelha bastante intensa. Posteriormente passou-se nitrogênio pela amostra por alguns minutos para eliminar o excesso de gás SO₂.

O complexo originado neste procedimento foi nomeado de 1:1. Tomando este como partida, foram realizadas diluições em 1:2; 1:3; 1:4 e 1:5 (mol/mol) com a amina correspondente ao complexo. As soluções, ou seja, o complexo de partida e suas diluições foram acondicionados em tubos de vidro tampados e vedados com Parafilm® e armazenados em geladeira para posterior análise.

3.3. Determinação Gravimétrica do SO₂

Na determinação gravimétrica do SO₂ presente no meio amina-SO₂, foi utilizada uma balança analítica Mettler Toledo (AL204). Inicialmente, a vidraria adaptada para a preparação do complexo contendo certa quantidade de amina foi pesada. O SO₂ foi borbulhado na amina e em seguida a vidraria contendo então o complexo pronto foi pesada novamente. A diferença na massa encontrada correspondeu a massa de SO₂ presente no complexo. Então a razão molar do SO₂ em cada amina foi calculada.

3.4. Obtenção dos espectros UV-VIS

Não foi possível obter o espectro de absorção UV-VIS dos complexos puro ou mesmo diluídos na própria amina ou em outro solvente. Os complexos estudados apresentam altíssimo coeficiente de absorvidade molar, e mesmo alterando as variáveis da Lei de Lambert-Beer não foi possível obter um espectro na faixa de absorvância aceitável.

3.5. Obtenção dos espectros vibracionais

Os espectros FTIR foram obtidos no espectrômetro Bruker-Alpha com resolução espectral de 2 cm^{-1} . As amostras foram colocadas entre duas placas de KRS-5 para líquidos.

Os espectros Raman normal foram registrados no espectrômetro Bruker (FT-Raman RFS 100, laser Nd/YAG $\lambda_0 = 1064\text{nm}$). As amostras foram condicionadas em tubos de vidro. A potência utilizada foi de 100 mW e a resolução de 1 cm^{-1} .

Os espectros de Raman Ressonante foram obtidos no equipamento Horiba Jobin-Yvon (T64000 – triplo monocromador com detector CCD refrigerado por nitrogênio líquido; laser misto Coherent Innova 70C Ar^+/Kr^+ (radiações 457,9 a 647,1 nm). As radiações utilizadas foram 647,1; 568,2; 514,5; 488 e 457,9 nm e a coleta da luz espalhada foi feita em *backscattering*, ou seja, a 180° . A potência do laser foi em torno de 20 a 50 mW e a fenda mecânica variada de 200 a $100\ \mu\text{m}$.

As amostras foram condicionadas em tubos de vidro finos e selados. Estes foram colocados no interior de um criostato Oxford Instruments (Optistat DN) onde a temperatura foi variada de 370 K a 200 K e cada intervalo de 10 ou 20 K foi registrado um espectro Raman em determinada radiação.

3.6. DFT

Os cálculos teóricos das geometrias das moléculas de dióxido de enxofre, das aminas e dos complexos foram realizados com programa

Gaussian03.⁵⁰ O método empregado foi o DFT (*density functional theory*) em que se utilizou o funcional híbrido B3LYP (*Becke's gradient-corrected Exchange correlation in conjunction with the Lee-Yang-Parr correlation functional with three parameters*)^{51,52} com base atômica 6-311++g(3df,3dp). Para os complexos aminas-SO₂ foi considerada a correção de *counterpoise* por conta do efeito BSSE (basis set superposition error).^{53,54} Os espectros Raman e IR teóricos foram obtidos a partir das geometrias otimizadas e foram plotados utilizando o programa Maple 9,5 utilizando largura de banda de 5 cm⁻¹ e o fator de correção da anarmonicidade de 0,9679.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A literatura abordando os complexos moleculares de transferência de carga que envolvem aminas e SO_2 é bastante extensa. Contudo, existem alguns aspectos que não estão esclarecidos, como por exemplo, em relação à estequiometria entre as espécies formadoras desses complexos, especialmente no caso das fases líquidas e gasosas. A interação entre uma molécula de amina alifática e uma molécula de SO_2 (complexos com estequiometria 1:1) é bem conhecida na literatura. Entretanto, no caso de complexos de aminas aromáticas, a coloração da solução resultante ainda necessita de explicações sobre sua natureza, principalmente pelo fato da cor se alterar com a variação de temperatura. Por este motivo, um estudo mais detalhado para a compreensão do processo de transferência de carga nesses sistemas é de extrema importância.

Dessa forma, foram realizados estudos espectroscópicos com o intuito de caracterizar três sistemas compostos por aminas aromáticas e SO_2 : N,N-dimetilanilina (DMA), N,N-dietilanilina (DEA) e N-metilanilina (NMA) complexados com dióxido de enxofre. O estudo Raman Ressonante é uma das técnicas mais eficazes para caracterizar espécies com diferentes energias de transição eletrônica devido à intensificação seletiva das bandas associadas aos cromóforos. Além disso, o estudo envolvendo a variação de temperatura é de suma importância para procurar esclarecer a mudança de cor desses complexos.

4.1. Caracterização das Aminas puras e após a complexação com SO₂

Neste trabalho foram estudados três sistemas envolvendo aminas aromáticas e dióxido de enxofre. As aminas escolhidas para tal estudo foram a N,N-dimetilanilina (DMA), N,N-dietilamina (DEA) e a N-metilanilina (NMA). Esta série de aminas aromáticas apresenta a seguinte ordem crescente de basicidade e de impedimento estérico NMA < DMA < DEA. No caso da protonação, apenas a basicidade é suficiente para determinar o equilíbrio, enquanto que no caso da complexação com SO₂ o impedimento estérico também deve ser levado em consideração, como será visto mais adiante.

Essas aminas ao se complexarem com o SO₂ apresentam características espectrais bastante interessantes. Desta forma, os complexos DMA-SO₂, DEA-SO₂ e NMA-SO₂ foram caracterizados utilizando Raman normal com radiação em $\lambda_0 = 1064$ nm. Os espectros IR desses complexos foram utilizados como suporte a fim de auxiliar na atribuição dos alguns modos vibracionais. Os cálculos DFT (B3LYP/6-311++g(3df,3dp)) foram indispensáveis na atribuição das bandas Raman e IR, na determinação das distâncias de ligação das aminas e do dióxido de enxofre antes e após a complexação além de auxiliar na escolha da geometria de menor energia a ser considerada.

4.1.1. DMA e complexo DMA-SO₂

A Figura 7 mostra os espectros experimentais FTIR e FTRaman (a) e os espectros DFT da amina pura (b). Os espectros experimentais FTIR e FTRaman do complexo DMA-SO₂ estão apresentados em (c) e os espectros teóricos correspondentes em (d).

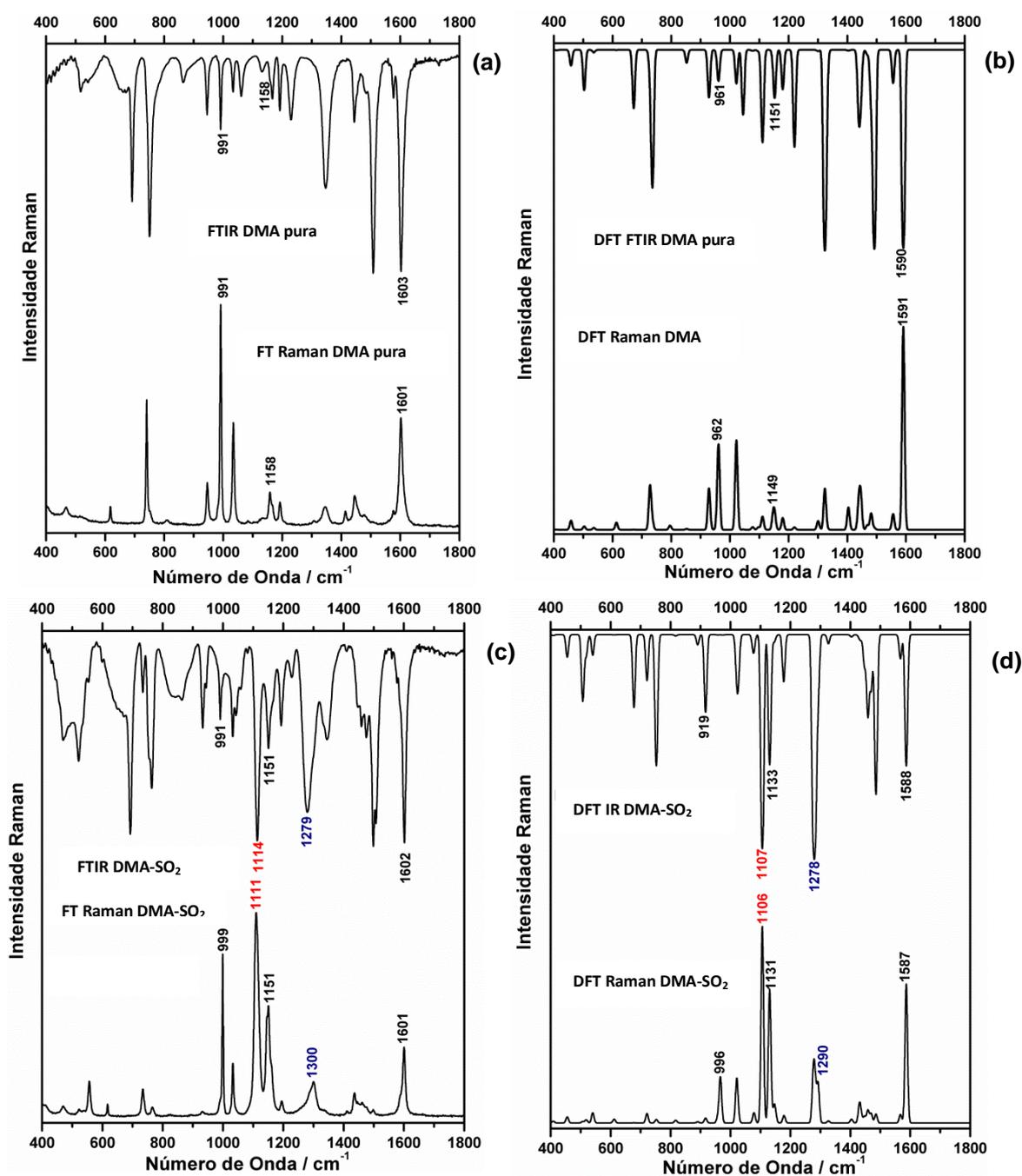


Figura 7: Espectros da DMA pura experimentais FTIR e FTRaman (a) e calculados (b) e do complexo da DMA-SO₂ experimentais FTIR e FTRaman (c) e calculados (d).

O espectro Raman experimental da DMA pura apresenta as principais bandas em 991, 1158 e 1602 cm^{-1} . Os espectros DFT apresentaram boa correlação com os espectros experimentais, o que possibilitou a atribuição das bandas vibracionais. O número de onda Raman observada em 991 cm^{-1} foi

atribuída ao modo ϕ_{12} , a banda em 1158 cm^{-1} aos modos $\nu(\phi\text{-N}) + \phi_{18a} + \delta(\text{CH}_3)$ e a banda em 1602 cm^{-1} a ϕ_{8a} .

Após a complexação da DMA com SO_2 , observa-se as seguintes alterações: o aparecimento de uma banda muito intensa em 1111 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico do $\text{SO}_2 - \nu_s(\text{SO}_2)$, enquanto a banda em 1300 cm^{-1} é atribuída ao estiramento anti-simétrico do $\text{SO}_2 - \nu_{as}(\text{SO}_2)$. As bandas observadas em 999 e 1151 cm^{-1} são facilmente associadas às bandas em 991 e 1158 cm^{-1} , deslocadas devido à complexação da DMA com o dióxido de enxofre.

Ao compararmos os modos $\nu_s(\text{SO}_2)$ e $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ do complexo com os do SO_2 em fase líquida 1145 e 1336 cm^{-1} , respectivamente, observa-se um deslocamento desses modos. Para o modo simétrico do SO_2 a variação de -34 cm^{-1} e para o modo anti-simétrico -36 cm^{-1} . Isto ocorre porque com a complexação, a ordem de ligação do SO_2 diminui devido ao preenchimento de orbitais anti-ligantes do SO_2 , acarretando na diminuição da número de onda observado.

As demais atribuições das bandas dos espectros da DMA pura e do complexo DMA- SO_2 foram realizadas com auxílio dos cálculos DFT. As atribuições aos modos referentes ao anel aromático foram descritas pela notação de Varsanyi (Apêndice 1). Estas atribuições estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Atribuições dos modos vibracionais às bandas observadas no espectro Raman da DMA pura e complexada com SO₂ e suas correspondentes no espectro IR.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$							Atribuição
DMA		IR	DMA-SO ₂		IR		
Raman Experimental	Calculado		Raman Experimental	Calculado			
-	-	-	357	341	-	$\omega(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$	
399	391	-	409	385	-	$\delta(\phi\text{-N}) + \phi_{6a}$	
468	458	-	470	454	471	$\delta(\phi\text{-N})$	
-	-	-	557	540	521	$\nu(\text{N}(\text{CH}_3)_2) + \phi_{6a}$	
618	613	-	617	612	-	ϕ_{6b}	
741	728	-	734	721	734	$\phi_{6a} + \nu_s(\text{N}-\phi)$	
-	-	-	766	752	764	ϕ_{11}	
946	928	946	-	-	-	-	
991	962	991	991	-	991	ϕ_{12}	
-	-	-	999	966	999	ϕ_{12}	
1034	1022	1036	1033	1021	1035	ϕ_{18a}	
-	-	-	1111	1106	1114	$\nu_s(\text{SO}_2) + \omega(\text{CH}_3)_2 + \phi_{18b}$	
-	-	-	1146	-	-	-	
-	-	-	1151	1131	1151	$\nu(\phi\text{-N}) + \phi_{18a} + \delta(\text{CH}_3)$	
1158	1149	1167	1158	1147	-	$\phi_{18a} +$	
1192	1180	1192	1195	1179	1193	$\phi_{14} + \nu_{as}(\text{N}-\text{CH}_3)$	
-	-	-	1300	1290	1279	$\nu_{as}(\text{SO}_2) + \nu(\phi\text{-N}) + \phi_{19a}$	
1346	1323	1347	-	-	-	-	
1414	1404	-	-	-	-	-	
1445	1441	1444	1436	1431	-	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{umbrela}}$	
-	-	-	1499	1486	1498	ϕ_{18a}	
1602	1591	1603	1601	1587	1602	$+ \delta(\text{CH}_3)_{\text{scissoring}}$	
						ϕ_{8a}	

*atribuição aos modos vibracionais segundo a notação de Varsanyi

Existem outras bandas da DMA que se deslocam com a complexação com o SO₂, porém não serão discutidas no estudo em questão. É importante mencionar que a banda em 1602 cm⁻¹, atribuída ao modo característico ϕ_{8a} do anel não se desloca. Isso é um fato importante a ser considerado posteriormente no estudo do Raman ressonante.

Com as alterações observadas nos espectros da DMA antes e após a complexação é possível verificar espectroscopicamente que de fato há a transferência de carga da amina para o SO₂, principalmente pela alteração envolvida nos modos de estiramento desta espécie.

A partir da geometria otimizada por cálculos DFT, é possível analisar as distâncias de ligação. A Figura 8 mostra a estrutura do complexo DMA-SO₂ otimizada.

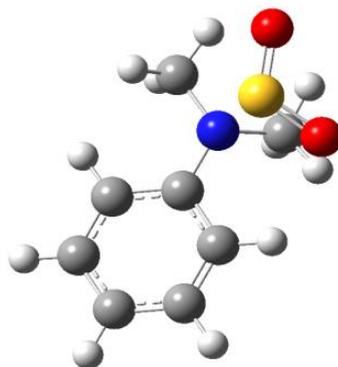


Figura 8: Estrutura com geometria otimizada obtida por DFT (B3LYP/6-311++g(3d,3pd)) para o complexo DMA-SO₂.

As distâncias observadas para a geometria otimizada para a DMA antes e após a complexação estão mostradas na Tabela 2.

TABELA 2: Distâncias interatômicas em ângström (Å) calculadas para a DMA pura, SO₂ livre e para o complexo CT DMA-SO₂.

	Distância Interatômica / Å		
	N-φ	N-S	S=O
DMA	1,388	-	-
DMA-SO ₂	1,426	2,579	1,448
SO ₂	-	-	1,458

A distância de ligação entre o enxofre e o oxigênio para o SO₂ livre é de 1,448 Å, e após a complexação aumenta para 1,458 Å, o que está de acordo com a diminuição de número de onda observada nos espectros. A distância interatômica dos átomos nitrogênio e carbono aromático na DMA mede 1,388 Å e após a complexação aumenta para 1,426 Å. A distância entre os átomos nitrogênio e enxofre é 2,579 Å. O aumento da distância entre o N e o anel aromático pode ser justificado pelo fato de que com a interação, a ligação entre

o anel e o nitrogênio se enfraqueça devido a diminuição do caráter de dupla já que o par de elétrons está agora comprometido na interação com o SO₂.

4.1.2. DEA e o complexo DEA-SO₂

A mesma caracterização foi realizada para o complexo formado entre a N,N-dietilanilina e SO₂.

Os espectros experimentais FTIR e Raman da DEA pura são apresentados na Figura 8 (a) e os respectivos espectros teóricos na Figura 8 (b). Após a complexação, os espectros experimentais (c) e teóricos (d) também foram obtidos para comparação.

O espectro Raman da DEA pura apresenta as principais bandas em 987, 1157 e 1598 cm⁻¹. As atribuições dessas bandas são, respectivamente, $\phi_{12} + \nu_s(\text{N}-(\text{CH}_3)_2)$, $\nu_{as}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ e $\phi_{8a} + \delta(\text{CH}_3)_{\text{scissoring}}$. Após a formação do complexo, o espectro do DEA-SO₂ mostrou o aparecimento de bandas em 995, 1116, 1140 e 1232 cm⁻¹. As atribuições a essas bandas foram baseadas nos cálculos DFT e são ϕ_{12} , $\nu_s(\text{SO}_2)$, e $\nu_{as}(\text{SO}_2)$. Em um trabalho anterior a banda em 1140 cm⁻¹ foi atribuída como SO₂ livre,³¹ contudo ainda há dúvidas com relação à essa atribuição. Como observado para o caso DMA-SO₂, há o aparecimento das bandas correspondentes aos estiramentos simétrico e anti-simétrico do SO₂. O $\nu_s(\text{SO}_2)$ tem deslocamento de -29 cm⁻¹ e o $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ de -104 cm⁻¹, comparando-se esses valores com os observados para o espectro Raman do SO₂ em fase líquida. A banda em 995 cm⁻¹ pode ser interpretada como um deslocamento da banda em 987 cm⁻¹ da DEA pura, que após de complexar se desloca +8 cm⁻¹.

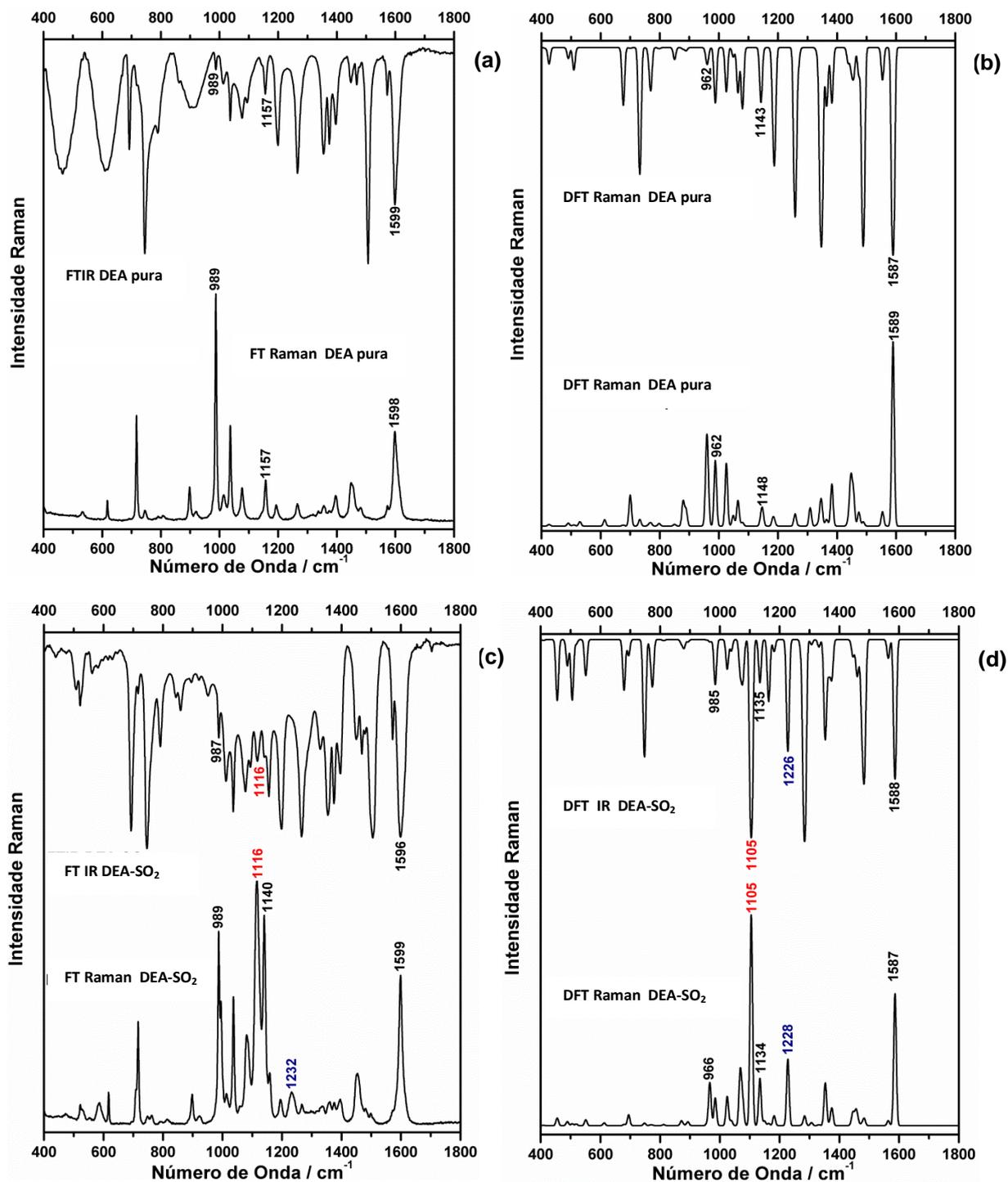


Figura 9: Espectros da DEA pura experimentais FTIR e FTRaman (a) e calculados (b) e do complexo da DEA-SO₂ experimentais FTIR e FTRaman (c) e calculados (d).

A Tabela 2 apresenta as atribuições para as bandas observadas nos espectros de IR e Raman da DEA pura e complexada, baseadas nos cálculos DFT.

Tabela 3: Atribuições dos modos vibracionais às bandas observadas no espectro Raman da DEA pura e complexada com SO₂ e suas correspondentes no espectro IR.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$						
DEA		DEA-SO ₂		Atribuição		
Raman	IR	Raman	IR			
Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental		
326	317	-	326	-	-	
-	-	-	368	388	$\delta(\text{N-C})+\delta(\text{CH}_3)$	
398	385	-	395	455	$\nu(\text{C-f})+\omega(\text{CH}_3)$	
533	530	-	522	489	$\delta(\text{SO}_2)+\delta(\text{C-C})$	
-	-	-	586	551	$\phi_{16b}+\delta(\text{N-C})$	
618	613	619	617	613	614	
717	700	-	717	695	$\phi_{6a}+\nu_s(\text{N}-(\text{CH}_3)_2)$	
746	732	745	750	-	745	
898	879	862	898	872	842	
989	962	989	987	966	987	
-	-	-	995	-	-	
1015	988	1013	1013	985	-	
1037	1025	1037	1037	1025	1036	
1077	1065	1078	1081	1069	1078	
-	-	-	1116	1105	-	
-	-	-	1140	1134	-	
1157	1148	1156	1156	1149	1156	
1193	1183	1199	1195	1182	1198	
-	-	-	1232	1228	-	
1266	1258	1266	1267	1284	1266	
1338	1309	-	1335	1307	1355	
1355	1347	1355	1361	1332	1377	
1397	1382	1397	1396	1375	1400	
-	-	-	-	-	-	
1449	1459	1448	1453	1447	1460	
1485	1474	1471	1497	1483	-	
1598	1589	1596	1599	1587	1598	

*atribuição aos modos vibracionais segundo a notação de Varsanyi

Com base nos espectros Raman e IR obtidos para o complexo DEA-SO₂ é possível comprovar que a interação entre a DEA e o SO₂ resulta em um complexo de transferência de carga por um mecanismo similar com o que ocorre para a DMA, como esperado.

A geometria do complexo DEA-SO₂ otimizada por DFT é mostrada na Figura 9. A molécula de DEA possui três conformações diferentes em relação aos grupos etilas ligados ao átomo de nitrogênio. A geometria ilustrada na Figura 10 representa o confômero de menor energia, cujos espectros teóricos apresentam a melhor concordância com os experimentais.

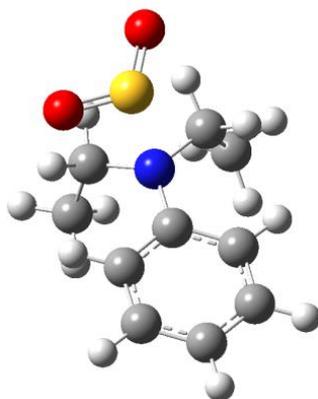


Figura 10: Estrutura com geometria otimizada obtida por DFT (B3LYP/6-311++g(3d,3pd)) para o complexo DEA-SO₂.

A Tabela 4 apresenta os valores das distâncias interatômicas para a DEA e para o complexo DEA-SO₂.

TABELA 4: Distâncias interatômicas em ângström (Å) calculadas para a DEA pura e para o complexo DEA-SO₂ assim como para o SO₂.

	Distância Interatômica / Å		
	N-φ	N-S	S=O
DEA	1,386	-	-
DEA-SO ₂	1,413	2,690	1,448
SO ₂	-	-	1,458

A partir da estrutura do DEA-SO₂, foram medidas as distâncias interatômicas. O valor obtido para a ligação S=O é 1,448 Å e entre os átomos N e o carbono aromático 1,413 Å. A distância entre o átomo de nitrogênio e o enxofre é 2,690 Å. Comparando esses valores com os calculados para as espécies antes a complexação; o SO₂ como visto mede 1,458 Å e no caso da

DEA, a distância entre N e o anel é de 1,386 Å. Ou seja, a ligação S=O aumenta na ordem de 0,01 Å, enquanto que a distância entre o nitrogênio e o carbono aromático aumenta devido à participação do anel aromático no processo de transferência de carga por ressonância.

4.1.3. NMA e o complexo NMA-SO₂

A terceira amina aromática estudada foi a NMA. A caracterização desta amina pura e do seu complexo com dióxido de enxofre foi realizada baseando-se nos espectros FTIR e FTRaman experimentais e calculados por DFT. A Figura 11 mostra os espectros experimentais FTRaman e FTIR (a) e os espectros teóricos da NMA. Os espectros experimentais do NMA-SO₂ (c) assim como o DFT (d).

A partir do espectro Raman da NMA é possível verificar as bandas mais relevantes em 991, 1153 e 1600 cm⁻¹, atribuídas respectivamente aos modos ϕ_{12} , ϕ_{9b} e ϕ_{8a} . Após a formação do complexo com o SO₂, são observadas bandas em 998, 1115 e 1243 cm⁻¹. A banda em 1115 cm⁻¹ é atribuída ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ e a banda em 1243 cm⁻¹ ao modo $\nu_{as}(\text{SO}_2)$, ou seja, essas bandas tem deslocamento de -30 e -93 cm⁻¹ em comparação às bandas observadas para o SO₂ puro (fase líquida). A banda em 998 cm⁻¹ do complexo é correspondente à banda em 991 cm⁻¹ da amina pura. Um fato interessante que pode ser observado no espectro do NMA-SO₂ é a banda em 1153 cm⁻¹ não apresentar deslocamento evidenciado pelo aparecimento de uma banda próxima a ela com número de onda menor.

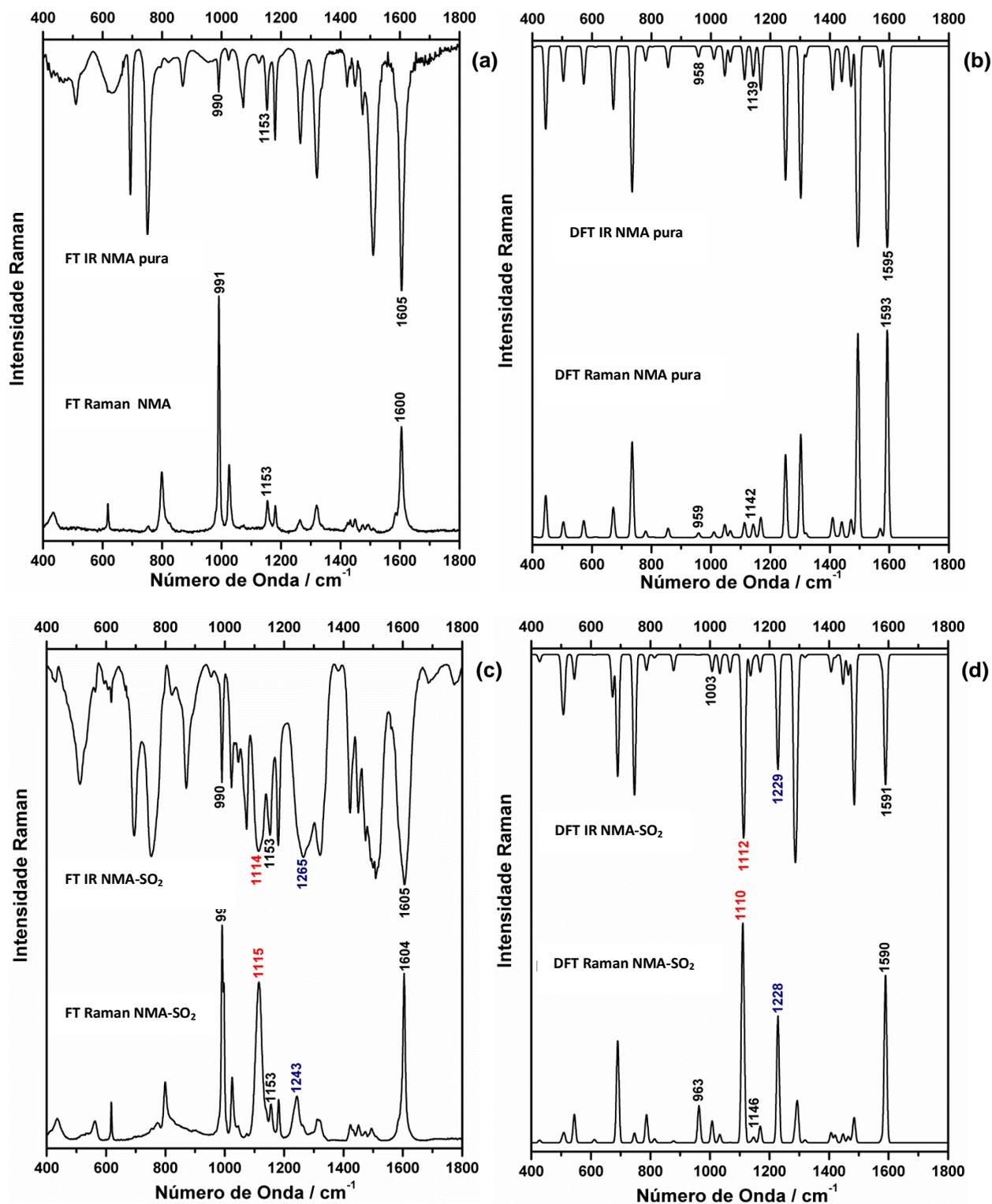


Figura 11: Espectros da NMA pura experimentais FTIR e FTRaman (a) e calculados (b) e do complexo da NMA-SO₂ experimentais FTIR e FTRaman (c) e calculados (d).

As atribuições, segundo a notação de Varsanyi, dos modos observados nos espectros estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Atribuições dos modos vibracionais às bandas observadas no espectro Raman da NMA pura e complexada com SO₂ e suas correspondentes no espectro IR.

NMA		NMA-SO ₂		Atribuição		
Raman		IR	Raman		IR	
Experimental	Calculado	Experimental	Experimental	Calculado	Experimental	
-	-	-	436	509	-	$\delta(\phi-N)+\phi_{6a}$
620	612	629	618	612	617	ϕ_{6a}
801	781	751	798	787	752	$\phi_{6a}+v(N-\phi)$
991	959	990	991	963	990	ϕ_{12}
-	-	-	998	-	-	ϕ_{12}
1028	1010	1024	1025	1033	1023	$\omega(\text{CH}_3)+\phi_{18a}$
-	-	-	1115	1110	1114	$v_s(\text{SO}_2)$
1153	1142	1153	1153	1146	1153	ϕ_{9b}
1180	1168	1180	1182	1169	1180	$\phi_{9a}+\delta(\text{CH}_3)$
-	-	-	1243	1228	1265	$v_{as}(\text{SO}_2)+\delta(\text{CH}_3)_u$
1267	1251	1265	-	-	-	$mbrela+\delta(N-H)$
1320	1302	1321	1318	1293	1321	-
1434	1425	1423	1424	1407	1422	-
1449	1440	1439	1451	1421	1450	$\delta(\text{CH}_3)$
1475	1479	1474	1472	1447	1474	$\delta(\text{CH}_3)_{scissoring}+\phi_8$
1493	1494	-	1496	1484	-	$\delta(\text{CH}_3)_{scissoring}+\delta(N-H)$
1585	1569	-	-	-	-	-
1600	1593	1605	1604	1590	1605	ϕ_{8a}

**atribuição aos modos vibracionais segundo a notação de Varsanyi*

O cálculo DFT também forneceu a estrutura do complexo NMA-SO₂ com a geometria otimizada que pode ser observada na Figura 12.

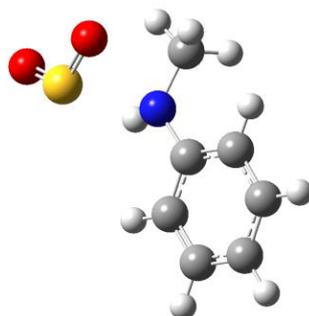


Figura 12: Estrutura com geometria otimizada obtida por DFT (B3LYP/6-311++g(3d,3pd)) para o complexo NMA-SO₂.

As distâncias interatômicas do complexo NMA-SO₂ assim para a NMA antes da complexação estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6: Distâncias interatômicas em ângström (Å) calculadas para a NMA pura e para o complexo NMA-SO₂.

	Distância Interatômica / Å		
	N-φ	N-S	S=O
NMA	1,386	-	-
NMA-SO ₂	1,406	2,603	1,447
SO ₂	-	-	1,458

As distâncias interatômicas calculadas entre as ligações N-anel aromático, S=O e N-S são 1,406; 1,458 e 2,603 Å, respectivamente. Comparando com o valor observado para a NMA pura, a ligação nitrogênio-anel aromático mede 1,386 Å, ou seja, com a complexação com dióxido de enxofre, essa ligação aumenta pela mesma razão descrita para os outros dois sistemas. A ligação S=O também aumenta, assim como nos outros casos.

Com a obtenção das geometrias das moléculas de complexo, a atribuição aos número de onda é facilitada. As demais atribuições para o espectro Raman da NMA e do complexo NMA-SO₂ estão apresentadas na Tabela 5.

Comparando-se os espectros Raman dos três complexos na região dos modos $\nu_s(\text{SO}_2)$ e $\nu(\text{N-}\phi)$, é possível verificar a semelhança entre os perfis espectrais, com algumas diferenças sutis.

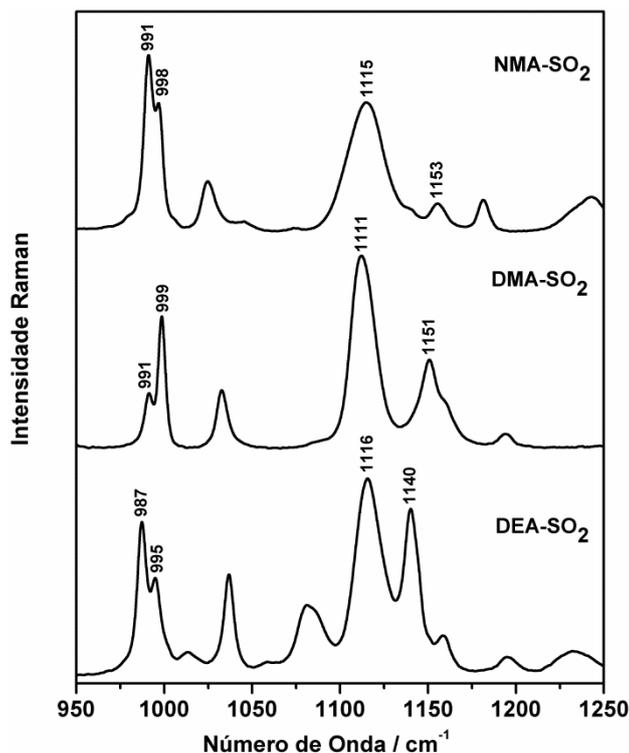


Figura 13: Espectros FTRaman dos complexos DEA-SO₂, DMA-SO₂ e NMA-SO₂.

Nos espectros Raman dos complexos DMA-SO₂ e DEA-SO₂ há a presença de uma banda em 991 cm⁻¹ atribuída ao modo 12 do anel (ϕ_{12}) e outra banda com maior número de onda 999 e 998 cm⁻¹, respectivamente. Essa banda de maior número de onda pertence unicamente ao complexo, sendo que a de menor número de onda (991 cm⁻¹) é observada para as duas aminas puras. No caso da DEA, há também a presença de uma banda nessa região, 987 cm⁻¹, atribuída ao modo $\phi_{12}+v_s(\text{N-C})$, sendo que este último se refere ao estiramento simétrico entre os átomos de nitrogênio e os grupos etila ligados a ele. O complexo DEA-SO₂ apresenta a banda deslocada correspondente a esta em 995 cm⁻¹. A partir das intensidades relativas observadas para essas bandas, pode-se supor que a quantidade de complexo DMA-SO₂ é maior do que amina pura e para os outros complexos observa-se situação inversa.

No caso da banda característica do modo simétrico do SO_2 para o DMA- SO_2 e DEA- SO_2 a banda apresenta formato bastante semelhante assim como intensidades relativas. Para o DEA- SO_2 o valor observado é de 1116 cm^{-1} , 5 cm^{-1} a mais que o valor observado para DMA- SO_2 . Isso ocorre porque mesmo sendo a DEA uma base mais forte que a DMA, o impedimento estérico dos grupos etila é significativo e faz com que haja a diminuição da interação de transferência de carga. No caso do NMA- SO_2 , o valor para $\nu_s(\text{SO}_2)$ é 1115 cm^{-1} . Observa-se também que para esses dois complexos aparecem bandas em maior número de onda; para o DMA- SO_2 em 1151 e para o DEA- SO_2 em 1140 cm^{-1} , que podem ser entendidas, a princípio como deslocamentos da banda próxima a 1158 cm^{-1} nas aminas puras. No caso do NMA- SO_2 , a banda correspondente ao $\nu_s(\text{SO}_2)$ é mais larga e menos intensa quando comparada com as outras duas aminas. Outro ponto é que aparentemente a banda em 1153 cm^{-1} , observada para a NMA pura, parece não sofrer nenhum deslocamento para número de ondas menores.

Apesar da NMA- SO_2 ser menos básica que as outras duas aminas, o átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio interage com o oxigênio do dióxido de enxofre por ligação de hidrogênio. Isto pode ser evidenciado pelo espectro IR desse complexo na região de N-H. Para a NMA pura a banda referente ao estiramento N-H é observado em 3415 cm^{-1} . Após a formação do complexo NMA- SO_2 observa-se duas bandas nessa região: 3418 e 3311 cm^{-1} . A primeira banda pode ser atribuída ao $\nu(\text{N-H})$ da amina. A outra banda aparece no espectro com a formação do complexo, pois durante esse processo, o hidrogênio ligado ao nitrogênio da amina interage com um dos átomos de oxigênio do SO_2 por ligação de hidrogênio. Essa interação promove o

enfraquecimento da ligação N-H, fazendo com que a banda correspondente a este modo seja observada em número de onda menor. A Figura 14 mostra o espectro IR da NMA pura e do complexo NMA-SO₂:

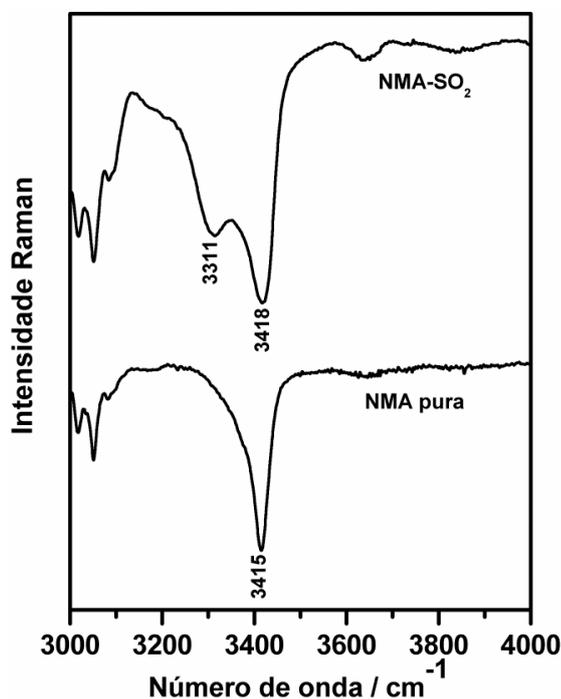


Figura 14: Espectros FTIR da NMA pura (a) e do complexo NMA-SO₂ (b).

A Tabela 7 traz a comparação dos valores de distâncias interatômicas e de energia de reação para os três sistemas estudados.

TABELA 7: Distâncias interatômicas em ångström (Å) calculadas para as aminas puras, SO₂ livre e para os complexos CT.

	Distância Interatômica / Å		
	N-φ	N-S	S=O
DMA	1,388	-	-
DMA-SO ₂	1,426	2,579	1,448
DEA	1,386	-	-
DEA-SO ₂	1,413	2,690	1,448
NMA	1,386	-	-
NMA-SO ₂	1,406	2,603	1,447
SO ₂	-	-	1,458

A partir dos valores de distâncias calculados por DFT, é possível observar que a distância entre os átomos de nitrogênio e carbono aromático aumentou e o comprimento da ligação S=O diminuiu. Também com base nos cálculos é possível observar que a transferência de carga é mais efetiva no complexo DMA-SO₂. Apesar de a DEA ser uma base mais forte por conter dois grupamentos etila, o impedimento estérico é significativo, pois esses grupos são muito volumosos. No caso da NMA, que é uma base muito mais fraca o complexo se dá sim por transferência de carga, porém outro fator que mantém a amina e o SO₂ conectados é a ligação de hidrogênio de baixa magnitude entre o átomo de hidrogênio da NMA e o átomo de oxigênio do dióxido de enxofre, como discutido acima.

4.2. Efeito da diluição dos complexos

Os complexos CT moleculares encontram-se em equilíbrio entre a fase líquida do complexo e a fase gasosa do dióxido de enxofre:



Ou seja, por mais efetiva que seja a interação entre a amina e o SO₂, sempre haverá moléculas de dióxido de enxofre livres no meio. Levando em conta este fato e de que no espectro Raman do complexo DEA-SO₂ há a presença de uma banda em 1140 cm⁻¹, sendo esse valor muito próximo ao que se observa para o modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ do dióxido de enxofre em fase líquida, 1145 cm⁻¹, esta banda poderia ser atribuída ao SO₂ livre no meio. Assim, uma das

formas de diminuir a quantidade de SO_2 livre no meio é a adição de amina no meio reacional, pois a presença de amina faz com que o equilíbrio seja deslocado no sentido da formação dos produtos, ou seja, com a adição de amina o SO_2 que estaria livre se complexa com a amina. O complexo foi então diluído na própria amina correspondente a ele. A adição de amina provoca então a formação de uma quantidade maior de complexo.

O complexo original denominado 1:1 foi diluído nas proporções 1:2 até 1:5 (mol/mol), ou seja, sempre um mol de complexo para 2, 3, 4 ou 5 mols de amina. A Figura 15 apresenta os espectros Raman obtidos em $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$ para os complexos DMA- SO_2 (a), DEA- SO_2 (b) e NMA- SO_2 (c) nas cinco proporções.

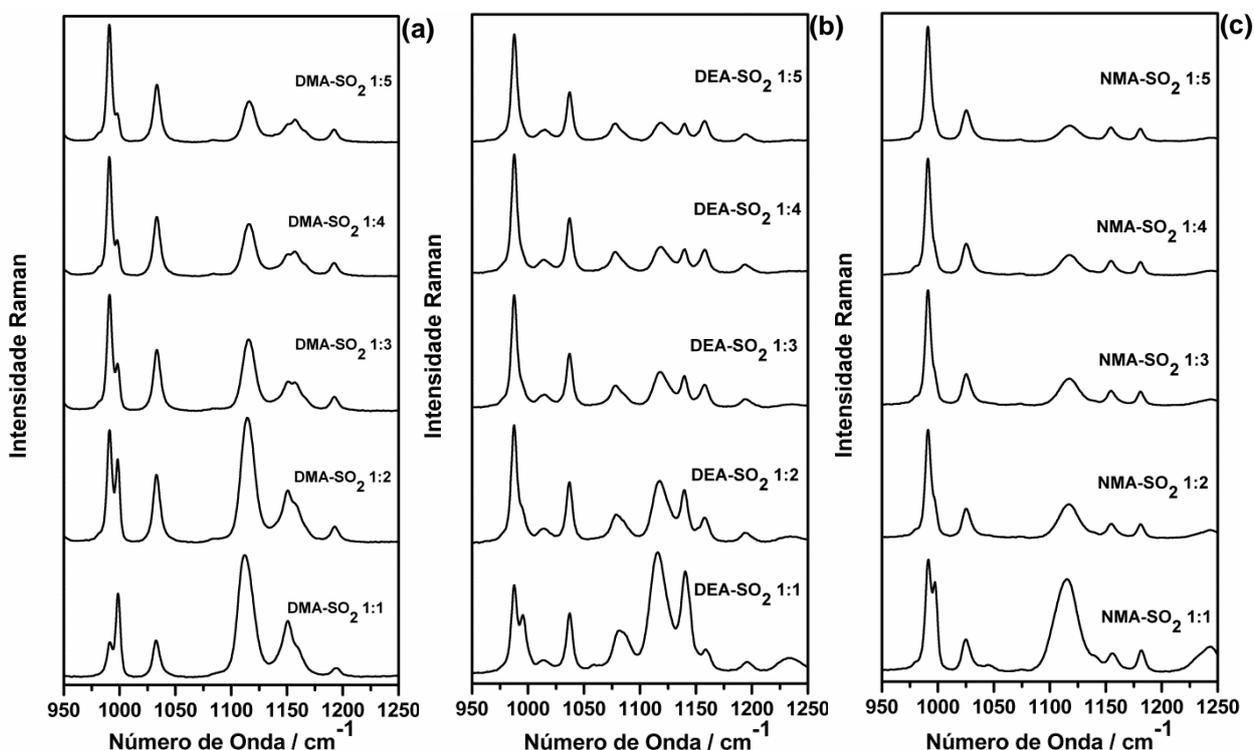


Figura 15: Espectros FTRaman para os complexos DMA- SO_2 (a), DEA- SO_2 (b) e NMA- SO_2 (c) em diferentes proporções complexo-amina pura (mol/mol).

A adição de DMA ao complexo DMA-SO₂ provocou um deslocamento da banda em 1111 cm⁻¹ para 1115 cm⁻¹ nas três primeiras diluições, chegando a 1116 cm⁻¹ na proporção 1:5. É nítida também a diminuição da intensidade da banda em 999 cm⁻¹ e como a banda em 991 cm⁻¹ tem sua intensidade aumentada. Com a diluição, a quantidade de amina se torna tão grande no meio que sobrepõe a intensidade do espectro do complexo DMA-SO₂.

A banda correspondente ao estiramento simétrico do SO₂ apresenta deslocamento para número de ondas maiores com a diluição, o que indica uma menor interação, lembrando que $\nu_s(\text{SO}_2)$ é observado em 1145 cm⁻¹ para o SO₂ puro. Uma possível explicação para este fato seria a solvatação do complexo DMA-SO₂ por moléculas de DMA, o que perturbaria a interação, já que neste caso haveria uma competição entre as aminas pelo SO₂. A variação do número de onda dessa banda se torna constante com a diluição, como esperado.

Para os outros dois sistemas estudados, o mesmo perfil foi observado. No caso do complexo DEA-SO₂, em que o modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ cai em 1116 cm⁻¹ teve um deslocamento de +1 cm⁻¹ para as três primeiras diluições e de +2 cm⁻¹ para a proporção 1:5. Deslocamento menor do que o observado para DMA-SO₂. E para o NMA-SO₂, a banda referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ em 1115 cm⁻¹ varia +2 cm⁻¹ para a proporção 1:2 e chega em 1118 cm⁻¹ para as outras três diluições.

4.3. Razão da absorção do SO₂ pelas aminas

A interação do dióxido de enxofre por aminas se dá via transferência de carga. A eficiência do processo de absorção depende da basicidade da amina. Aminas aromáticas são naturalmente mais fracas que aminas alifáticas. Neste

trabalho, em que foram estudados os sistemas DMA, DEA e NMA complexados com SO₂, a eficiência na absorção de SO₂ foi determinada gravimetricamente através da massa de SO₂. A razão molar entre SO₂/aminas para a DMA foi de 1:1, para a NMA 1:1 e para a DEA 0,2 (1:5), ou seja, existe uma menor absorção do SO₂ pela DEA, mesmo esta sendo a amina mais básica da série em questão (pK_b 7,44). Isto se dá pelo grande impedimento estérico ocasionado pelos grupos etilas ligados ao nitrogênio. No caso da DMA e NMA que as razões são praticamente as mesmas, a diferença entre a basicidade é grande (pK_b 8,94 e 9,15, respectivamente), porém a NMA possui um hidrogênio que potencialmente faz ligações de hidrogênio.

4.4. Raman Ressonante

O Raman ressonante está intimamente relacionado com o espectro de absorção da molécula em estudo, pois é a partir da energia de absorção de determinado cromóforo da molécula que serão definidas as radiações excitantes a serem utilizadas para a obtenção dos espectros em ressonância.

É importante mencionar que o estudo Raman ressonante desses complexos foi realizado anteriormente,^{31,32} e que a transição observada em ~350 nm já foi bem esclarecida. Novamente, o objetivo principal desta dissertação é investigar detalhadamente a assimetria da banda de transferência de carga, responsável pela coloração vermelha intensa desses complexos. Portanto, foi realizada uma reinvestigação Raman ressonante dos complexos utilizando as radiações laser (λ_0) em 647,1; 568,2; 514,5; 488 e

457,9 nm, ou seja, radiações com comprimento de onda maior que o da transição em 350 nm.

4.4.1. Complexo DMA-SO₂

O complexo DMA-SO₂ possui altíssimo coeficiente de absorvidade molar, tornando a obtenção do espectro de absorção UV-VIS praticamente impossível, mesmo em altas diluições.

Porém, apesar dessa limitação experimental, conseguiu-se um espectro UV-VIS deste complexo que está apresentado na Figura 16.

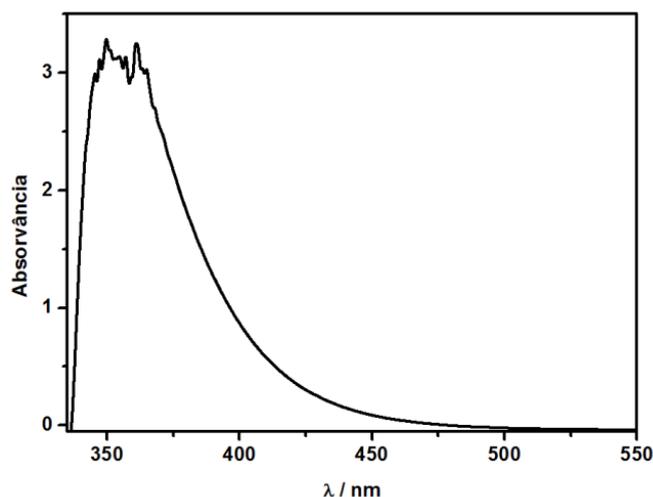


Figura 16: Espectro UV-VIS do complexo DMA-SO₂.

Observando-se o espectro, é possível verificar uma banda de absorção entre 350 a 370 nm, também uma cauda que se estende pela região do visível, responsável pela coloração vermelha do complexo.

Esta absorção próxima de 350 nm está satisfatoriamente descrita na literatura e é atribuída à transferência de carga que ocorre entre os elétrons

isolados do átomo de nitrogênio da amina para o orbital π^* do SO_2 . A fim de se confirmar essa proposição, foi realizado cálculo TDDFT (Time-dependent Density Functional Theory) para a molécula do complexo DMA- SO_2 para prever a energia de transição desse complexo e compará-la com o valor estabelecido experimentalmente. A Figura 17 mostra a estrutura otimizada do complexo DMA- SO_2 com os orbitais do HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) plotados.

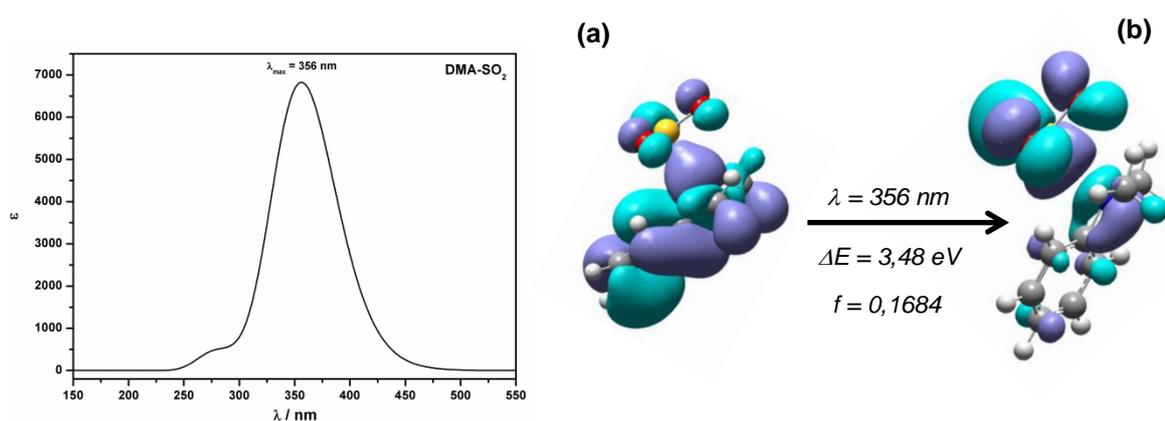


Figura 17: Espectro UV-VIS teórico do complexo DMA- SO_2 (a) e os orbitais HOMO e LUMO do menor valor de energia de transição para o complexo DMA- SO_2 1:1 obtidos por TDDFT utilizando base B3LYP/6-311++g(3df,3pd) (b).

A energia de transição do HOMO para o LUMO calculada para o complexo DMA- SO_2 1:1 é de 3,48 eV, em comprimento de onda (λ) 356 nm (força do oscilador $f = 0,1684$). Essa transição está compreendida na região do ultra-violeta. Comparando os valores obtidos teoricamente com os dados experimentais, é observada uma concordância muito boa entre eles, pois o valor de energia de transição está compreendida na faixa de absorção observada no espectro UV-VIS (Figura 10). A banda próxima a 270 nm corresponde a uma transição entre o HOMO e um orbital molecular desocupado de maior energia das espécies.

Outro ponto de concordância entre os dados teóricos e os experimentais é a própria transferência de carga proposta para a interação amina-SO₂. O mecanismo da interação de transferência de carga envolvida neste sistema se consiste na transferência de densidade eletrônica da amina para a molécula de SO₂. No caso da DMA que uma amina aromática, o anel benzênico contribui para esta doação de carga. Como há a ressonância, a transferência CT se dá com a participação de todo esse sistema conjugado. Analisando a estrutura dos orbitais do nível eletrônico mais baixo (HOMO) do DMA-SO₂, observa-se que a densidade eletrônica do sistema π é bastante alta, enquanto que para a molécula de SO₂ é baixa. Com a transição, a densidade de carga sobre o anel aromático diminui e a do SO₂ aumenta. Portanto, a banda de absorção na região de 350 – 370 nm observada no espectro UV-VIS é devido à transferência de elétrons do átomo de nitrogênio que se encontram em ressonância com o anel para um orbital π^* do enxofre, como descrito na literatura.

Ainda tomando o espectro UV-VIS do complexo DMA-SO₂ para análise, observa-se que a banda de absorção não é simétrica, ou seja, apresenta uma cauda estendida pela região do visível. Outro fato relevante é que grande parte dos compostos orgânicos que absorvem na região de 350 nm, normalmente apresentam coloração amarela,⁵⁵ sendo que o complexo DMA-SO₂ tem coloração vermelha intensa, ou seja, se esperaria uma absorção na região do verde, o que não é observado, a não ser pela cauda presente no espectro UV-VIS. Desta forma, é possível questionar o porquê desta coloração vermelha característica deste complexo e qual seria o fator responsável por esta coloração. Como tentativa de elucidar esta questão, foi realizado o estudo

Raman Ressonante deste aduto. O Raman Ressonante é uma ferramenta que auxilia na determinação de grupos específicos por conta de sua seletividade baseada na intensificação de bandas.

Os espectros Raman Ressonante do complexo DMA-SO₂ estão apresentados na Figura 18. Utilizou-se duas proporções diferentes de complexo e amina. A proporção 1:1(a), ou seja, o complexo inicial e a proporção 1:3 (b) em mol/mol de amina e DMA-SO₂.

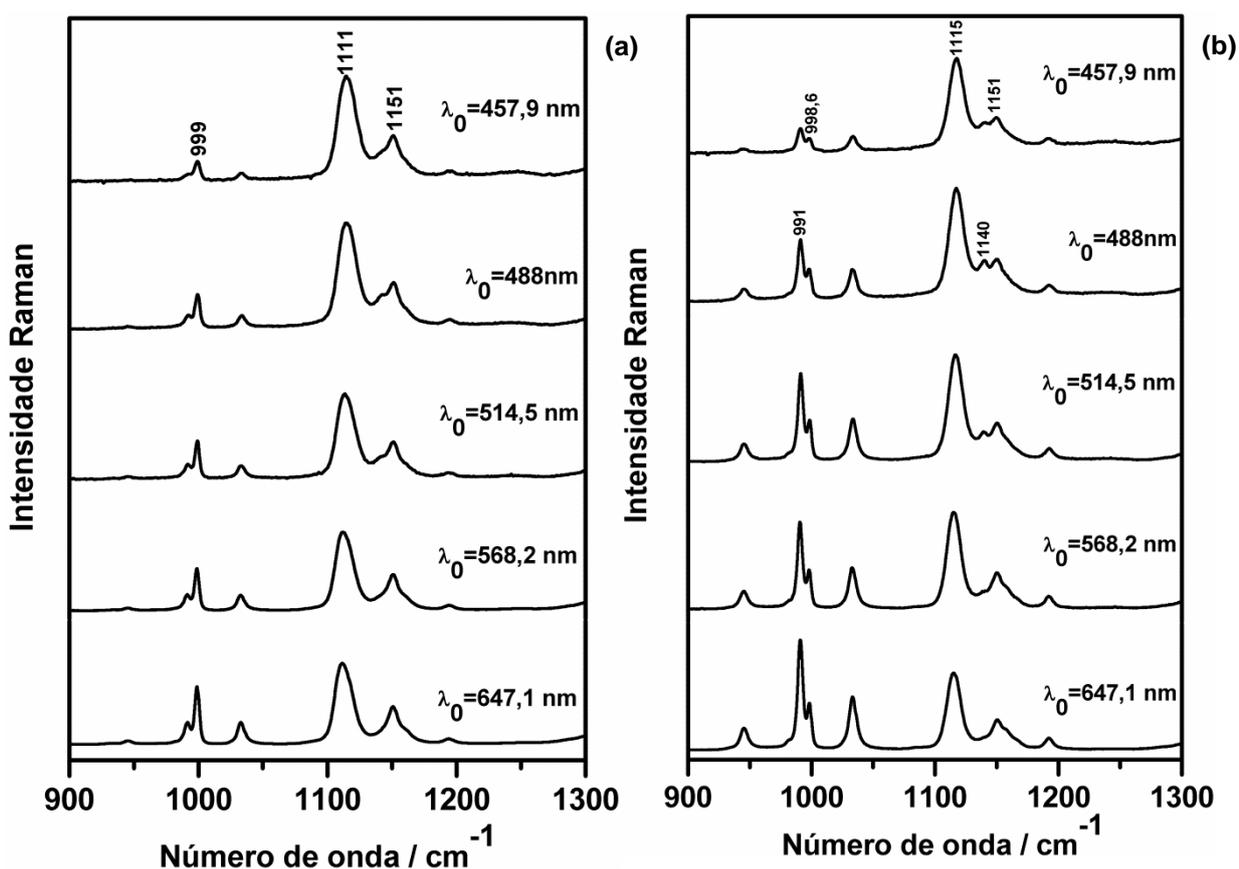


Figura 18: Espectros Raman em diversas radiações excitantes para o complexo DMA-SO₂ nas proporções (a) 1:1 e (b) 1:3 (mol/mol) em complexo-DMA pura.

Como mencionado na caracterização dos complexos por Raman normal e cálculos DFT, o espectro do complexo DMA-SO₂ apresenta bandas em 991 e 999 cm⁻¹, que correspondem ao modo ϕ_{12} da DMA pura e do DMA-SO₂,

respectivamente. Neste caso, pode-se utilizar a banda da amina pura em 991 cm^{-1} como um padrão interno, já que a intensidade desta banda não deve ser alterada com a radiação excitante. É possível observar que na proporção de 1:1 e $\lambda_0 = 647,1\text{ nm}$ a intensidade da banda da amina pura é bem menor que a banda da amina complexada. À medida que a radiação excitante se aproxima do azul, há uma grande intensificação da banda em 1111 cm^{-1} correspondente ao estiramento simétrico do $\text{SO}_2 - \nu_s(\text{SO}_2)$. A intensificação desta banda está de acordo com o que se esperava, pois esta é característica da complexação da amina com o dióxido de enxofre, ou seja, reafirma a CT entre a espécie doadora e a aceptora.

Outra banda bastante importante na caracterização deste sistema é a banda em 1151 cm^{-1} atribuída ao modo $\nu(\text{N}-\phi)$, que seria a banda correspondente à banda em 1158 cm^{-1} , característica da amina pura. Um fato bastante interessante, é o aparecimento de uma banda em aproximadamente 1140 cm^{-1} a partir de $\lambda_0 = 514,5\text{ nm}$, que apresenta intensificação máxima em $\lambda_0 = 488\text{ nm}$. Este resultado não foi observado nos trabalhos anteriores, provavelmente pelo fato dos espectros terem sido obtidos com menor resolução espectral. Este resultado é bastante importante, pois demonstra a intensificação seletiva de uma banda particular em comprimentos de onda na região de menor energia, ou seja, na região da cauda da banda de absorção do espectro UV-VIS.

Com a observação desses fatos experimentais, surgem algumas hipóteses com relação à atribuição dessa banda em 1140 cm^{-1} . Considerando que as bandas mais intensificadas do espectro são as bandas em 1111 e 1151 cm^{-1} , atribuídas aos modos $\nu_s(\text{SO}_2)$ e $\nu(\text{N}-\phi)$, muito provavelmente a banda em

1140 cm^{-1} pode ser atribuída a um desses modos, porém de um espécie distinta do complexo já bem caracterizado com estequiometria 1:1. A hipótese dessa banda pertencer ao SO_2 livre em solução pode ser descartada como mostrado nos resultados referentes à diluição (seção 3.2.6.). Além disso, caso fosse o SO_2 livre, tal banda não sofreria intensificação nos espectros Raman excitados na região do visível.

Uma possibilidade da existência de espécies distintas do complexo 1:1, seria naturalmente considerar uma espécie com estequiometria 2:1, ou seja, duas aminas para um SO_2 . Desta forma, poderíamos atribuir esta banda a um estiramento N-anel aromático $\nu(\text{N}-\phi)$ do complexo 2:1, ou até mesmo atribuir ao $\nu_s(\text{SO}_2)$ dessa mesma espécie. Assim, com o objetivo de testar esta hipótese, foi realizado o estudo Raman ressonante do complexo diluído na própria amina com o intuito de favorecer a formação de espécies 2:1. Os espectros referentes a este estudo estão mostrados na Figura 17 (b) em que se utilizou a proporção de 1:3. Um fato curioso é que no caso do complexo diluído, diferente do complexo puro, a banda em 1140 cm^{-1} começa a aparecer no espectro Raman excitado em $\lambda_0 = 568 \text{ nm}$, sendo bastante proeminente no espectro excitado em $\lambda_0 = 514 \text{ nm}$, apresentando máximo de intensificação em $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$. Estes resultados são coerentes com a hipótese de uma espécie com estequiometria 2:1, já que ao diluirmos o complexo, comparando-se os espectros obtidos nas mesmas radiações, é observado um aumento da intensidade da banda em 1140 cm^{-1} .

De fato, há estudos que reportam que o dióxido de enxofre pode atuar como uma ponte entre duas aminas. Landreth et al²⁵ em um trabalho publicado em 1974 aborda a reação entre amônia e SO_2 e propõe que em determinada

temperatura é formado o aduto $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_2$ sólido com estequiometria 1:1, e acima desta temperatura uma espécie sólida 2:1 $[(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2]$ é formada. Posteriormente, Sass e Ault²¹ apresentaram evidências espectroscópicas da presença de estruturas com estequiometria 2:1 para a reação entre a trimetilamina e SO_2 pela primeira vez. Wong e Wiberg²⁷ em 1992 apresentaram estudos teóricos envolvendo a associação de espécies com estequiometria diferente de 1:1 para diversas aminas alifáticas. Em um trabalho publicado em 2007 Steudel e Steudel²⁸ mostraram cálculos mais precisos também abordando esses complexos de CT com estequiometria diferente de 1:1.

Com essa suposição, foram realizados cálculos TDDFT para prever a energia de transição de uma nova espécie. Levando em consideração que essa nova espécie deve apresentar menor energia de transição que a espécie relatada na Figura 11, e que esta tem um sistema π mais deslocalizado. Desta forma, a estrutura dessa nova espécie a ser considerada é a constituída por duas moléculas de DMA e uma molécula de SO_2 , onde o SO_2 estaria entre as duas moléculas de amina e funcionaria como uma ponte entre elas. Essa proposta de uma nova espécie foi nomeada de 2:1.

A Figura 19 mostra a estrutura otimizada do complexo 2:1 DMA- SO_2 com os orbitais HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) plotados.

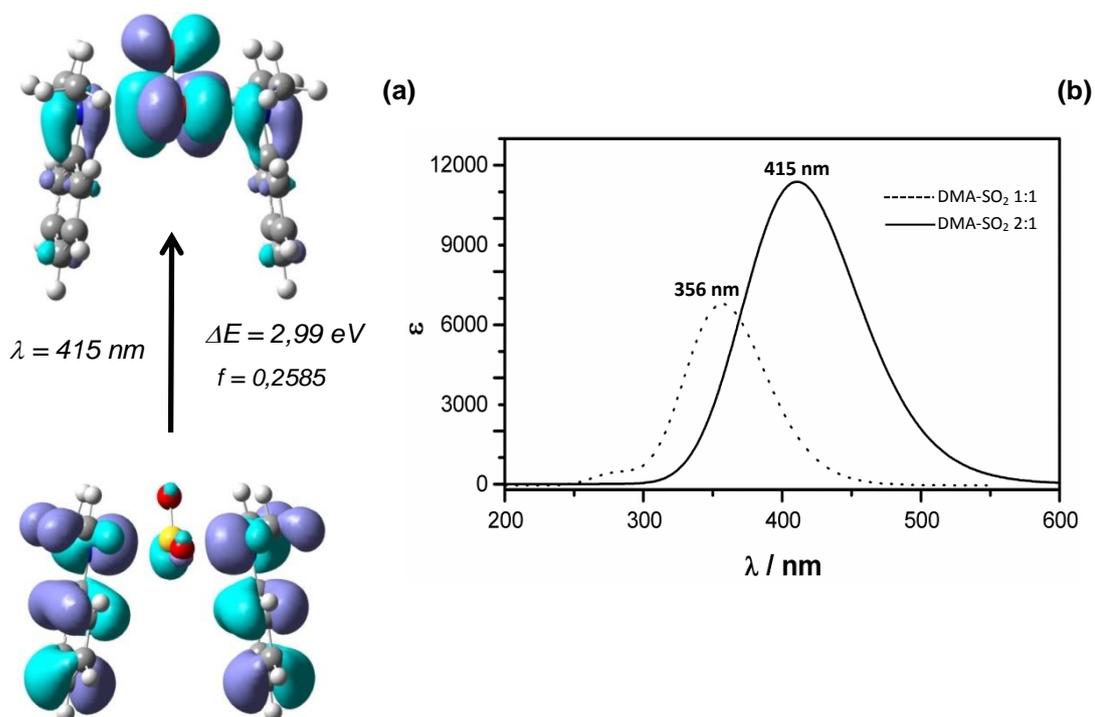


Figura 19: Orbitais HOMO e LUMO do menor valor de energia de transição para o complexo DMA-SO₂ 2:1 obtidos por TDDFT utilizando base B3LYP/6-311++g(3df,3pd) (a) e os espectro UV-VIS teóricos do complexo DMA-SO₂ com estequiometrias 1:1 e 2:1(b).

Considerando que no caso da DMA pura as moléculas se orientam preferencialmente na forma antiparalela, que minimizaria a energia dos dipolos e do impedimento estérico, foi também considerada a estrutura do complexo na conformação antiparalela, porém o cálculo não convergiu a um mínimo de energia. Os valores obtidos com cálculo TDDFT para a estrutura com estequiometria 2:1 apresentou valor de energia de transição de 2,99 eV, em comprimento de onda (λ) 415 nm (força do oscilador $f = 0,2585$).

O valor de transição caiu para 415 nm, ou seja, essa espécie apresenta menor energia de CT, implicando em uma absorção de energia mais baixa, ou seja, um cromóforo mais deslocalizado.

Comparando os valores de energias de transição calculadas para os complexos DMA-SO₂ com estequiometrias 1:1 e 2:1, observa-se uma

diminuição da energia de absorção na CT. Com essas informações adicionais podemos sugerir que o aparecimento da banda em 1140 cm^{-1} , com máxima intensificação em $\lambda_0 = 488\text{ nm}$, pode ser atribuída a tal espécie distinta daquela com estequiometria 1:1, ou seja, da espécie 2:1. Podemos então propor que o cromóforo responsável pela banda que se estende na região do visível consiste no complexo com estequiometria 2:1, e supor que sua quantidade é bem menor que a do complexo 1:1, já que não são observadas bandas distintas no espectro UV-VIS experimental (Figura 16). Fica apenas a questão relativa à atribuição da banda em 1140 cm^{-1} , que poderia ser atribuída ao modo $\nu(\phi\text{-N}) + \phi_{18a} + \delta(\text{CH}_3)$ da espécie 2:1, ou ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ do SO_2 compartilhado entre as duas moléculas de DMA.

Outro parâmetro a ser considerado, é a alteração das distâncias interatômicas das ligações N- ϕ , N-S e S=O obtidas pela otimização da geometria do complexo DMA- SO_2 com estequiometria 2:1. Para a ligação N- ϕ o valor obtido foi $1,410\text{ \AA}$, distância maior que a observada para a estequiometria 1:1, $1,426\text{ \AA}$. A distância N-S aumentou de $2,579\text{ \AA}$ complexo 1:1 para $2,770\text{ \AA}$ para o DMA- SO_2 2:1 e a distância S=O diminuir, passou de $1,448\text{ \AA}$ para $1,450\text{ \AA}$ para DMA- SO_2 2:1. Essas variações mostram que a transferência de carga envolvida na interação de duas moléculas de DMA e uma molécula de SO_2 é menor. Este fato vem de encontro com a proposta de que o complexo DMA- SO_2 com estequiometria 2:1 é mais deslocalizado.

No caso da estequiometria 1:1, o cromóforo é justamente a CT entre o átomo de nitrogênio e o SO_2 . Já para a estrutura proposta, o cromóforo compreende a CT entre as duas moléculas de amina para o SO_2 , ou seja, a molécula de SO_2 atuaria como ponte entre as duas aminas. O sistema π do

anel que tem seus orbitais posicionados paralelamente ao orbital do átomo de nitrogênio se estende pelo SO_2 e atinge a outra amina, que por sua vez, também tem a mesma configuração. A junção dessas duas estruturas promove a formação deste cromóforo mais deslocalizado que é evidenciado experimentalmente através do Raman Ressonante, como mostrado na Figura 11.

No caso do complexo formado entre a N,N-dimetilanilina e SO_2 que se encontra no estado líquido é difícil de comprovar estruturas com estequiometria diferente da 1:1 pois existe um equilíbrio bastante dinâmico, ou seja, a formação de uma espécie em relação à outra ocorre simultaneamente. O fator que direcionaria a formação de uma ou de outra espécie é a temperatura, este fato pode ser evidenciado pela alteração da cor do composto com a variação da temperatura. Um estudo mais aprofundado sobre o efeito da temperatura será apresentado no terceiro capítulo desta dissertação.

4.4.2. Complexo DEA- SO_2

O complexo formado entre N,N-dietilamina e dióxido de enxofre, assim como o complexo DMA- SO_2 apresenta uma alto coeficiente de absorvidade molar. Desta forma, a obtenção do seu espectro UV-VIS não foi possível. Um estimativa da energia de transição entre os orbitais HOMO e LUMO do complexo DEA- SO_2 foi calculada através do TDDFT. A Figura 20 mostra o espectro UV-VIS calculado e os orbitais de menor energia envolvidos na transição:

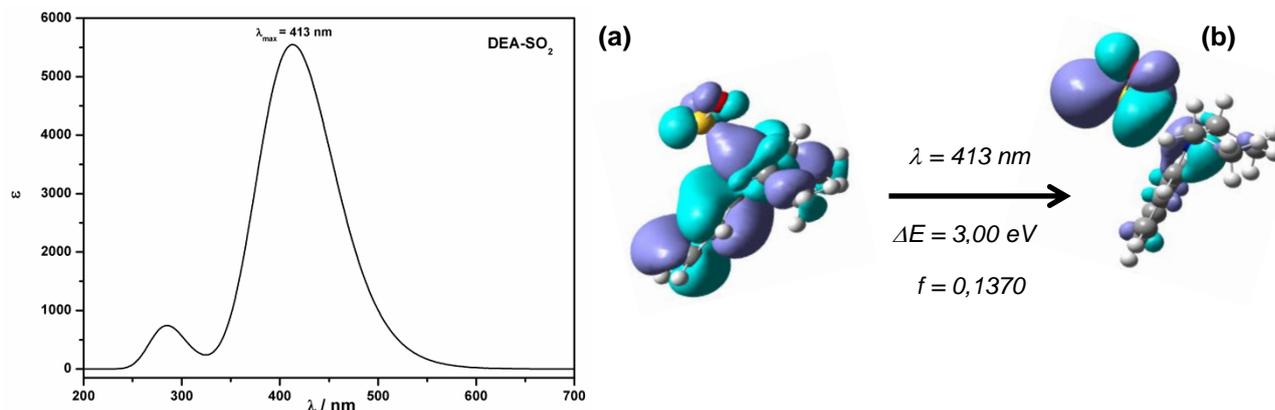


Figura 20: Espectro UV-VIS teórico do DEA-SO₂ (a) e os orbitais HOMO e LUMO do menor valor de energia de transição para o complexo DEA-SO₂ 1:1 obtidos por TDDFT utilizando base B3LYP/6-311++g(3df,3pd) (b).

O valor da energia de transição da espécie DEA-SO₂ 1:1 é de 3,00 eV, em comprimento de onda (λ) 413 nm (força do oscilador $f = 0,1370$). Esse valor obtido apresenta energia menor que a espécie DMA-SO₂ 1:1 (356 nm), indicando uma espécie mais deslocalizada. A distância interatômica N-S no complexo DMA-SO₂ é 2,579 Å enquanto que para DEA-SO₂ é de 2,690 Å, ou seja, essa informação converge com o fato do impedimento estérico desfavorecer a aproximação do SO₂ à molécula de amina. A maior distância entre a DEA e a molécula de SO₂ provoca um efeito de deslocalização no complexo, pois quanto maior a distância entre essas duas espécies menor é a eficiência da transferência de carga e menor é o caráter de ligação que ocorre nesse processo, ou seja, a densidade eletrônica envolvida é mais dispersa por toda a molécula de complexo isso acarreta em uma menor energia de transição eletrônica.

Como o complexo DEA-SO₂ apresenta energia de transição menor que a observada para a DMA-SO₂, o estudo Raman Ressonante foi realizado com as mesmas radiações utilizadas para a DMA-SO₂; 647,1; 568,2; 514,5; 488 e

457,9 nm. Esse tipo de investigação é interessante, pois mesmo nos espectros Raman normal (Figura 4) observa-se que os espectros desses dois complexos apresentam formas de bandas diferentes. A Figura 21 mostra os espectros Raman Ressonante do complexo DEA-SO₂ nas proporções 1:1 (a) e 1:2 (b). O estudo dessas duas proporções foi realizado pelo mesmo motivo apresentado para o DMA-SO₂.

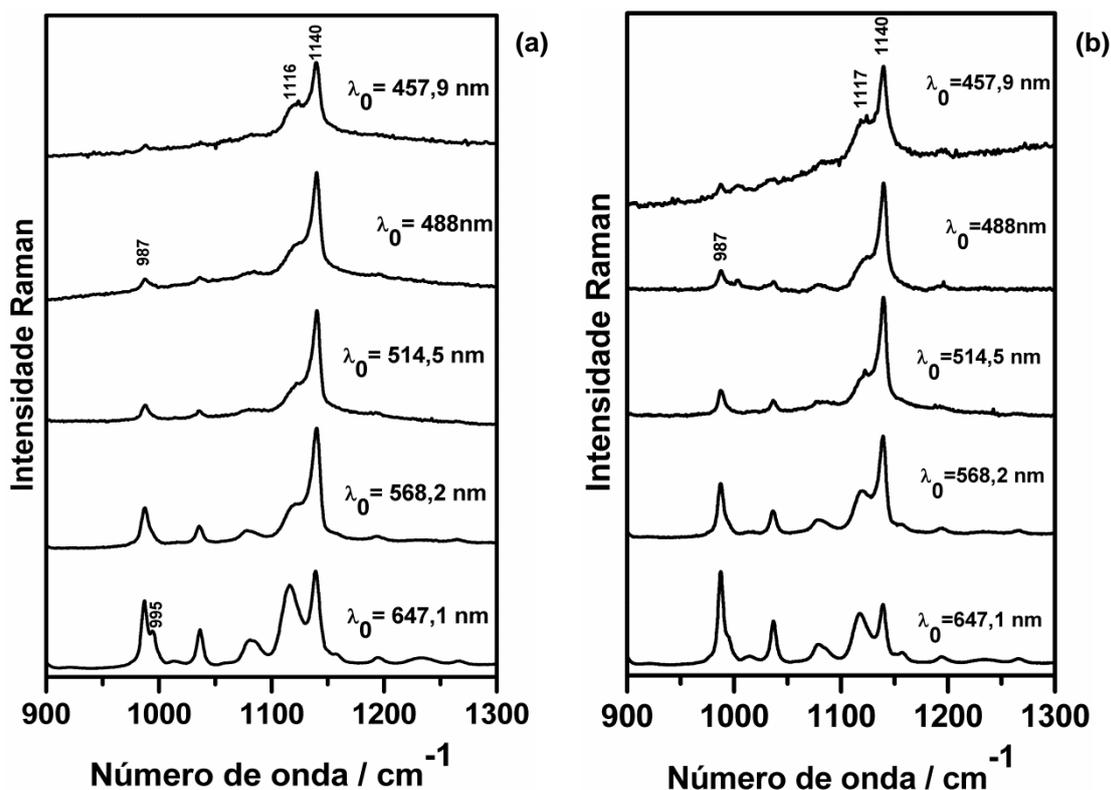


Figura 21: Espectros Raman Ressonante do complexo DEA-SO₂ nas proporções (a) 1:1 e (b) 1:2 (mol/mol) de complexo-amina pura.

No espectro obtido com radiação $\lambda_0 = 647,1$ nm é possível observar as bandas em 1116 e 1140 cm^{-1} com intensidades relativas bastante similares. À medida que aumentamos a energia de excitação é claramente observada a intensificação preferencial da banda em 1140 cm^{-1} , com máximo de intensificação em $\lambda_0 = 514,5$ nm. Diferente do caso do DMA-SO₂, é interessante observar que com a variação da radiação excitante não há o aparecimento de uma nova banda. Baseando-se nestes fatos é possível sugerir

que a banda em 1140 cm^{-1} , observada em todos espectros, pode ser atribuída à espécie mais deslocalizada, ou seja, a espécie 2:1. Como essa banda em 1140 cm^{-1} também aparece nos espectros Raman ressonante do DMA-SO₂, e tem intensificação máxima em comprimento de onda na região do visível, pode-se inferir similarmente ao caso do DMA-SO₂, para o DEA-SO₂ essa banda em 1140 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$, do SO₂ compartilhado entre duas aminas.

Isto está de acordo com o fato experimental de que o complexo DEA-SO₂ apresenta coloração vermelha mais intensa que o DMA-SO₂, o que indica a presença de um cromóforo ainda mais deslocalizado, ou seja, mesmo no espectro Raman obtido com a radiação $\lambda_0 = 647,1\text{ nm}$, já é possível observar a banda em 1140 cm^{-1} . Além disso, esse argumento está de acordo com a análise quantitativa realizada gravimetricamente, pois enquanto a razão DMA/SO₂ é de 1:1, a razão DEA/SO₂ é de 5:1. Como mencionado anteriormente, apesar da DEA ser uma amina mais básica que a DMA, o impedimento estérico do grupo dietilamino desfavorece a transferência de carga, e por este mesmo motivo, deve ser favorecido o compartilhamento do SO₂ entre duas aminas, ou seja, um maior número de espécies 2:1.

A maior deslocalização do cromóforo pode ser confirmada pelos cálculos TDDFT, como mostrado a seguir. A Figura 22 mostra a estrutura otimizada os orbitais do HOMO e LUMO do complexo DMA-SO₂ com estequiometria 2:1.

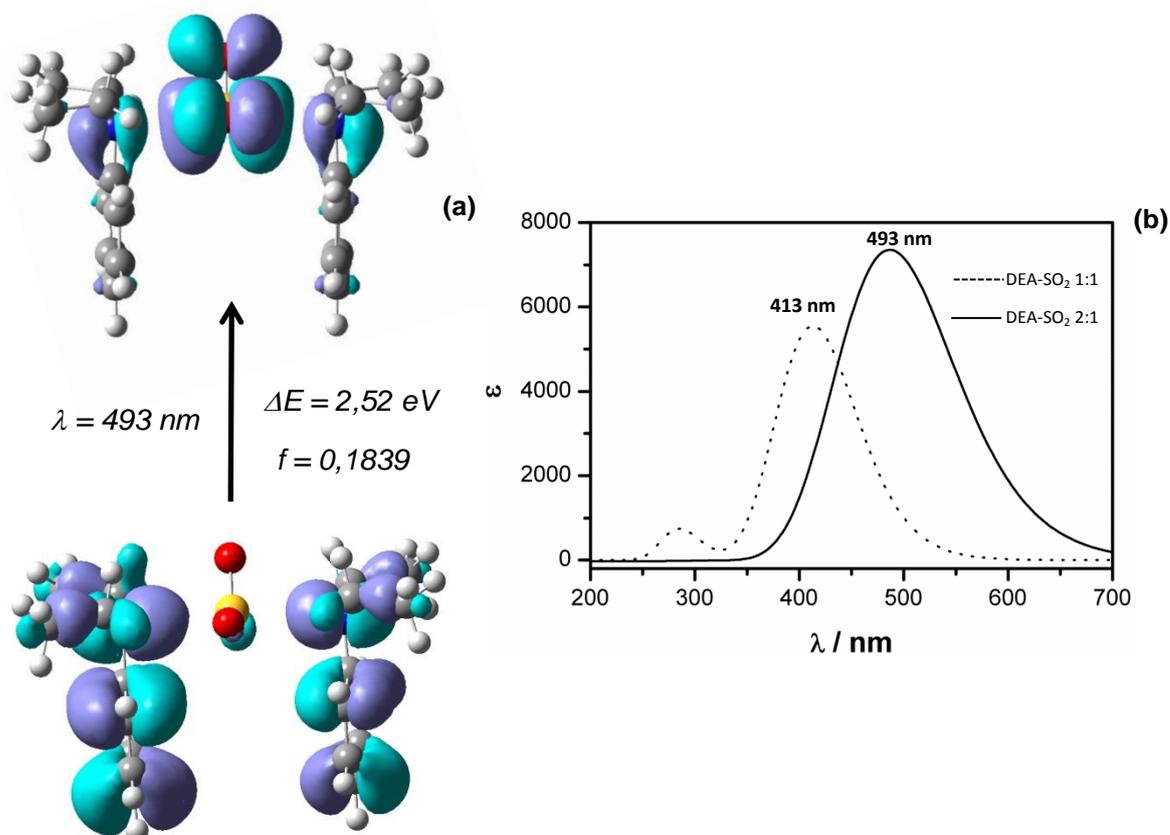


Figura 22: Orbitais HOMO e LUMO da transição de menor valor de energia de para o complexo DEA-SO₂ 2:1 obtidos por TDDFT utilizando base B3LYP/6-311++g(3df,3pd) (a) e os espectros UV-VIS teóricos do complexo DEA-SO₂ 1:1 e 2:1(b).

De fato, a banda de absorção teórica do complexo 2:1 aparece com máximo em 493 nm, confirmando a maior deslocalização eletrônica em comparação ao complexo 2:1 DMA-SO₂ ($\lambda_{\text{max}} = 415$ nm). Isto está de acordo com a interpretação do porque a banda em 1140 cm⁻¹ tem máximo de intensificação em $\lambda_0 = 514,5$ nm, enquanto o DMA-SO₂ em $\lambda_0 = 488,0$ nm.

Com relação aos parâmetros geométricos calculados, no caso do complexo DEA-SO₂ 2:1 também se observa variação nas distâncias interatômicas entre N-φ, N-S e S=O observadas nas estruturas otimizadas por DFT. No caso da ligação N-φ a distância entre esses dois átomos no complexo

DEA-SO₂ 1:1 é de 1,413 Å, já para a estequiometria 2:1 diminui para 1,403 Å. A distância N-S é de 2,690 Å no DEA-SO₂ 1:1 e para DEA-SO₂ 2:1 é de 2,939 Å. A ligação S=O aumenta de 1,448 Å e passa a ser 1,450 Å. Essas diferenças entre as distâncias interatômicas mostra que a interação no complexo DEA-SO₂ 2:1 se dá com uma menor eficiência na CT do que no complexo 1:1, acarretando em uma espécie mais deslocalizada, ou seja, com menor energia de transição.

4.4.3. Complexo NMA-SO₂

A N-metilnilina (NMA) foi estudada com propósito de se verificar o efeito em uma espécie menos substituída e com menor impedimento estérico e comparar o valor da energia de transição com os outros dois sistemas estudados. Para este fim, utilizando cálculos de TDDFT a energia de transição foi calculada para esse sistema. A Figura 23 mostra as estruturas do complexo NMA-SO₂ com a geometria otimizada e os orbitais envolvidos nesta transição (HOMO e LUMO) foram plotados.

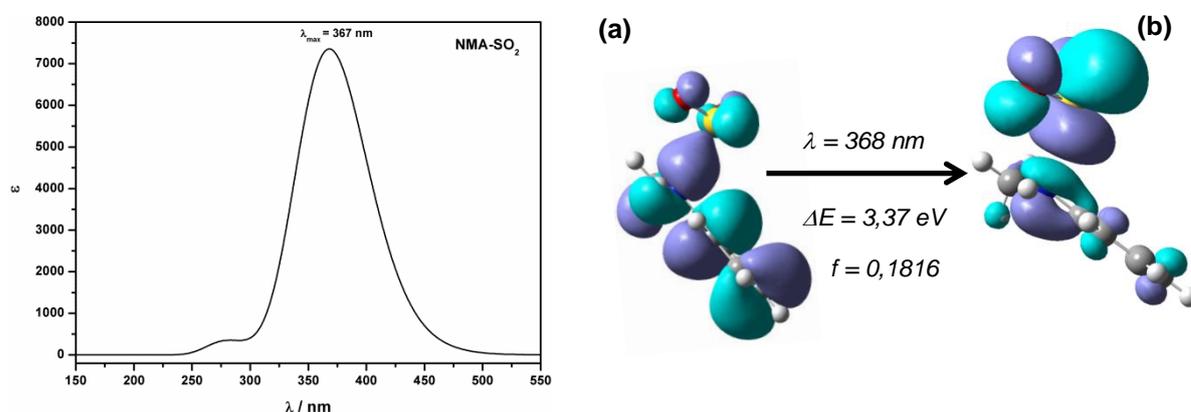


Figura 23: Espectro UV-VIS do complexo NMA-SO₂ (a) e os orbitais HOMO e LUMO do menor valor de energia de transição para o complexo NMA-SO₂ 1:1 obtidos por TDDFT utilizando base B3LYP/6-311++g(3df,3pd) (b).

A energia de transição obtida para este complexo foi de 3,67 eV, e o comprimento de onda (λ) 368 nm (força do oscilador $f = 0,1816$). O valor de energia é intermediário entre os outros dois complexos estudados. O espectro experimental do NMA-SO₂ é praticamente impossível de ser obtido, justamente pelo altíssimo valor do coeficiente de absorvidade molar (ϵ).

O Raman Ressonante é extremamente importante para se analisar como se comporta a molécula de complexo utilizando várias radiações excitantes. Neste caso, também se utilizou as radiações laser (λ_0) 647,1; 568,2; 514,5; 488 e 457,9 nm. Os espectros Raman Ressonante foram obtidos para duas proporções 1:1 (complexo original) e para a proporção molar NMA-SO₂/NMA, 1:2. Na Figura 24 estão apresentados os espectro de Raman Ressonante para as proporções 1:1 (a) e 1:2 (b).

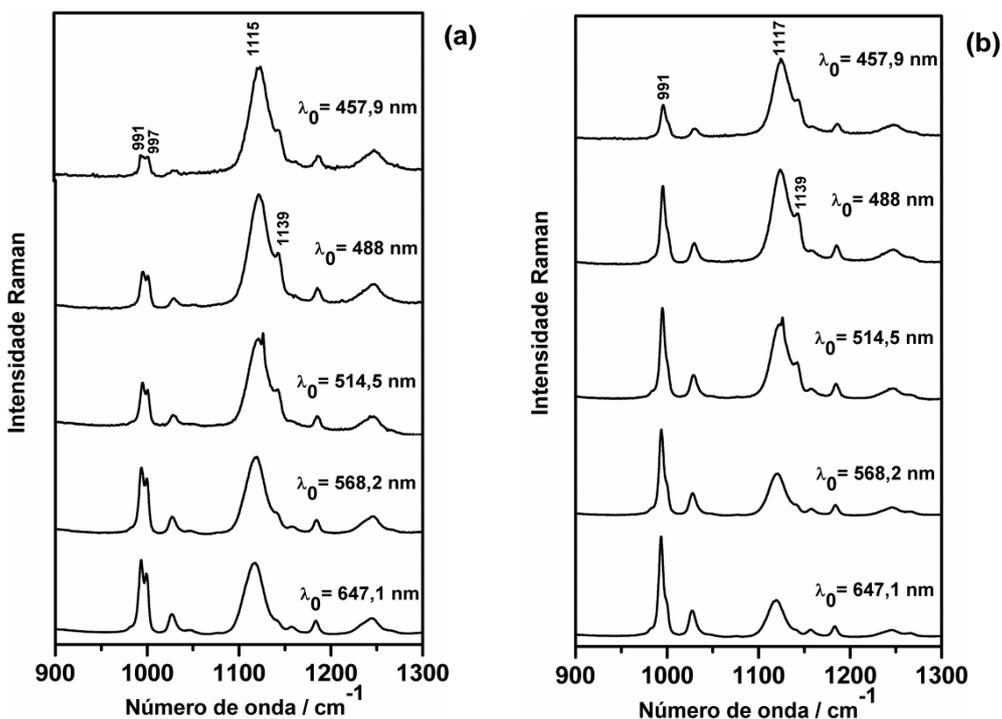


Figura 24: Espectros Raman Ressonante do complexo NMA-SO₂ nas proporções (a) 1:1 e (b) 1:2 (mol/mol) de complexo-amina pura.

É possível observar que a grande alteração observada no espectro do complexo NMA-SO₂ é a banda em 1115 cm⁻¹ correspondente ao estiramento simétrico do SO₂. A banda em questão apresenta forma mais larga que a observada para o DMA-SO₂ e DEA-SO₂. Com a excitação do complexo NMA-SO₂ nas diversas radiações laser utilizadas, é possível notar que a partir de $\lambda_0 = 568,2$ nm ocorre o aparecimento de um ombro próximo a 1139 cm⁻¹, que tem uma leve intensificação com valor máximo em $\lambda_0 = 488$ nm. Também é interessante notar que tanto para a proporção 1:1 quanto para a 1:2 o efeito observado é o mesmo.

Em comparação às outras espécies, no caso do complexo NMA-SO₂ a banda em 1139 cm⁻¹ possui a menor intensificação, o que de acordo com a proposta da presença de espécies com estequiometria 2:1, indica que no caso do NMA-SO₂ essas espécies estão em menor número. Um fator que pode justificar este fato é que a NMA possui um átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio, que pode levar à formação de ligações de hidrogênio com o oxigênio do dióxido de enxofre, como mostrado anteriormente (Figura 13), favorecendo as espécies com estequiometria 1:1.

4.5. Variação da Temperatura

4.5.1. Complexo DMA –SO₂

Como mencionado anteriormente, a reação entre a N,N-dimetilanilina e o SO₂ resulta em um líquido viscoso de coloração vermelha intensa a temperatura ambiente. Com a variação da temperatura, a cor do complexo de CT é alterada. Em temperaturas mais altas adquire coloração mais escura e em temperaturas mais baixas cor clara, sendo que à temperatura próxima a de

nitrogênio líquido se torna amarelo pálido, sendo essa alteração reversível. A Figura 25 mostra a coloração adquirida com a variação da temperatura para o complexo DMA-SO₂.

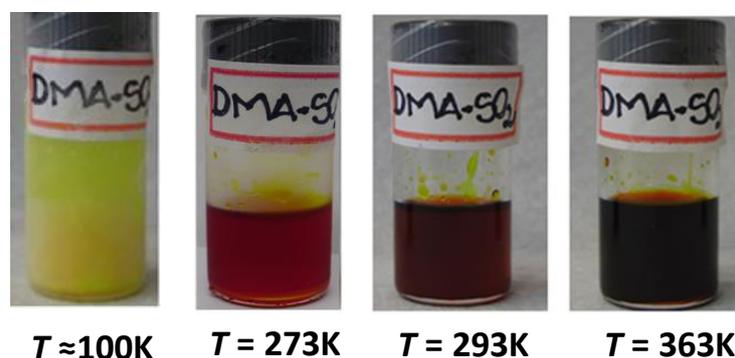


Figura 25: Variação da coloração do complexo CT DMA-SO₂ com a variação da temperatura.

Desta forma é interessante verificar as alterações que ocorrem nos espectros Raman com a variação da temperatura. A Figura 26 mostra os espectros Raman do complexo DMA-SO₂ na proporção 1:3 em que a temperatura foi variada de 250 K a 370 K nos intervalos indicados na figura. A radiação excitante utilizada foi $\lambda_0 = 488$ nm. Essa radiação foi escolhida devido a grande intensificação que a banda em 1140 cm^{-1} apresenta com esta radiação, como mostrado na seção anterior.

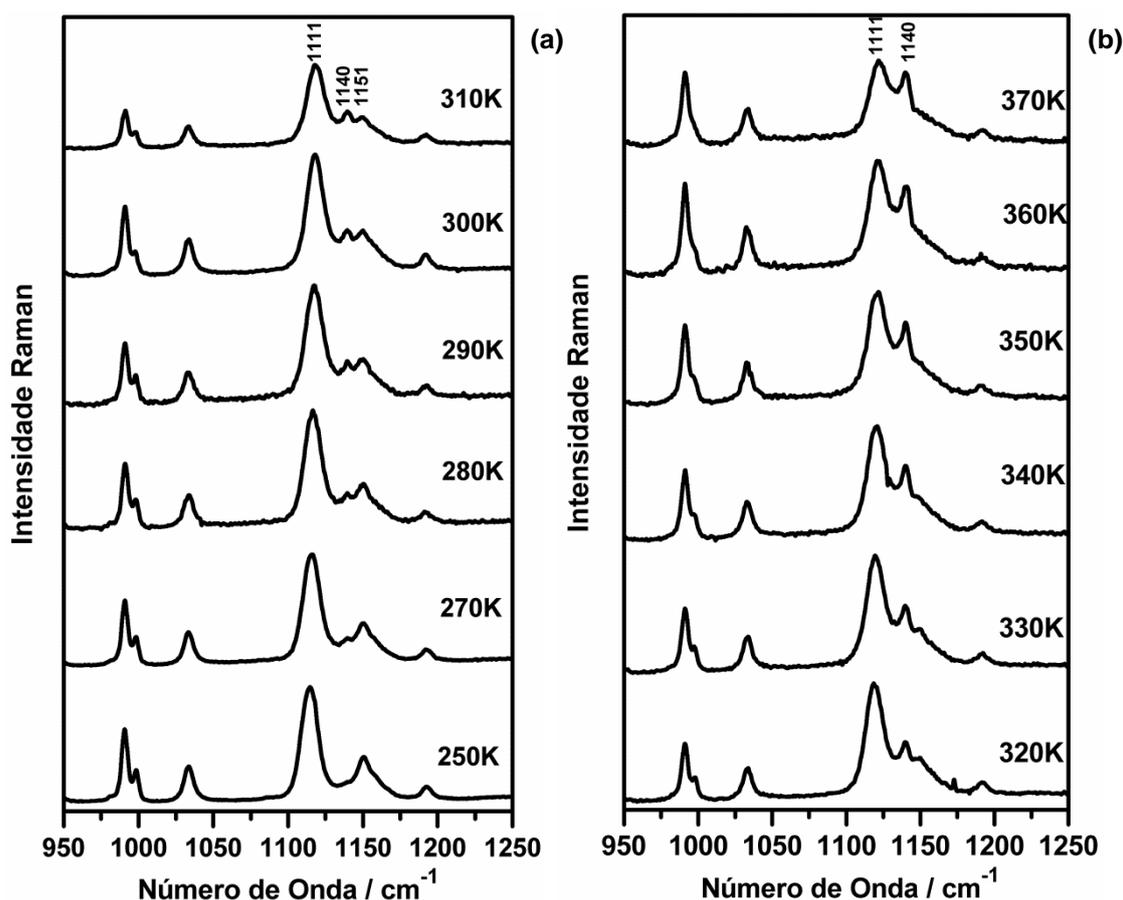


Figura 26: Espectros Raman com excitação em $\lambda_0 = 488$ nm para o complexo DMA-SO₂ em diferentes temperaturas.

À partir de 250 K nota-se que a banda em 1140 cm^{-1} aumenta gradualmente sua intensidade com o aumento da temperatura. Em 310 K a intensidade da banda em 1140 torna-se maior que a da banda em 1151 cm^{-1} . Aumentando ainda mais a temperatura, a banda em 1140 cm^{-1} é bastante intensificada e a partir de 350 K não é mais possível observar a banda em 1151 cm^{-1} . Com isso, é visível que a baixas temperaturas a banda favorecida é a em 1151 cm^{-1} e em altas temperaturas, a banda em 1140 cm^{-1} predomina. É importante observar que o espectro do DMA-SO₂ em 250 K e com $\lambda_0 = 488$ nm é muito parecido com o espectro deste complexo obtido em 1064 nm e a

temperatura ambiente. Ou seja, tanto a excitação com radiação na região do visível, quanto o aumento da temperatura favorecem o aparecimento desta banda em 1140 cm^{-1} .

A intensificação da banda em 1140 cm^{-1} com o aumento da temperatura confirma a suposição de que esta banda está associada a um cromóforo mais deslocalizado, já que o aumento da temperatura o complexo adquire coloração vermelha escura. Portanto, esses dados corroboram a interpretação dos cálculos TDDFT, em que foi observado um grupo cromofórico mais deslocalizado com menor energia de transição para a espécie em que o SO_2 encontra-se compartilhado por duas moléculas de DMA. Além disso, a máxima intensificação da banda em 1140 cm^{-1} ocorre em $\lambda_0 = 488\text{ nm}$ mostrando menor energia de absorção.

Em resumo, podemos supor que a temperatura altera o equilíbrio entre as espécies com estequiometria 1:1 e 2:1, sendo que esta é favorecida em altas temperaturas e a outra em baixas temperaturas.

De fato, ao obtermos o espectro do complexo DMA- SO_2 em 200 K (Figura 27), ou seja, do composto na forma sólida (coloração amarelo pálido) é observada uma banda bastante intensa em 1097 cm^{-1} , atribuída ao $\nu_s(\text{SO}_2)$, e uma banda em 1158 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu(\phi\text{-N}) + \phi_{18a} + \delta(\text{CH}_3)$. Interessante observar que neste caso, houve uma diminuição significativa do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$, o que indica que nestas condições há uma maior transferência de carga para o SO_2 . No caso de complexos de transferência de carga formados entre aminas alifáticas e SO_2 , os complexos formados são sólidos e brancos, sendo que o modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ aparece em aproximadamente 1050 cm^{-1} .³⁷ Desta forma, nota-se que há uma relação direta entre a transferência de carga e a energia de

transição, ou seja, quanto mais eficiente for a transferência de carga, maior a energia de transição. Tal comportamento não é comumente observado, já que em vários casos, quanto maior a transferência de carga, menor a energia de transição.⁴⁶ Uma explicação plausível para o comportamento observado no caso dos complexos entre aminas e SO₂ é que se há uma transferência de carga efetiva, como no caso dos complexos formados por aminas alifáticas, é praticamente formada uma ligação covalente entre as espécies e o complexo adquire um caráter iônico muito maior que no caso dos complexos formados por aminas aromáticas.

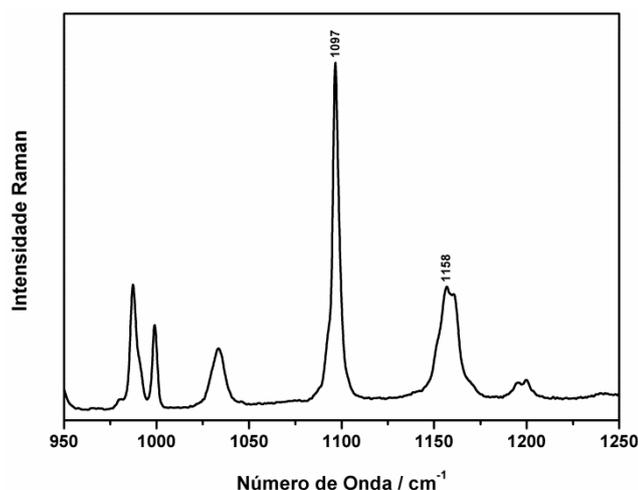


Figura 27: Espectro Raman com excitação em $\lambda_0 = 488$ nm do complexo DMA-SO₂ a 200 K.

4.5.2. Complexo DEA-SO₂

Assim, como o complexo DMA-SO₂ tem sua cor alterada pela variação da temperatura, o complexo de CT formado entre a N,N-dietilanilina e o dióxido de enxofre também apresenta este efeito, porém menos pronunciado. Desta forma, também foi realizado o estudo Raman Ressonante variando-se a temperatura. Como foi observado o máximo de intensificação da banda em

1140 cm^{-1} com a radiação excitante $\lambda_0 = 514,5\text{ nm}$, os espectros em função da temperatura foram obtidos com essa radiação, como mostra a Figura 28.

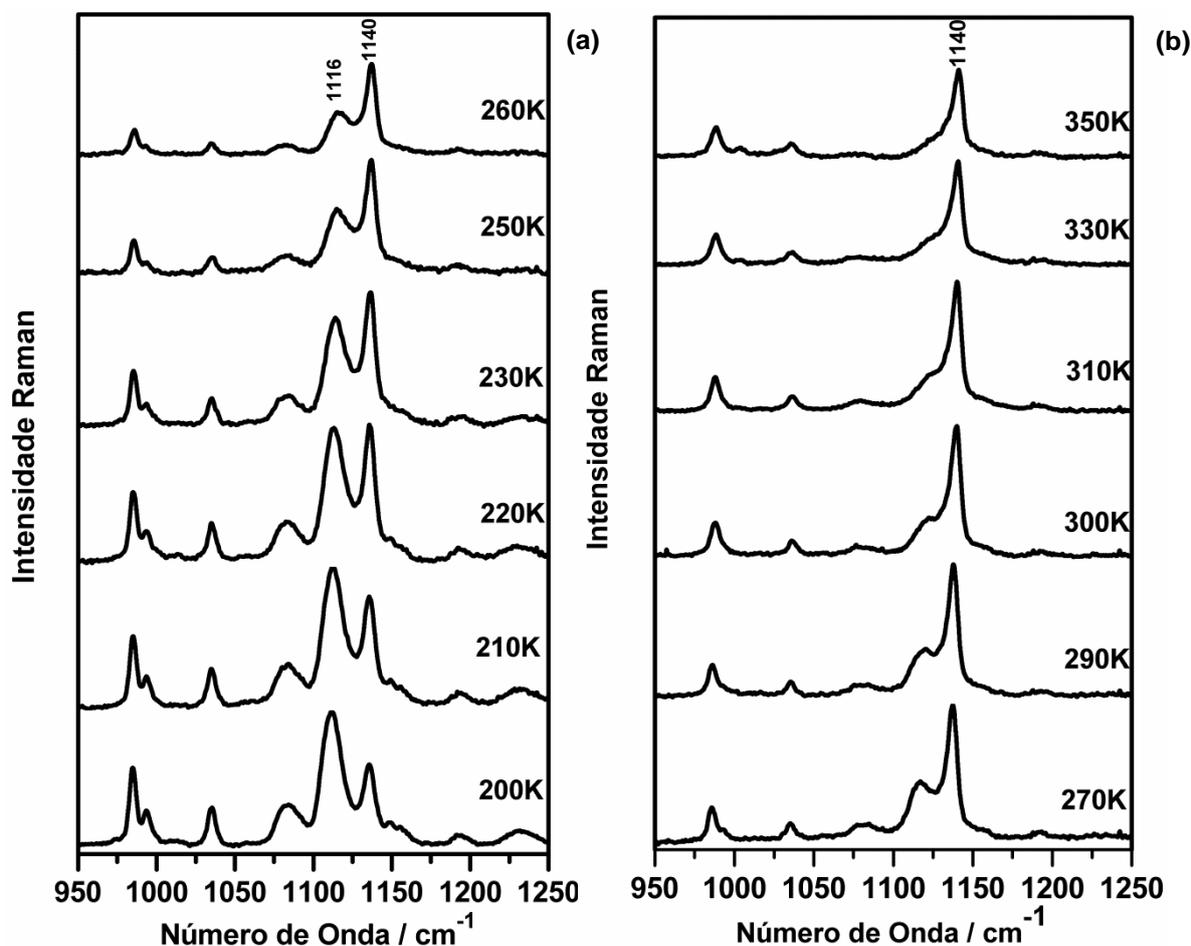


Figura 28: Espectros Raman com excitação em $\lambda_0 = 514,5\text{ nm}$ para o complexo DEA-SO₂ com a variação da temperatura.

Observando-se os espectros, é possível verificar que em 200 K a banda em 1116 cm^{-1} possui maior intensidade que a banda em 1140 cm^{-1} . Com o aumento da temperatura, a intensidade da banda em 1140 cm^{-1} é preferencialmente intensificada, sendo que já na temperatura de 220 K, as intensidades das bandas 1116 e 1140 cm^{-1} são equiparáveis. Quando a temperatura é aumentada ainda mais, a banda em 1140 cm^{-1} domina o

espectro e a partir de 330 K a banda em 1116 cm^{-1} praticamente não é observada.

Novamente, os resultados demonstram que a banda 1140 cm^{-1} pode ser atribuída a uma espécie mais deslocalizada, ou seja, a um complexo com estequiometria 2:1, e que no caso do DEA-SO₂ são mais favorecidos que no caso do DMA-SO₂.

4.5.3. Complexo NMA-SO₂

Como discutido na seção anterior, o complexo NMA-SO₂ possui comportamento diferente do observado para o DMA-SO₂ e DEA-SO₂. Com a variação da radiação laser, há o aparecimento de um pequeno ombro na região de 1140 cm^{-1} , ou seja, a intensificação dessa banda é bem menor do que nos outros dois casos. A maior intensificação desta banda ocorre entre 514,5 e 488 nm. Assim, de forma sistemática o estudo Raman Ressonante envolvendo a variação da temperatura foi realizado com radiação excitante em $\lambda_0 = 488\text{ nm}$. Na Figura 28 estão apresentados os espectros Raman Ressonante do complexo CT NMA-SO₂ com $\lambda_0 = 488\text{ nm}$ em diferentes temperaturas.

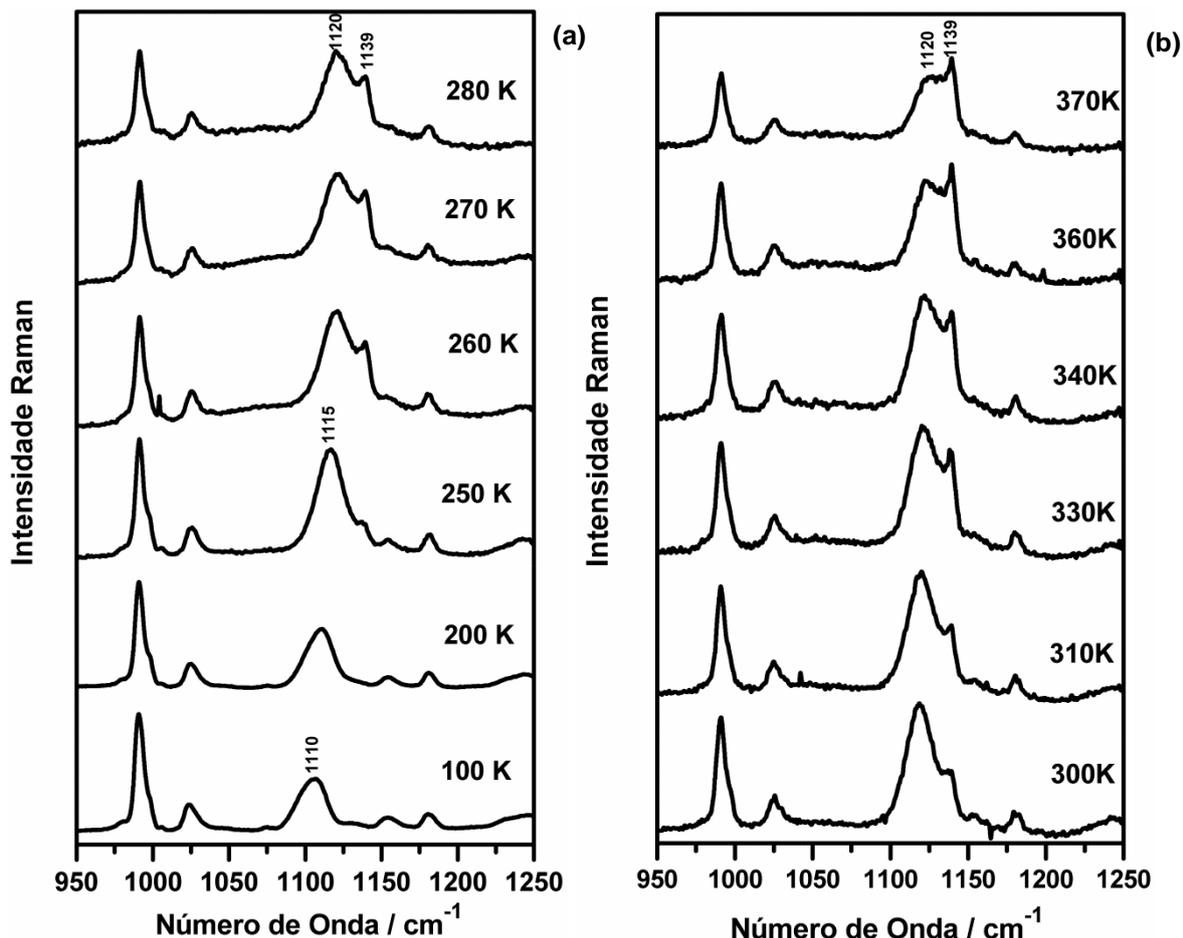


Figura 29: Espectros Raman com excitação em $\lambda_0 = 488$ nm para o complexo NMA-SO₂ em diferentes temperaturas.

Interessante observar que no caso do NMA-SO₂, apesar da banda em 1139 cm⁻¹ não ter sofrido grande intensificação com a variação da radiação excitante, é possível observar que com o aumento da temperatura, a intensidade da banda em 1139 cm⁻¹ torna-se comparável a da banda em 1115 cm⁻¹ em 340 K. Em temperaturas acima de 360 K sua intensidade é maior que a banda do $\nu_s(\text{SO}_2)$ atribuído ao complexo 1:1. Portanto, assim como nos outros casos, o aumento da intensidade da banda em 1139 cm⁻¹, indica a presença de um cromóforo mais deslocalizado, e reforça a proposição de espécies com estequiometria diferente de 1:1.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo espectroscópico (Raman, IR e DFT) dos três sistemas envolvendo complexos formados entre aminas aromáticas e SO₂ confirmou que a interação entre as duas espécies ocorre através da doação da densidade eletrônica da amina para o dióxido de enxofre. A magnitude dessa interação pode ser inferida pelo deslocamento da banda do estiramento simétrico do SO₂, $\nu_s(\text{SO}_2)$, numa ordem de -30 cm^{-1} , e pela alteração dos parâmetros geométricos calculados via DFT. A diminuição no número de onda observado experimentalmente, e o aumento da ligação S=O observado nos cálculos DFT, ocorrem por conta da diminuição da ordem de ligação do SO₂ provocada pela interação de transferência de carga.

O estudo Raman ressonante mais detalhado dos complexos mostrou a intensificação de uma banda distinta daquelas observadas em trabalhos anteriores. Nos três complexos observou-se a intensificação de uma banda próxima a 1140 cm^{-1} com intensificação máxima na região do visível ($\lambda_0 = 488$ ou 514 nm), ou seja, distante do máximo de absorção ($\lambda_{\text{max}} \sim 350 \text{ nm}$) do complexo já bem caracterizado com estequiometria 1:1. A intensificação seletiva dessa banda na região do visível nos permitiu propor que, na fase líquida, a espécie responsável pela coloração vermelha do complexo é diferente do complexo com estequiometria 1:1. Com o auxílio de cálculos TDDFT foi possível propor que tal espécie seja um complexo formado entre duas aminas e um SO₂ compartilhado, ou seja, uma espécie associada com estequiometria 2:1, que possui uma maior deslocalização de carga que a espécie 1:1.

A proposta de que a espécie com estequiometria 2:1 está associada à coloração vermelha dos complexos, pode ser reforçada pelo estudo Raman ressonante em função da temperatura. Com o aumento da temperatura, o complexo fica com coloração cada vez mais escura, e a banda Raman em cerca de 1140 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ da suposta espécie 2:1 é cada vez mais intensificada em relação à banda em cerca de 1115 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ da espécie 1:1. Em baixas temperaturas, há uma inversão das intensidades relativas, e a espécie 1:1 é favorecida. A comparação entre os complexos formados pelas três aminas mostrou que a intensificação da banda em 1140 cm^{-1} depende de um delicado balanço entre a basicidade, o impedimento estérico e a possibilidade de ligações específicas como ligações de hidrogênio. Em particular, o maior impedimento estérico da N,N-dietilanilina favorece a formação de espécies associadas e a banda em 1140 cm^{-1} aparece com elevada intensidade mesmo fora das condições de ressonância.

Apesar da química entre aminas e dióxido de enxofre ser bastante conhecida na literatura, pôde-se perceber neste trabalho que a química não covalente em complexos de transferência de carga pode levar a formação de espécies secundárias, responsáveis por propriedades específicas, como por exemplo, a coloração do composto. Acreditamos que a maior contribuição deste trabalho consiste numa proposta plausível de tais espécies por espectroscopia Raman ressonante, a qual muito provavelmente não seria possível via outras técnicas experimentais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Lewis, G. N. *Journal of the American Chemical Society* **1916**, 38, 762.
- (2) Muller-Dethlefs, K.; Hobza, P. *Chemical Reviews* **2000**, 100, 143.
- (3) McQuarrie, D. A. S., J. D. *Physical Chemistry: a molecular approach*; 1st ed.; University Science Books: Sausalito, CA, 1997.
- (4) Pauling, L. *The nature of the chemical bond*; 3a ed ed.; Cornell University Press: New York, 1960.
- (5) Kaufmann, L. S., C. A. *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.
- (6) Jensen, W. B. *Chemical Reviews* **1978**, 78, 1.
- (7) Li, H.; Risko, C.; Seo, J. H.; Campbell, C.; Wu, G.; Bredas, J.-L.; Bazan, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 12410.
- (8) Parini, V. P. *Russian Chemical Reviews* **1962**, 31, 408.
- (9) Hegde, M. S. *Current Science* **1997**, 73, 747.
- (10) Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **1949**, 71, 2703.
- (11) Mulliken, R. S. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74, 811.
- (12) Bender, C. J. *Chemical Society Reviews* **1986**, 15, 475.
- (13) Dewar, M. J.; Lepley, A. R. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83, 4560.
- (14) Mebs, S.; Kalinowski, R.; Grabowsky, S.; Foerster, D.; Kickbusch, R.; Justus, E.; Morgenroth, W.; Paulmann, C.; Luger, P.; Gabel, D.; Lentz, D. *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115, 1385.
- (15) Rao, C. N. R. F., J. R. *Spectroscopy in Inorganic Chemistry*; Academic Press: New York, 1970; Vol. 1.
- (16) Bessac, F.; Frenking, G. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 7990.
- (17) Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; Siegbahn, P. E. M.; Richardson, T. B.; Crabtree, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 6337.
- (18) Trudel, S.; Gilson, D. F. R. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 2814.
- (19) Swanson, B.; Shriver, D. F. *Inorganic Chemistry* **1970**, 9, 1406.
- (20) Morrison, R. T. *Química Orgânica*; 12 ed.; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1983.
- (21) Sass, C. E.; Ault, B. S. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91, 3207.
- (22) Hill, A. E. *Journal of the American Chemical Society* **1931**, 53, 2598.

- (23) Hill, A. E.; Fitzgerald, T. B. *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57*, 250.
- (24) Byrd, W. E. *Inorganic Chemistry* **1962**, *1*, 762.
- (25) Landreth, R.; Pena, R. G. D.; Heicklen, J. *Journal of Physical Chemistry* **1975**, *79*, 1785.
- (26) Grundnes, J.; Christia, S. D. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 2239.
- (27) Wong, M. W.; Wiberg, K. B. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 7527.
- (28) Steudel, R.; Steudel, Y. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 4385.
- (29) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; 3 ed ed.; Interscience Publishers: New York, 1972.
- (30) Dultsev, F. N.; Sveshnikova, L. L. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2007**, *120*, 434.
- (31) Faria, D. L. A.; Santos, P. S. *Journal of Raman Spectroscopy* **1988**, *19*, 471.
- (32) Ando, R. A.; Matazo, D. R. C.; Santos, P. S. *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, *41*, 771.
- (33) Basu, R. K.; Dutta, B. K. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **1987**, *65*, 27.
- (34) Luis, P.; Ortiz, I.; Aldaco, R.; Garea, A.; Irabien, A. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2007**, *5*.
- (35) Gleason, G. H. M., N. J.; Loonam, A. C. ; Patent, U. S., Ed. 1940; Vol. 21.106.453.
- (36) Talebbendiab, A.; Hillig, K. W.; Kuczkowski, R. L. *Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2996.
- (37) Ando, R. A., Universidade de São Paulo, 2009.
- (38) Brown, T. L.; Eugene LeMay, J. H.; Bursten, B. E.; Murphy, C. J. *Chemistry: the central science*; Pearson Education: Upper Saddle River, NJ, 2009.
- (39) Purser, G. H. *Journal of Chemical Education* **1989**, *66*, 710.
- (40) Mews, R.; Lork, E.; Watson, P. G.; Gortler, B. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *197*, 277.
- (41) Oh, J. J.; Labarge, M. S.; Matos, J.; Kampf, J. W.; Hillig, K. W.; Kuczkowski, R. L. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 4732.
- (42) Ando, R. A., Universidade de São Paulo, 2009.
- (43) Browne, W. R.; McGarvey, J. J. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 454.

(44) Long, D. A. *The Raman Effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering molecules*; 1 st ed.; John Wiley & Sons: West Sussex - England, 2002.

(45) Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*; 2a ed. ed.; Editora UNESP: São Paulo -SP, 2008.

(46) Ando, R. A., Universidade de São Paulo, 2005.

(47) Albrecht, A. C. *Journal of Chemical Physics* **1961**, *34*, 1476.

(48) Ribeiro, M. C. C.; Santos, P. S. *Química Nova* **1992**, *15*.

(49) Clark, R. J. H.; Dines, T. J.; Sinclair, T. J. *Analyst* **1986**, *111*, 411.

(50) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T. J.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision D.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

(51) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648.

(52) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785.

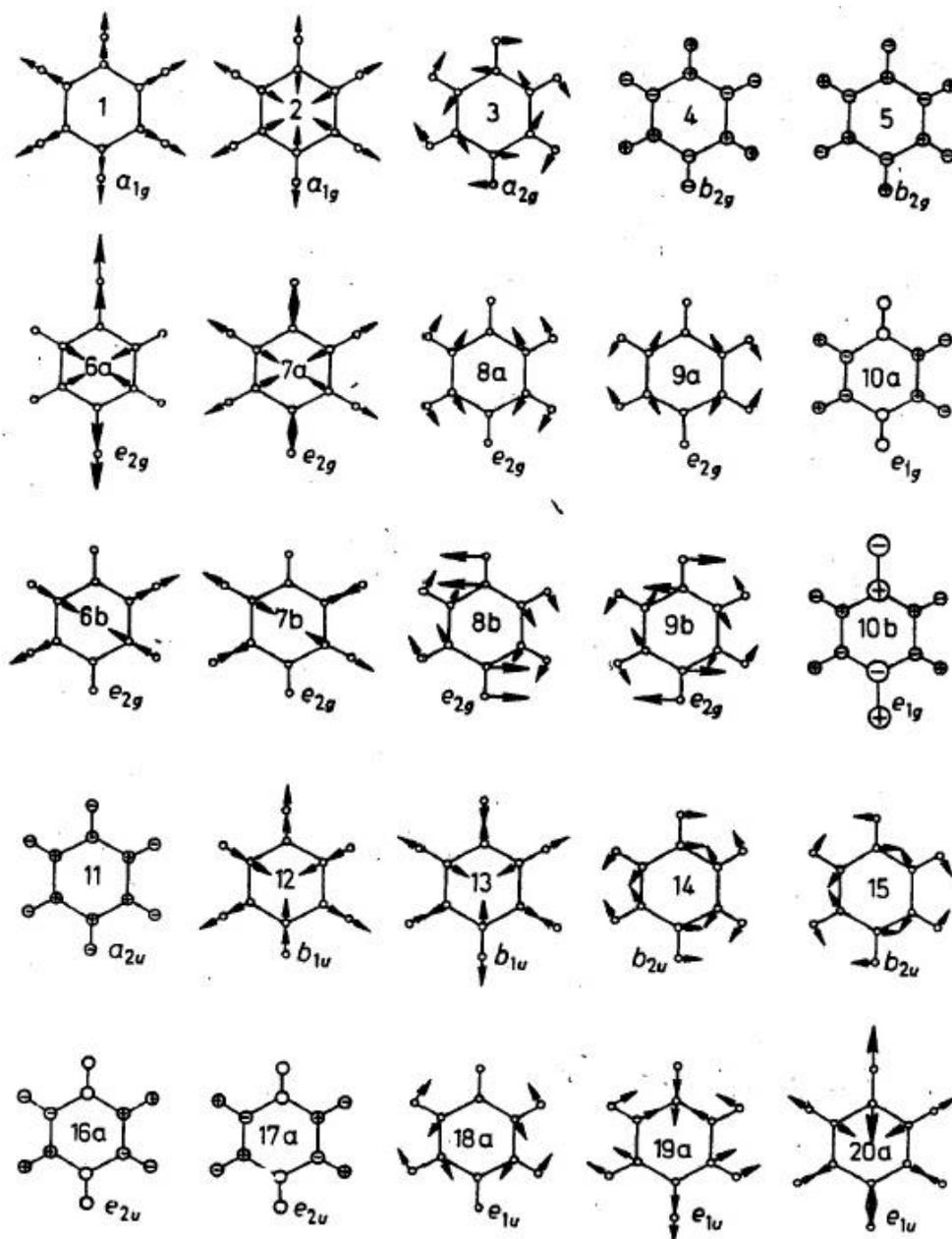
(53) Paizs, B.; Suhai, S. *Journal of Computational Chemistry* **1998**, *19*, 575.

(54) Balabin, R. M. *Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*.

(55) Ball, D. W. *The basis of spectroscopy*; 1a ed ed.; SPIE - The International Society for Optical Engineering: Washington, 2001.

APÊNDICE

Apêndice 1: Modos normais do benzeno segundo a notação de Varsanyi.



SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Natália Mariana Monezi

Local e data de nascimento: Cambé – PR, 17 de junho de 1988.

EDUCAÇÃO

Colégio Estadual “Érico Veríssimo” – Cambé – PR

Ensino Fundamental e médio.

Ingresso em 1995 – concluído em 2005.

Universidade Estadual de Londrina – Londrina – PR

Bacharelado em Química (opção tecnológica)

Ingresso em 2007 – concluído em 2010.

Universidade Estadual de Londrina – Londrina – PR

Licenciatura em Química

Ingresso em 2007 – concluído em 2011.

OCUPAÇÃO

Bolsista Iniciação científica - CNPq

Orientação da Profa. Dra. Keiko Takashima - Universidade Estadual de Londrina

2008 – 2009

Bolsista Iniciação científica - Fundação Araucária

Orientação da Profa. Dra. Keiko Takashima - Universidade Estadual de Londrina

2009 – 2011

Bolsista de Mestrado CNPq

Orientação do Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando – Instituto de Química – Universidade de São Paulo

03/2012 – 02/2014

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

Artigos

Yassumoto, L.; Monezi, N. M.; Takashima, K. Descoloração de alguns corantes por processos de fotólise direta e H₂O₂/UV. Semina. Ciências Exatas e Tecnológicas, 30, 117-124 (2008).

Resumos em congressos

Monezi, N.M.; Borin, A. C.; Santos, P. S.; Ando, R. A. “Espectroscopia Raman Ressonante de complexos de transferência de carga entre aminas aromáticas-SO₂: efeito da temperatura” Fortaleza, III Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (ENBRAER), 2013 – Pôster.

Monezi, N. M.; Ando, R. A. “Espectroscopia Raman de Complexos Aminas-SO₂: Evidências da formação de estruturas associadas” Águas de Lindóia, 36^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013 – Pôster.

Monezi, N. M.; Takashima, K. “Adsorção e fotodescoloração do tetra azocorante Direct Red 80 na superfície de ZnO” Guarapuava, XIX Encontro Anual de Iniciação Científica do Paraná (EAIC), 2010 – Apresentação Oral.

Monezi, N. M.; Takashima, K. “Remoção do azo corante Direct Red 80 por processo fotocatalítico mediado por dióxido de titânio” Londrina, XVIII Encontro Anual de Iniciação Científica do Paraná (EAIC), 2009 – Apresentação Oral.