

Espectroscopia Raman ressonante da 1,4-diaminoantraquinona

José Guilherme S. Lopes^{1,2*} (PG) e Paulo S. Santos¹ (PQ).

¹Laboratório de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP, 05508-900; ²Universidade Cruzeiro do Sul, Av. Dr. Ussiel Cirilo, 225, SP, 08060-070
*jlopes@unicsul.br

Palavras Chave: 1,4-diaminoantraquinona, Raman ressonante, reconhecimento de ânions, espectroscopia vibracional

Introdução

Nos últimos anos cresceu o interesse pelo estudo de moléculas receptoras de ânions. As diaminoantraquinonas vêm sendo investigadas por suas propriedades de reconhecimento molecular de ânions^{1,2}. Recentemente mostramos por espectroscopia no infravermelho que a interação entre ânions e a 1,2-diaminoantraquinona em solução se dá via os grupamentos amino, sendo que esta interação implica em deslocamentos da banda no visível atribuída como $\pi \rightarrow \pi^*$ de até ca. de 110 nm. Contudo a atribuição da transição eletrônica responsável por esta banda, altamente sensível ao tipo de ânion, ainda precisa ser esclarecida com relação aos orbitais envolvidos. Devido ao fundo de fluorescência nos espectros da 1,2-diaminoantraquinona não foi possível levantar perfil do Raman ressonante (RR). Assim, no presente trabalho levantamos o perfil RR da 1,4-diaminoantraquinona (1,4-DAAQ) visando atribuir definitivamente esta transição.

Resultados e Discussão

Na figura 1 temos os espectros Raman no estado sólido da 1,4-DAAQ. O espectro 1.a foi obtido com excitação em 752,5 nm, portanto, distante do máximo de absorção (figura 2). Por outro lado, o espectro 1.b foi obtido com excitação em 514,5 nm, portanto, em condição de ressonância. Obtivemos ainda espectros com excitação em 413,1; 457,9; 488,0 e 647,1 nm, para o levantamento do perfil RR no estado sólido (figura 2). Os modos que intensificam na medida em que excitamos a amostra com linhas laser que coincidem em energia com os níveis eletrônicos da molécula, são aqueles diretamente relacionados com o cromóforo.³

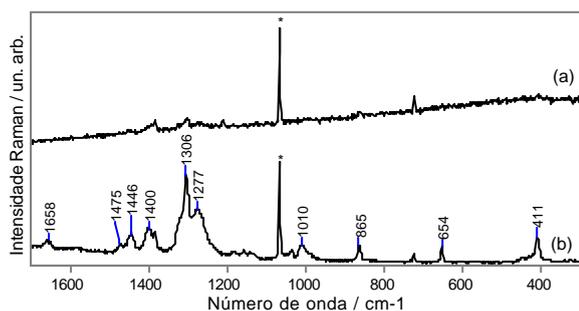


Figura 1: Espectros Raman da (a) 1,2-DAAQ em diclorometano e (b) do diclorometano puro, excitado com radiação laser em 457,9 nm. O NaNO_3 foi usado como padrão interno (*).

No presente caso os modos mais intensificados são 1306, 1277, 1400 e 411 cm^{-1} , atribuídos por nós, com o auxílio de cálculos (tab.1). Logo, esta transição eletrônica é do tipo CT, envolvendo o grupamento amino e o anel antraquinônico.

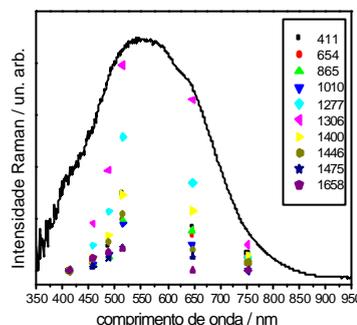


Figura 2: Perfil Raman ressonante da 1,4-DAAQ

Na figura 2 podemos observar um ombro na região de menor energia, que poderia ser associado com uma segunda transição eletrônica, mas analisando o perfil RR fica claro que os modos intensificados são exatamente os mesmos, e assim esta hipótese pode ser descartada. Sendo assim, este ombro deve estar relacionado a uma progressão vibrônica.

Tabela I: Atribuição vibracional dos modos envolvidos na transição eletrônica da 1,4-DAAQ.

Cálculo	Sólido	Atribuição
1384	1400	νCN , νCC , δCO , δCCC
1299	1306	δCNH , δCO , δCH , νCN
1270	1277	δCH , νCC , ρNH_2 , δCCC
411	411	ρNH_2 , def. Anel

Conclusões

O estudo por espectroscopia RR nos permitiu uma atribuição mais detalhada da transição na região do visível das DAAQ, como $\pi \rightarrow \pi^*$ tipo CT envolvendo o grupo amino e o anel antraquinônico.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq e CAPES por auxílios e bolsas concedidas.

¹ Miyaji, H e Sessler, J. L., *Angew. Chem. Int.* **2001**, 40, 154.

² Lopes, J. G. S. e Santos P. S., *J. Mol. Struct.* **2005**, 75-78, 744.

³ Howell, S. L.; Gordon, K. C. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 2536.