

Caracterizando e quantificando um aduto de formamida com dioxana por meio de espectroscopia Raman

Gabriel Norbert (IC), Wagner A. Alves* (PQ) waa@ufrrj.br

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rodovia BR 465/Km 7, Seropédica, RJ, 23890-000, Brasil

Palavras Chave: Raman, formamida, dioxana

Introdução

Adutos ácido-base de Lewis, contendo formamida (FA) como um dos componentes, têm recebido atenção especial devido à importância biológica desta molécula e seu caráter anfótero.^{1,2} Recentemente, misturas de FA e tetrahydrofurano (THF) têm sido investigadas e o tratamento quantitativo dos dados espectrais sugere uma estequiometria igual a 2:1 FA:THF.³ No presente trabalho, descrevemos um estudo Raman do sistema FA/*p*-dioxana (DX) e nossos objetivos são: 1) mostrar, pela primeira vez, uma nova banda atribuída ao aduto FA-DX; 2) investigar a influência dos dois átomos de oxigênio de DX sobre a estequiometria deste aduto então compará-la com nosso recente estudo.³

Resultados e Discussão

Espectros Raman e de infravermelho de misturas de água e DX têm sido investigados por muitos autores.^{4,5} Naqueles trabalhos, as bandas de estiramento CH e CO de DX (componentes mais intensos) mostram deslocamentos de frequência, que são comumente interpretados com base em interações de hidrogênio. Contudo, nenhuma nova banda, atribuída a um aduto ácido-base de Lewis, tem sido observada naquelas regiões espectrais. Considerando que água e FA possuem propriedades físicas e químicas muito semelhantes (alta constante dielétrica, caráter anfótero, etc.), espectros Raman de misturas de FA e DX em diferentes concentrações foram obtidos (Fig. 1). Como pode ser observado, o aumento da concentração de FA causa um decréscimo na intensidade da banda próxima de 435 cm⁻¹ e, concomitantemente, um aumento na intensidade da banda próxima de 441 cm⁻¹. O primeiro componente corresponde ao modo de deformação angular COC de DX,⁶ enquanto que o segundo é atribuído ao aduto FA-DX, uma vez que este último está ausente nos espectros de FA e DX puros e sua intensidade depende da concentração de FA.

A partir das intensidades das bandas de DX ligado (aduto) e de DX livre, foi possível determinar as concentrações de ambas as espécies no equilíbrio e a estequiometria do aduto, definida como o número

médio de moléculas de DX ao redor de FA, n_{FA-DX} , na esfera de coordenação⁷

$$n_{FA-DX} = c_A/c_{FA} \quad (1)$$

onde c_A é a concentração do aduto e c_{FA} é a concentração total de FA. Uma estequiometria igual a 4:1 FA:DX (C₄H₈O₂) tem sido obtida e este resultado está em excelente acordo com nossa recente determinação para o aduto 2:1 FA:THF (C₄H₈O).³ Estes resultados foram interpretados com base nos baixos valores de constante dielétrica destes éteres, que são responsáveis pela existência de dímeros de FA nestas misturas. Deste modo, cada dímero será então atraído por um átomo de oxigênio nesses sistemas.

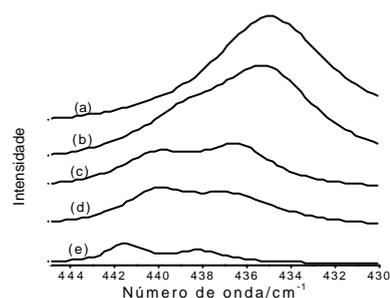


Figura 1. Espectros Raman das misturas de solventes na região de deformação angular COC de DX. (a) DX puro; (b) 5,0M de FA e 9,4M de DX; (c) 10,0M de FA e 7,0M de DX; (d) 12,5M de FA e 5,8M de DX; (e) 20,0M de FA e 2,3M de DX.

Conclusões

Os resultados deste trabalho confirmam que a espectroscopia Raman quantitativa pode ser uma técnica muito útil neste tipo de investigação.

Agradecimentos

LEM-IQ/USP.

¹ Shi, Y.; Zhou, Z. e Zhang, H. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6414.

² Alves, W. A. *J. Mol. Struct.* **2007**, *829*, 37.

³ Benevenuto, R. L. e Alves, W. A. *J. Raman Spectrosc.* **2008** (aceito).

⁴ Kamogawa, K. e Kitagawa, T. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *179*, 271.

⁵ Mizuno, K.; Imafuji, S.; Fujiwara, T.; Ohta, T. e Tamiya, Y. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3972.

⁶ Chapman, D. M. e Hester, R. E. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3382.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

⁷Alves, W. A. e Antunes, O. A. C. *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, 67, 847.