

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE COMPLEXOS DE INCLUSÃO FORMADOS POR DERIVADOS DE AZOBENZENO E CICLODEXTRINAS

Ivania R. Ferreira* (IC), Rômulo A. Ando (PQ) ivaniarferreira@gmail.com

Laboratório de Espectroscopia Molecular – Instituto de Química – USP – Departamento de Química Fundamental – Av. Prof. Lineu Prestes, 748, B4T – CEP 05508-000 – São Paulo - SP.

Palavras Chave: ciclodextrina, derivados de azobenzeno, complexos de inclusão, Raman ressonante.

Introdução

As ciclodextrinas são oligossacarídeos, contendo de seis a oito unidades de glicose, denominadas de α -, β - e γ -ciclodextrina (CD), respectivamente. Esses derivados apresentam uma estrutura que permite a formação de complexos de inclusão com diversas moléculas. Recentemente, há um interesse na investigação desses complexos com moléculas derivadas de azobenzeno por elas apresentarem uma característica extremamente peculiar, que consiste na fotoisomeria cis-trans em torno da ligação azo.¹ Devido à forma trans ser favorável para a formação do complexo em relação à forma cis, uma vez que a forma trans for incluída, pode-se obter um processo reversível de inclusão controlada pela luz, se for utilizado uma radiação de energia apropriada. Particularmente, a energia necessária para causar a isomerização cis-trans depende basicamente dos grupos substituintes nos anéis aromáticos e do meio no qual a molécula se encontra.

Resultados e Discussão

Inicialmente foram obtidos os espectros de absorção no UV-VIS das moléculas 4-dimetilaminoazobenzeno (DMAZO) e 4-(4-dimetilaminofenilazo) anilina (AZOANI) livres e das soluções com α - e β -CD (Figura 1). Ao comparar os espectros de absorção das espécies livres com os das soluções com ciclodextrinas, verifica-se a formação de uma banda de absorção em 327 nm (DMAZO/ α -CD) e 325 nm (AZOANI/ α -CD), o que não ocorre no caso da β -CD. Isso mostra que apenas foi possível formar o complexo de inclusão com a α -CD.

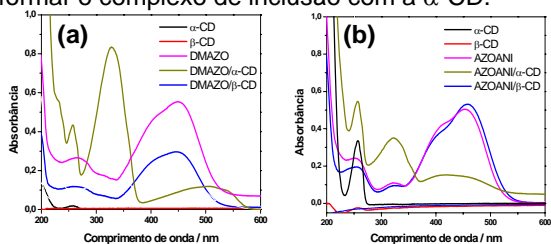


Figura 1. Espectros UV-VIS das soluções de (a) DMAZO e (b) AZOANI livres e das soluções com α - e β -CD.

O espectro Raman da solução do complexo DMAZO/ α -CD excitado em 514nm (Figura 2a) mostra o aparecimento de bandas que indicam a formação da espécie protonada (DMAZOH).² Em particular, a protonação dessas espécies envolve um equilíbrio tautomérico AZO-HIDRAZONA,² no qual a espécie HIDRAZONA geralmente predomina em relação a espécie AZO. No caso dos complexos de inclusão, os espectros UV-VIS (Figura 1a) mostram a predominância da espécie AZO, o que sugere que de fato, houve a inclusão das moléculas e que provavelmente o grupo dimetilamino permanece exposto.

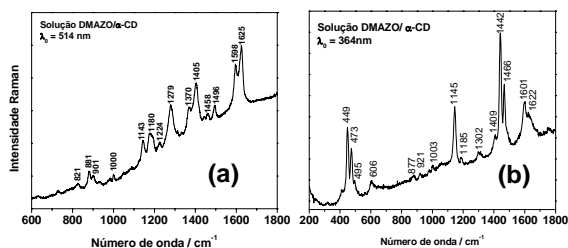


Figura 2. Espectros Raman da solução de DMAZO/ α -CD excitado em (a) 514nm e em (b) 364nm.

A partir do espectro Raman ressonante excitado em 364 nm (Figura 2b) confirma-se a presença da espécie AZO no complexo de inclusão.

Conclusões

Os derivados de azobenzeno estudados formaram complexos de inclusão apenas com a α -CD. Verificou-se através dos espectros UV-VIS e Raman a formação das espécies protonadas, em que a espécie tautomérica AZO predomina em relação à espécie HIDRAZONA, o que sugere que a inclusão das moléculas previne a protonação na ligação azo.

Agradecimentos

Os autores agradem à FAPESP e ao CNPq.

¹ Harada, A., *Accounts. Chem. Res.* **2001**, *34*, 456.

² Matazo, D. R. C.; Ando, R. A.; Borin, A. C. e Santos, P. S. J. *Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4437.