

Efeito do impedimento estérico em aminas aromáticas na formação de complexos de transferência de carga com SO₂

Natália M. Monezi¹ (PG)*, Rômulo A. Ando¹ (PQ) nataliamonezi@usp.br

¹Laboratório de Espectroscopia Molecular - Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

Palavras Chave: Transferência de carga, aminas aromáticas, espectroscopia Raman.

Introdução

Os complexos de transferência de carga (CTCs) formados entre aminas alifáticas (doadora de elétrons) e SO₂ (aceptor de elétrons), geralmente formam sólidos brancos com estequiometria definida 1:1.¹ No caso de aminas aromáticas, observa-se a formação de complexos em fase líquida que apresentam absorção no visível, ou seja, menor energia de transição.² No caso de aminas aromáticas volumosas a formação de espécies 1:1 é dificultada por impedimento estérico, e o CTC é melhor descrito como a formação de um "solvato" de SO₂ pelas moléculas de aminas,³ e a solução resultante apresenta coloração mais acentuada. Isto indica que tais solvatos possuem maior deslocalização de carga, ou seja, menor energia de absorção, o que pode ser verificado por espectroscopia Raman ressonante.

Com o intuito de verificar o efeito do impedimento estérico em aminas na complexação com o SO₂ foram estudadas as aminas N,N-difenil-N-metilamina (DPMA) e N,N,N-trifenilamina (TPA).

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os espectros Raman da DPMA pura e após a complexação com SO₂.

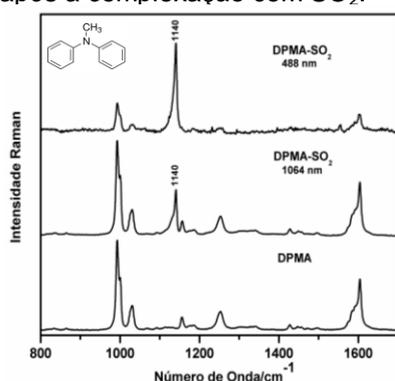


Figura 1. Espectros Raman da DPMA pura e complexada com SO₂ com radiações $\lambda_0 = 1064$ nm e 488 nm (b).

A principal alteração espectral observada após a complexação é o aparecimento de uma banda em 1140 cm⁻¹. Usualmente em CTCs aminas-SO₂, a frequência para o modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ é observada em ~1070 e ~1110 cm⁻¹ para aminas alifáticas e aromáticas, respectivamente, e indica o grau de interação entre o SO₂ e a amina. Esta banda em 1140 cm⁻¹ no espectro do complexo DPMA-SO₂

apresenta uma intensificação substancial quando o espectro é obtido com $\lambda_0 = 488$ nm. Isto confirma que o solvato de SO₂ é o principal cromóforo.

Para se verificar se o aparecimento desta banda é recorrente em complexos formados por aminas volumosas e SO₂, utilizou-se também a TPA. A Figura 2 mostra os espectros Raman da TPA e do complexo TPA-SO₂ em solução de ciclohexano.

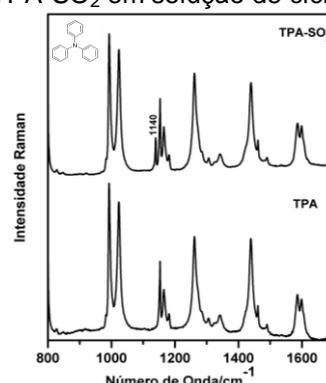


Figura 2. Espectros Raman da TPA pura e TPA-SO₂ com $\lambda_0 = 488$ nm.

Apesar das bandas do solvente dominarem o espectro, observa-se o aparecimento da banda em 1140 cm⁻¹ no espectro do complexo TPA-SO₂ quando excitado com a radiação $\lambda_0 = 488$ nm. Os resultados para esses complexos, em comparação a outros sistemas já estudados, sugerem que quanto menor a interação do SO₂ com as aminas, mais favorecida é a formação de solvatos que possuem cromóforos altamente deslocalizados em que a CT envolve pelo menos duas moléculas de aminas conectadas por um SO₂.

Conclusões

O impedimento estérico provocado por grupamentos volumosos em aminas na complexação com SO₂ leva à formação de espécies mais deslocalizadas com o SO₂ conectando duas ou mais aminas. Isto pode ser entendido como um processo de solvatação da molécula de SO₂ em que a transferência de carga é efetiva no estado excitado.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq.

¹ Grudnes, J.; Christia, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2239.

² Ando, R. A.; Matazo, D. R. C.; Santos, P. S. J. *Raman Spectrosc.* **2010**, 41, 771.

³ Steudel, R.; Steudel, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4385.