

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Gilson Rodrigues Ferreira

Estudo espectroscópico do equilíbrio tautomérico em azocompostos derivados do 1-fenil-azo-2-naftol e seus compostos de coordenação.

Juiz de Fora

2014

Gilson Rodrigues Ferreira

Estudo espectroscópico do equilíbrio tautomérico em azocompostos derivados do 1-fenil-azo-2-naftol e seus compostos de coordenação.

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências Químicas. Área de concentração: Físico-química.

Orientador: Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Juiz de Fora

2014

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ferreira, Gilson Rodrigues.

Estudo espectroscópico do equilíbrio tautomérico em azocompostos derivados do 1-fenil-azo-2-naftol e seus compostos de coordenação / Gilson Rodrigues Ferreira. -- 2014. 160 p.

Orientador: Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Coorientador: Hélio Ferreira dos Santos

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

1. Azocorantes. 2. Interações supramoleculares. 3. Equilíbrio tautomérico. 4. Raman. I. de Oliveira, Luiz Fernando Cappa, orient. II. dos Santos, Hélio Ferreira, coorient. III. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

UFJF
Programa de
Pós-Graduação
em Química

A presente tese, intitulada “**Estudo espectroscópico do equilíbrio tautomérico em azocompostos derivados do 1-fenil-2-naftol e de seus compostos de coordenação**”, de autoria de **Gilson Rodrigues Ferreira**, submetida à Comissão Examinadora abaixo assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **DOUTOR EM QUÍMICA** em 22 de agosto de 2014.

Juiz de Fora, 22 de agosto de 2014.

Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Hélio Ferreira dos Santos
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Antônio Carlos Sant'Ana
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Wagner de Assis Alves
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dra. Geórgia Maria Amaral Junqueira
Universidade Federal de Juiz de Fora

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por ter me fornecido a paciência e a força necessária, para conseguir transpor todas as etapas da construção deste trabalho. Aos colegas do NEEM que estiveram presentes, fazendo ou discutindo de certa forma, muitos conceitos e problemas químicos, relacionados aos diversos trabalhos realizados sobre as bancadas do nosso laboratório, ou simplesmente em momentos de pura descontração. Aos amigos do NEQC que talvez no momento mais importante, o retorno, me acolheram, relembrando-me comandos e conceitos tão fundamentais presentes na química teórica. Gostaria de agradecer ao professor Hélio Ferreira Dos Santos, meu co-orientador por ter participado de maneira significativa, na elaboração e discussão dos resultados deste trabalho. Ao amigo Humberto que contribuiu de forma direta na construção deste trabalho, assim como a Joana que sem o incentivo e insistência dela não teria retornado a pós-graduação. Um agradecimento especial aos meus amigos de convivência inesquecíveis Felipe, Kamila, Rafaela, Lenize, Stefanos, Nelson, Arthur, Bruna, Willian, Lucas e Gustavo pelas discussões científicas produtivas e pelas distrações muitas vezes fundamentais. A todos os professores que fazem parte do departamento de química, em especial aos professores Luiz Antônio, Gustavo Andrade e Antônio Carlos, pela amizade, sinceridade e simplicidade ao transmitir seus conhecimentos. Agradeço também aos meus familiares pela força, carinho e palavras de incentivo fornecidas durante todos esses anos de estudo. Agradeço também a Faculdade de Ciências Médicas e da Saúde de Juiz de Fora, SUPREMA, por muitas vezes permitir que viajasse a congressos e outras para realização de experimentos e aos meus alunos que muitas vezes assistiram a vários seminários e puderam discutir comigo algumas de minhas apresentações. Por fim, agradeço ao professor Luiz Fernando Cappa de Oliveira pela amizade, orientação e principalmente pelo seu amplo conhecimento sobre espectroscopia, em especial a espectroscopia Raman.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.”.

Marthin Luther King

RESUMO

Esta tese apresenta o estudo espectroscópico teórico e experimental sobre o equilíbrio tautomérico em corantes derivados do 1-fenil-azo-2-naftol conhecido como Sudan I. O estudo envolveu os azocorantes (Sudan I, Sudan II, Para Red e Sudan Red G) além de dois diazocorantes (Sudan III e Sudan IV) e foi fundamentado em técnicas espectroscópicas; Raman, Infravermelho e UV/vis além de RMN de ^{13}C e ^1H . Todo o estudo envolveu a aplicação de metodologias teóricas B3LYP/6-311++G(d,p) na elucidação estrutural e espectroscópica das espécies azo (OH) e hidrazo (NH) para esta família de azocorantes. Foi possível determinar através dos resultados experimentais baseados em evidências teóricas que o tautômero NH é a forma predominante em fase gás, em solução e em estado sólido. Azocorantes derivados do fenil-1-azo-2-naftol também foram usados com sucesso na síntese de novos compostos de coordenação envolvendo íons de metais de transição Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{3+} e seis novos complexos foram completamente caracterizados sendo estes: *bis*-1-(fenil-azo)-2-naftolatoniquel(II) (**1**), *bis*-1-fenil-azo-2-naftolatocobre(II) (**2**) e *tris*-1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (**3**), *bis*-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatoniquel(II) (**4**) e *bis*-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatocobre(II) (**5**) e *bis*-1-(2-metoxi-fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III).etanol (**6**). Através dos dados de difração de raios X, associados à química computacional e aos dados espectroscópicos, foi possível sugerir que nos sistemas sintetizados, as forças intermoleculares responsáveis pelo empacotamento supramolecular são de fraca intensidade. Sendo que nos complexos (**1**), (**2**) e (**3**) prevalece às interações do tipo π -stacking, nos complexos (**4**) e (**5**) interações de do tipo $\text{CH}\dots\pi$ não convencionais e no complexo (**6**) ocorre ligação de hidrogênio. A análise espectroscópica foi utilizada como uma importante ferramenta para a caracterização e confirmação da coordenação dos blocos construtores, sobretudo pela intensidade de muitas bandas que foram alteradas pela perda do próton (NH) para formação dos compostos de coordenação.

Palavras-chave: Azocorantes. Interações supramoleculares. Equilíbrio tautomérico.

ABSTRACT

This thesis presents the theoretical and experimental spectroscopic study on the tautomeric equilibrium in azo dyes derivatives from 1-phenyl-azo-2-naphthol known as Sudan I. The study involved azo dyes (Sudan I, Sudan II, Para Red and Sudan Red G) besides two diazodyes (Sudan III and Sudan IV) and was based on spectroscopic techniques; Raman, IR and UV/vis also ^1H and ^{13}C NMR. All study involved the application of theoretical methods B3LYP/6-311++G (d,p) in the elucidation structural and spectroscopic of the species azo (OH) and (NH) hidrazo for this family of azo dyes. Experimental results based on theoretical evidence pointed the NH tautomer as predominant form in the gas phase, in solution and in solid state. Azo derivatives from phenyl-1-azo-2-naphthol also been successfully used in the synthesis of new coordination compounds involving ions of transition metals Ni^{2+} , Cu^{2+} and Co^{3+} and six new compounds were fully characterized these being: bis-1-(phenyl-azo)-2-naftolatoniquel (II) **(1)**, bis-1-phenyl-azo-2-naftolatocobre (II) **(2)**, 1 tris-(phenyl-azo)-2-naftolatocobalto (III) **(3)**, bis-1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolatoniquel (II) **(4)**, bis-1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolatocobre (II) **(5)** and bis-1-(2-methoxy-phenyl azo)-2-naftolatocobalto (III). ethanol **(6)**. Through the association between crystallographic data, of the computational chemistry and spectroscopic data, we can suggest that the intermolecular forces responsible for the supramolecular packing are of the low intensity. Since the complexes **(1)**, **(2)** and **(3)** prevails interaction type π -stacking, in the complexes **(4)** and **(5)** interactions of the type CH ... π unconventional and complex **(6)** occurs hydrogen bond. Spectroscopic analysis was used as an important tool for the characterization and confirmation of the coordination of builder blocks, particularly by the intensity of many bands that were altered by the loss of the proton (NH) for the formation of coordination compounds.

Keywords: Azo dyes. Supramolecular interactions. Tautomeric equilibrium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Estrutura de corantes naturais derivados de: (a) tetrapirrol (b) tetraterpeno, (c) flavonoides, (d) antraquinonas e (e) betalaínas.....	26
Quadro 1.1 - Principais corantes encontrados na natureza, extraídos de plantas e animais (MENDONÇA, 2011).....	27
Figura 1.2 - Estrutura básica das antocianinas.....	28
Figura 1.3 - Exemplo de interações iônicas entre o corante (D) e os grupos amino da fibra e da lã (GUARATINI, 2000). (a) grupos disponíveis da fibra em meio ácido, (b) corante e (c) interações iônicas entre o corante e a fibra.....	32
Figura 1.4 - Exemplo da interação de hidrogênio entre o ligante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.	33
Figura 1.5 - Exemplo da interação entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxilas presente na molécula de celulose na fibra de algodão.....	33
Quadro 1.2 - Principais tipos de corantes artificiais utilizados na indústria alimentícia brasileira, classificados pela origem, aplicação e risco.....	37
Figura 1.6 - Azocorantes: (a) solvente amarelo 14, (b) vermelho disperso 13, azul disperso e (d) marrom reativo 1.....	39
Figura 1.7 - Esquema geral para síntese de azocorantes.....	40
Figura 1.8 - Equilíbrio tautomérico entre as formas azo (OH) e hidrazo (NH).	41
Figura 1.9 - Estrutura do equilíbrio tautomérico entre (a) 1-fenil-azo-4-naftol (b) 1-fenil-azo-naftol-4-ona.	42
Figura 2.1 - (a) – Estrutura tautomérica da forma azo (OH) e da forma hidrazo (NH); (b) Derivados do 1-fenil-azo-2-naftol (Sudan I).....	46
Figura 2.2 - Derivados do Sudan I que apresentam possibilidade de isomeria tautomérica.....	47
Figura 3.1 - Modos de espalhamento presentes no efeito Raman: (a) Rayleigh (elástico), (b) Raman Stokes (inelástico) e (c) Raman anti-Stokes (inelástico).....	52
Figura 3.2 - Efeito Raman ressonante: Estado virtual coincide ou se aproxima de um nível eletrônico excitado do sistema.....	53
Figura 3.3 - Esquema de absorção no infravermelho.....	60

Figura 3.4 - Interdependência entre as variáveis básicas aplicadas a DFT.....	68
Figura 3.5 - Procedimento autoconsistente para o DFT.....	73
Figura 3.6 - Representação esquemática do sistema soluto/solvente dentro do formalismo dos modelos contínuos.....	78
Figura 3.7 - Cálculo da cavidade para molécula de propanol.....	84
Figura 3.8 - Representação das diferentes superfícies para a molécula de n-propanol.....	86
Figura 4.1 - Geometrias otimizadas no nível B3LYP/6-311++G(d,p) para o azocorante Sudan I e seus derivados.....	87
Figura 4.2 - Representação térmica dos elipsoides $C_{16}H_{12}N_2O$ mostrando a disposição atômica.....	91
Figura 4.3 - Interações supramoleculares CH...O, empacotamento π e carga de dipolo paralelo ao plano <i>ab</i> para o Sudan (a) da célula unitária e (b) sistema bidimensional.....	94
Figura 4.4 - Representação térmica dos elipsoides $C_{17}H_{14}N_2O_2$ mostrando a disposição atômica.....	95
Figura 4.5 - Célula unitária, arranjo cristalino para a forma “zig-zag” do SRG.....	95
Figura 4.6 - Interações de empacotamento π observado para SRG.....	96
Figura 4.7 - Espectros de infravermelho teórico das espécies OH no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p) e os espectros experimentais.....	97
Figura 4.8 - Espectros de infravermelho teórico das espécies NH no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p) e os espectros experimentais.....	98
Figura 4.9 - Espectros Raman teórico das espécies OH no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p) e os espectros experimentais.....	100
Figura 4.10 - Espectros Raman teórico das espécies NH no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p) e os espectros experimentais.....	101
Figura 4.11 - Espectros Raman experimental dos derivados do Sudan I em solução de CCl_4 e CH_2Cl_2	103
Figura 4.12 - Espectros UV/vis azocorantes nos solventes: n-hexano, éter, etanol, clorofórmio, acetato de etila e diclorometano.....	106

Figura 4.13 - Gráfico de ϵ versus $\lambda_{(\text{máximo})}$ do Sudan I nos solventes: n-hexano, éter, clorofórmio, acetato de etila, diclorometano e etanol.....	108
Figura 4.14 - Estruturas otimizadas das formas azo e hidrazo para os corantes Sudan III e Sudan IV.....	109
Figura 4.15 - Gráfico de correlação entre os números de onda calculados (B3LYP/6-311++G(d,p) e os números de onda experimentais obtidos a partir do espectro de infravermelho do Sudan III.....	112
Figura 4.16 - Espectros de infravermelho experimental e teóricos (OH e NH) do corante Sudan III.....	113
Figura 4.17- Gráfico de correlação entre os números de onda calculados (B3LYP/6-311++G(d,p) e os números de onda experimentais obtidos a partir do espectro Raman para o Sudan III.....	115
Figura 4.18 - Espectros Raman experimental e teórico (B3LYP/6-311++G(d,p) do Sudan III.....	116
Figura 4.19 - Espectros de UV/vis dos corantes Sudan III e Sudan IV em solução de éter, clorofórmio, diclorometano e etanol.....	119
Figura 4.20 - Esquema utilizado para a síntese dos compostos de coordenação tendo o Sudan I como ligante.....	123
Figura 4.21 - Esquema utilizado para síntese dos compostos de coordenação tendo o Sudan II como ligante.....	124
Figura 4.22 - Espectros de infravermelho experimentais de (1) , (2) e (3) além do SD1 ligante.....	127
Figura 4.23 - Espectros experimentais Raman de (1) , (2) e (3) além do SD1 ligante.....	131
Figura 4.24 - Difratoograma dos complexos (1) e (2) e do ligante SD1.....	113
Figura 4.25 - Representação térmica dos elipsoides para (1) e (3) mostrando a disposição atômica.....	136
Figura 4.26 - (a) Célula unitária, (b) empacotamento supramolecular e (c) interações do tipo empacotamento π e eletrostática para o complexo (1)	137
Figura 4.27 - Superfície de potencial eletrostático (MEP) para o complexo (1)	138
Figura 4.28 - Célula unitária para o complexo (3) paralela ao plano bc	139

Figura 4.29 - Interações supramoleculares do tipo empacotamento π para o complexo (3) , paralela ao plano <i>ab</i>	142
Figura 4.30 - Difratoogramas dos complexos (4) , (5) e do ligante SD2.....	145
Figura 4.31 - Representação térmica dos elipsoides para (5) mostrando a disposição atômica.....	147
Figura 4.32 - (a) Célula unitária, (b) empacotamento supramolecular e (c) interações tipo CH--- π para o complexo <i>bis</i> -1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolcobre(II) (5)	148
Figura 4.33 - Superfície de potencial eletrostático (MEP) para o complexo <i>bis</i> -1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolcobre(II) (5)	149
Figura 4.34 - Espectros de infravermelho experimental e teórico (B3LYP/6-311++G(d,p) dos complexos <i>bis</i> -1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolatoniquel(II) (4) e <i>bis</i> -1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolcobre(II) (5)	151
Figura 4.35 - Espectros Raman experimental e teórico (B3LYP/6-311++G(d,p) dos complexos <i>bis</i> -1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolatoniquel(II) (4) e <i>bis</i> -1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolatocobre(II) (5)	153
Figura 4.36 - Esquema utilizado para a síntese do composto de coordenação tendo o Sudan Red G como ligante.....	154
Figura 4.37 - Representação térmica dos elipsoides para (6) mostrando a disposição atômica.....	158
Figura 4.38 - Interações supramoleculares do tipo empacotamento π e ligações de hidrogênio, ambas estão paralelas ao plano <i>ab</i> para o complexo (6)	159
Figura 4.39 - Arranjo bidimensional paralelo ao plano <i>bc</i> para o complexo (6)	159
Figura 4.40 - Espectros de infravermelho experimentais do SRG e do complexo (6)	164
Figura 4.41 - Espectro Raman experimental do Sudan Red G e do complexo (6)	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Uso e aplicação dos principais tipos de corantes sintéticos.....	31
Tabela 4.1 - Ângulo de ligação, ângulo diedro e comprimento de ligação para o composto Sudan I nas formas tautoméricas OH /NH.....	89
Tabela 4.2 - Energia livre de Gibbs (Kcal/mol) para o processo de conversão OH/NH calculado para os compostos Sudan I, Sudan II, Para Red e Sudan Red G no nível de teoria (B3LYP/6-311++G(d,p).....	90
Tabela 4.3 - Dados cristalográficos e detalhes do refinamento para a nova estrutura do SudanI.....	92
Tabela 4.4 - Principais atribuições para as bandas nos espectros de infravermelho (experimentais) dos azocorantes derivados do Sudan I (valores em cm^{-1}).....	99
Tabela 4.5 - Principais atribuições para as bandas nos espectros Raman (experimentais) para os azocorantes derivados do Sudan I (valores em cm^{-1}).....	102
Tabela 4.6 - Deslocamento químico (ppm) experimental e calculado para RMN de ^1H e ^{13}C para o Sudan I, Sudan II, Para Red, e Sudan red G em solução de CDCl_3	105
Tabela 4.7 - Transição eletrônica da banda de mais baixa energia calculada para os compostos Sudan I, Sudan II, Para Red e Sudan Red G no nível B3LYP/6-311++G(d,p) usando n-hexano, éter-etílico, clorofórmio, acetato de etila, diclorometano e etanol como solventes.....	107
Tabela 4.8 - Ângulo de ligação, ângulo diedro e comprimento de ligação para o composto Sudan III nas formas tautoméricas OH / NH.....	110
Tabela 4.9 - Energia livre de Gibbs (Kcal/mol) para o processo de conversão OH/NH calculado para os compostos Sudan III e Sudan IV no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p).....	111
Tabela 4.10 - Principais atribuições para as bandas nos espectros infravermelho (experimentais) para os diazocorantes Sudan III e Sudan IV (valores em cm^{-1}).....	114
Tabela 4.11 - Principais atribuições para as bandas nos espectros Raman (experimentais) para os diazocorantes Sudan III e Sudan IV (valores em cm^{-1}).....	117

Tabela 4.12 - Deslocamentos químicos (ppm) experimental e calculado para os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C o Sudan III e Sudan IV em solução de CDCl_3	118
Tabela 4.13 - Transição eletrônica da banda de mais baixa energia calculada para os compostos Sudan III e Sudan IV no nível B3LYP/6-311++G(d,p) usando éter-etílico, clorofórmio, diclorometano e etanol como solventes.....	120
Tabela 4.14 - Resultados de análise elementar para os compostos (1) , (2) e (3) sintetizados.....	125
Tabela 4.15 - Principais atribuições para as bandas nos espectros experimentais de infravermelho nos complexos: <i>bis</i> -1-fenil-azo-2-naftolatoniquel(II), <i>bis</i> -1-fenil-azo-2-naftolatocobre(II) e <i>tris</i> -1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (valores em cm^{-1}).....	128
Tabela 4.16 - Principais atribuições para as bandas nos espectros experimentais Raman nos complexos: <i>bis</i> -1-fenil-azo-2-naftolatoniquel(II) (1) , <i>bis</i> -1-fenil-azo-2-naftolatocobre(II) (2) e <i>tris</i> -1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (3) (valores em cm^{-1}).....	132
Tabela 4.17 - Dados cristalográficos referentes ao refinamento das estruturas: <i>bis</i> -1-(fenil-azo)-2-naftolatoniquel(II) (1) e <i>tris</i> -1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (2) ..	134
Tabela 4.18 - Principais parâmetros geométricos para o <i>bis</i> -1-(fenilazo)-2-naftolatoniquel(II) (1) sendo (experimental) e (calculado) no nível B3LYP/6-311++G(d,p) em fase gás.....	135
Tabela 4.19 - Principais parâmetros geométricos (distância e ângulo de ligação) para o <i>tris</i> -1-(fenilazo)-2-naftolatocobalto(II) (3)	119
Tabela 4.20 - Resultados de análise elementar para os compostos (4) e (5) sintetizados...	143
Tabela 4.21 - Parâmetros geométricos, experimentais e calculados no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p) para o composto (5)	144
Tabela 4.22 - Dados cristalográficos referentes ao refinamento da estrutura: <i>bis</i> -1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolatocobre(II) (5)	146
Tabela 4.23 - Principais atribuições para as bandas nos espectros infravermelho e Raman, experimentais e teóricos, calculados no nível de teoria B3LYP 6/311++G(d,p) para o complexo (5) valores dados em (valores em cm^{-1}).....	152

Tabela 4.24 - Dados cristalográficos referentes ao refinamento da estrutura:	
Co(SRG) ₂ .CH ₃ CH ₂ OH (6).....	156
Tabela 4.25 - Principais ângulos e distâncias de ligação selecionados para o	
Co(SRG) ₂ .CH ₃ CH ₂ OH (6).....	157
Tabela 4.26 - Principais atribuições para as bandas nos espectros de infravermelho e	
Raman, experimentais para o complexo Co(SRG) ₂ .CH ₃ CH ₂ OH (6) (valores em	
cm ⁻¹).....	162

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Calc	Calculado
Exp	Experimental
DMSO	Dimetilsufóxido
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
IR	Infravermelho
CI	Colour Index
UV/vis	Ultravioleta/Visível
PCM	Polarizable Continuum Model
AM1	Austin Model 1
HF	Hartree-Fock
TMS	Tetrametilsilano
CDCl ₃	Clorfórmio Deuterado
MS	Ministério da Saúde
ANVISA	Agência de Vigilância Sanitária
FDA	Food and Drugs Administration
DINAL	Divisão Nacional de Vigilância Sanitária
IDA	Ingestão Diária Aceitável
FAO	Food and Agriculture Organization
JECFA	Joint Expert Committee on Food Additives
OMS	Organização Mundial da Saúde
PARA	Sudan Para Red
SD1	Sudan I
SRG	Sudan Red G
SD2	Sudan II
SD III	Sudan III
SD IV	Sudan IV

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	ADITIVOS ALIMENTARES.....	22
1.2	CORANTES NATURAIS.....	25
1.3	CLASSIFICAÇÕES DOS CORANTES.....	29
1.4	PRINCIPAIS USOS E APLICAÇÕES.....	29
1.5	RISCOS À SAÚDE.....	34
1.6	A NOMENCLATURA DOS AZOCORANTES.....	37
1.7	AZO CROMÓFORO.....	38
1.7.1	Síntese geral dos azos corantes	40
1.7.2	O equilíbrio tautomérico	41
2	OBJETIVO	46
3	PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	48
3.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	48
3.1.1	Histórico	48
3.1.2	Efeito Raman e sua teoria vibrônica	53
3.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	59
3.2.1	Histórico	59
3.2.2	O formalismo	60
3.3	A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	63
3.3.1	Histórico	63
3.3.2	O formalismo	64
3.4	MODELOS CONTÍNUOS DE SOLVATAÇÃO.....	77
3.4.1	Histórico	77
3.4.2	O formalismo	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO: O EQUILÍBRIO TAUTOMÉRICO	87
4.1	ESTRUTURAS E ENERGIAS DOS DERIVADOS DO SUDAN I.....	87
4.2	ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA.....	91
4.3	ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA.....	97
4.4	ESTRUTURA E ENERGIA DOS AZOCORANTES SUDAN III E IV.....	109

4.4.1	Análise Espectroscópica	112
4.5	SÍNTESE DE NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO TENDO COMO LIGANTES AZOCORANTES E ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	122
4.5.1	Introdução	122
4.6	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	122
4.6.1	Síntese dos complexos: <i>bis</i> -1-(fenil-azo)-2-naftolatoniquel(II) (1), <i>bis</i> -1-(fenil-azo)-2-naftolatocobre(II) (2) e <i>tris</i> -1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (3).....	122
4.6.2	Síntese dos complexos: <i>bis</i> -1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolatoniquel(II) (4), <i>bis</i> -1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolatocobre(II) (5).....	124
4.7	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS: <i>bis</i> -1-(fenil-azo)-2-naftolatoniquel(II) (1), <i>bis</i> -1-(fenil-azo)-2-naftolatocobre(II) (2) e <i>tris</i> -1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (3)..	125
4.7.1	Análise elementar	125
4.7.2	Análise espectroscópica	126
4.7.3	Análise cristalográfica	134
4.8	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS: <i>bis</i> -1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatoniquel(II) (4) e <i>bis</i> -1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatocobre(II) (5).....	143
4.8.1	Análise elementar	143
4.8.2	Análise estrutural	144
4.8.3	Análise cristalográfica	146
4.8.4	Análise espectroscópica	150
4.9	SÍNTESE DO COMPLEXO: <i>bis</i> -1-(2-metoxi-fenil-2-azo)-naftolatocobalto(III).etanol (6).....	154
4.9.1	Procedimento experimental	154
4.9.2	Análise cristalográfica	155
4.9.3	Análise espectroscópica	161
5	CONCLUSÕES	166
	REFERÊNCIAS	168
	APENDICE A: Equipamentos e Materiais Utilizados	176
	APÊNDICE B: Publicações referentes a este trabalho	178
	APÊNDICE C: Súmula curricular	182

ANEXO 1: Tabelas de dados estruturais teóricos	183
---	------------

1 INTRODUÇÃO

Antes de 1850, a maior parte dos corantes provinha de fontes naturais. O corante que fornecia a cor vermelha, por exemplo, era extraído da beterraba, do sândalo ou da raiz de buglossa; a cor laranja provinha do Pau-Brasil; o verde, da clorofila; o azul das cascas de uva vermelha (oenina); o amarelo, do Urucum, da cenoura ou do açafrão. Após 1856, Perkins (FILAROWSKI, 2010) conseguiu sintetizar a malva, o primeiro corante obtido a partir do açafrão (PERKINS, 1896). A partir daí, os corantes artificiais começaram a ser usados em alimentos e em outros processos industriais com crescente regularidade (HUNGER, 2003). Nos Estados Unidos e na Europa, mais de uma centena de corantes foi desenvolvida e lançada no mercado sem qualquer controle ou monitoramento. Muitos alimentos eram coloridos indiscriminadamente, como ketchup, mostardas, geleias, e ainda outros, que mesmo sendo proibidos, tiveram adição de corantes, dentre os quais, vinhos brancos de má qualidade que eram transformados em vinhos tintos pelo acréscimo de taninos e do corante Bordeaux S (PRADO & GODOE, 2003).

A indústria de tintas viveu no passado a descoberta dos principais cromogênios. Pode-se dizer que com raríssimas exceções, todos os tipos de corantes usados hoje foram descobertos entre os anos de 1800 e 1960 (HUNGER, 2003). A introdução da fibra de nylon, poliácridonitrilo, e do poliéster, que surgiram no período de 1930 a 1950, produziu o grande desafio de sintetizar, a partir de 1954, os primeiros corantes reativos (HUNGER, 2003). Esses corantes foram lançados comercialmente em 1956, anunciando um grande avanço no tingimento do algodão que propiciou intensas pesquisas em corantes reativos pelas décadas seguintes e, de fato, ainda hoje, continuam os estudos por cores mais vivas e corantes mais reativos.

A crise do petróleo na década de 1970 resultou em um aumento acentuado nos preços das matérias-primas para tintas, criando uma oportunidade singular para pesquisa e produção de corantes mais rentáveis, tanto através da melhoria da eficiência dos processos

de fabricação quanto da substituição de cromogênios fracos, tais como antraquinona, por cromogênios heterocíclicos como os azos e derivados da benzodifuronona.

Apesar de ter mais de 150 anos, a indústria de corantes ainda está em constante renovação, sendo, portanto, necessária à atualização das cores, dos processos de produção e dos meios de degradação dos efluentes gerados. Nesse sentido, a indústria de corantes continua a ser uma atividade desafiadora, vibrante e em constante evolução, exigindo um fluxo contínuo de novas pesquisas para desenvolvimento de produtos mais avançados.

Atualmente, mais de 90% dos corantes utilizados na indústria são sintéticos e estão presentes em áreas como a alimentícia e a farmacêutica; em cosméticos, tintas, plásticos, couros e principalmente na indústria têxtil. Os corantes sintéticos apresentam inúmeras vantagens sobre os corantes naturais, destacando-se o fato de muitos corantes naturais serem degradados pela radiação solar, pela presença de oxigênio ou ainda pela ação de bactérias, o que os torna pouco estáveis e não duradouros. Os corantes sintéticos são mais resistentes e fornecem cores mais intensas, por isso podem ser usados em menor quantidade produzindo a cor desejada. O que minimiza seu impacto já que muitos são de difícil degradação e geram muitas vezes um problema para o meio ambiente (KUNZ & ZAMORA, 2002).

O crescimento da indústria de corantes está diretamente relacionado ao crescimento da indústria têxtil e a produção mundial de têxtil tem crescido de forma constante. Os dados mais recentes são relativos ao ano de 2008 quando a produção têxtil alcançou 24 milhões de toneladas de fibras (CONAB, 2008), valor este que se acredita tenha sido em muito ultrapassado devido à abertura de vários países aos produtos chineses. As duas fibras têxteis mais importantes comercializadas no mundo são o algodão e o poliéster respectivamente. Conseqüentemente, os fabricantes de corantes tendem a concentrar seus esforços na produção de corantes para essas duas fibras. A produção mundial de corantes sintéticos é estimada em aproximadamente 750.000 a 800.000 toneladas/ano (VIEIRA, 2008). O Brasil segue a tendência mundial de crescimento do uso de corantes, consumindo cerca de 26.500 toneladas por ano (CATANHO *et al.* 2006).

1.1 ADITIVOS ALIMENTARES

Os corantes artificiais também são conhecidos como aditivos, ou seja, produtos sem nenhum valor nutritivo que são introduzidos nos alimentos e bebidas com o único intuito de conferir-lhes cor e, assim, torná-los mais atraentes aos olhos do consumidor. Por esse motivo, os corantes artificiais em geral não são recomendados, uma vez que seu uso é quase exclusivamente justificado para aumentar as vendas de um produto. O foco na adição do corante ao alimento é puramente comercial e tecnológico; mesmo assim, os corantes artificiais são amplamente utilizados em diversos alimentos, destacando-se como principais produtos: gelatinas, sorvetes, produtos lácteos, refrigerantes, balas, doces, coberturas, cervejas, cereais, gomas de mascar, dentre muitos outros.

A partir do momento em que a indústria alimentícia adotou a prática de adicionar corantes aos alimentos, a aceitação destes pelos consumidores cresceu e o interesse da indústria por novos corantes artificiais também aumentou inclusive pela prática desonesta de adicionar corantes sintéticos para mascarar a qualidade dos alimentos (PRADO & GODOE 2003). Desde então, os corantes sintéticos vêm sendo cada vez mais usados, por seu poder tintorial, sua alta estabilidade e uniformidade em relação às substâncias naturais, incentivando novas descobertas.

Nas primeiras décadas do século XX, já existiam em todo o mundo mais de 80 corantes sintéticos disponíveis para alimentos; entretanto, a falta de qualquer regulamentação quanto ao uso, concentração, grau de pureza e testes biológicos que comprovassem a segurança para o consumidor, ao ingerir alimentos que continham corantes sintéticos, gerou diversos questionamentos. Dessa forma, comitês internacionais, como a comissão do Codex Alimentarius e o (FDA), foram criados com o objetivo de estabelecer critérios para a utilização de aditivos alimentares, incluindo-se os corantes sintéticos. Assim, a lista de corantes sintéticos permitidos como aditivos alimentares passou a ser regulamentada por organismos internacionais, podendo variar em cada país ou bloco

comercial e tendo como objetivo garantir a segurança da população quanto ao consumo de produtos que contenham aditivos.

A importância dos comitês internacionais na regulamentação dos aditivos alimentares é inegável. Como exemplo, podemos citar os Estados Unidos que no século XX chegaram a ter mais de 700 substâncias catalogadas como aditivos com poder corante, e hoje reduziram a quantidade dessas substâncias para apenas nove. No Japão, segundo a legislação local, permite-se o uso de onze corantes sintéticos. Os países membros da União Europeia permitem dezessete substâncias com poder tintorial. Há ainda países que não permitem a adição de corantes sintéticos a alimentos, como Suécia e Noruega.

No Brasil, o órgão regulador é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e a primeira legislação a dispor sobre normas técnicas reguladoras do emprego de aditivos químicos em alimentos foi o decreto Nº 50.040 de 24 de janeiro de 1961. A finalidade principal desse decreto era disciplinar a adição de aditivos alimentares estabelecendo termos que definissem corantes, pigmentos, alimentos, flavorizantes, umectantes, antioxidantes entre outros termos comuns aos aditivos. Outro ponto importante foi o da obrigatoriedade de registro do aditivo em órgão competente.

A obrigatoriedade de liberação de novas autorizações para uso de novos aditivos, incluindo os corantes sintéticos nos alimentos também estava presente nesse decreto. As novas solicitações deveriam atender: a finalidade do uso do aditivo; relação dos alimentos aos quais se desejava incorporá-lo; natureza química e suas propriedades; documentação científica, com os resultados das provas efetuadas quanto a ser o mesmo inócuo na quantidade que se propunha usar, e listagem dos detalhes sobre as medidas a serem tomadas pelo fabricante para o controle da quantidade do aditivo no alimento. O decreto também proibia o uso de aditivo em alimentos quando:

- Houvesse evidência ou suspeita de que o mesmo possuísse toxicidade atual ou potencial;
- Interferisse sensível e desfavoravelmente no valor nutritivo do alimento;

- Servisse para encobrir falhas no processamento e nas técnicas de manipulação;
- Encobrisse alteração ou adulteração na matéria-prima ou do produto já elaborado;
- Induzisse o consumidor a erro, engano ou confusão.

Entretanto, o nome ou a classe dos corantes que estariam proibidos ou aqueles que poderiam estar permitidos não eram citados no decreto compreendendo apenas os termos: corantes naturais, caramelo e corantes artificiais. Um ano depois, em 1961, o decreto N° 691 de 13 de março de 1962 que alterou a legislação anterior foi novamente alterado pelo decreto N° 55.871 de março de 1965 que estabeleceu as condições gerais de elaboração, classificação, composição e fatores essenciais de qualidade dos corantes empregados na produção de alimentos e bebidas.

O Ministério da Saúde, pelo Decreto n. 55871/65 declarava sobre os corantes alimentícios:

Art. 10. Os corantes tolerados pelo presente Decreto compreendiam: corantes naturais, caramelo e corantes artificiais.

§ 1º Considerava-se "corante natural" o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal.

§ 2º Considerava-se "caramelo" o produto obtido, a partir de açúcares, pelo aquecimento e temperatura superior ao seu ponto de fusão e ulterior tratamento indicado pela tecnologia.

§ 3º Considerava-se "corante artificial" a substância, corante artificial de composição química definida, obtida por processo de síntese.

Art. 11. Nos alimentos contendo corante artificial era obrigatória a declaração "Colorida Artificialmente".

Art. 12. Era obrigatório constar da rotulagem do corante: o número do registro; o nome comercial do sinônimo oficialmente reconhecido conforme discriminação do decreto e ainda a declaração de que se destinava a gêneros alimentícios.

Art. 13. Era tolerada a venda de mistura ou solução de, no máximo, três corantes.

Parágrafo único. Deveria constar da rotulagem da mistura ou da solução posta à venda sua composição qualitativa e quantitativa, bem como o número de registro dos corantes componentes (VELOSO, 2012).

Outra portaria a Nº 02 DINAL/MS, Divisão Nacional da Vigilância Sanitária em Alimentos/ Ministério da Saúde, as resoluções Nº 382 a 388 de 9 de agosto de 1999 da ANVISA permite o uso de onze corantes sintéticos sendo eles: amaranço, amarelo crepúsculo, amarelo de tartrazina, azul de indigotina, azul brilhante, azurrobina, verde rápido, azul patente V, ponceau 4R e vermelho de eritrosina e vermelho 40. Esses onze corantes estão em harmonia com a legislação entre os países membros do MERCOSUL (ANVISA, 2014).

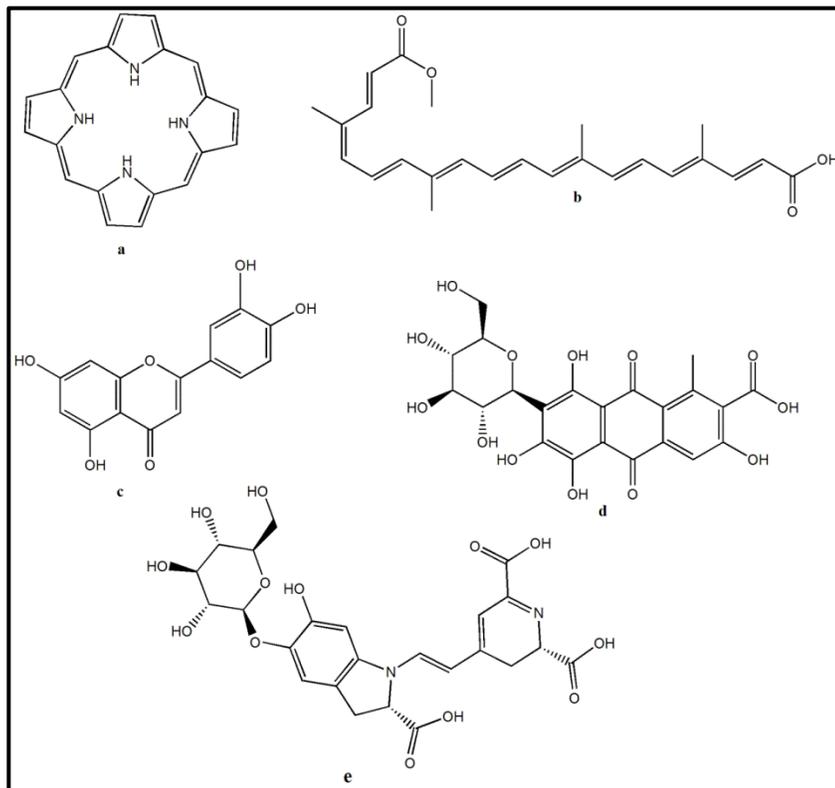
1.2CORANTES NATURAIS

O grande interesse em corantes provenientes de fontes naturais está vinculado, principalmente, à substituição dos corantes sintéticos, que além de serem fonte de preocupações com a saúde humana, também geram questões ambientais na sua produção, aplicação e descarte (MENDONÇA, 2011).

Entre as vantagens no uso de corantes naturais está o valor nutricional, como é o caso dos β -carotenos que enriquecem os alimentos com a atividade pró-vitâmicos A, fortalecem o sistema imunológico e diminuem a suscetibilidade a doenças degenerativas. Dentre as desvantagens de corantes naturais obtidos de planta estão a dependência de fatores climáticos e amplo espaço físico, a variação significativa da coloração de lote para lote e as limitações na forma de aplicação (MENDONÇA, 2011).

Existem cinco principais grupos de corantes naturais (Figura 1.1): os compostos heterocíclicos com estrutura tetra-pirrólica; os compostos de estrutura isoprenóide; os compostos heterocíclicos contendo oxigênio; as betalainas (compostos nitrogenados); e as antraquinonas; sendo as principais fontes para obtenção de corantes naturais (Quadro 1.1), as plantas (folhas, flores e frutos), animais (insetos e crustáceos) e micro-organismos (fungos e bactérias) (MENDONÇA, 2011).

Figura 1.1: Estrutura de corantes naturais derivados de: (a) tetrapirrol, (b) tetraterpeno, (c) flavonoides, (d) antraquinonas (e) betalainas.



Quadro 1.1: Principais corantes encontrados na natureza, extraídos de plantas e animais.

Classe	Corante	Cor	Fontes de Obtenção
Tetrapirrol	Clorofila	verde	Folhas verdes
	β -Caroteno	Amarelo	Cenoura.
Tetraterpeno	Astaxantina	Vermelho	Microalga, salmão, camarão
	Bixina	Vermelho	Sementes de urucum.
Flavonóide	Luteolina	Amarelo	Frutas, flores e sementes de vegetais
	Cianidina	Vermelho	Frutas (cereja, morango e açaí).
Antraquinona	Acido carmínico	Vermelho	Inseto (Cochonilha)
Betalaína	Betanina	Vermelho	Beterraba

Fonte: Extraído e adaptado de MENDONÇA, 2011.

Os compostos heterocíclicos com estrutura tetra-pirrólica incluem as clorofilas presentes em vegetais, o heme (porfirinas) e as bilinas encontradas em animais. Os compostos de estrutura isoprenoide, como os carotenóides, são encontrados em animais e, principalmente, em vegetais. Já os compostos heterocíclicos contendo oxigênio, como os flavonóides, além dos outros dois grupos, as betalaínas e os taninos, são encontrados apenas em vegetais (VELOSO, 2012).

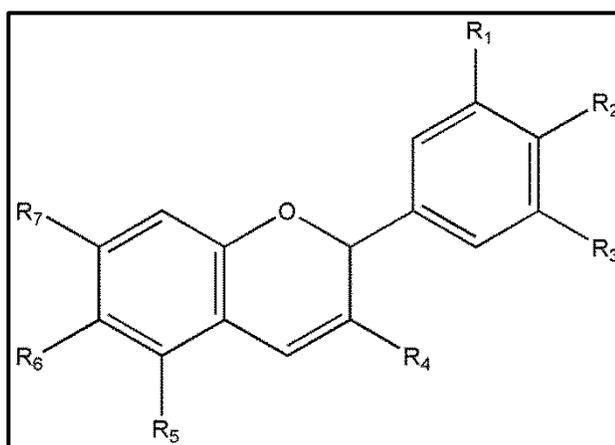
Os corantes naturais mais empregados nas indústrias alimentícias têm sido os extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, antocianinas e as betalaínas. Cerca de 70% de todos os corantes naturais empregados na indústria alimentícia e 50% de todos os ingredientes naturais que exercem essa função são derivados do urucum.

O carmim é bastante estável à luz e ao calor, resistente à oxidação, não sofre alterações significativas pela ação do dióxido de enxofre e possui baixa solubilidade em pH reduzido. Recomenda-se, portanto, que seja utilizado em alimentos com pH acima de 3,5, como produtos cárneos tais como salsichas e marinados vermelhos. O carmim também é extensivamente utilizado em conservas, gelatinas, sorvetes, produtos lácteos e sobremesas diversas (MENDONÇA, 2011).

As antocianinas são glicosídeos de antocianidinas e junto com os carotenóides representam a maior classe de substâncias coloridas do reino vegetal. São encontradas em

uma ampla variedade de flores, frutos e demais plantas superiores (MENDONÇA, 2011). As formas de antocianinas (Figura 1.2) diferem entre si pelo número de grupos hidroxílicos e metoxílicos presentes em sua estrutura, pela natureza, número e posição dos açúcares e de ácidos alifáticos ou aromáticos ligados à molécula de açúcar. Cada uma dessas estruturas, por sua vez, apresenta absorção característica na região do espectro visível. A cor das soluções de antocianinas depende também de fatores tais como temperatura, tipo de solvente, concentração e estrutura do pigmento (MENDONÇA, 2011).

Figura 1.2: Estrutura básica das antocianinas: os grupos R_1 a R_7 podem ser H, OH, OCH_3 em posições variadas.



Entre as principais antocianidinas, destacamos as cianidinas presentes em frutas como morango, amora açaí, cereja e uva. A delphinidina, presente em berinjelas e romãs; a pelargonidina presente em acerola, pitanga e ameixa; a Malvina, presente no feijão; a peonidina, presente na jabuticaba e a petunidina, presente nas petúnias.

1.3 CLASSIFICAÇÕES DOS CORANTES

Muitos corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura química, quanto ao uso ou quanto ao método de aplicação. A primeira abordagem é adotada pela prática química que usa termos como azocorantes, corantes derivados de antraquinona, ftalocianinas e pigmentos. Quanto ao uso e aplicação, a abordagem é determinada predominantemente pelo utilizador que os classifica em corantes reativos para o algodão e corantes dispersos para poliéster.

O sistema mais adequado para a classificação de corantes é quanto a sua estrutura química, o qual tem muitas vantagens. A primeira é que esse sistema de classificação prontamente identifica o corante como pertencente a um grupo que tem propriedades características, por exemplo, azocorantes (fortes, versáteis), corantes derivados de antraquinonas (fracos e caros). A segunda é a classificação usada mais amplamente tanto pelo profissional químico quanto pelo técnico de corantes. Assim, tanto os químicos e tecnólogos podem facilmente identificar o corante pelos termos: amarelo azo, vermelho de antraquinona, azul de ftalocianina. Por outro lado, é vantajoso considerar a classificação de corantes por uso ou método de aplicação antes de considerar estruturas químicas em detalhes por causa da nomenclatura do corante e do nome usual que surge a partir desse sistema. A classificação por uso ou aplicação é o principal sistema adotado pelo *colour index*.

1.4 PRINCIPAIS USOS E APLICAÇÕES

A classificação dos corantes de acordo com a sua utilização está resumida na Tabela 1.1, que mostra os principais substratos, métodos de aplicação, e os representantes químicos (COLOUR INDEX, 1971). Com grande tradição e aplicação, os azocorantes predominam sobre os corantes derivados de ftalocianinas, antraquinonas, xantenos e trifenilmetanos que também são utilizados. Quanto ao uso e aplicação, os corantes podem ser subclassificados em: corantes diretos, reativos, dispersivos, catiônicos, ácidos, solventes, corantes de enxofre e corantes de tanque.

- ✓ Corantes Diretos: são corantes aniônicos solúveis em água e quando tingidos a partir de uma solução aquosa na presença de eletrólitos, têm uma elevada afinidade para com as fibras de celulose. O seu principal uso é a coloração do algodão, da celulose regenerada, couro, papel e em menor escala, do nylon.
- ✓ Corantes Reativos: são corantes que formam ligações covalentes com a fibra, geralmente de algodão, embora em pequena extensão sejam utilizados sobre a lã e o nylon.
- ✓ Corantes Dispersivos: estes são insolúveis em água, possuem grande aplicação para tingimento de fibras hidrofóbicas e são utilizados predominantemente em poliéster e, em menor escala, sobre as fibras de acetato de nylon, celulose, e fibras acrílicas.
- ✓ Corantes Básicos: esses corantes catiônicos são aplicados a papel, poliacrilonitrilo, nylons e poliésteres modificados. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica e são utilizados em medicina como antissépticos.
- ✓ Corantes Ácidos: esses corantes aniônicos solúveis em água são aplicados a nylon, seda, lã e acrílicos. Também são utilizados para papel, couro, impressão (jato de tinta), alimentos e cosméticos.
- ✓ Tinturas de solventes: são corantes insolúveis em água, mas solúveis em solventes apolares e desprovidos de grupos solubilizantes, tais como ácido sulfônico, ácido carboxílico ou sais de amônio.
- ✓ Tanques de Tingimento: são corantes insolúveis em água que são aplicados principalmente sobre as fibras celulósicas. Tais corantes necessitam de um banho alcalino, geralmente com hidrogenossulfito de sódio para sofrerem redução. São usados para coloração de plásticos, gasolina, óleos e ceras.
- ✓ Corantes a base de enxofre: são corantes aplicados ao algodão a partir de um banho alcalino e redução com sulfito de sódio como agente redutor. O baixo custo e boa propriedade de resistência à lavagem dos tingimentos tornam essa classe importante do ponto de vista econômico. No entanto, são de difícil degradação sendo considerados um grande problema para o meio ambiente.

Tabela 1.1: Uso e aplicação dos principais tipos de corantes sintéticos.

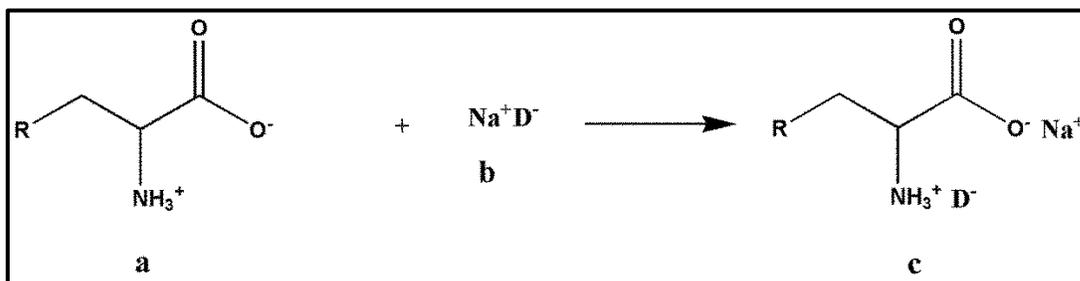
Classe	Principal Substrato	Método de aplicação	Classe química
Ácidos	Nylon, papel e couro.	Banhos de tingimento	Azo, antraquinonas, trifenilmetilmetano.
Azo	Algodão, celulose e poliéster.	Fibras impregnadas e tratamento sal diazônio	Azo
Básicos	Papel, poliacrilonitrila, nylon.	Banhos ácidos	Cianinas, oxazinas, azo, antraquinona, triarilmetano.
Diretos	Algodão, papel, couro e nylon.	Banhos alcalinos contendo eletrólitos.	Azo, antraquinona e oxazinas.
Dispersivos	Poliéster, poliamida e plástico.	Fina dispersão aquosa sob alta temperatura e pressão.	Azo, antraquinona, nitro e benzodifuronas.
Reativos	Algodão, nylon, seda e lã.	Calor e pH alcalino.	Azo, oxazinas antraquinona, e ftalocianinas.
Cosméticos	Cosméticos, drogas e alimentos	Dissolução no substrato.	Azo, antraquinona, triarilmetano e carotenoides.
Solventes	Plásticos, gasolina, vernizes, óleos e ceras.	Dissolução no substrato.	Azo, antraquinonas e ftalocianinas.
Enxofre	Seda artificial e algodão.	Substratos aromáticos banhados com sulfito de sódio.	Estruturas indeterminadas.

Extraído e adaptado de HUNGER, 2003.

A aplicação do corante não depende apenas do tipo de corante, depende também do tipo de interação química entre o corante e a fibra (GUARATINI, 2000). São conhecidas quatro tipos de interações:

Tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa (Figura 1.3) são classificados em interações iônicas. Os exemplos mais característicos desse tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.

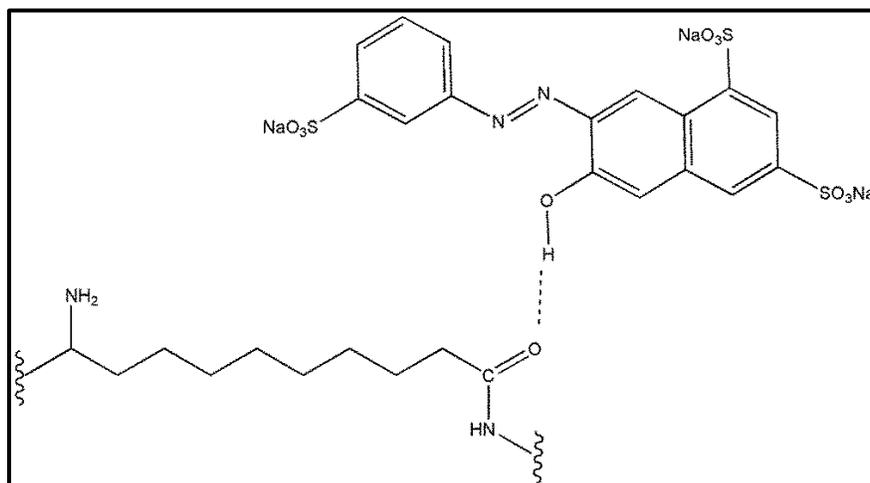
Figura 1.3: Exemplo de interações iônicas entre o corante (D) e os grupos amino da fibra e da lã (GUARATINI & ZANONI, 2000). (a) grupos disponíveis da fibra em meio ácido, (b) corante e (c) interação iônica entre o corante e a fibra.



Tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante formam uma rede firmemente unida à fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita são conhecidos como interações de van de Waals. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

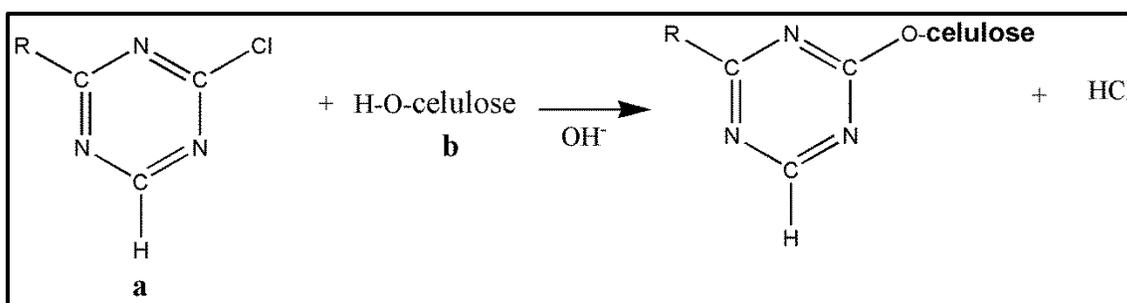
Interações de Hidrogênio podem estar presentes em tinturas que possuem átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e par de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação podem ser encontrados nas tinturas de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose (Figura 1.4).

Figura 1.4: Exemplo da interação de hidrogênio entre o ligante sulfonado e os grupos carbonilas da fibra de lã.



Por fim, ligações covalentes provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupos reativos (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra (Figura 1.5). Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão.

Figura 1.5: Exemplo da interação entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxilas presente na molécula de celulose na fibra de algodão (GUARATINI & ZANONI, 2000).



1.5 RISCOS À SAÚDE

Muitos estudos tentaram demonstrar as reações adversas que os corantes artificiais podem causar. Assim o monitoramento dos teores destes em alimentos tem, continuamente, contribuído como um sinal de alerta para o consumo consciente de produtos alimentícios que contenham corantes (DOWNHAM & COLLINS, 2000). Existem diferentes opiniões quanto à inocuidade dos diversos corantes artificiais, conseqüentemente, diversos países ou regiões até mesmo dentro de um mesmo país permitem o uso de diferentes corantes em quantidades diferentes, devido ao maior ou menor consumo de alimentos presentes na dieta da população (PRADO & GODOE, 2003).

Em teoria, todos os aditivos são inofensivos à saúde desde que se obedeça aos percentuais máximos estabelecidos pela ANVISA ou pelo *Codex Alimentarius*. Estes estabelecem para cada aditivo a quantidade diária aceitável de ingestão (IDA). Todos os corantes artificiais permitidos pela Legislação Brasileira já possuem valores definidos de IDA (ANVISA, 2014), embora esses valores estejam sujeitos a alterações contínuas dependendo dos resultados de estudos toxicológicos. O comitê de peritos da FAO da OMS para aditivos alimentares e o JECFA, recomenda que os países verifiquem sistematicamente o consumo total de aditivos permitidos através de estudos da dieta de sua população para assegurar que a ingestão total não ultrapasse os valores determinados na IDA (MACKINSKI, 1998) e (REYES & PRADO, 2001).

Um grande problema relacionado à toxicidade dos corantes artificiais para a saúde é que os estudos são insuficientes e bastante contraditórios. Vários são os trabalhos que se iniciaram tentando provar que os corantes artificiais são potenciais agentes cancerígenos, e testes *in vitro* comprovavam exatamente o contrário (ANTUNES & ARAÚJO, 2000; BERDICK, 1982; DOWNHAM & COLLINS, 2000). Um estudo bastante interessante foi realizado por (KAPADIA, 1998) no qual a ação antitumoral *in vitro* de 29 corantes artificiais permitidos pelo FDA nos Estados Unidos para alimentos, fármacos e cosméticos foi avaliada. O estudo tinha como base a ação dos corantes sobre o vírus Epstein Barr (EBV) que produz o indutor de tumores 12-otetradecanoilforbol-13-acetato (TBA). E o resultado foi surpreendente, 10 amostras produziram efetiva ação antitumoral, sendo 6

substâncias do grupo azo, 2 derivadas da tartrazina e o índigo, com significativa inibição do indutor do EBV, durante ensaios *in vitro* (PRADO & GODOE 2003). Outros estudos realizados por YAMAZAKI e colaboradores (1994 e 1997) demonstraram que alguns corantes amarelos, entre eles a tartrazina e o amarelo crepúsculo, poderiam inibir a síntese de tromboxano, e que alguns azocorantes vermelhos identificados pelos números 2, 40, 102, utilizados no Japão, poderiam interferir na coagulação sanguínea, assim como os corantes amarelos, apresentando com isso um risco potencial à saúde.

De forma geral, os corantes podem causar desde simples urticárias, passando por asma e reações imunológicas, chegando até ao câncer como comprovado em alguns testes em animais de laboratórios (BEAUDOUIN, *et al* 1995; PÉREZ-URQUIZA, *et al* 2000; RING, *et al* 2001). Nos Estados Unidos o amaranto, por medida de segurança, é proibido devido aos estudos demonstrarem seu poder carcinogênico, porém seu uso é liberado no Canadá, onde testes não apresentaram problemas de carcinogenicidade (ANTUNES & ARAÚJO, 2000; BERDICK, *et al* 1982; DOWNHAM & COLLINS, 2000).

As primeiras suspeitas da ação cancerígena dos corantes surgiram em 1906 quando Fischer demonstrou o efeito carcinogênico e ou mutagênico do azocorante vermelho escarlate ao injetá-lo sob a pele da orelha de um coelho observou-se um crescimento celular atípico sob a mesma (ANTUNES & ARAÚJO, 2000). Em 1924, foi observado que a ingestão desse corante por camundongos podia provocar a formação de adenomas hepáticos (ANTUNES & ARAÚJO, 2000). Desde então, várias pesquisas sobre a ação tóxica e cancerígena de diversos corantes foram empreendidas. Dada a estrutura química dos azocorantes, suspeita-se que a parte ativa da molécula causadora de tumores seja, possivelmente, formada pela sua degradação. Desde o início do século XX, tem sido demonstrado que moléculas originadas dos azocorantes apresentam ação cancerígena, principalmente pela formação do aminoazobenzeno (PRADO & GODOE, 2003).

A partir daí, algumas pesquisas tentam definir com mais clareza qual é a estrutura química causadora de tumores e como é a ação carcinogênica propriamente dita, e qual é a sua via de ação (PRADO & GODOE, 2003). Sabe-se que a presença de grupamentos

básicos funcionais, a função amina, por exemplo, é indispensável à atividade cancerígena dos corantes (ANTUNES & ARAÚJO, 2000). Assim, tentou-se eliminar essas propriedades maléficas dos azocorantes, introduzindo em suas estruturas grupamentos carboxílicos (COOH) ou sulfonados (SO₃H) em substituição aos grupamentos aminas. Essa alteração evidentemente levava a uma diminuição da ação carcinogênica, com conseqüente alteração da hidrossolubilidade, o que permitia serem rapidamente eliminados, enquanto que a matriz original era lipofílica, retendo-os no organismo durante muito tempo. Assim, pesquisadores conseguiram demonstrar que os azocorantes sulfonados se apresentavam inócuos, mesmo em doses elevadas por longos períodos (ANTUNES & ARAÚJO, 2000). Há ainda a possibilidade de transformações metabólicas de azocorantes por redução do grupo azo e formação de compostos tóxicos aminados, alguns cancerígenos. Este é o principal processo pelo qual o amaranço, segundo alguns autores (PRADO & GODOE, 2003; ANTUNES & ARAÚJO, 2000), torna-se cancerígeno.

O fato da substituição de grupamentos aminas por carboxilatos e sulfonados em azocorantes como, por exemplo, o amaranço e tartrazina, e de estes terem sido autorizados para uso alimentício na legislação de muitos países, simplesmente por serem sulfonados e hidrossolúveis, não lhes tira quaisquer propriedades cancerígenas. Somente experimentações em várias espécies de animais podem oferecer a certeza da inocuidade desses compostos e assim garantir o consumo humano sem riscos à saúde. O quadro 1.2 mostra os corantes artificiais permitidos como aditivos alimentares no Brasil e os principais riscos associados à alta ingestão.

Quadro 1.2: Principais tipos de corantes artificiais utilizados na indústria alimentícia brasileira, classificados pela origem, aplicação e risco.

Corante	Origem	Aplicação	Riscos
Amarelo Crepúsculo	Tinta do alcatrão de carvão.	Cereais, balas, caramelos, xaropes, laticínios e goma de mascar.	Alergia, urticária, angioedema e problemas gástricos.
Azul Brilhante	Tinta do alcatrão de carvão.	Cereais, gelatinas, balas, queijos, licores, refrescos e laticínios.	Hiperatividade em crianças, eczema e asma.
Amaranto ou Vermelho Bourdeaux	Tinta do alcatrão de carvão.	Cereais, geleias, balas, preparados líquidos, refrescos e laticínios.	Apresentou toxicidade em vários países.
Vermelho de eritrosina	Tinta do alcatrão de carvão.	Pós para gelatinas, refrescos e geleias.	Pode causar hipertiroidismo.
Indigotina	Tinta do alcatrão de carvão.	Gomas de mascar, iogurte, caramelos e refrescos.	Pode causar náusea, hipertensão e problemas respiratórios.
Vermelho Ponceau 4R	Tinta do alcatrão de carvão.	Frutas em calda, laticínios, refrigerantes e balas.	Anemia e aumenta de incidência de glomerulonefrite.
Amarelo de Tartrazina	Tinta do alcatrão de carvão.	Licores, laticínios, fermentados, frutas e iogurtes.	Insônia e afecção da flora gastrointestinal.
Vermelho 40	Sintetizado quimicamente	Xaropes para refrescos, laticínios e geleias.	Hiperatividade em crianças, eczema e distúrbios respiratórios.

Fonte: Adaptado de PRADO & GODOE, 2003; BARROS, 2010.

1.6 A NOMENCLATURA DOS CORANTES

Corantes são nomeados pelo seu nome comercial ou pelo seu índice de Cor (CI). Os nomes comerciais dos corantes são geralmente compostos de três partes. A primeira é a marca registrada utilizada pelo fabricante, para designar tanto o fabricante quanto a classe a que o corante pertence; a segunda é referente à cor, e a terceira é uma série de números usados como código do fabricante para definir com mais precisão a tonalidade e também

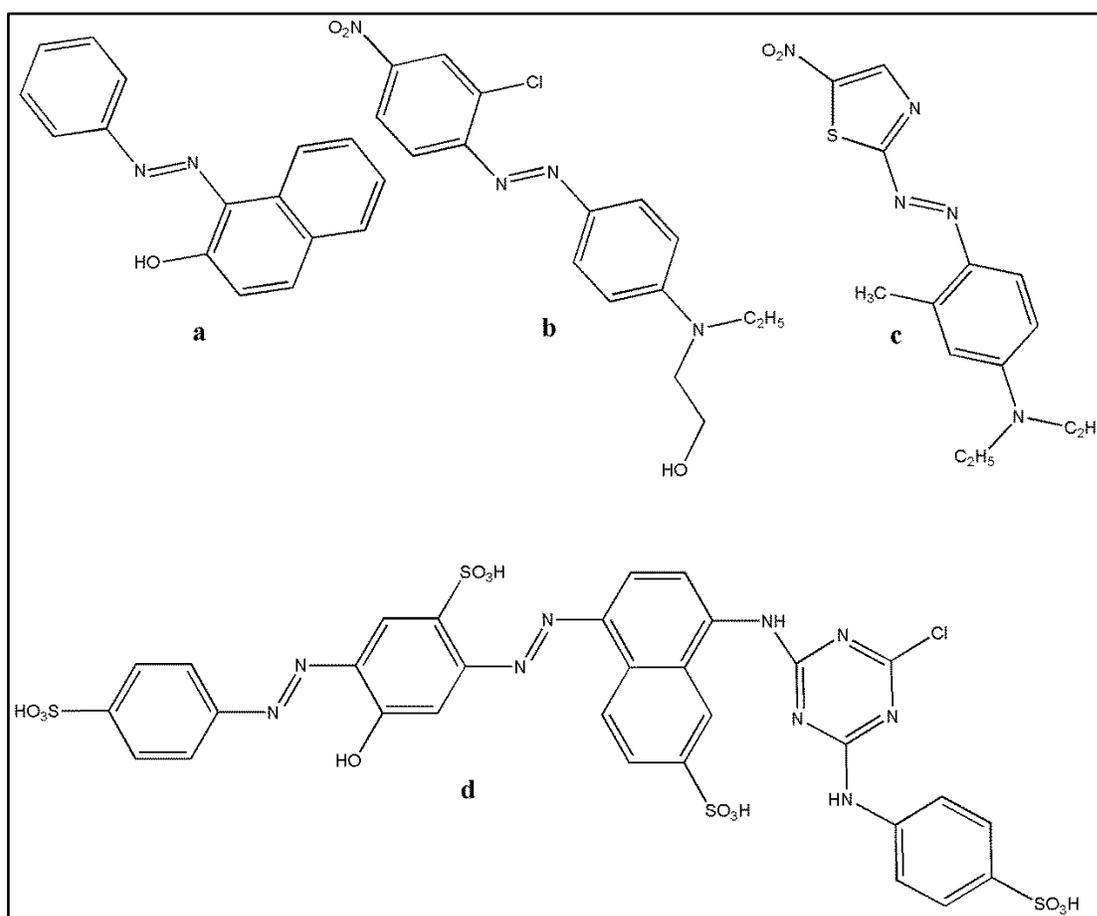
para indicar as propriedades físico-químicas do corante. As letras do código utilizado por diferentes fabricantes não são padronizadas. As letras mais comuns usadas para designar as tonalidades são R para avermelhado, B para azulado, e G para tons esverdeados. Algumas letras dos códigos mais importantes utilizados para designar os tingimentos e as propriedades de solidez de corantes são W para resistência à lavagem e E para corantes de exaustão. Para corantes dispersivos e solventes, são usados os códigos indicados pelas letras A, B, C, ou D, que indicam o grau de aquecimento para produzir a tintura desejada. A letra A indica um menor aquecimento e a letra D simboliza que o corante necessita de uma maior temperatura para atingir o tingimento. Cada país possui sua própria legislação sobre os corantes e pigmentos que podem ser encontrados em alimentos, medicamentos, cosméticos entre outros. O Brasil segue a RDC044 de agosto de 2012 que regulamenta o nome e os códigos e estipula a concentração máxima de corantes e pigmentos em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes comercializados no MERCOSUL. Outros órgãos como a ANVISA, através da portaria 540/97 do Ministério da Saúde, estabelece regras sobre o uso e quantidade máxima de aditivo alimentar presente em alimentos. Para corantes alimentícios, deve-se relacionar na lista de ingredientes o nome completo do corante ou seu número de INS (*International Numbering System*). Existem ainda outros códigos para identificação de corantes, entre eles o CAS NUMBER e o Código Brasil.

1.7 AZO CROMÓFORO

Cerca de 50% dos corantes produzidos no mundo são derivados de azocorantes (ALMEIDA *et al*, 2010). A principal característica dessa família é a presença do grupo azo ($A-N=N-E$) que possibilita uma maior extensão da conjugação de elétrons π e consequentemente contribuem para uma maior absorção de luz na região visível do espectro eletromagnético (MACHADO, *et al* 2008). Corantes azos contêm pelo menos um grupo azo, mas podem conter dois (díazo), três (triazóicos), quatro (tetrazóicos) ou mais (poliazos) grupos azo. O grupo azo está ligado a dois grupos, dos quais pelo menos um é aromático. Existem preferencialmente sob a forma *E/Z* sendo o ângulo de ligação próximo de 120° e a hibridação nos átomos de nitrogênio sp^2 . Em corantes monoazóicos, a classe

mais importante, o grupo *A* (*A-N=N-E*), muitas vezes contém um substituinte receptor de elétrons, e o grupo *E* contém substituintes doadores de elétrons, particularmente grupos hidroxila e amina. Corantes que contêm apenas grupos aromáticos, tal como o radical fenil e ou naftil, são conhecidos como azocorantes carbocíclicos. E os que contêm um ou mais grupos heterocíclicos são conhecidos como azocorantes heterocíclicos, exemplos de azocorantes são apresentados na (Figura 1.6).

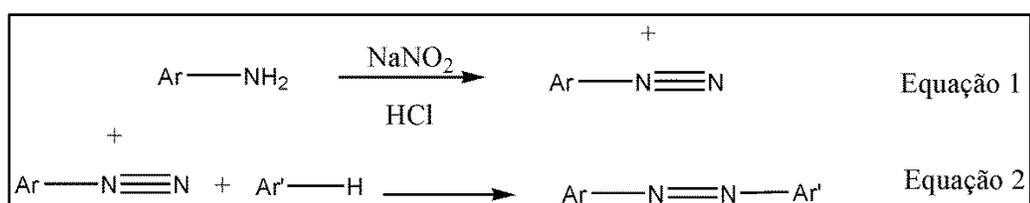
Figura 1.6: Azocorantes (a) solvente amarelo 14, (b) vermelho disperso 13, (c) azul disperso e (d) marrom reativo 1.



1.7.1 Síntese Geral dos azocorantes

Quase sem exceção, a reação para obtenção de azocorantes (Figura 1.7) parte da formação do sal de diazônio através da adição de ácido clorídrico e nitrito de sódio em banho de gelo (reação de diazotação) equação 1. O produto resultante é o sal de diazônio que reage com o eletrófilo comumente o fenol, β naftol ou amina aromática equação 2.

Figura 1.7: Esquema geral para síntese de azocorantes.



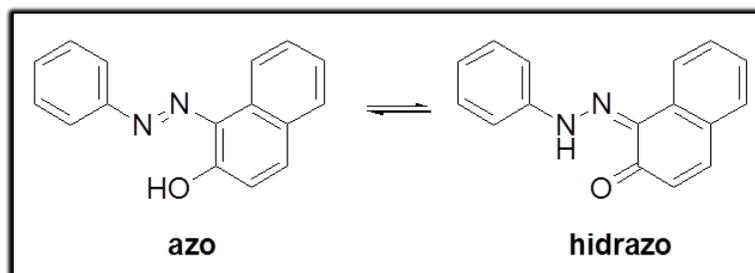
O grupo funcional azo, $-\text{N}=\text{N}-$, é o cromóforo. A intensidade da sua absorção e também as tonalidades da cor variam de acordo com os demais elétrons π e n que estão em conjugação com esse grupo. Por isso, quanto maior for a conjugação do sistema aromático, $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$, maior será a absorção de luz resultando em cores mais intensas. Os azocorantes apresentam coloração bastante intensa, o que os torna corantes de grande utilidade industrial principalmente para a têxtil.

Os núcleos aromáticos podem apresentar diferentes grupos funcionais, atendendo a finalidade da sua utilização. Em bebidas, por exemplo, o corante requer grupos polares em sua estrutura (hidroxila, carboxila, grupo sulfônico); na tintura de algodão se têm de preferência grupos básicos, ao contrário do que ocorre para a tintura da lã onde ha preferência por grupos ácidos. Já a indústria de produção de óleos e margarinas necessita de corantes lipofílicos.

1.7.2 O equilíbrio tautomérico

Em teoria, todos os azocorantes derivados do β naftol podem sofrer tautomerismo tipo ceto/enólico entre duas formas predominantes: azo (OH) e hidrazo (NH) figura 1.8.

Figura 1.8: Equilíbrio tautomérico entre as formas azo (OH) e hidrazo (NH).

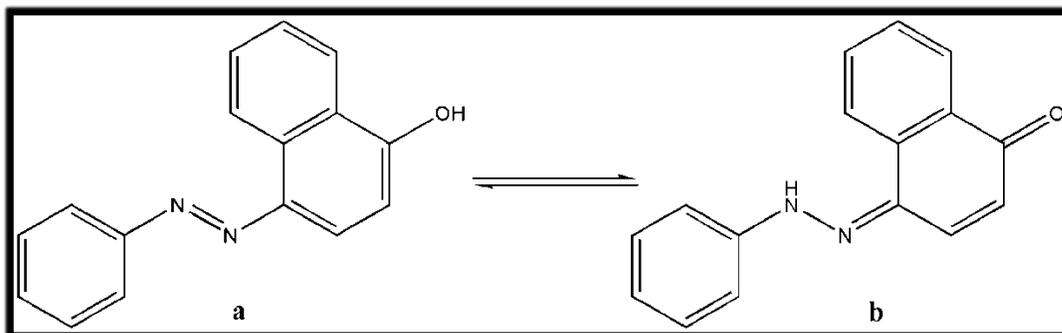


A descoberta do equilíbrio tautomérico presente em azocorantes originou uma intensa pesquisa não só na síntese de novos azocorantes bem como em pesquisas que tinham como objetivo a caracterização das formas azo e hidrazo. Tal fenômeno não é apenas interessante pela transferência do próton, mas também, é extremamente importante do ponto de vista comercial. Espera-se que os tautômeros apresentem diferentes cores, resistência à luz, aspectos toxicológicos e, mais importante, diferentes efeitos tintoriais. Dessa forma, a síntese, a produção em larga escala de um determinado tautômero dependerá do efeito que se deseja obter e a possibilidade do equilíbrio tautomérico tem que ser avaliada no processo de produção do corante.

O tautomerismo das formas azo/hidrazo foi discutido pela primeira vez no trabalho de Zincke em 1884 (HUNGER, 2003), Zincke, partindo de reagentes diferentes, obteve uma mistura de dois compostos de coloração laranja (Figura 2.3). No primeiro caso, para obtenção do 1-fenil-azo-4-naftol, por meio da reação do cloreto de benzenodiazônio com 1-naftol. E no segundo caso, para obtenção do 1-fenil-azo-naftol-4-ona, utilizou-se via condensação a fenilhidrazina reagindo com 1,4-naftolquinona. As distâncias intermoleculares e a cinética química do processo não foram discutidas; tampouco os

parâmetros químicos que favorecessem a transferência do próton. Assumiu-se que as formas obtidas estavam em equilíbrio tautomérico (HUNGER, 2003).

Figura 1.9: Estrutura do equilíbrio tautomérico entre (a) 1-fenil-azo-4-naftol (b)1-fenil-hidrazo-4-naftolona extraído e adaptado de (HUNGER, 2003).



O interesse no equilíbrio tautomérico presente em azocorantes tem atraído a atenção de inúmeros pesquisadores (ANTONOV, 1995, 1998, 1999, 2011; HINARA, *et al* 2003; CHEON, *et al* 2001; BERTOLASI, *et al* 2009; PAVLOVIC *et al*, 2009; ALMEIDA *v*, 2010; EBEAD, 2011; GHANADZADEH, *et al* 2012; KURTEVA, *et al* 2012) entre outros. Muitos dos trabalhos acima citados envolvem discussões experimentais sobre a prevalência de um ou outro tautômero; outros utilizam modelos teóricos para suporte de resultados experimentais, sobretudo nos estudos onde dados de difração de raios X não foram avaliados. Há ainda aqueles que somente citam a possibilidade do equilíbrio tautomérico em novas estruturas sintetizadas, mas não entram no mérito do equilíbrio ou da estabilidade de nenhuma das formas. No trabalho de ANTONOV & STOYANOV (1995), foi discutido o efeito do solvente no equilíbrio tautomérico de azocorantes derivados do 1-fenil-azo-2-naftol através do espectro eletrônico e foi confirmada a predominância da forma hidrazo. Outra contribuição importante nesse trabalho foi à discussão sobre a transferência de carga nas estruturas. Para a forma azo, a transferência de cargas resulta principalmente a partir de locais específicos no anel naftol em direção ao grupo azo e em menor grau em direção ao anel fenil. Para a forma hidrazo, o oposto é verdadeiro, ou seja, a transferência de carga segue principalmente a partir do anel fenil em direção aos nitrogênios da ponte azo e a grupos específicos do anel da naftoquinona.

Uma sistemática revisão de dados cristalográficos realizada no Banco de Dados Cambridge Structural Database (CSD) de derivados de iminoalquilfenóis e azonaftóis foi descrita por BERTOLAZI e colaboradores em 2009. O artigo aborda a influência de grupos funcionais e a formação de ligações de hidrogênio intramolecular, N-H...O/O-H...N, assistida por ressonância em equilíbrio tautomérico. Esse trabalho é interessante, pois o autor relata a predominância do tautômero OH em estado sólido para os compostos analisados. ANTONOV e colaboradores em 1998 também desenvolveram trabalhos que envolviam teoria na elucidação do equilíbrio tautomérico em azocorantes. Métodos semi-empírico (AM1) e *ab initio* (HF), foram comparados para descrição do equilíbrio tautomérico em derivados do 1-fenil-4-naftol e seus isômeros. O efeito dos substituintes, o anel fenil e a hidroxila, foi sistematizado em termos dos diagramas dos orbitais moleculares HOMO-LUMO de ambas as formas tautoméricas. Novamente, ANTONOV e colaboradores em 2011 utilizaram métodos *ab initio* (HF e MP2) e métodos híbridos (B3LYP, B3PW91) variando o nível de teoria para descrição do equilíbrio tautomérico bem como da estabilidade química de derivados sintetizados do 1-fenil-azo-4-naftol. Os resultados obtidos em fase gás e em presença do solvente foram comparados com os dados obtidos em estado sólido através de difração de policristais e outras técnicas espectroscópicas. Esse trabalho serviu como sonda para a descrição do equilíbrio tautomérico em azocorantes. Entretanto, a diversidade de métodos e a variação de número de funções de base tornam o trabalho um tanto quanto inconclusivo. O método HF mostrou-se ineficiente para a obtenção dos comprimentos de ligação e o método B3LYP mostrou-se ineficiente na descrição dos ângulos diedros. Em 2003, HINARA utilizou o método semi-empírico PM3 para a descrição das entalpias de formação dos tautômero azo e hidrazo de derivados do 1-fenil-azo-2-naftol e como os substituintes afetam a energia de solvatação desses azonaftóis. Em termos energéticos, foram discutidos e calculados os parâmetros energéticos ΔG , ΔH e ΔS .

Em 2010, ALMEIDA e colaboradores estudaram o equilíbrio tautomérico no azocorante E124 utilizando técnicas espectroscópicas incluindo Raman, infravermelho, RMN e UV/vis os resultados experimentais foram ratificados através de cálculos B3LYP com a função 6-311G(d,p) e indicaram que a forma hidrazo é a forma predominante para o

corante E124. Em 2011, EBEAD e colaboradores estudaram o tautomerismo envolvendo quatro novos azocorantes derivados da pirimidina e a influência do pH do meio sobre o equilíbrio tautomérico e novamente, cálculos teóricos (B3LYP) foram utilizados como ferramenta na elucidação do equilíbrio tautomérico.

O trabalho de [CHEO *et al*,2002] também foi interessante, do ponto de vista da química dos azocorantes. Foi realizado um estudo sobre o comportamento tautomérico de dendrímeros de poliamidoaminas azo funcionalizadas (PAMAM) em diversos solventes. O estudo teve como base a espectroscopia de RMN de ^{13}C , pois a mesma fornece evidências concretas na distribuição das formas tautoméricas em solução. Apesar de em solução o equilíbrio tautomérico entre as espécies azo e hidrazo ser rapidamente atingido, aproximadamente 0,2ms, pode-se utilizar RMN de ^{13}C para verificar a prevalência de uma determinada espécie: carbonilas possuem deslocamento químico próximo a 190 ppm e hidroxilas fenólicas possuem um deslocamento químico na ordem de 140 ppm. Seguindo essa linha de raciocínio e também utilizando os dados obtidos através da espectroscopia UV/vis, CHEON e colaboradores concluíram que nos solventes utilizados a espécie azo nos derivados das poliamidoaminas funcionalizadas estava presente de forma majoritária. Outra conclusão importante do autor foi que o modelo proposto sugere que a periferia do dendrímero afeta o equilíbrio tautomérico entre a forma azo e hidrazo. Os resultados mostraram ainda que a proporção do tautômero azo aumentava com a geração de dendrímero, tanto na presença de solventes próticos como dos ácidos acético e o 2,2,2-trifluoroetanol. A planaridade das espécies azo/hidrazo também foi abordada no artigo e sua relação com a transferência de carga entre os orbitais moleculares. O autor também concluiu que quanto mais planar o tautômero, mais favorecida é a estrutura devido ao melhor empacotamento na superfície do dendrímero, dessa forma, para os derivados das poliamidoaminas azo funcionalizadas o tautômero azo seria favorecido. O trabalho de (BISWAS & UMAPATHY, 2000), apesar do foco não ser efetivamente o equilíbrio tautomérico em azocorantes, deixou uma contribuição importante no que tange a compreensão, o conhecimento dos modos normais e frequências vibracionais de derivados de azobenzenos. O estiramento $\nu(\text{N}=\text{N})$ do 4-dimetilamino-4azobenzeno ocorria em 1442 cm^{-1} e no 4-nitro-azobenzeno em 1413 cm^{-1} o trabalho envolveu técnicas espectroscópicas

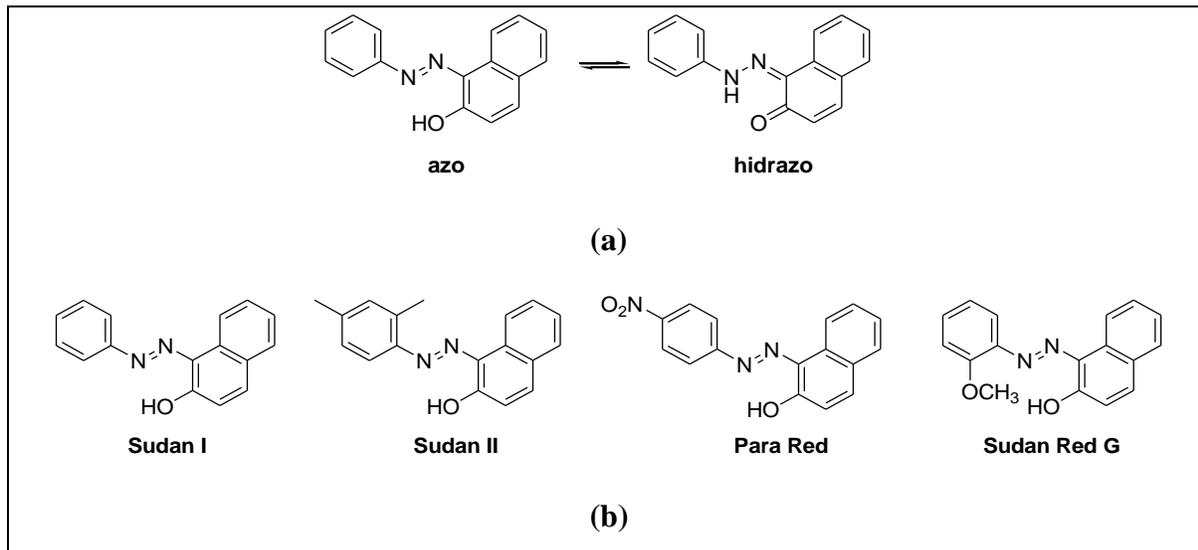
experimentais (infravermelho e Raman) e cálculos teóricos (B3LYP) na caracterização das frequências vibracionais e dos modos normais.

Somente para termos uma ideia de quão vasto e rico é o universo do equilíbrio tautomérico envolvendo azocompostos: Uma busca através do banco de dados da “web of Science” com a procura por “equilibrium tautomeric in azo dyes” forneceu mais de 70 artigos entre os anos 1945 a 2014. Embora a quantidade de trabalhos que envolvem a elucidação do equilíbrio tautomérico em azocorantes seja de fato um tema exaustivamente estudado, não foi encontrado nenhum estudo sistemático envolvendo uma família específica de azocorantes que tivesse um “esqueleto” comum com diferentes grupos funcionais que investigasse o equilíbrio tautomérico em diferentes situações.

2 OBJETIVO

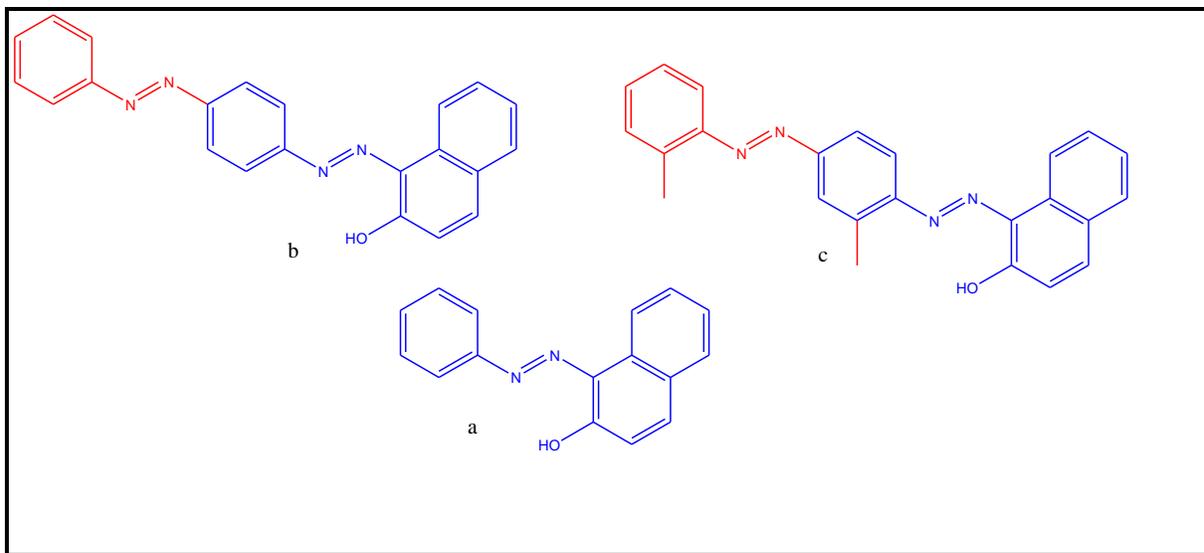
O objetivo geral desta tese foi utilizar técnicas espectroscópicas e computacionais para caracterização do equilíbrio tautomérico tipo ceto/enólico azo (OH) e hidrazo (NH) em derivados do Sudan I (Figura 2.1), bem como analisar e compreender a influência da estrutura na população dos tautômeros e das propriedades moleculares e as principais interações moleculares presentes nesta classe de compostos.

Figura 2.1: (a) – Estrutura tautomérica da forma azo (OH) e da forma hidrazo (NH);
(b) – Derivados do 1-fenil-azo-2-naftol (Sudan I).



O Sudan I foi escolhido como sendo referência no presente trabalho, pois apresenta a estrutura mais simples quando comparado aos demais compostos derivados dessa classe (Figura 2.1). Entretanto, outros compostos tais como Sudan III, Sudan IV (Figura 2.2) foram também estudados.

Figura 2.2: Derivados do Sudan I que apresentam possibilidade de isomeria tautomérica.
(a) Sudan I; (b) Sudan III; (c) Sudan IV.



Como objetivos específicos podemos citar: Estudar e compreender o efeito dos grupos funcionais e a influência do solvente no equilíbrio tautomérico entre as formas azo e hidrazo. Compreender do ponto de vista da química supramolecular como os grupos funcionais alteram o empacotamento supramolecular nesta família de corantes. Sintetizar, caracterizar através de diversas técnicas teóricas e experimentais os novos compostos de coordenação entre os azocorantes derivados do fenil-1-azo-2-naftol com os íons de metais de transição. Contribuir para o entendimento do arranjo supramolecular dos novos sistemas sintetizados.

3. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Este capítulo tem como objetivo principal fazer um apanhado histórico, teórico e experimental das técnicas de Espectroscopia Raman, Infravermelho e Teoria do Funcional da Densidade, ferramentas que resumem a essência de toda caracterização realizada neste trabalho e que foram muito importantes para a confirmação e elucidação de muitos sistemas químicos obtidos, e estão presentes nos próximos capítulos desta tese.

3.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

3.1.1 Histórico

De uma maneira geral, podemos dizer que as primeiras investigações envolvendo o fenômeno de espalhamento de luz foram feitas em torno de 1868 por Tyndall, observando que a luz quando espalhada por partículas muito pequenas se tornava parcialmente polarizada e com a coloração azulada, quando observada a 90° da direção da luz incidente. Esse fenômeno o levou a concluir que a cor azulada do céu deveria ser devido a um espalhamento da luz do sol na atmosfera. Em 1899, Lord Rayleigh corroborou a ideia mostrando que a intensidade da luz espalhada é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda, o que ficou conhecido como lei de Rayleigh (SINGH, 2002).

No ano de 1923, o físico Adolf Smekal estudou teoricamente a luz espalhada por um sistema que possuía dois níveis quantizados, prevendo a existência de bandas laterais no espectro de espalhamento para a luz monocromática. Esse efeito foi confirmado em 1928, por Raman e Krishnan, em um experimento que consistia em fazer uma luz monocromática atravessar um líquido purificado (SINGH, 2002; RAMAN & KRISHNAN, 1928). Raman observou que uma pequena parte da luz monocromática espalhada pelo líquido mudava de coloração, demonstrando assim o efeito que ganhou o seu nome.

Concomitantemente, os físicos russos Landsberg e Mandelstam descobriram o mesmo efeito no quartzo (SINGH, 2002), no entanto o trabalho de Raman apresentou um

estudo mais aprofundado sobre o assunto, proporcionando-lhe o prêmio Nobel de 1930 por sua descoberta. Em 1950 com a colaboração de Osvaldo Sala, e a contratação pelo departamento de física da Universidade de São Paulo do professor Hans Stammreich colocou o Brasil em uma posição internacionalmente conhecida através do desenvolvimento de uma nova técnica em espectroscopia Raman que substituía os tradicionais arcos de mercúrio, para excitação dos espectros por lâmpadas de descarga em Hélio. A utilização das intensas radiações no amarelo e vermelho (587,6, 667,8 ou 706,5nm) destas lâmpadas permitia a investigação por espectroscopia Raman de substâncias coloridas (amarelas ou vermelhas) ou fotossensíveis, que não podiam ser estudadas com a radiação dos arcos de mercúrio [SALA & KAWANO, 1984]. Em 1961, com a invenção do laser de Hélio-neônio por Maiman e o subsequente desenvolvimento dos espectrômetros ópticos e principalmente de detectores mais precisos. Esses avanços deram uma enorme alavancada nos estudos de espalhamento de luz e consolidaram a espectroscopia Raman como uma técnica versátil e de grande aplicabilidade nas mais diferentes áreas da pesquisa.

O efeito Raman pode ser explicado, classicamente, a partir da interação de uma radiação eletromagnética com as vibrações das moléculas contidas em um meio. Uma luz monocromática de frequência ν_0 incide sobre as moléculas que respondem ao campo elétrico $\vec{E} = \vec{E} \cos(2\pi\nu_0 t)$ como um dipolo induzido dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E} \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.1)$$

Onde α é conhecido como tensor polarizabilidade eletrônica e representa a resposta das moléculas ao campo elétrico externo e que, por ser função das distâncias interatômicas, depende das vibrações moleculares. Em geral \vec{P} e \vec{E} não são paralelos, e conseqüentemente α é um tensor. A relação entre os componentes x, y e z de \vec{P} e \vec{E} pode ser dado pela forma:

$$\begin{aligned} \vec{P}_x &= \alpha_{xx} \vec{E}_x + \alpha_{xy} \vec{E}_y + \alpha_{xz} \vec{E}_z \\ \vec{P}_y &= \alpha_{yx} \vec{E}_x + \alpha_{yy} \vec{E}_y + \alpha_{yz} \vec{E}_z \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\vec{P}_x = \alpha_{zx} \vec{E}_x + \alpha_{zy} \vec{E}_y + \alpha_{zz} \vec{E}_z$$

A equação 4.1.2 pode ser também escrita na forma matricial, onde α funciona como um tensor simétrico, isto é $\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$, e depende da escolha do sistema de coordenadas cartesianas (de OLIVEIRA, 1991). Do ponto de vista clássico, podemos dizer que o efeito Raman apresenta uma dependência paramétrica com polarizabilidade eletrônica e com as posições nucleares instantâneas. No caso das vibrações, estas podem ser decompostas em modos normais de vibração com frequências $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$, associadas às coordenadas normais q_1, q_2, q_3, \dots , respectivamente. O interessante a ser notado é que a polarizabilidade eletrônica apresenta uma dependência com as coordenadas normais vibracionais q_k da molécula. Dessa forma, podemos desenvolver a componente α_{mn} do tensor α , em uma série de Taylor em termos das coordenadas normais q_k e truncar a série na primeira ordem para pequenas vibrações, ou seja:

$$\alpha_{mn} \cong (\alpha_{mn})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \dots \quad (3.3)$$

A soma é feita sobre todas as coordenadas normais e os termos indexados por zeros indicam valores na configuração de equilíbrio. Os modos de vibração de coordenada q_k podem ser escritos como oscilações harmônicas do tipo $q_k = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$. Dessa forma, a equação 3.2 pode ser reescrita como:

$$P_m(k) = \sum_n \alpha_{mn}(k) E_n = \sum_n \left[(\alpha_{mn})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_k} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \right] E_n \cos(2\pi\nu_o t) \quad (3.4)$$

E utilizando a notação trigonométrica de que:

$$2 \cos(a) \cos(b) = [\cos(a + b) + \cos(a - b)]$$

Temos:

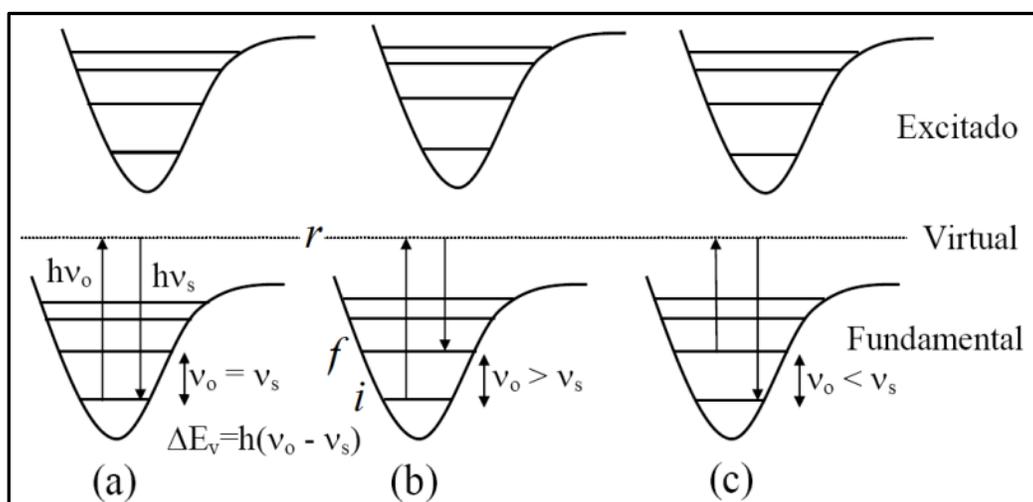
$$\begin{aligned}
P_m(k) = & \sum_n (\alpha_{mn})_0 E_n \cos(2\pi\nu_o t) \\
& + \sum_n \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_k} \right)_0 q_0 E_n \{ \cos[2\pi(\nu_o + \nu_v)t] \\
& + \cos[2\pi(\nu_o - \nu_v)t] \} \tag{3.5}
\end{aligned}$$

A equação 3.5 descreve de uma maneira matemática três fenômenos que ocorrem simultaneamente com a matéria quando se incide uma radiação monocromática (ν_o). Podemos observar ainda em um primeiro momento, que seu momento de dipolo induzido oscila com as seguintes frequências ν_o , $\nu_o - \nu_v$ e $\nu_o + \nu_v$. Ou seja, quando a molécula interage com um campo eletromagnético \vec{E} , ocorre o espalhamento da radiação com a energia referente às três frequências acima. A primeira somatória dessa equação está relacionada aos termos dominantes que representam a luz espalhada com a mesma frequência da luz incidente, e são conhecidos como termos de espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh. Os demais termos são não nulos apenas para os modos de vibrações em que $\left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0$ e são responsáveis pela luz espalhada com frequências diferentes da frequência da luz incidente, constituindo o efeito inelástico da luz ou espalhamento Raman. Assim, um determinado modo espalha a luz inelasticamente com frequências $(\nu_o - \nu_v)$ e $(\nu_o + \nu_v)$, caracterizando os chamados espalhamentos inelásticos Stokes e anti-Stokes, respectivamente. O termo $\left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_k} \right)_0$ contido na equação 3.5 apresenta-se como uma regra primordial nos pilares da espectroscopia Raman segundo a qual qualquer tipo de molécula que tenha atividade por essa técnica deve necessariamente possuir uma mudança na sua nuvem eletrônica, representada por meio da polarizabilidade com a variação de sua coordenada normal.

A Figura 3.1 representa os processos de espalhamento mostrando as transições entre os estados eletrônicos e vibracionais presentes em uma molécula. O processo (a) corresponde ao espalhamento Rayleigh. Nesse processo, as moléculas do material, em seu estado fundamental, recebem certa quantidade de energia proveniente dos fótons incidentes

e passam a um estado intermediário virtual para em seguida decair, de volta para o estado fundamental, emitindo (ou espalhando) fótons de mesma energia que os incidentes. Nos processos (b) e (c), a interação da radiação eletromagnética com a matéria também leva o sistema de seu estado inicial para um estado intermediário virtual; no entanto, quando o sistema decai, ele não retorna para o mesmo estado vibracional inicial e a energia emitida é diferente da incidida. Esses processos caracterizam o efeito Raman.

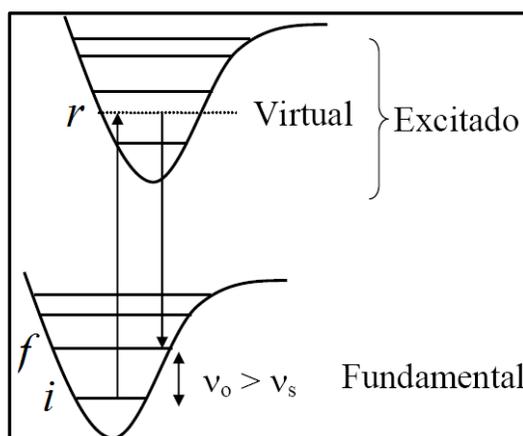
Figura 3.1: Modos de espalhamento presentes no efeito Raman: (a) Rayleigh (elástico), (b) Raman Stokes (inelástico) e (c) Raman anti-Stokes (inelástico).



O processo (b) é correspondente ao espalhamento Stokes. O sistema decai para um estado vibracional mais energético do que o estado inicial, espalhando fótons de menor energia, já que parte da energia do fóton fica no sistema. No entanto, no processo (c), o sistema já se encontra em um estado vibracional excitado e, ao receber o fóton incidente, passa pelo estado intermediário virtual e decai para um estado vibracional de menor energia. Nesse caso, o fóton espalhado pelo decaimento tem energia maior que o incidente. Este é o processo anti-Stokes. As transições entre níveis consecutivos de um modo vibracional correspondem ao chamado espalhamento Raman de primeira ordem. Os processos de ordem mais alta correspondem a sobretons ou bandas de combinação (de OLIVEIRA, 1991).

Muitas vezes, ainda, pode-se trabalhar com uma energia de luz incidente ou espalhada, que coincida com a diferença de energia entre dois níveis eletrônicos do sistema em estudo. Quando isso acontece, os estados intermediários virtuais correspondem a estados eletrônicos e o espalhamento Raman é amplificado, assumindo proporções que podem chegar até a 10^5 vezes maior que no espalhamento Raman convencional. Esse fenômeno de intensificação é conhecido por efeito Raman ressonante e está representado na Figura 3.2. No entanto, não aprofundaremos sobre a sua teoria por se tratar de um assunto vasto e complexo, fora do escopo desta tese.

Figura 3.2: Efeito Raman ressonante: Estado virtual coincide ou se aproxima de um nível eletrônico excitado do sistema.



3.1.2 O efeito Raman e sua Teoria Vibrônica

Em síntese, podemos dizer que no efeito Raman ocorre o envolvimento dos estados inicial, final e um conjunto de estados virtuais nos quais as suas energias não possuem um valor limite dificultando o cálculo da intensidade. Para esse caso, seria necessário considerar infinitos estados virtuais para a polarizabilidade eletrônica. Com o objetivo de contornar esse fato, em 1934, G. Placzek publicou sua obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman, baseada no desenvolvimento da teoria da polarizabilidade. Em seu trabalho, que ficou conhecido como aproximação de Placzek ou ainda teoria da polarizabilidade do efeito Raman, o autor considera apenas a polarizabilidade do estado fundamental. Nessa

aproximação são impostas algumas condições, como a energia do fóton de excitação deve ser muito menor que a energia correspondente à transição eletrônica mais baixa da molécula. Para satisfazer essa imposição, utilizam-se lasers de excitação distantes da região do visível, mais comumente lasers no infravermelho. Quando essas condições são satisfeitas, o fenômeno de espalhamento passa a receber o nome de efeito Raman normal ou ainda efeito Raman ordinário. Dessa forma, segundo [CLARK & DINES, 1986], em uma transição Raman entre dois estados inicial (i) e final (f) em um sistema espalhador, a intensidade (I_{fi}) da luz espalhada pode ser denotada pela expressão:

$$I_{fi} \left(\frac{\pi}{2} \right) \propto \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2} (\bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_{fi})^4 E_0 [\alpha_{\rho\sigma}]_{fi} [\alpha_{\rho\sigma}]_{fi}^* \quad (3.6)$$

Onde: $\bar{\nu}_0$: representa o número de onda da radiação incidente;

$\bar{\nu}_{fi}$: número de onda da transição final e inicial;

ε_0 : é a permissividade do vácuo;

E_0 : intensidade da radiação incidente;

$[\alpha_{\rho\sigma}]_{fi}$: $\rho\sigma$ -ésimo elemento do tensor de polarizabilidade de transição.

Podemos perceber pela equação 3.6 que a intensidade no espalhamento Raman depende da quarta potência do número de onda da radiação incidente, por isso, espera-se que o espalhamento seja mais intenso nos espectros Raman que forem obtidos a partir de uma radiação excitante que utilize um menor comprimento de onda, em relação aos obtidos com radiações excitantes com maiores comprimentos de onda.

A expressão para o tensor polarizabilidade de transição $[\alpha_{\sigma\rho}]_{fi}$, pode ser obtida através da teoria de perturbação de segunda ordem, com o nome de equação de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac, sendo expressa da seguinte maneira:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{fi} = \frac{1}{hc} \sum_r \frac{[\mu_\rho]_{fr}[\mu_\sigma]_{ri}}{\bar{\nu}_{ri} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_r} + \frac{[\mu_\sigma]_{fr}[\mu_\rho]_{ri}}{\bar{\nu}_{rf} + \bar{\nu}_0 + i\Gamma_r} \quad (3.7)$$

Onde: h : é a constante de Planck;

c : velocidade luz;

$\bar{\nu}_{ri}$: número de onda de uma transição eletrônica;

$[\mu_\rho]_{fr}$: é o ρ -ésimo componente do momento de dipolo de transição associado à transição $|f\rangle \leftarrow |r\rangle$;

$i\Gamma_r$: é o fator de amortecimento que foi introduzido por Dirac para prevenir que a expressão se tornasse infinita quando $\bar{\nu}_{ri}$ se aproximasse ou igualasse a $\bar{\nu}_0$.

A equação 3.7 representa a base para a compreensão do efeito Raman normal (ou ordinário) e também do ressonante. Podemos observar que, à medida que a radiação excitante se aproxima de uma transição eletrônica da molécula, ocorre um aumento na intensidade do espalhamento, originando o Raman ressonante. No entanto, esse efeito de intensificação é seletivo, não se apresentando, portanto, de maneira uniforme por todo o espectro. O maior interesse no estudo do efeito Raman ressonante, entretanto, é devido às informações sobre os estados eletrônicos da molécula. Essas informações decorrem da intensificação preferencial de apenas algumas das bandas do espectro Raman, especificamente as bandas dos modos vibracionais mais afetados pela transição eletrônica. Para o espalhamento Raman fora da região de ressonância, o tensor de polarizabilidade é simétrico ($[\alpha_{\sigma\rho}] = [\alpha_{\rho\sigma}]$), mas pode se tornar assimétrico para o espalhamento Raman ressonante. O fato do tensor α ser simétrico pode, portanto, ser considerado uma propriedade do estado eletrônico fundamental.

Podemos observar ainda pela equação 3.7 que o espalhamento Raman é determinado pelos estados inicial e final, mas também pela proximidade do número de onda da radiação excitante ao de qualquer transição eletrônica do sistema. Para o espalhamento

Raman normal, assume-se a aproximação de Born-Oppenheimer; assim sendo, os estados do sistema $|i\rangle$, $|r\rangle$ e $|f\rangle$, podem ser escritos da seguinte forma:

$$|i\rangle = |g\ m\rangle = |g\rangle |m\rangle$$

$$|f\rangle = |g\ n\rangle = |g\rangle |n\rangle$$

$$|r\rangle = |e\ v\rangle = |e\rangle |v\rangle$$

Onde: $|g\rangle$ e $|e\rangle$ representam as funções de onda eletrônica do estado fundamental e do estado excitado, respectivamente;

$|m\rangle$, $|n\rangle$ e $|v\rangle$ são as funções de onda vibracional fundamental e excitada do estado eletrônico fundamental e a função de onda do estado eletrônico virtual, com o tempo de vida curto, para a qual ocorre a transição. Com essas generalizações (ou aproximações), podemos reescrever a equação 3.7 referente à polarizabilidade de transição da seguinte forma:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn, gm} = \frac{1}{\hbar c} \sum_{e, v} \left(\frac{\langle n | [\mu_{\rho}]_{ge} | u \rangle \langle v | [\mu_{\sigma}]_{eg} | m \rangle}{\bar{\nu}_{ev, gm} - \bar{\nu}_0 - i\Gamma_{ev}} + \frac{\langle n | [\mu_{\sigma}]_{ge} | u \rangle \langle v | [\mu_{\rho}]_{eg} | m \rangle}{\bar{\nu}_{ev, gn} + \bar{\nu}_0 - i\Gamma_{ev}} \right) \quad (3.8)$$

Onde: $[\mu_{\rho}]_{ge}$ é o momento de transição eletrônico associado a transição eletrônica representada por: $|g\rangle \leftarrow |e\rangle$.

Como dito anteriormente, em consequência da aproximação de Born-Oppenheimer a dependência desse momento de transição eletrônico com a coordenada normal k do

sistema de coordenadas normais q_k é muito pequena, e $[\mu_\rho]_{ge}$ pode ser expandido em uma série de Taylor ao redor da posição de equilíbrio:

$$[\mu_\rho]_{ge} = [\mu]_{ge}^0 + \sum_k [\mu_\rho]'_{ge} \cdot q_k + \dots \quad (3.9)$$

Onde: $[\mu_\rho]'_{ge} = \frac{\partial[\mu_\rho]_{ge}}{\partial q_k}$, com os termos de ordens maiores sendo desprezados.

Outra simplificação ainda referente à aproximação de Born-Oppenheimer consiste na separação das partes vibracional e eletrônica das integrais presentes na equação 3.8:

$$\langle n | [\mu_\rho]_{ge} | v \rangle = [\mu_\rho]_{ge}^0 \langle n | v \rangle + \sum_k [\mu_\rho]'_{ge} \langle n | q_k | v \rangle \quad (3.10)$$

No limite ideal do efeito Raman normal, no qual a frequência de excitação está bem afastada da região de absorção eletrônica da molécula, outras aproximações podem ser feitas. A primeira delas consiste nos denominadores da equação 4.1.8 os quais são valores grandes e insensíveis aos números quânticos vibracionais m , n e ν , de tal forma que as diferenças entre os vários $\bar{\nu}_{ev,gm}$ e $\bar{\nu}_{ev,gn}$ e a radiação incidente $\bar{\nu}_0$ podem ser desprezados. Considera-se ainda que os valores $(\bar{\nu}_{ev,gm} - \bar{\nu}_0)$ e $(\bar{\nu}_{ev,gn} + \bar{\nu}_0)$ são muito maiores que o fator de amortecimento $i\Gamma_{ev}$, que é proporcional ao tempo de vida do estado virtual, e este pode ser assim desprezado, uma vez que a molécula é excitada para um estado virtual com tempo de vida muito curto. A segunda simplificação importante decorre da aplicação do teorema do fechamento, pois os estados $| \nu \rangle$ representam um grupo ortonormal completo e as somas sobre eles na equação 3.8 pode ser simplificada, pois $\sum_\nu | \nu \rangle \langle \nu | = 1$, desde que seja desprezada a dependência dos denominadores de energia com relação a esses estados $| \nu \rangle$. Com essas aproximações, a polarizabilidade de transição $[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn,gm}$ pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn, gm} &= \frac{1}{hc} \sum_e \frac{2\bar{\nu}_e}{(\bar{\nu}_e^2 - \bar{\nu}_0^2)} [\mu_\rho]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{eg}^0 \langle n | m \rangle \\
&+ \frac{1}{hc} \sum_e \sum_k \frac{2\bar{\nu}_e}{(\bar{\nu}_e^2 - \bar{\nu}_0^2)} \{ [\mu_\rho]'_{ge} [\mu_\sigma]_{eg}^0 + [\mu_\rho]_{ge}^0 [\mu_\sigma]'_{eg} \} \langle n | q_k | m \rangle \\
&+ \frac{1}{hc} \sum_e \sum_{k, k'} \frac{2\bar{\nu}_e}{(\bar{\nu}_e^2 - \bar{\nu}_0^2)} [\mu_\rho]'_{ge} [\mu_\sigma]'_{eg} \langle n | q_k \cdot q_{k'} | m \rangle \quad (3.11)
\end{aligned}$$

Podemos observar através da equação 3.11 que de seu primeiro termo origina-se o espalhamento Rayleigh, em que a radiação espalhada possui o mesmo comprimento de onda da radiação excitante, pois m e n são números quânticos vibracionais do mesmo estado eletrônico fundamental, $\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$, onde δ_{nm} é o delta de Kroenecker dependendo unicamente da polarizabilidade eletrônica da molécula na posição de equilíbrio do estado fundamental. Para o segundo termo da equação, temos que a integral $\langle n | q_k | m \rangle$ é diferente de zero se $n = m \pm 1$. Esse termo descreve o espalhamento Raman Stokes ($n = m - 1$) e anti-Stokes ($n = m + 1$) de transições fundamentais da molécula e depende da derivada de primeira ordem da polarizabilidade com respeito à coordenada normal envolvida. Podemos observar através da presença da derivada que esse termo é muito menor que o primeiro, uma vez que a série de Taylor apresenta uma convergência muito rápida. Dados sugerem que a relação de intensidades entre o espalhamento Rayleigh e Raman é da ordem de 10^3 . A partir do terceiro termo da equação, originam-se as harmônicas ($k = k'$) e bandas de combinação ($k \neq k'$), apresentando, de uma maneira geral, um valor muito pequeno com a geração de bandas pouco intensas nos espectros, de tal forma que no caso do efeito Raman normal praticamente não se observa a presença desses modos (CLARK & DINES, 1986).

De uma maneira conclusiva, podemos perceber que o efeito Raman normal, ocorre através da transição do estado fundamental, para um estado virtual descrito a partir das contribuições de um grande número de estados eletrônicos excitados do sistema. Como resultado, temos que o estado virtual apresenta uma simetria muito semelhante à do estado

fundamental. Em decorrência desse fato, consegue-se explicar a pouca intensidade do efeito Raman normal, pois o mesmo se assemelha a uma transição proibida por paridade. Dessa forma, o efeito Raman normal pode ser descrito em termos da polarizabilidade eletrônica da molécula no estado fundamental, dando origem ao nome teoria da polarizabilidade.

A espectroscopia Raman apresenta uma série de vantagens, o que a torna bastante atrativa, em comparação com as demais técnicas espectroscópicas. Por exemplo, a instrumentação associada à técnica permite fazer medidas em amostras em solução aquosa uma vez que a água (problema sério em vários tipos de análise) funciona como um péssimo espalhador, pois possui baixa secção de choques de espalhamento. A região espectroscópica a ser analisada pode ser expandida até regiões de baixo número de onda aproximadamente 50 cm^{-1} (ou menos), sem a utilização de suportes (distinção do infravermelho), tornando a análise muito mais completa, envolvendo até os chamados modos de rede. E o principal, que garante o grande prestígio dessa medida, consiste no fato de ser uma técnica não evasiva, ou seja, não destrutível mantendo a preservação da matriz analisada. Atualmente existem mais de 20 modalidades de espectroscopia Raman, cada qual com seu propósito específico. Assim, por exemplo, as técnicas de Raman ressonante e SERS (*“Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”*) visam ao aumento de sinal, enquanto que o espalhamento micro-Raman e o TERS (*Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*) fornecem melhor resolução espacial. Há também Espectroscopia Raman resolvida no tempo e técnicas Raman que se baseiam em efeitos não lineares. Existem ainda algumas outras modalidades que podem ser combinadas entre si para determinadas aplicações, objetivando sempre a busca de uma melhor relação sinal ruído.

3.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.

3.2.1 Histórico:

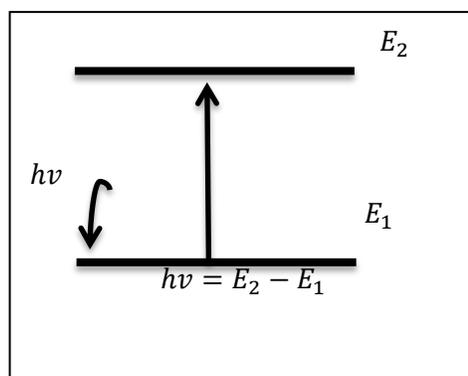
Em 1800, coube a William Herschel revelar experimentalmente a existência do que hoje se conhece como banda de absorção na região infravermelho do espectro eletromagnético. Ao estudar o espectro da luz solar com um prisma e termômetros de bulbo escurecido, Herschel “mediu a temperatura correspondente a cada cor”. Notou que ela

aumentava da extremidade do violeta para o vermelho do espectro, sendo superior na região invisível ao olho humano contígua ao vermelho. Também colocou recipientes com água entre o prisma e o termômetro e observou que a temperatura era inferior àquela registrada sem água, uma consequência do fato de a água absorver parcialmente a radiação. Herschel realizou experimentos adicionais sobre o que chamava de “raios caloríficos” na porção do espectro além do vermelho, descobrindo que eram refletidos, refratados, absorvidos e transmitidos de maneira análoga à luz visível. Pode-se considerar o conjunto de seu trabalho como marco inicial da espectroscopia de absorção do infravermelho.

3.2.2 O formalismo

Na espectroscopia de absorção no infravermelho, a radiação utilizada é policromática, ou seja, diferentes frequências na região do infravermelho incidem na amostra. Normalmente a fonte utilizada é de um material cerâmico que quando aquecido emite tais radiações compreendendo uma região do espectro eletromagnético que fica entre 4000 e 100 cm^{-1} . Quando essa radiação policromática que incide na molécula possui energia que compreende a diferença entre dois estados vibracionais, ocorre a absorção de luz pela amostra (Figura 3.3). Quando esta é diferente, a radiação é apenas transmitida.

Figura 3.3: Esquema de absorção no infravermelho.



Classicamente, o fenômeno de absorção da radiação através de um sistema molecular é referente à variação periódica de seu momento de dipolo, sendo a frequência

absorvida idêntica à da oscilação do dipolo (SALA, 2009). Assim, desde que o momento de dipolo μ possa oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá essa radiação. Desse modo, fica explícito que para uma molécula apresentar absorção na região do infravermelho é necessário que a seguinte condição seja satisfeita:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_q \neq 0 \quad 3.12$$

Para ao menos uma de suas componentes μ_x , μ_y e μ_z .

O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear e quando a molécula vibra o momento de dipolo tende a sofrer variação. As componentes do momento de dipolo ao longo dos eixos de um sistema de coordenadas convencionais são em geral função das coordenadas normais q . Devido à pequena variação dessas coordenadas, é possível fazer a sua expansão através da série de Taylor em torno da posição de equilíbrio dos átomos. Apresentando a sua expansão apenas em primeira ordem temos:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 q + \dots \quad 3.13$$

Através da mecânica quântica, sabe-se que o parâmetro responsável por transições em espectroscopia eletrônica e vibracional é o momento de dipolo elétrico de transição (μ_{mn}). A probabilidade da transição entre dois estados depende somente e tão somente das funções de onda do estado vibracional inicial (ψ_m), do estado vibracional final (ψ_n) e do operador momento de dipolo elétrico da molécula ($\hat{\mu}$). Desse modo, a expressão que representa o momento de transição pode ser definida como (Equação 3.14):

$$\mu_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu} \psi_n d\tau \quad 3.14$$

E para as três componentes (equação 3.2.4):

$$(\mu_x)_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu}_x \psi_n d\tau^*$$

$$(\mu_y)_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu}_y \psi_n d\tau^* \quad 3.1.5$$

$$(\mu_z)_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu}_z \psi_n d\tau^*$$

O momento de transição pode ser interpretado como a medida do dipolo associado com o movimento dos elétrons durante a transição entre os dois estados envolvidos. Os valores dessas integrais também determinam a intensidade no infravermelho, que é proporcional à probabilidade de transição $|\mu_{mn}|^2$. Para a transição ser permitida é necessário que pelo menos uma das integrais referentes às coordenadas x, y e z seja diferente de Zero.

Fazendo uma substituição trivial da expressão (3) em (4) temos que:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau + \dots \quad 3.16$$

Observa-se que a primeira integral da expressão (3.16) é igual a zero pela ortogonalidade das funções de onda. Para que o segundo termo seja diferente de zero, é necessário que algumas condições sejam satisfeitas (SALA, 2009):

- ✓ $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 \neq 0$ como já mencionado anteriormente, é necessário que haja uma variação do momento de dipolo com a pequena vibração em relação à posição de equilíbrio. Como consequência dessa condição, uma molécula diatômica homonuclear não apresenta espectro vibracional no infravermelho, pois seu momento de dipolo continua sendo nulo durante todo o processo de vibração.
- ✓ $\int \psi_m^* \hat{\mu}_m \psi_n d\tau \neq 0$ para essa integral ser diferente de zero é necessário que o produto $\psi_m q \psi_n$ seja uma função par. Como q é uma função ímpar é necessário que o produto $\psi_m \psi_n$ seja uma função ímpar; isto é, as duas funções de onda devem ter diferente paridade. A regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta V = \pm 1$, onde o sinal “+” vale para absorção e o

sinal “-” para emissão. Desse modo, surge outra importante regra de seleção:

Sendo V o número quântico vibracional.

Considerando a expressão (3.16) com o seu truncamento em primeira ordem e o modelo do oscilador harmônico, tem-se que as transições somente serão permitidas entre dois números quânticos vibracionais (v) adjacentes. As transições que não obedecem a essa regra de seleção apresentam intensidade igual ou próxima de zero e são chamadas de proibidas ou de inativas. Deve-se assinalar que embora uma transição seja teoricamente permitida, isso não implica necessariamente, que ela seja experimentalmente detectada, pois a sua intensidade ainda depende do número de moléculas envolvidas no estado inicial do processo.

3.3 A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

3.3.1 HISTÓRICO

Um dos principais objetivos da química computacional está na tentativa de prever as propriedades moleculares de forma qualitativa e ou quantitativa. Ou suas principais tendências quantitativas além de explicar a natureza das ligações químicas e as forças que regem o sistema (MORGON, 1995). Para isso, vários métodos computacionais podem ser usados, tendo como diferenças entre si basicamente o custo computacional e o nível de teoria na qual se deseja estudar ou obter uma dada propriedade do sistema. Considerando-se esses interesses, a Teoria do Funcional Densidade (TFD) (DFT – Density Functional Theory) surgiu como uma alternativa aos métodos *ab initio* e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares (MORGON, 1995). Contudo, talvez a maior vantagem da metodologia do funcional de densidade sobre os métodos *ab initio* esteja no custo computacional (ganho de velocidade, espaço e memória), vantagem esta que já era evidenciada no final do século passado e mesmo hoje, com o avanço da tecnologia, vários são os trabalhos que envolvem estudos de propriedade químicas utilizando os método DFT. Somente para termos uma ideia, se considerarmos um sistema arbitrário qualquer, modelado com n funções de base, o custo computacional no estudo

desse sistema utilizando o DFT aumenta na ordem de n^3 , enquanto que para os métodos Hartree-Fock aumenta em n^4 ou n^5 para técnicas de interação de configuração. Quando se comparam métodos semi-empíricos com o DFT, o hamiltoniano no DFT é bem definido e suas características não são obscurecidas por frequentes e injustificáveis aproximações no procedimento computacional. Nas derivações das equações do funcional de densidade, a princípio nenhum parâmetro precisa ser empiricamente ajustado ou determinado. Sob esse aspecto a DFT pode ser considerada como uma teoria de natureza *ab initio*. Assim, este método é particularmente útil no estudo de sistemas orgânicos e inorgânicos. Por essa razão, a metodologia DFT foi empregada na determinação estrutural e propriedades espectroscópicas de azocorantes derivados do fenil-1-azo-2-naftol.

3.3.2 O formalismo

Antes de entrarmos no problema de muitos corpos, é importante entendermos o problema de um único corpo. Um dos exemplos mais simples, estudado em Mecânica Quântica, é o átomo de hidrogênio. Nesse caso, a equação de Schrödinger independente do tempo (LEVINE, 2012) que descreve um elétron no campo elétrico criado pelo núcleo de Hidrogênio tem a seguinte forma:

$$\left[\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 - k \frac{e^2}{|\vec{r}|} \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad 3.17$$

A primeira contribuição dentro dos colchetes é o termo cinético, escrito em função, da constante de Planck, \hbar , da massa do elétron, m , e do operador laplaciano:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad 3.18$$

A segunda contribuição, escrito em função de $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, descreve a interação eletrostática entre o elétron (carga $-e$) e o próton (carga $+e$) separados por uma distância \vec{r} . Sabemos que essa equação de valores próprios a três dimensões determina os níveis de energia que podem ser ocupados pelo elétron, e a função de onda do sistema Ψ , pois esta fornece informações de observáveis que podem ser obtidos de um sistema particular em

estudo. Nesse caso, a densidade eletrônica do sistema $\rho(\mathbf{r})$, isto é, a probabilidade de encontrarmos um elétron no ponto \vec{r} , é o quadrado do módulo da função de onda,

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2 \quad 3.19$$

Como a densidade eletrônica é uma função dependente dos elétrons, é fácil imaginar o que acontece quando se aumenta o número de elétrons no sistema. O número de termos aumenta substancialmente a função de onda fica cada vez com mais variáveis (para um sistema com N elétrons Ψ depende de $3N$ variáveis). Além disso, os elétrons não interagem apenas com os prótons do núcleo, mas também entre si, repelindo-se mutuamente. Assim, a dificuldade de resolver a equação de Schrödinger aumenta drasticamente, devido à separação de variáveis.

Para tentar resolver o problema de muitos corpos, em 1964, Walter Kohn e Pierre Hohenberg (HOHENBERG, 1964) apresentaram uma reformulação da mecânica quântica que não utiliza funções de onda. A grandeza básica que propuseram foi a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, uma função tridimensional que contém toda informação relevante sobre o sistema. De fato, Hohenberg e Kohn provaram que todos os observáveis, ou seja, todas as grandezas físicas que podemos medir num sistema, são unicamente determinadas por $\rho(\vec{r})$, sendo, portanto, funcionais da densidade. Em outras palavras, para conhecermos qualquer propriedade de um átomo, de uma molécula ou de um sólido, só precisamos saber qual é a sua densidade eletrônica. Além disso, o estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando a energia total, uma vez que esta é observável, em função da densidade, isto é, $E[\rho]$. A partir dessa densidade, podemos calcular qualquer outra propriedade. Todavia, Kohn e Hohenberg postularam apenas que os funcionais existiam, e não a sua forma analítica exata. Há, contudo, aproximações razoáveis para a $E[\rho]$, sendo a mais conhecida chamada de Teoria de Thomas-Fermi. Nesta, que curiosamente surgiu muito antes da teoria dos funcionais da densidade, todas as componentes da energia são escritas em função de $\rho(\vec{r})$. Portanto, encontrar o estado fundamental do sistema não é assim mais do que um exercício de cálculo variacional. Embora a Teoria de Thomas-Fermi seja capaz de explicar muitas propriedades, ela não é capaz de descrever as camadas atômicas – que estão no

cerne da teoria atômica e molecular. Portanto, para descrever as camadas, Walter Kohn (KOHN, 1965), desta vez com Lu Sham (KOHN, 1965) propuseram um sistema constituído de elétrons “fictícios” onde os elétrons não interagem uns com os outros, mas cuja densidade é igual à densidade do sistema original. Para tanto, esses elétrons são imersos num potencial efetivo, o potencial de Kohn-Sham. Como se trata de elétrons independentes (não-interagentes), eles obedecem à equação de Kohn-Sham, semelhante à equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. A única diferença é que o potencial elétrico criado pelo núcleo do hidrogênio, $\frac{-ke^2}{|\vec{r}|}$ é substituído pelo potencial de Kohn-Sham, $v_{ks}[p](\vec{r})$. É escrito como sendo a soma de três partes:

$$v_{ks}[p](\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}[p](\vec{r}) + v_{xc}[p](\vec{r}) \quad 3.20$$

O primeiro termo à direita representa o potencial externo que numa molécula ou num sólido é normalmente criado pelos núcleos atômicos. O segundo termo refere-se ao potencial de Hartree (é também um funcional da densidade), já presente na teoria de Thomas-Fermi, que leva em conta a interação clássica dos elétrons, ou seja, a interação entre o elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. O último termo, denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação. Assim, o problema agora é encontrar boas aproximações para esse último termo.

Desprezando-se os efeitos relativísticos, na aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular com M núcleos e N elétrons pode ser escrito em unidades atômicas como (equação 3.21).

$$\begin{aligned} \hat{H}_{BO} = & - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \\ & - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - R_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|R_i - R_j|} \\ & + \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad 3.21 \end{aligned}$$

Onde: os termos i e j representam os elétrons, A e B representam os núcleos atômicos, r_i e R_A as coordenadas do elétron i e do núcleo A , respectivamente, Z_A o número atômico do átomo A . Na mesma equação, $-\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$ representa \hat{T} , o operador energia cinética dos elétrons, $-\sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - R_i|}$ representa \hat{U} , o operador potencial externo relacionado aos elétrons (o potencial externo é constituído, normalmente, pelas posições dos núcleos dos átomos que formam a espécie; $\hat{U} \equiv \sum_i^N v(r_i)$), e o termo $\sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|R_i - R_j|}$ é \hat{V}_e o operador de repulsão elétron-elétron e o termo $\sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}$ é representado por \hat{E}_{rep} operador de repulsão núcleo-núcleo.

A densidade eletrônica, ρ , é definida por (equação 3.22)

$$\rho(r) = \int \dots \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad 3.22$$

Em que $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano.

A energia total do sistema, E_0 , é dada então por (equação 3.23).

$$E_0 = \int \dots \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \hat{H}_{BO} \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \psi | \hat{H}_{BO} | \psi \rangle \quad 3.23$$

Com a aplicação da definição do operador Hamiltoniano à equação acima, com uma manipulação das parcelas contendo os operadores potencial externo \hat{U} , e o operador de repulsão núcleo-núcleo, \hat{E}_{rep} , a energia total pode ser escrita como (equação 3.24).

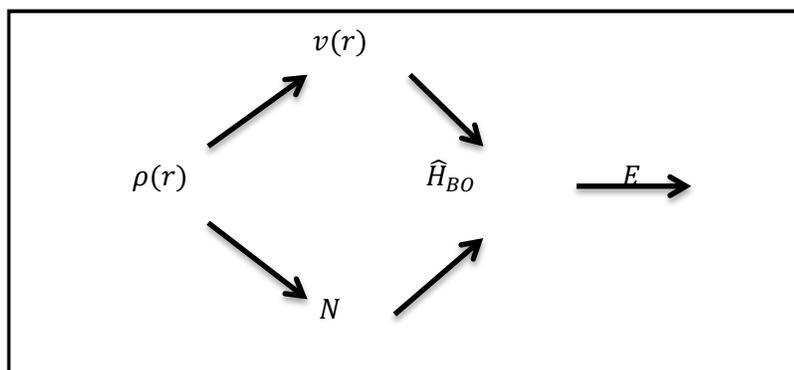
$$E_0 = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad 3.24$$

Fica evidente agora que o número de elétrons J e o potencial externo em que estes se movimentam definem completamente o sistema de muitos elétrons, ou seja, o Hamiltoniano do sistema.

Estando a energia total como função da densidade eletrônica ρ , ficam necessárias algumas fundamentações a respeito da implicação que essa propriedade tem na obtenção do

valor da energia. Essas fundamentações são dadas por dois teoremas já mencionados, teoremas de Hohenberg-Kohn. O primeiro estabelece que *o potencial externo é um funcional único de $\rho(\vec{r})$, além de uma constante aditiva*. Em outras palavras, demonstra que a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons N . Com isso, o Hamiltoniano do sistema fica também determinado. A figura a seguir (Figura 3.4) ilustra a interdependência das variáveis básicas do teorema de HK.

Figura 3.4: Interdependência entre as variáveis básicas aplicadas a DFT.



Pode-se observar no esquema acima que, com a densidade eletrônica, ficam definidos o potencial externo e o número total de elétrons que, por sua vez, permitem a descrição completa do operador Hamiltoniano, segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, que viabiliza a obtenção da energia total. Sendo assim, a energia de um sistema eletrônico é determinada pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ou seja, (Equação 3.25):

$$E = E_v[\rho(r)] \quad 3.25$$

O índice v é colocado para explicitar a dependência com o potencial externo $v(r)$.

O segundo teorema estabelece que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\hat{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \hat{\rho}(r) dr = N$, a energia total será maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\rho] \geq E[\rho] = E_0$

Pode-se então definir, um potencial universal do tipo (equação 3.26):

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} e | \psi \rangle \quad 3.26$$

Este funcional é universal no sentido de que os operadores \hat{T} e $\hat{V}e$ podem ser aplicados a qualquer sistema eletrônico.

Dado uma determinada densidade $\tilde{\rho}(r)$, fica definido um $\tilde{v}(r)$ correlacionado com e, conseqüentemente, o Hamiltoniano \tilde{H} e $\tilde{\psi}(r_1, r_2, \dots, r_n)$. A função $\tilde{\psi}$, por sua vez, pode ser usada como uma função tentativa para o sistema com o potencial externo $v(r)$, de acordo com o princípio variacional, tem-se (equação 3.27):

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \quad 3.27$$

O segundo teorema de HK estabelece, portanto, uma analogia entre o princípio variacional, então estabelecido para energia total como um funcional da função de onda ($E = E[\psi]$) como um princípio variacional agora válido para a energia como um funcional da densidade eletrônica.

Com as formulações possibilitadas pelos teoremas de HK, surge uma importante questão na DFT que se refere à densidade eletrônica tentativa $\tilde{\rho}(r)$. Sendo essa última função uma tentativa de mimetizar $\tilde{\rho}(r)$, como assegurar que ela permitirá uma determinação verdadeira do potencial externo, $\tilde{v}(r)$? Esse tema denomina-se v -representatividade. Outra questão importante surge quanto ao número de elétrons total que pode ser obtido dada uma função densidade tentativa. A esse tema denomina-se N -representatividade. Diz-se que a densidade eletrônica é N -representável se ela pode ser obtida a partir de uma função de onda antissimétrica. Ou seja, a densidade eletrônica, dada pela Equação 4.3.6, advém de uma função de onda antissimétrica de muitos corpos $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ (na prática, não há necessidade de se determinar a função de onda do estado fundamental, embora esta seja acessível, desde que a densidade eletrônica do estado seja conhecida). Essa condição é mais fácil de garantir e uma densidade eletrônica tentativa razoável é N -representável se forem satisfeitas as seguintes condições (Equações 3.28, 3.29. e 3.30):

$$\rho(r) \geq 0 \quad 3.28$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad 3.29$$

$$\int |\nabla \rho(r)^{1/2}|^2 dr < \infty \quad 3.30$$

Segundo a expressão $E = E_v[\rho(r)]$, pode-se observar que uma energia mínima pode ser obtida, dado o emprego de uma função densidade eletrônica adequada. Do ponto de vista matemático, essa condição está relacionada ao fato de a derivada primeira da função E_v ser nula, mediante uma variação infinitesimal na variável ρ . Porém, a descrição desse problema de otimização ainda não está completa, pois falta incluir a restrição existente para a variável ρ . Essa restrição é dada pela Equação 3.29. Sendo assim, no caso de haver um problema de otimização de funções envolvendo condições adicionais de restrições, pode-se empregar o método de Lagrange, como na expressão abaixo (Equação 3.31):

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad 3.31$$

O multiplicador de Lagrange, μ , é o potencial químico dos elétrons, ou seja, mede a tendência dos elétrons de escaparem de um sistema em equilíbrio.

Kohn e Sham (KS), em seu trabalho de 1965, reescreveram a Equação 3.27 explicitando novamente a repulsão elétron-elétron de Coulomb e definindo uma nova função universal $G[\rho]$ (Equação 3.32):

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr \quad 3.32$$

Onde (equação 3.33)

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad 3.33$$

No trabalho de 1965 foi introduzido um importante conceito de usar um sistema de elétrons não interagentes como referência. Na Equação 3.33, o termo $T_s[\rho]$ é um funcional de energia cinética desse sistema não interagente que possui a mesma densidade eletrônica do sistema interagente. Já o termo $E_{xc}[\rho]$ é um funcional que inclui o termo de interação elétron-elétron não clássico (troca e correlação) e a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

Considerando um sistema de elétrons não interagentes, segundo KS, para cada elétron passa a ser possível escrever um Hamiltoniano que contemple sua energia cinética ($-\frac{1}{2}\nabla^2$) e o efeito sofrido por ele por um potencial local efetivo ($v_{ef}(r)$). O termo “local” decorre do fato de esse potencial depender apenas da coordenada espacial r desse elétron no ponto considerado e não de seu valor em outros pontos do espaço. Já o termo “efetivo” decorre do fato de esse potencial ser uma grandeza resultante da interação desse elétron com os núcleos atômicos existentes na espécie. Portanto (Equação 3.34):

$$H^{ks} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \quad 3.34$$

A aplicação do Hamiltoniano à equação de Schrödinger leva a (Equação 3.35):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r)\right)\psi_i^{ks} = \varepsilon_i\psi_i^{ks} \quad 3.35$$

Agora, a obtenção das energias de cada estado através da equação acima fica dependente da forma do potencial efetivo $v_{ef}(r)$, para resolução da Equação 3.32. Como este não é conhecido a priori, é necessário utilizar uma função de onda arbitrária para o estado i , para que, através de um procedimento numérico, seja obtida a energia i . A exemplo do método de Hartree-Fock, a função de onda ψ^{ks} é aproximada por um produto anti-simétrico de N funções de onda de um elétron $\psi_i(r_i)$, representada por um determinante de Slater.

A conexão entre o sistema hipotético (não-interagente) e o sistema real (interagente) é estabelecida escolhendo-se o potencial efetivo de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica fundamental (Equação 3.36):

$$\rho_s(r) = \sum_i^N 2|\psi_i^{ks}(r)|^2 = \rho_0(r) \quad 3.36$$

Assim, a energia cinética, $T_s[\rho]$, pode ser calculada precisamente por um procedimento autoconsistente (Equação 3.37)

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i^{ks} | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_i^{ks} \rangle \quad 3.37$$

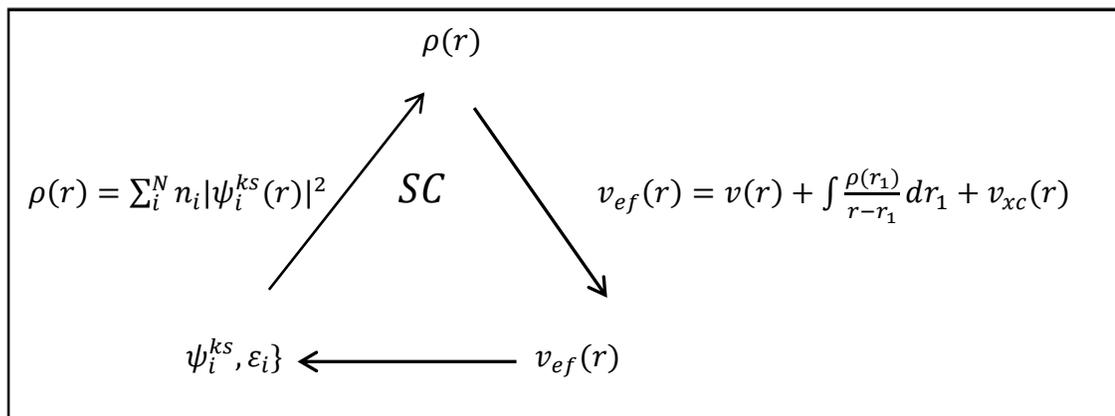
O potencial efetivo é então obtido minimizando-se a expressão da energia na equação 3.32, com restrição de que as funções de um elétron sejam ortonormais ($\langle \psi_i^{ks} | \psi_j^{ks} \rangle = \delta_{ij}$), ou seja, (equação 3.38)

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{r - r_1} dr_1 + v_{xc}(r) \quad 3.38$$

Onde o termo v_{xc} representa

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad 3.39$$

As equações (3.36, 3.37 e 3.38) passam a fazer parte de um processo autoconsistente conhecido como esquema kohn-Sham autoconsistente (KS-SCF, Self Consistent Field). (MORGON, 2007). A figura a seguir ilustra esse processo (Figura 3.5).

Figura 3.5: Procedimento autoconsistente para a DFT.

Dada uma escolha arbitrária de funções de onda de um elétron ψ_i^{ks} , pode-se determinar através da Equação 3.35, uma densidade eletrônica preliminar ρ , que por sua vez, alimenta a equação 3.37, de onde se pode obter o potencial efetivo sentido por cada elétron. Com esse potencial efetivo, a equação de Schrödinger monoelétrica para o sistema de elétrons não interagentes passa a ter o seu Hamiltoniano totalmente determinado, o que permite a obtenção de novas funções de onda monoelétricas ψ_i^{ks} e suas respectivas energias ε_i . Com a nova função obtida, passa a ser possível o cálculo de uma nova densidade eletrônica, o que pode reiniciar o ciclo.

Considerando um sistema de dois elétrons (denominados 1 e 2), a energia total pode ser obtida usando a expressão (Equação 3.40):

$$E = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr \quad 3.40$$

Assim como no método de Hartree-Fock, a descrição para interações eletrônicas entre elétrons de spins diferentes pode receber diferentes tratamentos. A descrição feita anteriormente, dita para elétrons de spins compensados, é análoga ao tratamento Hartree-Fock restrito (RHF). A discriminação de interações envolvendo spins $\alpha - \alpha$ ou $\alpha - \beta$, dita para elétrons de spins polarizados, é introduzida na teoria de KS através das contribuições da densidade eletrônicas de ρ^α e ρ^β , como na equação abaixo (Equação 3.41):

$$\rho(r) = \rho^\alpha + \rho^\beta \quad 3.41$$

O próximo passo é escrever a equação de Schrödinger em função dos spins (α e β) equação (3.42):

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}^\sigma(r) \right) \psi_i^\sigma = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma \quad 3.42$$

O índice σ representa os spins α e β .

O potencial efetivo, $v_{ef}^\sigma(r)$, é definido como (Equação 3.43):

$$v_{ef}^\sigma(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{r - r_1} dr_1 + \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\sigma(r)} \quad 3.43$$

Os teoremas apresentados anteriormente também são válidos para as equações KS de spin-polarizado. A energia cinética do sistema de elétrons que não interagem, $T_s = \rho^\alpha, \rho^\beta$, é calculada exatamente e a energia de XC, $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, existe, embora ainda tenha que ser determinada. Essa grandeza pode ainda não ser determinada numericamente no processo e ser utilizado um funcional de XC aproximado. A aproximação da densidade de spin local (LSDA, *Local Spin-Density Approximation*) baseia-se na teoria do gás de elétrons homogêneo. Um sistema não-homogêneo, com densidade eletrônica $\rho(r)$, tal como uma molécula ou um átomo, é tratado aproximando-se o funcional de troca-correlação da densidade eletrônica pelo valor correspondente ao gás de elétrons homogêneo com a densidade eletrônica igual a $\rho(r)$. Uma consideração inicial a ser feita é a separação do funcional de troca-correlação em dois termos (Equação 3.44):

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad 3.44$$

Onde a parcela $E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ é o termo de troca e a parcela $E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ é o termo correlação.

O funcional de energia de troca, para um gás de elétrons homogêneo, foi derivado por Dirac e sua expressão é (Equação 3.45) (MORGON, 2007):

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3} c_x \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad 3.45$$

Onde $c_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$.

A respeito do termo de correlação, $E_{cx}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, que inclui a correlação eletrônica e a contribuição da diferença $T[\rho] - T_s[\rho]$ na energia cinética, diversas abordagens podem ser feitas. O termo denominado VWN ($E_c^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$) devido ao trabalho dos pesquisadores Volsko, Wilk e Nusair, descreve o funcional de correlação no limite de um gás homogêneo (Equação 3.46) (MORGON, 2007):

$$\left(E_c^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta]\right) = \int \rho(r) \zeta(r) \varepsilon_c[\rho, \zeta] dr \quad 3.46$$

A grandeza ζ é denominada função de polarização de spin e é definida como (Equação 3.47):

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad 3.47$$

O esquema KS que utiliza as equações 3.44, 3.45 e 3.46 é denominado aproximação da densidade de spin local (LSDA). Para um sistema com a densidade de elétrons com spin α (ρ^α) igual à densidade de elétrons com spin β (ρ^β), sistema não polarizado, a aproximação passa a ser denominada aproximação da densidade local (LDA, *Local Density Approximation*).

Considerando que átomos e moléculas não possuem uma distribuição eletrônica homogênea, modificações no formalismo da DFT podem propiciar melhorias nos resultados obtidos, quando comparados à aproximação LSDA. Essa melhora pode se dar com a inclusão de correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional E_x . A

inclusão do gradiente da densidade eletrônica, $\nabla\rho(r)$, faz com que sejam incluídas informações a respeito da não homogeneidade da densidade eletrônica do sistema estudado.

Sendo assim, uma proposta geral para o funcional de troca é feita, como se segue (Equação 3.48):

$$E_X^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) F(s) dr \quad \text{equação 3.48}$$

O termo $s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2k_F\rho}$, onde $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$, indica a não-homogeneidade local da densidade. Para $F(s)=1$, a equação acima apresenta a mesma forma para a aproximação LDA. As diferentes formas de F definem os diferentes funcionais de troca e correlação. O conjunto desses funcionais é chamado coletivamente de aproximação do gradiente generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*). Os funcionais de XC podem conter, ou não, parâmetros ajustados. O funcional de densidade B3LYP,(BECKE, 1988; LEE, YANG e PARR, 1988) amplamente utilizado no desenvolvimento dos dados discutidos nesse texto, é um funcional híbrido Hartree-Fock/DFT de XC. Foi desenvolvido usando o método de conexão adiabática. Nesse método, o sistema de N elétrons que interagem entre si é conectado adiabaticamente ao sistema de mesma quantidade de elétrons não interagentes. Com isso, a partir da conexão adiabática, é possível descrever o funcional de troca correlação, $E_{xc}[\rho]$ como uma função da média ($\bar{\rho}_{xc}(r, r')$) do buraco (o termo “buraco” refere-se á região do espaço onde não há a presença de elétrons) de troca-correlação (Equação 3.49) (MORGON,2007):

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|r - r'|} \rho(r) \bar{\rho}_{xc}(r, r') dr dr' \quad 3.49$$

A energia de troca-correlação é então interpretada como uma interação clássica de Coulomb entre a densidade, $\rho(r)$, e uma carga efetiva $\bar{\rho}_{xc}(r, r')$.

3.4 MODELOS CONTÍNUOS DE SOLVATAÇÃO PCMS

3.4.1. Histórico

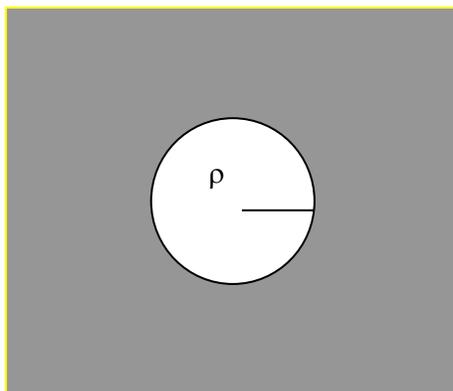
Para a descrição do solvente, modelos contínuos de solvatação foram considerados. Os aspectos teóricos relativos a estas metodologias podem ser encontrados nas referências [CAILLET, *et al* 1978; FLORIS, *et al* 1991 e 1989; TOMASI, *et al* 1994] e algumas aplicações em [TOMASI, *et al* 1991]. Nas próximas seções serão descritos os aspectos fundamentais do formalismo dos modelos contínuos dentro do contexto da mecânica quântica, em particular do método PCM-UAHF.

Modelos contínuos são baseados na teoria clássica de dielétricos. De uma forma geral, a representação do sistema soluto/solvente pode ser feita como mostrado na figura 3.6. O soluto possui uma forma, a qual constitui a cavidade, e está imerso em um meio dielétrico isotrópico, polarizável, caracterizado pela constante dielétrica ϵ . A densidade de cargas do soluto (ρ) induz uma distribuição de cargas no meio dielétrico sobre a superfície da cavidade (σ). Esta densidade de cargas é responsável pela geração de um potencial elétrico (Φ_σ) que interage novamente com ρ . Portanto, o termo de interação pode ser escrito como mostra a equação (3.50).

$$V^{\text{int}} = \int_{\tau} \frac{\rho \cdot \sigma}{r} d\tau = \int_{\tau} \rho \cdot \Phi_{\sigma} d\tau \quad (3.50)$$

Dependendo da forma desse potencial, três métodos para o tratamento do problema podem ser adotados: "*Polarizable Continuum Model - PCM, Conductor Like Screening Model - COSMO e Integral Equation Formalism - IEF*". Uma completa descrição dos tratamentos aqui citados pode ser encontrada em [TOMASI, 1994; MENNUCCI, 1997].

Figura 3.6: Representação esquemática do sistema soluto/solvente dentro do formalismo dos modelos contínuos



No presente trabalho, o modelo PCM (*Polarizable Continuum Model*) foi empregado. Na próxima seção serão apresentados alguns aspectos teóricos desse método

3.4.2 O formalismo

A maior dificuldade dos modelos contínuos consiste em determinar Φ_{σ} . O potencial elétrico é função da forma da cavidade definida para o soluto. Para cavidades com formas simétricas, Φ_{σ} pode ser representado por uma expressão analítica em termos de multipolos [ALBERT, *et al* 1993]. Entretanto, para cavidades de formas “reais” (construídas através da superposição de esferas de van der Waals centradas nos átomos) o potencial elétrico deve ser obtido numericamente através de um procedimento iterativo [ALBERT, *et al* 1993]. Nos modelos PCM [MENNUCCI, *et al* 1997; YAMOSA, *et al* 1974] e IPCM (*Isodensity Polarizable Continuum Model*) [MCQUARRIE, 1976], Φ_{σ} é obtido utilizando um procedimento conhecido como ASC (*Apparent Surface Charge*) [BARONE, *et al* 1997] o qual consiste em discretizar a cavidade do soluto em pequenos segmentos de área ΔS_{ki} nos quais a densidade de cargas σ_{ki} é constante. Desta forma, tem-se:

$$q_{ki} = \sigma(S_{ki}) \Delta S_{ki} \quad (3.51)$$

Sendo q_{ki} a carga do segmento S_{ki} da esfera K. Na equação (3.51)

$$\sigma(S_{ki}) = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} \nabla_r (\Phi_\rho^- + \Phi_\sigma^-) \quad (3.52)$$

sendo Φ_ρ e Φ_σ as contribuições para o potencial devido às distribuições de cargas do soluto e do solvente, respectivamente.

O potencial elétrico do solvente é escrito como:

$$\Phi_\sigma(r) = \sum_k \frac{q_{ki}}{|r - S_{ki}|} \quad (3.53)$$

Na seqüência do procedimento iterativo, o ponto de partida é considerar o potencial eletrostático como sendo gerado apenas pelo soluto (Φ_ρ). Desta forma a equação (3.52) se torna:

$$\sigma(S_{ki}) = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} \nabla_r (\Phi_\rho^-) \quad (3.54)$$

As cargas q_{ki} são calculadas utilizando (3.51) e o potencial Φ_σ utilizando (3.53). O potencial Φ_σ é incluído na equação (3.54) e $\sigma(S_{ki})$ é calculado (equação (3.52)). O processo segue até que $\sigma^i = \sigma^{i-1}$. A etapa seguinte é construir V^{int} (3.50) e resolver a equação de Schrödinger determinando ρ e Φ_ρ . O processo é repetido até a autoconsistência ser atingida. Cada uma das etapas descritas anteriormente é considerada como uma aproximação nos modelos PCM e IPCM:

Aproximação I: A energia de interação é devida a distribuição de cargas do soluto não perturbado, ρ , e do solvente sem considerar a auto-polarização, σ .

Aproximação II: A interação se dá entre a distribuição de cargas do soluto ρ e a densidade de cargas do solvente auto-polarizada.

Aproximação IV: A energia de interação é calculada após mútua polarização do solvente e do soluto, i entre ρ e σ .

Aproximação III: É considerada separadamente porque outros conceitos matemáticos são envolvidos. Nesta etapa da metodologia, uma correção é proposta com o intuito de compensar a densidade de cargas do soluto que se localiza no volume exterior da cavidade e, portanto não é considerada na interação.

Nas aproximações I e II a soma dos elementos de cargas na superfície ($Q = \sum q_{ki}$) é geralmente diferente da carga total da molécula ($=0$ para solutos neutros). O valor da carga residual diminui com o aumento da cavidade, entretanto o volume necessário para torna-la próxima de zero não é realístico [MENNUCCI & CANCES, 1997]. A correção desta deficiência é feita utilizando expressões (3.55) e (3.56), nas quais a compensação é aplicada nos diferentes pontos de cargas da superfície de acordo com o sinal e a magnitude. Os elementos de cargas q_i^- e q_i^+ são localizados em pontos da superfície e possuem sinais negativos e positivos respectivamente. A função do fator de compensação é distribuir o excesso de cargas sobre a superfície [MENNUCCI & CANCES, 1997].

$$q_i^+ = q_i^+ \left(1 - \frac{1}{2} Q \sum_{j \neq i, +} q_j^+ \right) \quad (3.55)$$

$$q_i^- = q_i^- \left(1 - \frac{1}{2} Q \sum_{j \neq i, -} q_j^- \right) \quad (3.56)$$

O próximo passo é expressar ΔG^{solv} como uma soma de componentes:

$$\Delta G^{\text{solv}} = \Delta G_{\text{el}}^{\text{solv}} + \Delta G_{\text{cav}}^{\text{solv}} + \Delta G_{\text{disp-rep}}^{\text{solv}} \quad (3.57)$$

Onde o termo $\Delta G_{\text{el}}^{\text{solv}}$ ou componente eletrostático pode ser expresso em função do potencial de interação soluto-solvente.

$$\Delta G^{\text{solv,el}} = (\Psi | H | \Psi) - (\Psi | H_0 | \Psi) = -\frac{1}{2}(\Psi | V^{\text{int}} | \Psi) \quad (3.58)$$

Ψ é a função de onda do soluto, determinada pela equação de Schroedinger, H^0 é o hamiltoniano do sistema isolado e V^{int} é o potencial de interação soluto-solvente.

Na equação (3.57) o termo $\Delta G_{\text{el}}^{\text{solv}}$ é a contribuição para a energia livre de solvatação. Devido às interações eletrostáticas, o termo $\Delta G_{\text{cav}}^{\text{solv}}$ chamado de energia livre de cavidade que, ao lado de $\Delta G_{\text{disp-rep}}^{\text{solv}}$, a componente de van der Waals, constituem as principais contribuições não eletrostáticas para o cálculo da energia livre de solvatação.

$\Delta G_{\text{el}}^{\text{solv}}$ é a principal componente da energia livre de solvatação. Este termo representa as interações eletrostáticas entre a distribuição de cargas do soluto (ρ) e aquela resultante da polarização do dielétrico (σ) [equação (3.59)].

$$\Delta G^{\text{solv,el}} = (\Psi | H | \Psi) - (\Psi | H_0 | \Psi) = -\frac{1}{2}(\Psi | V^{\text{int}} | \Psi) \quad (3.59)$$

sendo H^0 o hamiltoniano do sistema isolado.

Já ΔG_{cav} é a componente relativa à energia de cavidade, a energia necessária para a criação de uma cavidade no dielétrico, dada pela expressão (3.60) [BARONE & TOMASI, 1997]:

$$\Delta G_{\text{cav}} = \sum_i^{\text{n}^\circ\text{esferas}} \frac{A_i}{4\pi R_i^2} (K_0 + K_1 R_i + K_2 R_i^2 + K_3 R_i^3) \quad (3.60)$$

Nesta equação, R_i é o raio da i -ésima esfera do átomo i mais o raio do solvente (R_{solv}), A_i a área da porção da esfera exposta ao solvente e os coeficientes K são expressões em função de alguma propriedade do solvente (raio, densidade, pressão) em um modelo de esferas rígidas, obtidas pela expressão de Pierroti [CAILLET, 1988]:

$$R_i = R_i^M + R_i^S \therefore K_n = f(R^S, n_s, P) \quad (3.61)$$

Na equação (3.61) K_n é representado por uma expansão em potências de R_{MS} , o raio da esfera que exclui os centros das moléculas do solvente (soma dos raios do soluto e do solvente ($R_i = R_M + R_S$)).

As componentes de dispersão-repulsão $\Delta G_{\text{disp-rep}}^{\text{solv}}$, são também conhecidas como contribuição de van der Waals, estas componentes atualmente podem ser obtidas auto-consistentemente com Ψ [AMOVIL, *et al*, 1997]. Entretanto, na versão PCM-UAHF" são adotadas expressões semi-empíricas [FLORIS, *et al* 1991, CAILLET, *et al* 1988] para no cálculo destas componentes:

$$\Delta G_{\text{disp-rep}}^{\text{solv}} = n_a \sum_{s \in S} N_s \sum_{m \in M} \sum_K d_{ms}^K \int r_{ms}^{-K} g_{ms}(r_{ms}) dr_{ms}^3 \quad (3.62)$$

Na equação acima, N_s é o número de subunidades do tipo l em cada molécula do solvente, m simboliza o soluto e s simboliza o solvente. Os termos r_{ms}^{-k} e g_{ms} são funções vetoriais computadas na superfície da cavidade, com o vetor unitário $n \sum_s$ apontando para o interior da cavidade. O termo de dispersão-repulsão é calculado como descrito na referência [CAILLET, *et al* 1988], usando parâmetros para o potencial atômico [FLORIS, *et al* 1991].

Uma característica comum a todos os modelos contínuos é que a qualidade dos resultados é fortemente dependente da forma e do tamanho da cavidade. De forma simples, no método PCM a cavidade é definida de forma que cada átomo ou grupos de átomos do soluto é atribuído uma esfera, com raios de van der Waals característicos.

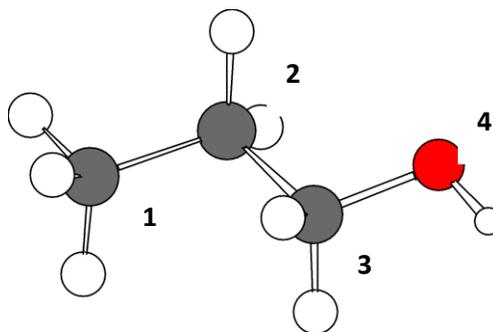
Tais esferas, centradas nos núcleos de cada átomo, são interligadas, obtendo-se o formato da cavidade. Os raios de van der Waals podem assumir valores determinados por Bondi [BONDI, 1964], Pauling [HAND BOOK, 1981] ou ainda seguir o modelo PCM-UAHF (**P**olarizable **C**ontinuum **M**odel **U**nited **A**toms **H**artree-**F**ock). Neste modelo, as esferas que descrevem a cavidade são centradas em grupos de átomos e não em átomos individuais como no modelo PCM convencional. Para os átomos de hidrogênio não são incluídas esferas, sendo estes incluídos em esferas pertencentes a grupos de átomos como metil, etil, etc...

Para o cálculo das diferentes componentes de ΔG_{solv} , o modelo PCM utiliza diferentes cavidades. A energia livre de cavidade é calculada utilizando-se a superfície de van der Waals (S_{vdw}), formada por esferas centradas sobre átomos ou grupos de átomos, com seus respectivos raios. $\Delta G_{disp-rep}$ é calculada utilizando a superfície acessível ao solvente (S_{AS}). A ΔG_{ele} utiliza um tipo particular de superfície, onde os raios de van der Waals dos átomos são escalonados por um fator $f > 1$, para que a primeira camada de solvatação esteja incluída na cavidade. Entretanto, para cálculos em solução o fator de escala é $f = 1,2$. A S_{vdw} assim obtida é suavizada pela inclusão de esferas adicionais não centradas nos átomos, mas no espaço entre eles não acessível às moléculas do solvente, segundo o procedimento de geração de poliedros (GEPOL) [AHUIR, *et al* 1994]. A superfície assim obtida pode ser considerada uma aproximação da chamada superfície excludente ao solvente (S_{ES}), isto é, a superfície de contato definida por uma esfera teste, do solvente, que rola sobre toda a S_{vdw} definida por esferas cujos raios foram escalonados por f .

Outros modelos contínuos como IPCM têm como base para a descrição da cavidade a densidade de elétrons. A principal vantagem desta metodologia é que a definição da cavidade em termos de níveis da densidade de elétrons torna possível ajustá-la durante o procedimento de cálculo, em função das mudanças na densidade eletrônica. Um outro aspecto positivo relacionado ao modelo IPCM é a natureza contínua da densidade de elétrons, o que facilita o processo de integração numérica [FORESMAN, *et al* 1996].

No modelo UAHF (“United Atoms Hartree-Fock”), os átomos de hidrogênio não recebem esferas próprias, mas são incluídos em esferas centradas no átomo ao qual encontram-se ligados. Os valores dos raios das esferas, em tal modelo, incluem incrementos que dependem do tipo de hibridação do átomo, de sua localização na tabela periódica e do número de átomos de hidrogênio vizinhos. Os raios dos grupos de átomos são calculados de acordo com as regras descritas abaixo (figura 3.7).

Figura 3.7: Cálculo da cavidade para molécula de propanol.



$$R(x) = R^0(x) + \gamma(x) \cdot (n_H + 0,5n_{act} + \delta_{sp2} + 1,5\delta_{sp}) \quad (3.62)$$

Onde:

$R^0(x)$ É o raio básico sendo o valor de 1,50 Å para C,N,O,F.

$\gamma(x)$ É um parâmetro de substituinte sendo 0,18 Å para C e 0,09 Å para N,O,F.

n_H É o número de átomos de hidrogênios ligados.

n_{act} É número de átomos ativos (átomos com mesmo Z e hibridação de X, ligados apenas a C e H).

δ_{sp^2} Tem o valor de 1 para hibridação sp^2 e 0 para outros casos. (Mesma definição para δ_{sp}).

Uma correção baseada no número de substituintes é aplicada aos carbonos SP^3 .

$$R(Csp^3) = R(C) + 0,5\gamma(C). (nF - nCsp^2 - nO - 2nN - nCX) \quad (5.14)$$

Cálculo das esferas para cada grupo de átomos utilizando o método PCM-UAHF para o n-propanol.

$$C_1 = 1,5 + 0,18[3 + 0,5 * 1] = 2,13 \text{ \AA}$$

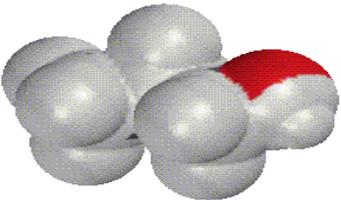
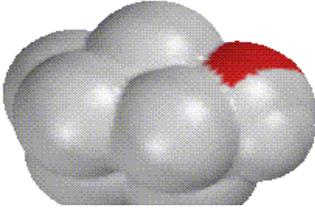
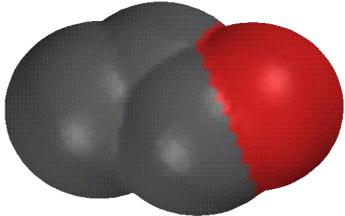
$$C_2 = 1,5 * 0,18[2 + 0,5 * 1] = 1,95 \text{ \AA} \rightarrow C_2 = 1,95 + 0,5 * 0,18(-1) = 1,86 \text{ \AA}$$

$$C_3 = 1,5 * 0,18[2 + 0,5 * 1] = 1,95 \text{ \AA} \rightarrow C_3 = 1,95 + 0,5 * 0,18(-1) = 1,86 \text{ \AA}$$

$$R_4 = 1,5 + 0,09[1] = 1,59 \text{ \AA}$$

A figura 3.8 mostra as diferentes superfícies geradas para o n-propanol. Comparando as três representações, percebemos que a superfície gerada pelo modelo de átomos unidos é uma adequada representação da superfície do n-propanol. A forma de descrever a cavidade por grupos de átomos e como estes grupos são representados pelos *tesseraes* diferenciam este modelo dos demais.

Figura 3.8: Representação das diferentes superfícies para a molécula de n-propanol.

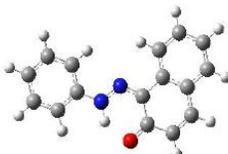
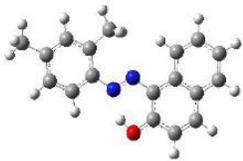
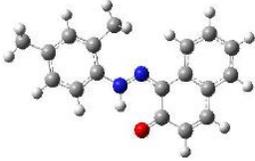
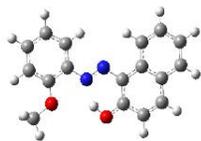
		
Superfície de van der Waals	Superfície Acessível pelo Solvente ($R_s=1,4\text{Å}$)	UA Átomos unidos Hartree-Fock

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO: O EQUILÍBRIO TAUTOMÉRICO

4.1 ESTRUTURAS E ENERGIAS DO SUDAN I E SEUS DERIVADOS

Modelagem molecular com base em cálculos DFT foi utilizada para prever energia, estrutura e as propriedades espectroscópicas do Sudan I, Sudan II, Sudan Para Red e Sudan red G (Figura 4.1). As geometrias foram otimizadas no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p) para todos os compostos estudados nas duas formas tautoméricas OH e NH (Figura 4.1). A Tabela 4.1 mostra os parâmetros estruturais teóricos obtidos para o Sudan I. Para os demais compostos, os parâmetros estruturais são serão apresentados no apêndice 1.

Figura 4.1: Geometrias otimizadas no nível B3LYP/6-311++G(d,p) para o azocorante Sudan I e seus derivados.

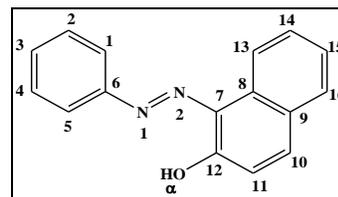
	Tautômero OH	Tautômero NH
Sudan I		
Sudan II		
Para Red		
Sudan Red G		

Analisando-se os ângulos diedros dos azocorantes próximos da ligação N_1-N_2 pode-se notar que as estruturas das moléculas isoladas são planares (todos os ângulos diedros da Tabela 4.1 são 0° ou 180°). A planaridade das moléculas favorece uma ligação de hidrogênio intramolecular forte. A previsão dos comprimentos de ligação $O_1-H\alpha...N_1$ (OH) e $N_1-H\alpha...O_1$ (NH) para os compostos Sudan I, Sudan II, Para Red e Sudan Red G são, respectivamente, 1,66Å, 1,65Å, 1,65Å e 1,64Å para a forma OH, e 1,71Å, 1,68Å, 1,72Å e 1,74Å para o isômero NH. Essas distâncias são menores que os raios de van der Waals ($\sim 2,6\text{Å}$), o que sugere a existência de uma ligação de hidrogênio forte em todos estes compostos. A distância $N_1...O_1$ é de cerca de 2,54Å, muito próxima do valor experimental (0,4%) obtido para o Sudan I, 2,5284Å. Distâncias curtas podem ser interpretadas por meio do elevado grau de deslocalização eletrônica presente em ambos os tautômeros e podem ser analisadas em termos das formas de ressonância. Ligações de hidrogênio são geralmente fortes quando estão envolvidas em ressonância, e vários efeitos sobre as propriedades químicas e físicas podem ser observadas. O ponto importante é que a transferência do próton está associada com a troca de várias ligações simples e duplas dentro dos fragmentos de ressonância. Isso permite avaliar a posição do próton a partir de uma análise criteriosa das distâncias de ligação tais como ocorre em C=O, C-N, OH e NH, essas alterações levam a uma diminuição nas constantes de força destas ligações, conduzindo a uma diminuição das frequências vibracionais.

É evidente que apenas a análise estrutural das distâncias e ângulos de ligações das estruturas azo e hidrazo em fase gás não são por si só suficientes para definir o equilíbrio tautomérico de uma ou outra espécie. Haja vista que as distâncias de ligação e os ângulos diedros que compõem as espécies tautoméricas são bem próximos. Entretanto, essa análise torna-se importante, sobretudo quando os dados espectroscópicos são analisados.

Tabela 4.1: Ângulo de ligação, ângulo diedro e comprimento de ligação para o composto Sudan I nas formas tautoméricas OH e NH.

Ângulo de ligação	Ângulo diedro		Distância de ligação Å					
	OH	NH	OH	NH	OH	NH	OH	NH
N1-N2-C7	117	120	N1-N2-C7-C12	0	0	H α -O1	1,0	1,71
N2-N1-C6	116	121	N1-N2-C7-C8	180	180	N1-N2	1,27	1,3
N2-C7-C8	116	116	N2-N1-C6-C1	0	0	H α -N1	1,66	1,0
N2-C7-C12	123	122	N2-N1-C6-C5	180	180	N2-C7	1,38	1,32
N1-C6-C1	124	122	N2-C7-C8-C13	0	0	N1-C6	1,41	1,40
N1-C6-C5	126	117	O1-C12-C7-C8	180	180	N1-H α	2,34	1,92
C7-C12-O1	122	122	N1-C6-C1-C2	180	180			
C7-C8-C9	122	122	N1-C6-C5-C4	180	180			
C7-C8-C9	119	118	C7-N2-N1-C6	180	180			
O1-C12-C11	117	121	N2-C7-C12-O1	0	0			
O1-H α -N1	144	136	C7-C12-O1-H α	0	0			



A energia livre de Gibbs (ΔG) relativa calculada em fase gasosa para o processo de conversão OH \rightarrow NH favorece, de modo geral, o tautômero NH por -1,05 kcal/mol para o Sudan I, -1,70 kcal/mol Para Red, e -1,99 kcal/mol para o Sudan Red G. O valor correspondente para o Sudan II foi de 0,63 kcal/mol favorecendo a tautômero OH no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p). A energia livre de Gibbs relativa também foi calculada em solução nas quais os solventes são caracterizados pela sua constante dielétrica: n-hexano ($\epsilon = 1,88$), éter etílico ($\epsilon = 4,24$), clorofórmio ($\epsilon = 4,71$), acetato de etila ($\epsilon = 5,98$), diclorometano ($\epsilon = 8,93$) e etanol ($\epsilon = 24,85$). Os valores de energia livre de Gibbs para todos os processos são apresentados na Tabela 4.2. Analisando os resultados, pode-se notar que, quando o valor da constante dielétrica é aumentado, a conversão para o tautômero NH é favorecida. Também, pode-se observar que o efeito do solvente é mais pronunciado até $\epsilon = 5$ e converge rapidamente com o aumento da constante dielétrica. Nossos resultados são

condizentes com estudos em sistemas similares. [HINARA *et al*, 2003] pesquisaram o equilíbrio tautomérico em azocorantes derivados do 1-fenil-azo-2-naftol, utilizando o método semi-empírico PM3 para a descrição das entalpias de formação nos processos de conversão das formas azo \rightarrow hidrazo e a relação entre o efeito do substituinte no cálculo da energia de energia livre de solvatação destes azonaftóis. Quando comparamos nossos resultados aos resultados de HINARA e colaboradores a análise de todas as energias livre de solvatação para a conversão azo \rightarrow hidrazo são permitidas; ou seja, o conceito de equilíbrio tautomérico ainda é mantido. Isto acontece devido ao fato da barreira energética para a conversão entre as formas tautoméricas ser inferior a 25 kcal/mol e quanto menor for o valor da barreira energética para a conversão das formas tautoméricas, mais rápido o equilíbrio é deslocado para uma das formas [HINARA *et al*, 2003; BERTOLAZI *et al*, 2009].

Tabela 4.2: Energia livre de Gibbs (kcal/mol) para o processo de conversão OH \rightarrow NH calculado para os compostos Sudan I, Sudan II, Para Red e Sudan red G no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p).

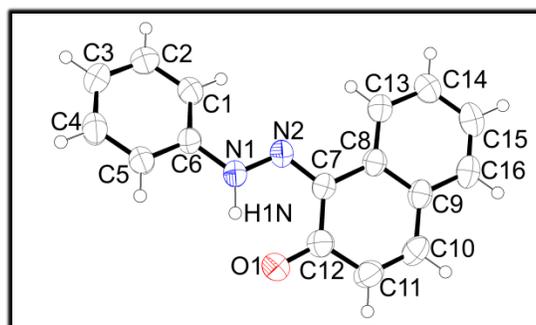
ΔG	Sudan I (%NH)	Sudan II (%NH)	Para Red (%NH)	Sudan Red G (%NH)
Gás ($\epsilon=1$)	-1,05 (85)*	0,63 (26)	-1,70 (95)	-1,99 (97)
n-hexano ($\epsilon=1,88$)	-1,46 (92)	0,22 (41)	-2,31 (98)	-2,34 (98)
éter-etílico ($\epsilon=4,24$)	-1,82 (96)	-0,12 (55)	-2,69 (99)	-2,66 (99)
Clorofórmio ($\epsilon=4,71$)	-1,85 (96)	-0,16 (57)	-2,70 (99)	-2,69 (99)
Acetato de etila ($\epsilon=5,98$)	-1,92 (96)	-0,22 (59)	-2,82 (99)	-2,76 (99)
Diclorometano ($\epsilon=8,93$)	-2,00 (97)	-0,31 (63)	-2,93 (99)	-2,84 (99)
Etanol ($\epsilon=24,85$)	-2,12 (97)	-1,04 (85)	-3,09 (99)	-2,96 (99)

*Os valores entre parênteses são a população de Gibbs calculada para o tautômero NH.

4.2 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA:

A estrutura cristalina do Sudan I foi relatada há vários anos em três estudos independentes realizados por CHONG-YANG *et al*, 1997, SALMÉN *et al*, 1988 e OLIVIERI *et al*, 1989. Esses estudos mostraram uma estrutura monoclinica de base centrada com grupos espaciais C2/C, C2/C e P2₁/C sendo os volumes 2422,8(8) Å³, 2434(3)Å³ e 2486(11)Å³, respectivamente. O número de unidades de repetição nas células unitárias em todas as estruturas foi igual a oito e a densidade encontrada foi igual a 1,309 g/cm³, 1,355 g/cm³ e 1,33 g/cm³, respectivamente, e os cristais foram difratados a diferentes temperaturas 300 K, 213 K e 173 K. Os novos cristais do Sudan I foram obtidos em tubos de ensaio a partir de uma solução saturada de diclorometano através da evaporação lenta do solvente, os cristais foram secos e separados para análise de difração de Raios X a qual mostrou uma nova estrutura, diferente no âmbito supramolecular das anteriormente relatadas CHONG-YANG *et al*, 1997, SALMÉN *et al*, 1988 e OLIVIERI *et al*, 1989. A representação dos elipsoides térmicos dessa nova estrutura é mostrada na Figura 4.2, e o refinamento cristalográfico está listado na Tabela 4.3.

Figura 4.2: Representação térmica dos elipsoides C₁₆H₁₂N₂O mostrando a disposição atômica. Os elipsoides térmicos são dimensionados para o nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio são fixados em escala arbitrária.



O Sudan I cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial P2₁/C, com quatro unidades de repetição. Essa estrutura revela um centro de inversão e um eixo de rotação 2₁ ao longo do eixo C, como mostrado na Figura 4.3a. A estrutura cristalográfica relatada

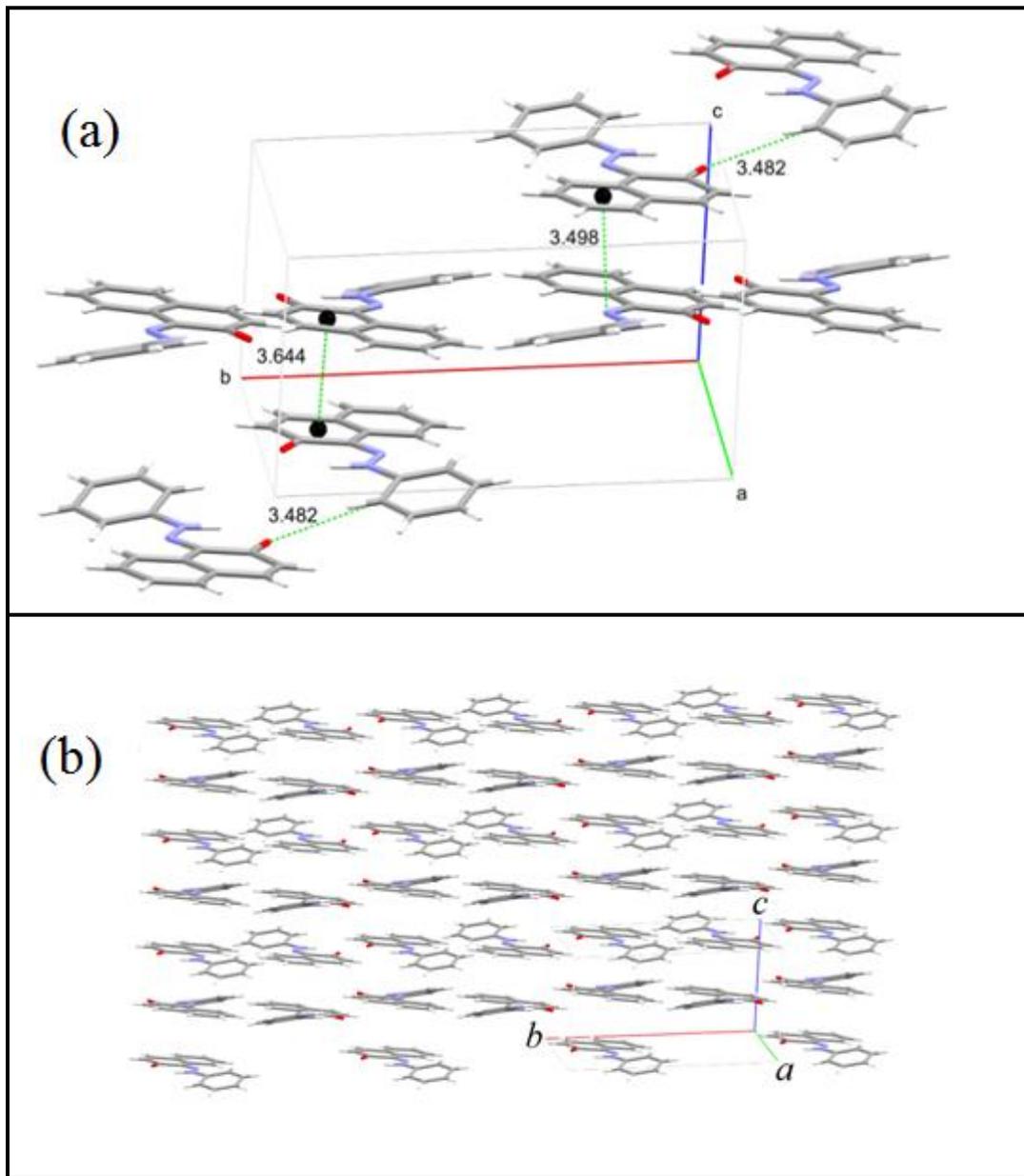
nesse mesmo sistema monoclinico (CHONG-YANG *et al*, 1997) foi caracterizada como sendo plana. No entanto, a estrutura aqui descrita mostra torção de 15,15° e 164,44° para os ângulos diedros N₂N₁C₆C₁ e N₂N₁C₆C₅ respectivamente.

Tabela 4.3: Dados cristalográficos e detalhes do refinamento para a nova estrutura do Sudan I.

	Sudan I
Fórmula	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O
Peso molecular/g mol ⁻¹	248,28
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	<i>P21/c</i>
a/Å	13,0665(5)
b/Å	13,4920(5)
c/Å	6,9980(3)
α	90,00
β	94,179(4)
γ	90,00
V/Å ³	1230,42(8)
Z	4
Dimensão cristal/mm	0,82x0,30x0,20
D _{calc} /g cm ⁻³	1,340
μ(Mo Kα)/cm ⁻¹	0,086
Fator de transmissão (min/max)	0,969/0,983
Medidas de reflexão/únicas	5327/2521
Reflexões observadas [F _o ² >2σ(F _o ²)]	1706
Nº. parâmetros refinados	177
R[F _o >2σ(F _o)]	0,0420
wR[F _o ² >2σ(F _o ²)]	0,1102
S	0,953
Pico RMS	0,069

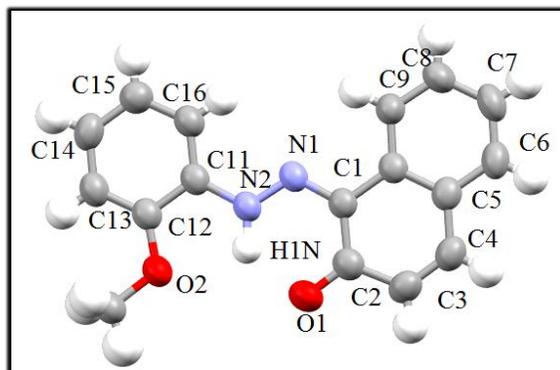
Essas torções afetam o arranjo cristalográfico criando dois planos adjacentes em relação ao anel naftol e ao anel fenil (Figura 4.3). O arranjo cristalino desse sólido apresenta interações supramoleculares do tipo empacotamento π entre os dois anéis adjacentes do grupo naftol (Figuras 4.3a e 4.3b). A distância entre centroides é 3,644Å e os anéis naftol estão alinhados perpendicularmente ao diedro definido pelos quatro centroides dos anéis naftol formando um ângulo igual a 101°. Ligações de hidrogênio intramoleculares são observadas entre os átomos N₁... H α ...O₁ formando um anel de seis membros. A distância entre os grupos doador-receptor (N₁...O₁) é 2,5284 Å. Embora essa distância seja menor que o empacotamento π observado entre o centroide dos grupos naftol, essa interação é particularmente importante para o empacotamento do sistema cristalino. Outro tipo de empacotamento π foi observado na estrutura aqui descrita. As moléculas adjacentes estão dispostas de modo que o anel naftol é centrado sob o grupo azo, com as distâncias N₁ e N₂ ao centroide do anel aromático, 3,644Å e 3,498Å, respectivamente, e o ângulo entre o centroide---N₁---N₂ igual a 20,75°. O resultado é o empacotamento tipo N... π em colunas com as moléculas estendendo-se ao longo do eixo *c*. Esse tipo de interação de natureza dipolo-dipolo parece ser muito mais forte do que a interação centroide---centroide que possui natureza de interação puramente do tipo dipolo induzido-dipolo induzido. Ligações de hidrogênio não convencionais do tipo CH...O também foram observadas entre as moléculas adjacentes, sendo a distância entre o carbono e o oxigênio de 3,482Å (Figuras 4.3a e 4.3b).

Figura 4.3: Interações supramoleculares CH...O, empacotamento π e carga de dipolo paralelo ao plano ab para o Sudan I: (a) da célula unitária e (b) sistema bidimensional.



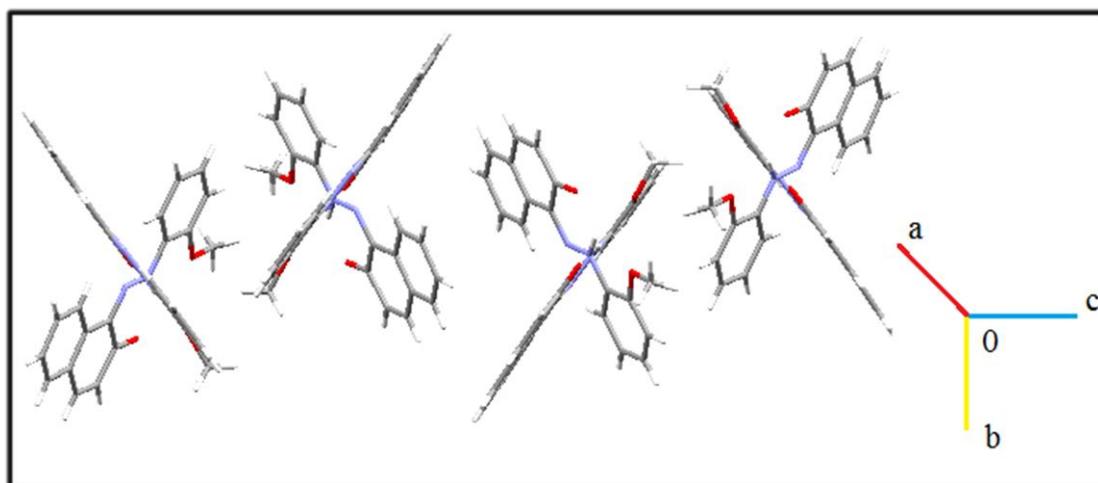
Também foram obtidos dados cristalográficos do composto Sudan Red G, entretanto esta estrutura já havia sido reportada anteriormente (SALMÉN *et al*, 1998). A estrutura cristalizou sob a forma tautomérica hidrazo, no sistema ortorrômbico, grupo espacial $Pbca$, com oito unidades de repetição. A representação dos elipsoides térmicos desta estrutura (SALMÉN *et al*, 1998) é mostrada na Figura 4.4.

Figura 4.4: Representação térmica dos elipsoides $C_{17}H_{14}N_2O_2$ mostrando a disposição atômica. Os elipsoides térmicos são dimensionados para o nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio são fixados em escala arbitrária (SALMÉN *et al*, 1998).



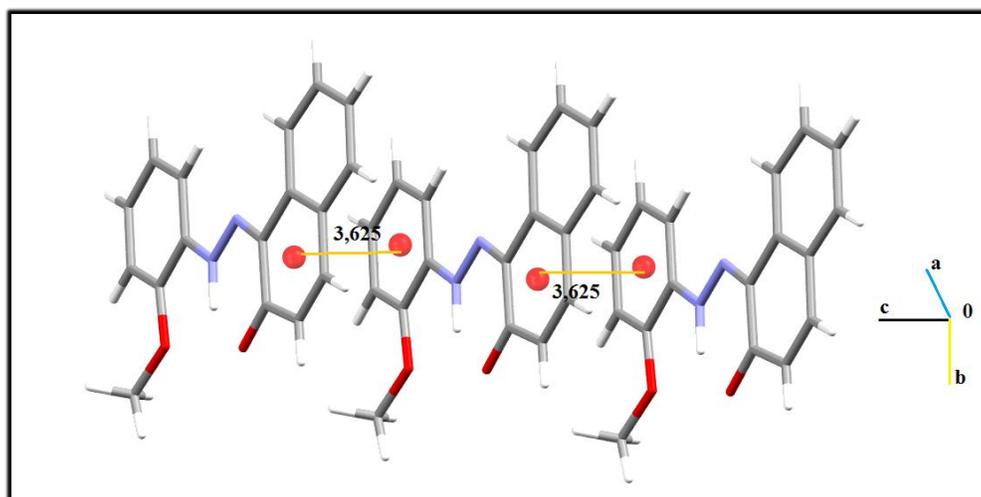
A estrutura descrita mostra torção para os ângulos diedros $C_1N_1C_2C_{11}$ e $N_1N_2C_{11}C_{16}$ de $179,8^\circ$ e $0,8^\circ$ respectivamente, sendo portanto, plana. Uma observação importante quanto à química supramolecular de sistemas que envolvem azocorantes derivados do 1-fenil-azo-2-naftol é a presença de sítios aromáticos que a princípio seriam bons candidatos a interações não covalentes do tipo π -stacking. Essa estrutura apresenta arranjo supramolecular bem interessante sob a forma de “zig-zag” (Figura 4.5).

Figura 4.5: Célula unitária, arranjo cristalino para a forma “zig-zag” do SRG.



Embora tenha vários núcleos aromáticos, a disposição sob a forma de “zig-zag” possibilita o empacotamento π entre o centroide do grupo naftol e o centroide do anel fenil (Figura 5.6) sendo a distância entre os centroides de 3,625 Å. Ligações de hidrogênio intramoleculares também são observadas entre os átomos $N_1...H\alpha...O_1$ formando um anel de seis membros. A distância entre os grupos doador-receptor ($N_1...O_1$) é 2,549 Å, bem próxima do valor encontrado para a nova estrutura refinada para o Sudan I (2,5284 Å).

Figura 4.6: Interações de empacotamento π observado para SRG.



4.3 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA.

Espectroscopia vibracional é uma ferramenta adequada para a diferenciação entre as formas tautoméricas; entretanto, estudos compreendendo apenas infravermelho são insuficientes para elucidação do equilíbrio tautomérico em azocorantes. Vários trabalhos foram publicados com resultados conflitantes [KELEMEN *et al*, 1982]. Essa dificuldade ocorre pela alta complexidade dos espectros, pela forte interação de hidrogênio intramolecular e pelos modos de vibração que muitas vezes são compostos por múltiplos estiramentos ou deformações.

Em nosso estudo, os espectros de infravermelho foram calculados para ambas as espécies (OH e NH) (Figuras 4.7 e 4.8) e foram comparados com os obtidos experimentalmente. O tautômero NH mostrou melhor correlação entre os dados teóricos e os dados experimentais. Um total de 15 bandas foi atribuído para o Sudan Red G, 11 bandas para o Sudan Para, 13 bandas para o Sudan II e para o Sudan I. Apesar do perfil bastante complexo do espectro na região do infravermelho, impressões digitais puderam ser identificadas para todos os derivados simples do Sudan I (Tabela 4.4).

Figura 4.7: Espectros de infravermelho teórico das espécies OH no nível de teoria B3LYP /6-311++G(d,p) e os espectros experimentais.

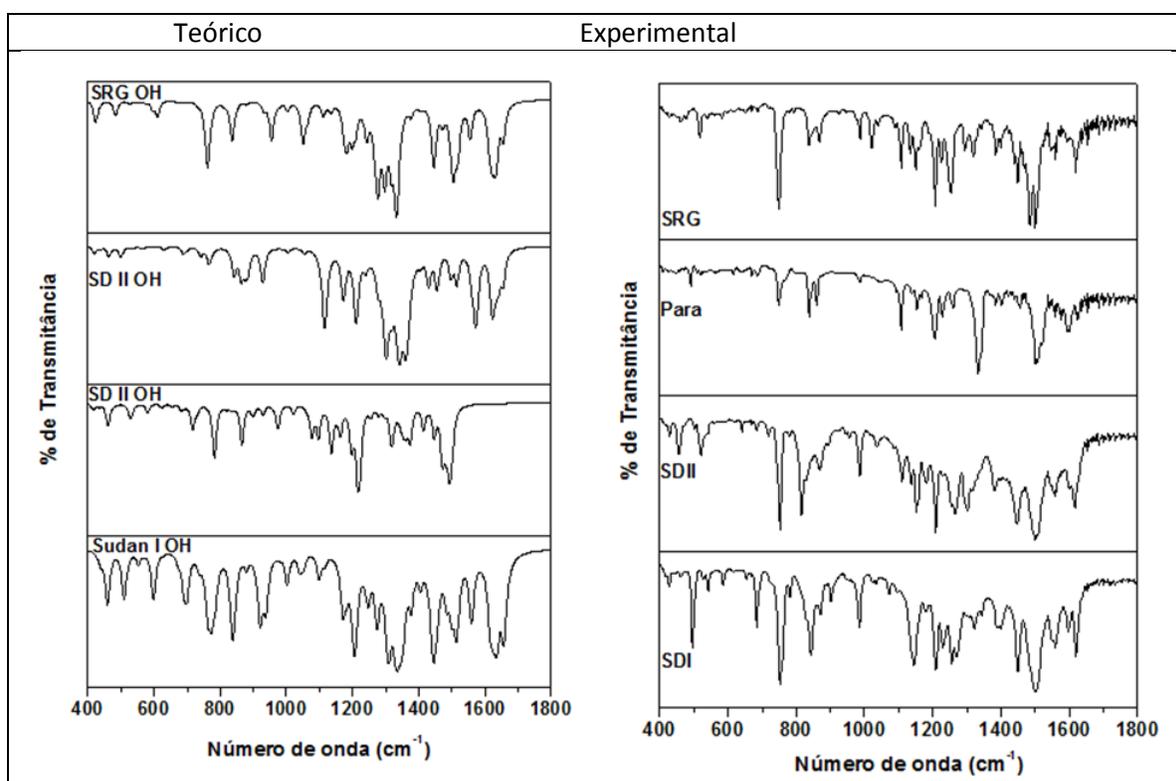
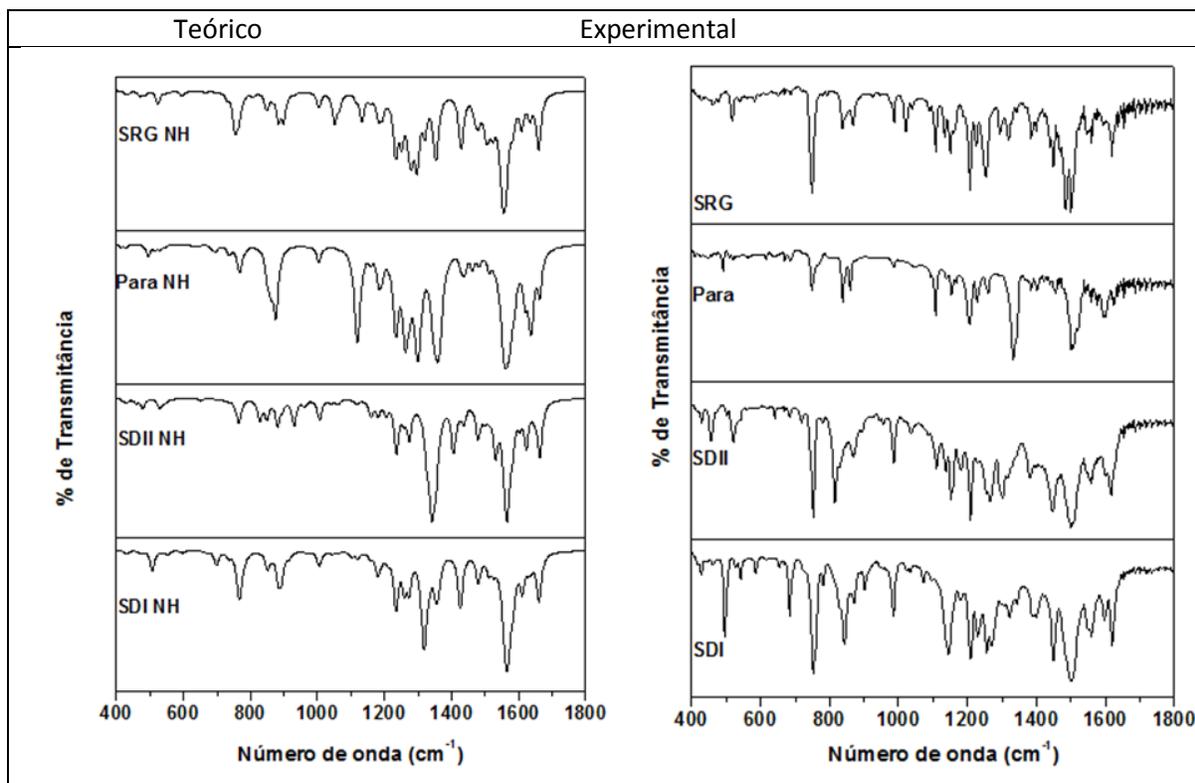


Figura 4.8: Espectros de infravermelho teórico das espécies NH no nível de teoria B3LYP /6-311++G(d,p) e os espectros experimentais.



As atribuições espectrais foram realizadas a partir dos dados teóricos para a espécie NH e comparados com dados disponíveis na literatura para sistemas similares (BISWAS & UMAPATH, 2000; KELEMEN *et al*, 1982; ALMEIDA *et al*, 2010). Foi observado nos espectros de infravermelho a presença de bandas intensas em 1500 e 840 cm^{-1} , devendo-se principalmente isso a deformação angular no plano δNH -(com contribuição $\nu\text{C}=\text{N}$) e ωNH fora do plano respectivamente. As absorções próximas de 1560-1648 cm^{-1} também possuem contribuições de (δNH e $\nu\text{C}=\text{O}$), característica do tautômero NH (KUNOV-KRUSE *et al*, 2011). O composto Para Red apresentou uma forte banda em 1332 cm^{-1} atribuída como $\nu_s\text{C}-\text{NO}_2$ e para o composto Sudan Red G a banda em 1253 cm^{-1} foi atribuída $\nu_s\text{C}-\text{OCH}_3$. Duas outras absorções características do tautômero NH foram encontradas em 1255-1294 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, banda 9) e 1224-1228 cm^{-1} ($\nu_s\text{C}-\text{NH}$ e $\nu_s-\text{NN}$ banda 11).

Tabela 4.4: Principais atribuições para os espectros de infravermelho (experimentais) dos azocorantes derivados do Sudan I (valores em cm^{-1}).

	Sudan I	Sudan II	Para Red	Sudan Red G	Atribuições
1	1618	1616		1618	$\delta\text{NH} + \nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu\text{C}=\text{O}$
2			1595		$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_{\text{as}}\text{NO}_2$
3	1560	1560		1560	$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$
4	1500	1500	1500	1500/1485	$\delta\text{NH} + \nu_s\text{C}=\text{N} + \nu\text{C}=\text{O}$
5	1448	1448		1448	$\delta\text{CH} + \nu_s\text{CC}$
6	1400	1382		1384	$\nu_s\text{C}=\text{N} + \nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
7			1332		$\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{NO}_2 + \delta\text{NH} + \nu_s\text{CC}$
8	1323	1301		1319	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
9	1255/1269	1267	1259	1294	$\nu_s\text{CN} + \delta\text{NH}$
10				1253	$\nu_s\text{CC} + \nu_s\text{NN} + \nu_s\text{C}-\text{OCH}_3$
11	1228		1227	1224	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu\text{C}-\text{NH} + \nu\text{C}-\text{NN}$
12	1207	1209	1205	1207	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
13	1143	1151	1153	1149	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
14		1110	1107	1108	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
15				1020	$\nu_s\text{O}-\text{CH}_3$
16	985	985	985	987	δCCC
17	842	814	837	837	ωNH
18	752	752	748	750	ωCH

Assim como foi simulado os espectros de infravermelho para os azocorantes derivados do Sudan I, os espectros Raman de ambos os tautômeros também foram simulados, no mesmo nível de teoria B3LYP/6311++G(d,p) (Figura 4.9 e 4.10). A análise através da espectroscopia Raman mostrou-se mais eficiente quanto ao equilíbrio tautomérico entre as formas azo e hidrazo. E através de comparação entre os espectros obtidos de forma teórica e os espectros experimentais foi possível identificar o perfil do espectro da forma hidrazo como a forma predominante em estado sólido.

Figura 4.9: Espectro Raman teórico das espécies OH no nível de teoria B3LYP /6-311++G(d,p) e os espectros experimentais.

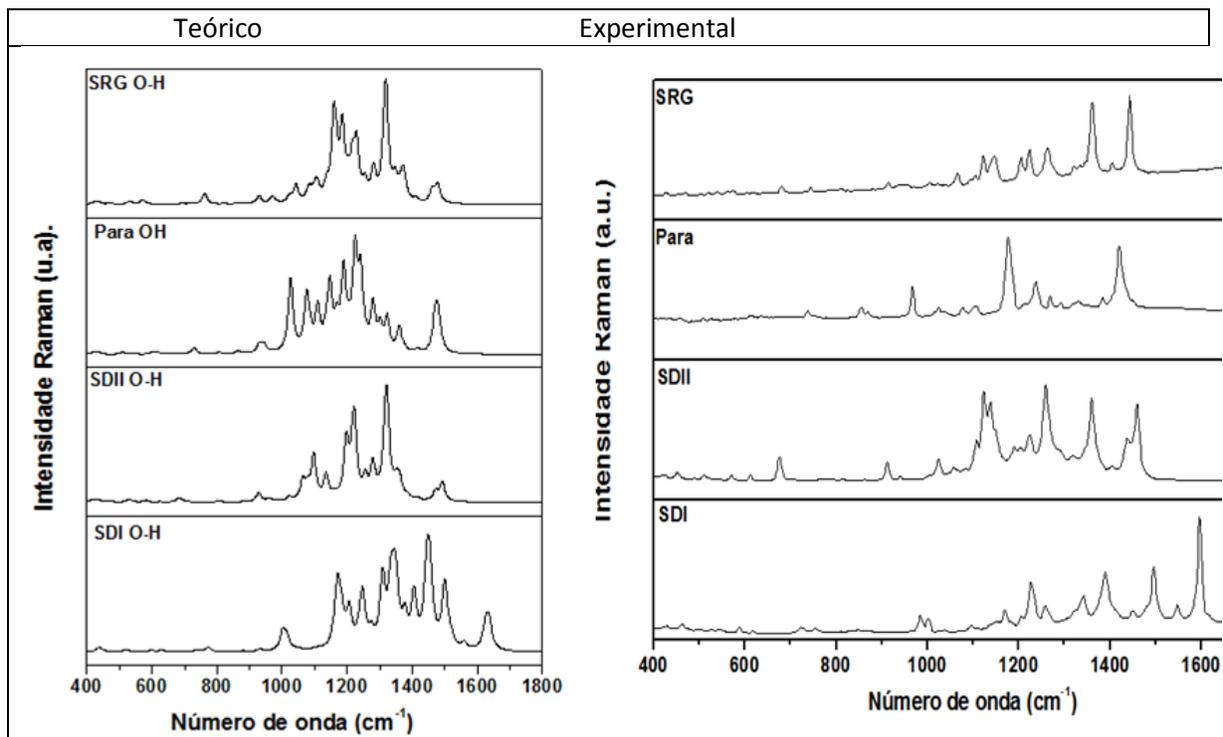
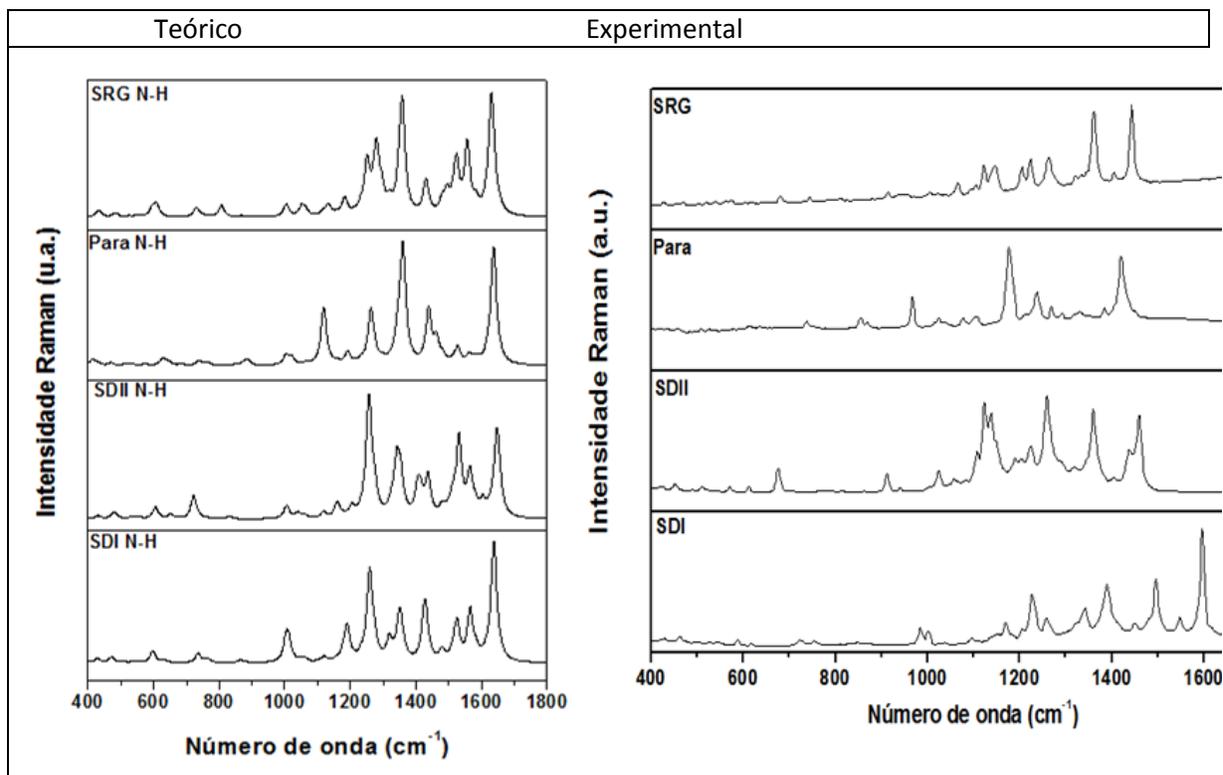


Figura 4.10: Espectro Raman teórico das espécies NH no nível de teoria B3LYP /6-311++G(d,p) e os espectros experimentais.



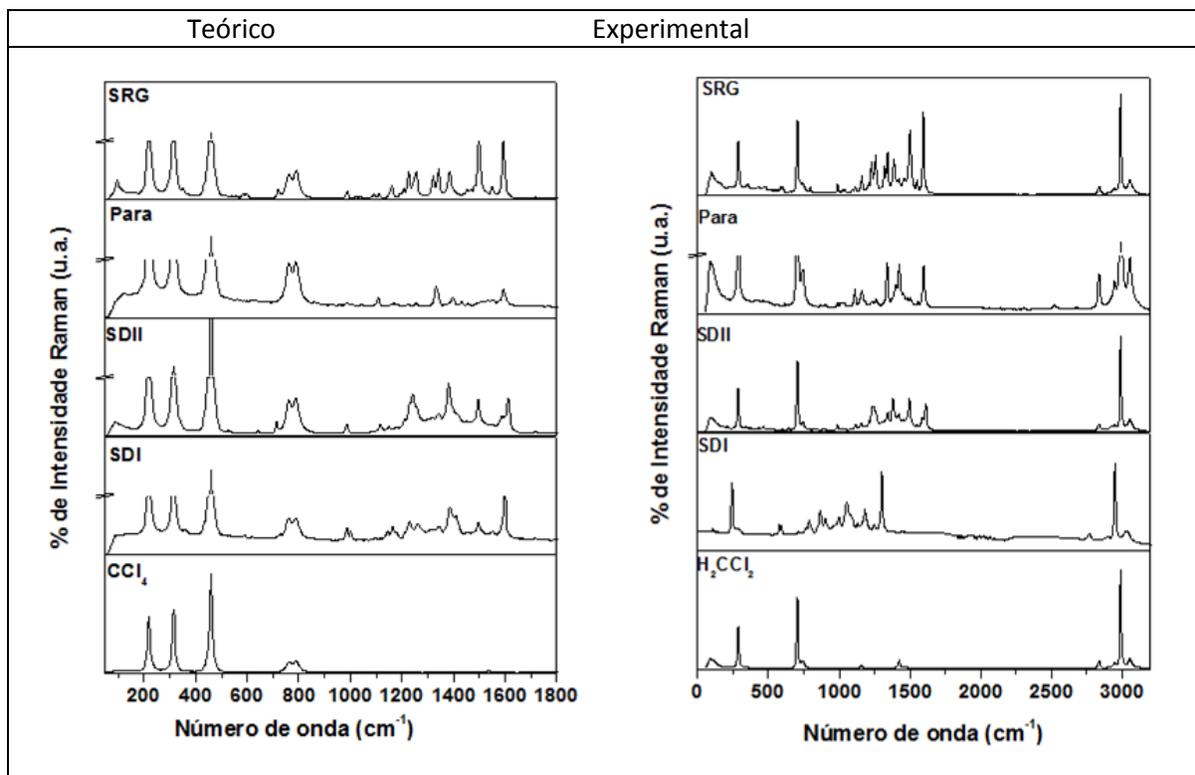
Como relatado anteriormente, as atribuições dos espectros Raman também fornecem suporte à presença do tautômero NH no estado sólido para todos os quatro azocorantes estudados e as atribuições são listadas na (Tabela 4.5). As bandas em 1547-1611 cm^{-1} são principalmente devido ao estiramento $\nu_s\text{CC}$ e a deformação angular no plano δCH , que está presente em ambos os isômeros OH e NH, no entanto, é significativamente intensificada quando a forma hidrazo está presente devido à contribuição do modo δNH (KUNOV-KRUSE, *et al* 2011). Uma banda intensa em 1382-1397 cm^{-1} foi também atribuída ($\nu_s\text{C}=\text{N}$, δNH) a espécie NH bem como as bandas mais fracas em 1243-1258 cm^{-1} , devido a $\nu_s\text{N}-\text{N}$. O modo $\nu_s\text{C}-\text{NO}_2$ também é ativo no espectro Raman do Sudan Para Red e aparece como uma banda muito forte em 1332 cm^{-1} .

Tabela 4.5: Principais atribuições para as bandas nos espectros Raman (experimentais) para os azocorantes derivados do Sudan I (valores em cm^{-1}).

	Sudan I	Sudan II	Para Red	Sudan Red G	Atribuições
1	1596	1611/1586		1592	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \delta\text{NH}$
2			1592		$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \delta\text{NH} + \nu_{\text{as}}\text{NO}_2$
3	1547	1547	1554	1498	$\delta\text{NH} + \nu_s\text{C}=\text{N} + \nu_s\text{C}=\text{O}$
4	1495	1495	1496	1498	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{C}-\text{NH}$
5	1389	1382	1397	1386	$\nu_s\text{C}=\text{N} + \delta\text{NH} + \nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
6	1341	1341		1341/1321	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
7			1332		$\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{NO}_2 + \nu_s\text{CC}$
8				1253	$\delta\text{CH} + \nu_s\text{CC} + \nu_s\text{C}-\text{OCH}_3$
9	1258	1243	1253		$\nu_s\text{NN} + \delta\text{NH} + \nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
10	1227	1225	1226	1224	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{C}-\text{NH}$
11	1169	1152	1168	1160	δCH
12			1108		$\delta\text{CH} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{NO}_2$
13	1002/984	984	1002/987	987	δCCC
14	763/722	714			δCCC

Os espectros Raman dos quatro azocorantes obtidos em solução de tetracloreto de carbono e diclorometano não apresentaram diferenças significativas quando comparados com os espectros obtidos em estado sólido, sugerindo a predominância do tautômero NH também em solução (Figura 4.11).

Figura 4.11: Espectro Raman experimental dos derivados do Sudan I em solução de CCl_4 e CH_2Cl_2 .



Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C para o Sudan I e seus derivados foram obtidos em solução de CDCl_3 . Para uma análise mais simples, os átomos de carbono C6, C7, C12, C11 e C10 foram selecionados por estarem diretamente envolvidos no equilíbrio tautomérico OH/NH dessas espécies, portanto, são mais sensíveis às transferências do próton assim como, o deslocamento químico do sinal do $\delta\text{H}\alpha$ (OH/NH) [KELEMEN *et al.*, 1982; ALMEIDA *et al.*, 2010]. O deslocamento químico do sinal do C12 em todos os compostos foi o maior entre os átomos selecionados e está compreendido entre os valores de deslocamento químico padrão de cetonas (~ 200 ppm) (Tabela 4.6). Para as moléculas aqui analisadas, os valores dos sinais dos deslocamentos químicos correspondentes aos δC12 foram (em ppm): 171,78 (Sudan I), 170,64 (Sudan II), 176,95 (Para Red) e 176,06 (Sudan Red G). Quando comparado com os valores previstos para as formas OH e NH encontramos o deslocamento químico dos sinais calculados para a forma hidrazo em melhor acordo com os deslocamentos químicos dos sinais observados, exceto para o Sudan II, que deve existir em solução de CDCl_3 como uma mistura de isômeros: OH (43%) e NH (57%) como mostrado na (Tabela 4.2). É importante notar que, quando os

deslocamentos químicos médios ponderados são calculados para o Sudan II, o acordo com os dados experimentais torna-se excelente, com o erro absoluto médio encontrado em torno de 1 ppm. Para os outros derivados, a forma NH é predominante em solução com concentração relativa superior a 90%, sendo os deslocamentos químicos dos sinais dos isômeros NH em satisfatório acordo com dados experimentais o que mostra que o erro médio absoluto para esses derivados está na faixa de 3-5 ppm.

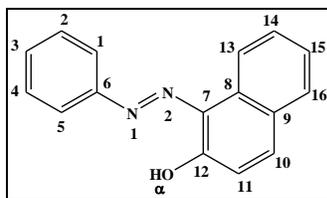
A análise do deslocamento químico do sinal do $\delta H\alpha$ é bem mais eficiente que a análise do deslocamento químico do sinal do C12. Isto ocorre, devido a maior sensibilidade do átomo de hidrogênio que está diretamente envolvido no equilíbrio entre as espécies. A análise experimental foi realizada em solução de $CDCl_3$ e em um segundo experimento foi adicionado uma gota de D_2O para facilitar a percepção do sinal do deslocamento químico do $H\alpha$. Somente a análise de deslocamento do sinal do hidrogênio já seria suficiente para indicar uma maior distribuição da forma tautomérica hidrazo como é observado para quase todos os compostos (Tabela 4.6), com exceção novamente do Sudan II onde a diferença de deslocamento químico do sinal do $H\alpha$ entre as formas azo/hidrazo comparado com os valores obtidos experimentalmente ficou próximo de 1 ppm para ambas as estruturas.

Era de se esperar que o RMN pudesse fornecer dois sinais para o deslocamento do sinal do $H\alpha$, um para a estrutura azo e outro para a forma hidrazo ou ainda um deslocamento químico médio (média dos deslocamentos químicos). Entretanto, acreditamos que a conversão das espécies OH/NH ocorra em uma escala de tempo menor que o tempo de relaxação, haja vista que a escala de tempo do RMN é de aproximadamente 0,5ms.

Quando o resultado das (Tabelas 4.2 e 4.6) são agrupados e as populações de Gibbs são utilizadas no cálculo do deslocamento químico (deslocamento químico ponderado) os resultados dos deslocamentos químicos do sinal do $H\alpha$ são ainda melhores, sugerindo que a forma hidrazo é a forma majoritária em solução de $CDCl_3$.

Tabela 4.6: Deslocamentos químicos (ppm) experimental e calculado para os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do Sudan I, Sudan II, Sudan Para Red e Sudan Red G em solução de CDCl_3 . Os valores médios ponderados também são incluídos para cada composto, onde a população de Gibbs foi usada como peso estatístico.

	H α	C10	C11	C12	C7	C6
Sudan I exp	16,24	140,78	121,88	171,78	128,24	145,05
NH	16,81	146,18	128,68	182,95	133,22	145,93
OH	15,35	139,94	120,74	157,61	132,71	155,43
96%NH+4%OH	16,75	145,93	128,36	181,94	133,20	146,31
Sudan II exp	16,55	139,41	121,72	170,64	133,72	141,64
NH	17,55	140,95	128,78	181,33	133,38	140,74
OH	15,48	138,05	120,83	156,22	133,99	150,47
57%NH+43%OH	16,66	139,70	125,36	170,53	133,64	144,92
Para Red exp	16,60	140,95	121,89	176,95	128,10	149,97
NH	16,56	148,80	128,10	184,43	135,80	152,22
OH	15,54	144,18	120,16	158,68	134,88	160,32
99%NH+1%OH	16,55	148,75	128,02	184,17	135,79	152,30
Sudan Red-G exp	16,57	141,04	125,92	177,06	127,97	132,58
NH	16,29	145,64	129,67	182,39	133,53	134,84
OH	15,44	139,16	121,93	157,31	133,73	143,51
99%NH+1%OH	16,28	145,58	129,59	182,14	133,53	134,93



Espectroscopia na região do UV-Vis também foi utilizada para elucidação do equilíbrio tautomérico OH/NH destas espécies. Os espectros de UV/visível (Figura 4.12) foram analisados nos seguintes solventes: etanol ($\epsilon = 24,85$), éter etílico ($\epsilon = 4,24$), n-hexano ($\epsilon = 1,88$), diclorometano ($\epsilon = 8,93$), clorofórmio ($\epsilon = 4,71$) e acetato de etila ($\epsilon = 5,98$). A banda de menor energia foi monitorada para cada azocorante e comparada com os

valores teóricos, nos mesmos solventes (Tabela 4.7) e os resultados mostram um desvio para o vermelho com o aumento da constante dielétrica do solvente. Embora, o “redshift” em acetato de etila ($\epsilon = 5,98$) seja menor do que em CHCl_3 ($\epsilon = 4,71$). Isto reforça a medida dos espectros Raman obtidos em solução de CDCl_3 .

Figura 4.12: Espectros de UV/vis dos azocorantes nos solventes: n-hexano, éter, etanol, clorofórmio, acetato de etila e diclorometano.

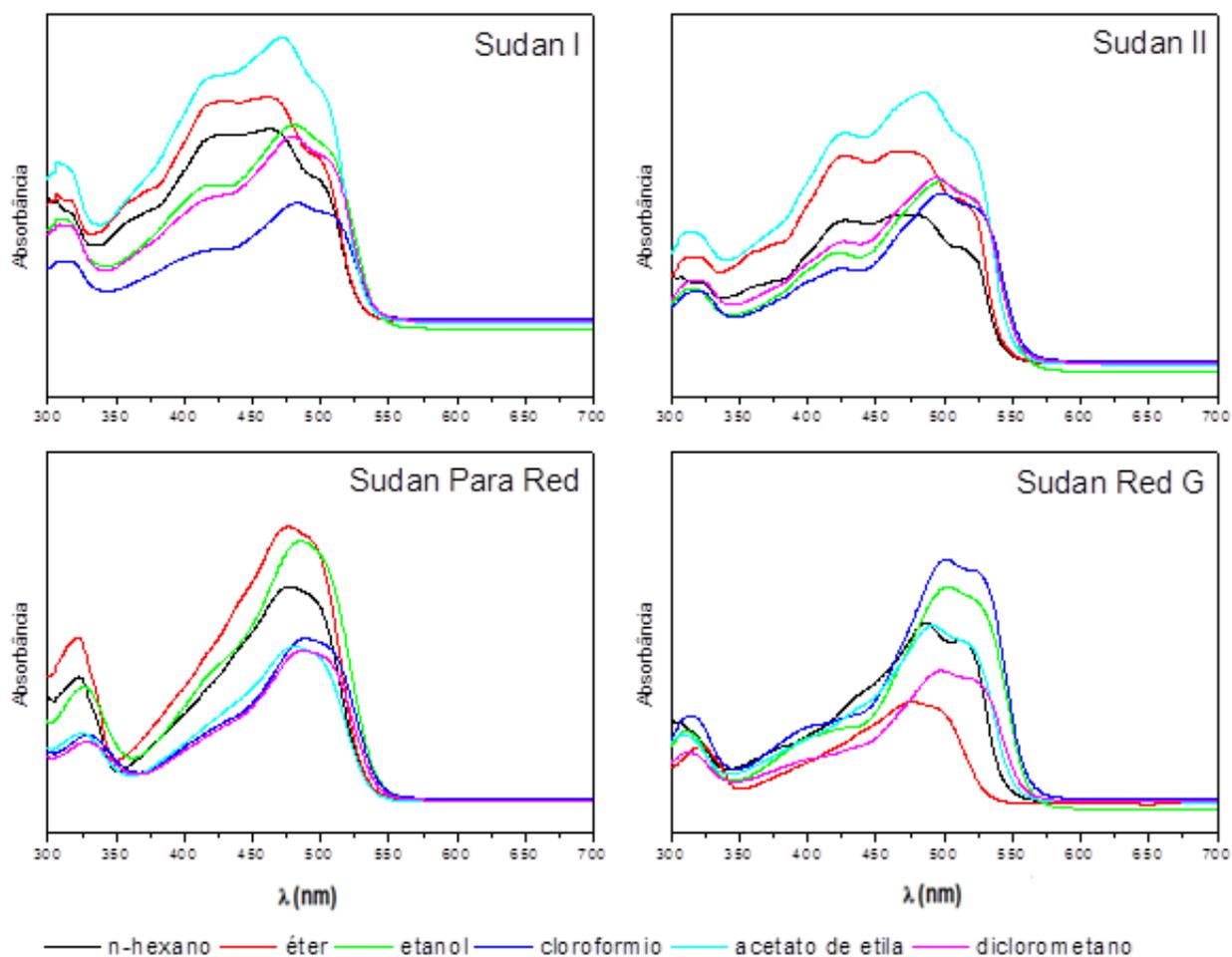
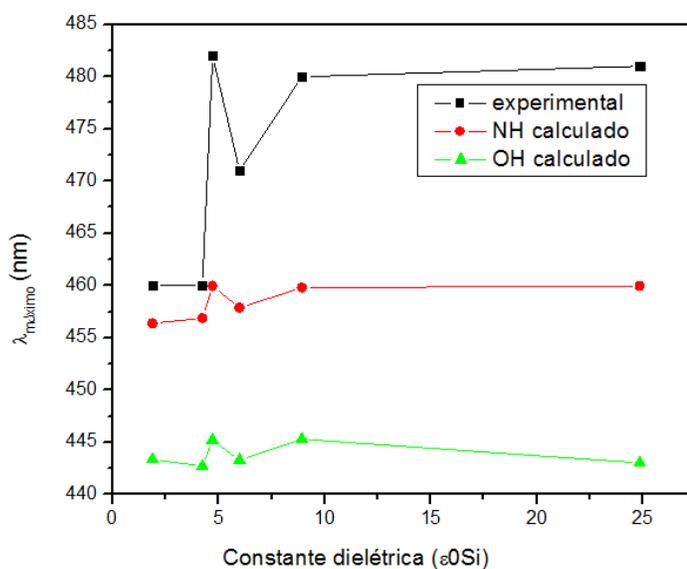


Tabela 4.7: Transição eletrônica HOMO→LUMO+1 da banda de mais baixa energia calculada (TDDFT) para os compostos Sudan I, Sudan II, Para Red e Sudan red G no nível B3LYP/6-311++G(d,p) usando n-hexano, éter-etílico, clorofórmio, acetato de etila, diclorometano e etanol como solventes.^a

	ϵ	OH $\Delta \cong 13nm$		NH		experimental
		λ/nm	f	λ/nm	f	λ/nm
Sudan I	1,88	443	0,5638	456	0,5737	464
	4,25	442	0,5612	456	0,5720	461
	4,71	445	0,5819	459	0,5904	481
	5,98	443	0,5665	457	0,5768	472
	8,93	444	0,5784	459	0,5875	478
	24,85	443	0,5652	459	0,5904	480
	ϵ	OH $\Delta \cong 23nm$		NH		experimental
		λ/nm	f	λ/nm	f	λ/nm
Sudan II	1,88	437	0,6723	460	0,6637	473
	4,25	435	0,6740	461	0,6653	471
	4,71	438	0,6975	465	0,6855	496
	5,98	436	0,6810	462	0,6715	485
	8,93	437	0,6954	465	0,6839	494
	24,85	438	0,6975	465	0,6855	497
	ϵ	OH $\Delta \cong -22nm$		NH		experimental
		$\lambda(nm)$	f	$\lambda(nm)$	f	λ/nm
Para Red	1,88	498	0,6436	476	0,7232	477
	4,25	502	0,6384	481	0,7294	475
	4,71	508	0,6410	486	0,7431	486
	5,98	504	0,6434	483	0,7384	477
	8,93	508	0,6557	486	0,7470	486
	24,85	508	0,6410	486	0,7431	484
	ϵ	OH $\Delta \cong 16nm$		NH		experimental
		$\lambda(nm)$	f	$\lambda(nm)$	f	λ/nm
Sudan Red G	1,88	458	0,6372	474	0,6078	486
	4,25	458	0,6357	476	0,6026	478
	4,71	461	0,6560	480	0,6198	501
	5,98	459	0,6409	478	0,6060	493
	8,93	461	0,6524	480	0,6151	496
	24,85	460	0,6393	479	0,6026	504

Curiosamente, a posição da banda não varia sistematicamente com o aumento da constante dielétrica do solvente, em CHCl_3 observou-se maior desvio para o vermelho (23 nm) e em acetato de etila um efeito menor quando comparado ao CH_2Cl_2 . A tendência observada é satisfatoriamente reproduzida pela teoria para ambos os isômeros, com valores absolutos para o tautômero NH em melhor acordo com os resultados experimentais (Figura 4.13, Tabela 4.7), exceto para o Sudan Para Red. A sensibilidade da posição da banda é menos pronunciada nos valores calculados, devido, principalmente, a falta de interações específicas entre soluto-solvente dentro do formalismo (PCM). O mesmo perfil mostrado na figura 4.13 vale também para os corantes Sudan II, Sudan Para Red e o Sudan Red G.

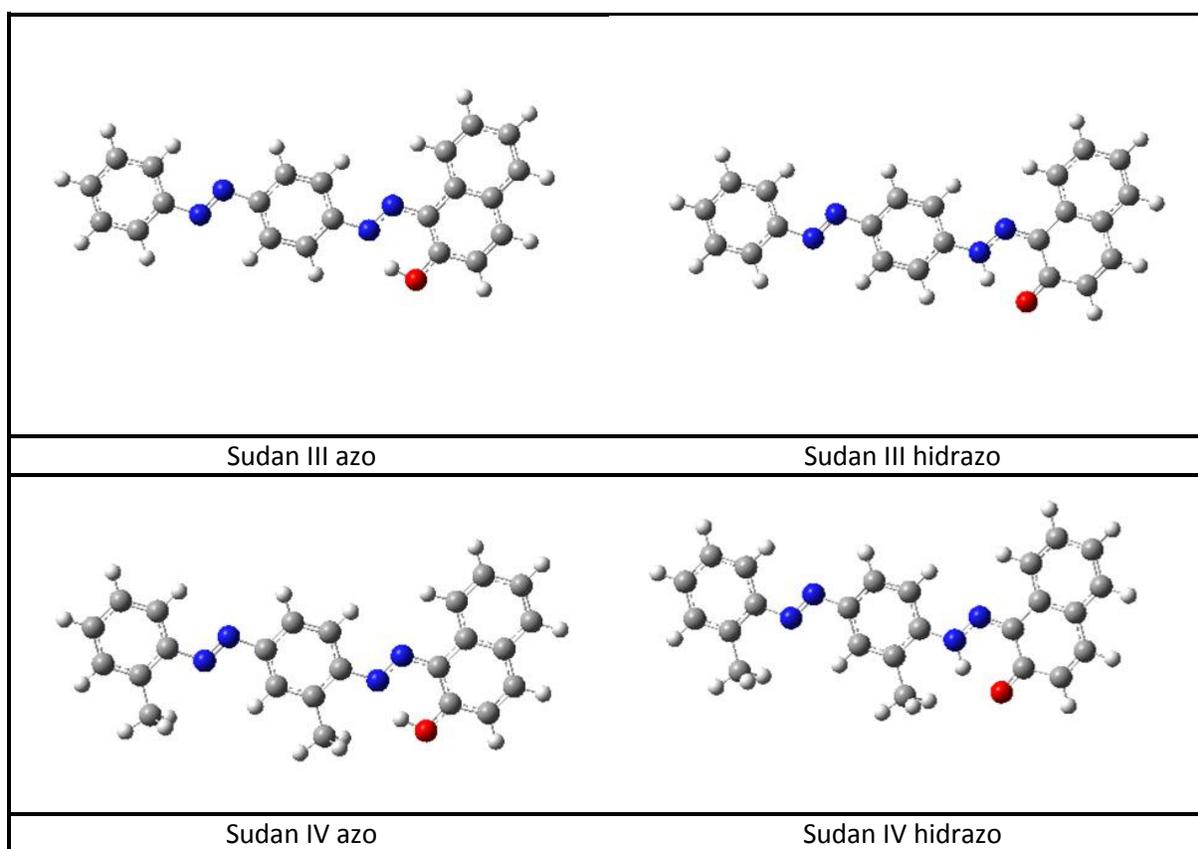
Figura 4.13: Gráfico de ϵ versus $\lambda_{(\text{máximo})}$ do sudan I nos solventes: n-hexano ($\epsilon=1,88$), éter ($\epsilon=4,24$), clorofórmio ($\epsilon=4,71$), acetato de etila ($\epsilon=5,98$), diclorometano ($\epsilon=8,93$) e etanol ($\epsilon=24,85$).



4.4 ESTRUTURA E ENERGIA DOS AZOCORANTES SUDAN III E IV

Aqui discutiremos os principais resultados encontrados para dois diazocorantes derivados do Sudan I. Para simplificar a leitura e maior organização contextual, as tabelas que compõem as análises espectroscópicas e estruturais serão apresentadas para o azocorante Sudan III, sendo os resultados semelhantes para o corante Sudan IV e estarão presentes no Apêndice B. Iniciamos a investigação sobre o equilíbrio tautomérico nos diazocorantes Sudan III e Sudan IV através da análise estrutural, sendo as estruturas dos tautômeros (OH) e (NH) completamente otimizadas (Figura 4.14) no mesmo nível de teoria dos azocorantes simples derivados do Sudan I B3LYP 6-311++G(d,p).

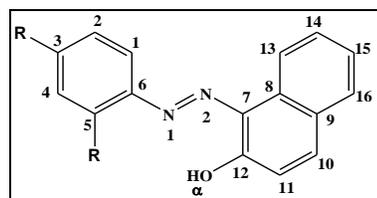
Figura 4.14: Estruturas otimizadas das formas azo e hidrazo para os corantes Sudan III e Sudan IV no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p).



Considerando os mesmos ângulos e distâncias de ligações envolvidas na descrição da análise estrutural dos azocorantes derivados do Sudan I, não foram encontradas diferenças significativas quanto às distâncias de ligação, ângulos de ligação e ou ângulos diedros (Tabela 4.8). As estruturas apresentaram-se planas com os principais ângulos diedros sendo 0° ou 180° para ambas as formas tautoméricas.

Tabela 4.8: Ângulo de ligação, ângulo diedro e comprimento de ligação para o composto Sudan III nas formas tautoméricas OH e NH.

Ângulo de ligação	OH	NH	Ângulo diedro	OH	NH	Comprimento de ligação Å	OH	NH
N ₁ -N ₂ -C ₇	117	120	N ₁ -N ₂ -C ₇ -C ₁₂	0	0	H _α -O ₁	1,0	1,71
N ₂ -N ₁ -C ₆	116	121	N ₁ -N ₂ -C ₇ -C ₈	180	180	N ₁ -N ₂	1,27	1,30
N ₂ -C ₇ -C ₈	116	116	N ₂ -N ₁ -C ₆ -C ₁	0	0	H _α -N ₁	1,66	1,0
N ₂ -C ₇ -C ₁₂	123	122	N ₂ -N ₁ -C ₆ -C ₅	180	180	N ₂ -C ₇	1,37	1,32
N ₁ -C ₆ -C ₁	124	122	N ₂ -C ₇ -C ₈ -C ₁₃	0	0	N ₁ -C ₆	1,40	1,39
N ₁ -C ₆ -C ₅	116	117	O ₁ -C ₁₂ -C ₇ -C ₈	180	180			
C ₇ -C ₁₂ -O ₁	122	121	N ₁ -C ₆ -C ₁ -C ₂	180	180			
C ₇ -C ₈ -C ₁₃	122	122	N ₁ -C ₆ -C ₅ -C ₄	180	180			
C ₇ -C ₈ -C ₉	119	118	C ₇ -N ₂ -N ₁ -C ₆	180	180			
O ₁ -C ₁₂ -C ₁₁	117	121	N ₂ -C ₇ -C ₁₂ -O ₁	0	0			
O ₁ -H _α -N ₁	145	135	C ₇ -C ₁₂ -O ₁ -H _α	0	0			



A previsão para os comprimentos de ligação O₁-H_α...N₁ (OH) e N₁-H_α...O₁ (NH) para os compostos Sudan III e Sudan IV são, respectivamente, 1,66Å e 1,64Å para a forma OH e para o isômero NH 1,71Å e 1,70Å. E assim como foi discutido para os azocorantes derivados simples do Sudan I, estas distâncias curtas de ligação podem ser interpretadas por meio do elevado grau de deslocalização eletrônica presente em ambos os tautômeros e podendo ser analisadas em termos das formas de ressonância. Desta forma, esperamos alterações das constantes de força das ligações NH, OH ou C=O, conduzindo a uma diminuição das frequências vibracionais.

A energia livre de Gibbs (ΔG) relativa calculada em fase gasosa calculada no nível de teoria B3LYP 6-311++G(d,p) para o processo de conversão OH \rightarrow NH favorece, de modo geral, o tautômero NH por -1,43 Kcal/mol para ambos os compostos (Sudan III e Sudan IV). Assim como realizado para os derivados simples do Sudan I, a energia livre de Gibbs relativa também foi calculada em solução nas quais os solventes foram caracterizados por suas respectivas constantes dielétricas: n-hexano ($\epsilon = 1,88$), éter etílico ($\epsilon = 4,24$), clorofórmio ($\epsilon = 4,71$), acetato de etila ($\epsilon = 5,98$), diclorometano ($\epsilon = 8,93$) e etanol ($\epsilon = 24,85$). Os valores de energia livre de Gibbs para todos os processos são apresentados na Tabela 5.9 e os resultados também são semelhantes aos encontrados para os derivados simples do Sudan I. Ou seja, o tautômero NH para o Sudan III e Sudan IV estão de forma majoritária presente em solução.

Tabela 4.9: Energia livre de Gibbs (kcal/mol) para o processo de conversão OH \rightarrow NH calculado para os compostos Sudan III e Sudan IV no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p).

ΔG	Sudan III (%NH)	Sudan IV (%NH)
Gás ($\epsilon=1$)	-1,43 (98)*	-1,43 (98)
n-hexano ($\epsilon=1,88$)	-1,87 (95)	-1,80 (95)
éter-etílico ($\epsilon=4,24$)	-2,27 (98)	-2,14 (97)
Clorofórmio ($\epsilon=4,71$)	-2,30 (98)	-2,17 (97)
Acetato de etila ($\epsilon=5,98$)	-2,38 (98)	-2,24 (97)
Diclorometano ($\epsilon=8,93$)	-2,47 (98)	-2,32 (98)
Etanol ($\epsilon=24,85$)	-2,61 (99)	-2,44 (99)

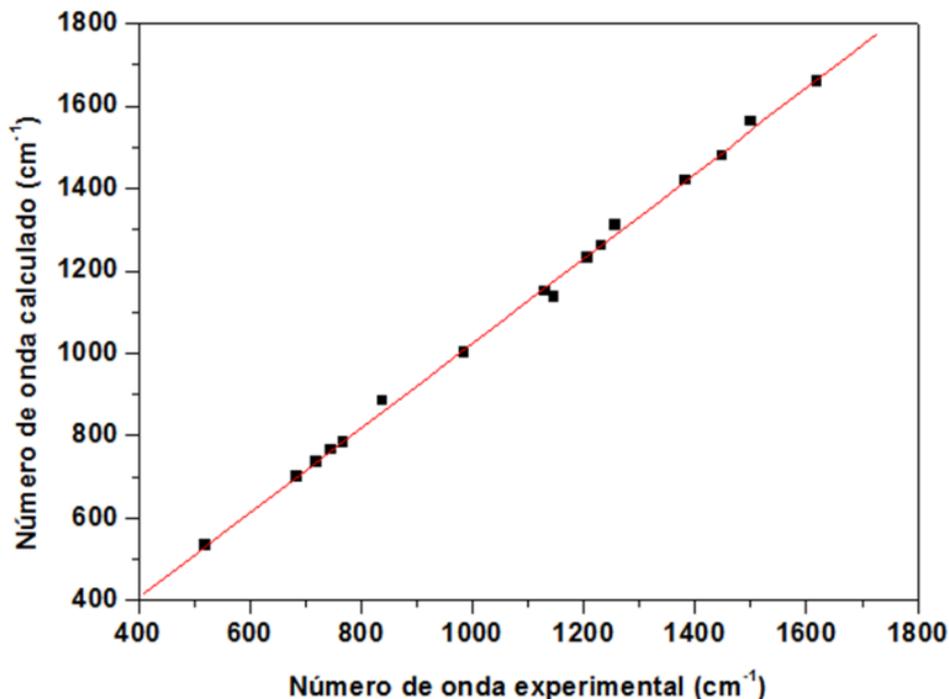
*Os valores entre parênteses são a população de Gibbs calculada para o tautômero NH.

4.4.1 Análise espectroscópica

Novamente, em nosso estudo, os espectros de infravermelho foram calculados para ambas as espécies (OH e NH) (Figura 4.15) e foram comparados com os obtidos experimentalmente. O tautômero NH de ambas os compostos, mostrou melhor correlação

entre os dados teóricos e os dados experimentais (Figura 4.16) apresentando os seguintes parâmetros:

Figura 4.15: Gráfico de correlação entre os números de onda calculados (B3LYP/6-311++G(d,p)) e os números de onda experimentais obtidos para o espectro IR para o Sudan III.



Um total de 16 bandas foi atribuído aos espectros IR para o Sudan III e para o Sudan IV (Figura 4.16). Apesar do perfil bastante complexo do espectro na região do infravermelho, impressões digitais puderam ser identificadas para os dois diazocorantes (Tabela 4.10). Apesar de serem derivados do Sudan I, os espectros de infravermelho dos diazocorantes apresentaram bandas menos intensas para a mesma região do espectro. Contudo, a banda em 1500 cm⁻¹ (banda 2 na Figura 4.15 e Tabela 4.10) foi a banda mais intensa, atribuída principalmente devido à deformação angular no plano δ NH (com contribuição ν C=N). Nos derivados do Sudan I, outra banda bem intensa era a banda em

840 cm^{-1} atribuída a deformação angular fora do plano ωNH , esta banda esta presente nos diazocorantes (banda 11 na Figura 4.15 e Tabela 4.10), entretanto, com baixa intensidade. Além destas duas bandas, as bandas em 1620 e 1257 cm^{-1} (banda 1 e 7 na Figura 4.15 e na Tabela 4.10) também foram identificadas como bandas de impressões digitais do tautômero NH e foram atribuídas a (δNH , $\nu_s\text{CC}$, δCH , $\nu\text{C}=\text{N}$) e ($\nu_s\text{CN}$, δNH) respectivamente.

Figura 4.16: Espectros de infravermelho experimental e teóricos (OH) e (NH) do corante Sudan III.

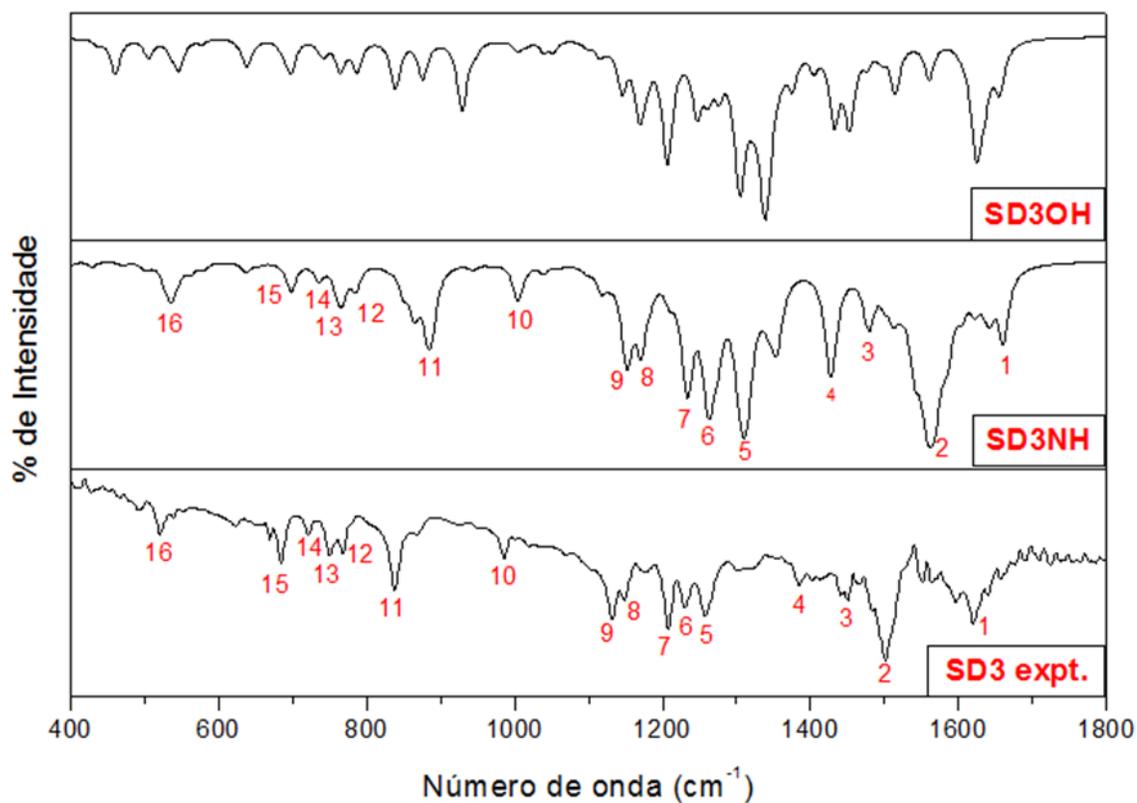


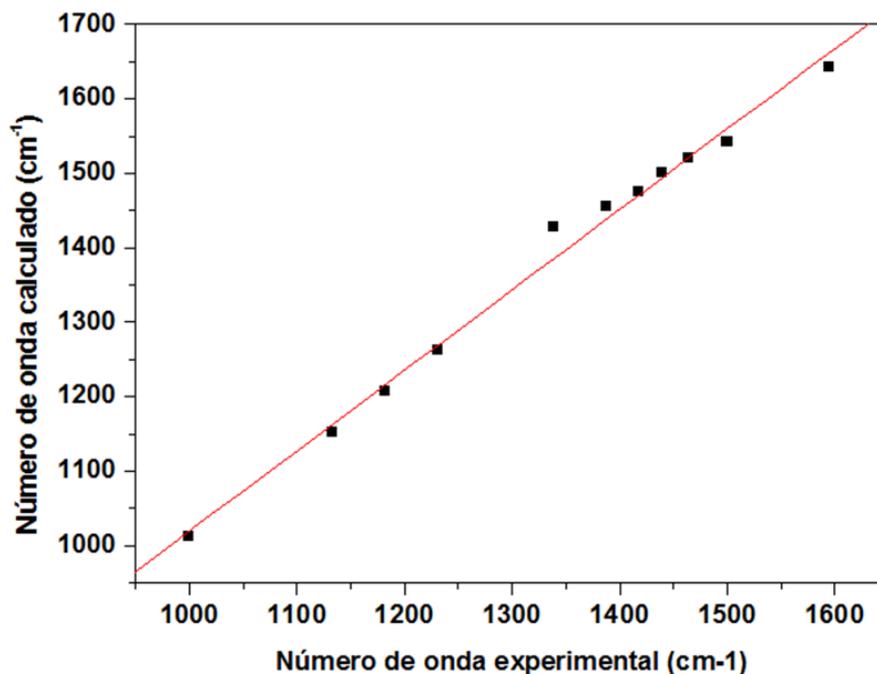
Tabela 4.10: Principais atribuições para as bandas nos de infravermelho (experimentais) dos corantes Sudan III e Sudan IV (valores em cm^{-1}).

	Sudan III Expt.	Sudan III Calc.	SDIV Expt.	SDIV Calc.	Atribuições
1	1619	1660	1617	1660	$\delta\text{NH} + \nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu\text{C}=\text{O}$
2	1501	1563	1501	1563	$\delta\text{NH} + \nu_s\text{C}=\text{N} + \nu\text{C}=\text{O} + \nu_s\text{CC}$
3	1449	1480	1445	1480	$\delta\text{CH} + \nu_s\text{N}=\text{N}$
4	1383	1420	1372	1421	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CN} + \nu_s\text{N}=\text{N}$
5	1257	1310	1250	1312	$\nu_s\text{CN} + \delta\text{NH}$
6	1232	1262	1221	1264	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{N}-\text{N}$
7	1207	1232	1203	1232	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{N}-\text{N}$
8	1147	1173	1152	1180	$\nu_s\text{CC}, \delta\text{CH}$
9	1131	1151	1137	1155	δCH fenil
10	985	1003	984	1006	δCCC
11	839	885	825	883	$\omega\text{CH} + \omega\text{NH}$
12	768	784	757	784	ωCH
13	747	766	743	766	ωCH
14	720	737	723		δCCC
15	685	700	687		ωCH
16	520	534	514	525	δCCC

É importante notar na tabela 4.10 que as atribuições para as bandas do espectro infravermelho em 1232/1207 e 1449/1383 cm^{-1} para o SDIII possui respectivamente contribuições do estiramento [$\nu\text{N}-\text{N}$] e [$\nu\text{N}=\text{N}$] uma vez que o SDIII possui dois grupos azo em sua estrutura. O mesmo ocorre para o SDIV sendo o estiramento do grupo [$\nu\text{N}-\text{N}$] presente em 1221/1203 cm^{-1} e o estiramento do grupo [$\nu\text{N}=\text{N}$] ocorrendo em 1445/1372 cm^{-1} .

A análise através da espectroscopia Raman novamente mostrou-se mais eficiente quanto à elucidação espectroscópica do equilíbrio tautomérico entre as formas azo e hidrazo. Através de um gráfico de correlação (Figura 4.17) entre os espectros obtidos de forma teórica e os espectros experimentais foi possível identificar a forma hidrazo como a forma predominante em estado sólido. Os principais parâmetros para a curva de correlação é listado abaixo.

Figura 4.17: Gráfico de correlação entre os números de onda calculados (B3LYP/6-311++G(d,p)) e os números de onda experimentais obtidos a partir do espectro Raman do Sudan III.



As atribuições dos espectros Raman também fornecem suporte à presença do tautômero NH no estado sólido para os dois diazocorantes (Sudan III e Sudan IV). A banda em 1595cm^{-1} (banda 1 da Figura 4.18 e Tabela 4.11) é principalmente devido ao estiramento $\nu_s\text{CC}$ com contribuição da deformação angular no plano δCH , que está presente em ambos os isômeros OH e NH, no entanto, é significativamente intensificada quando a forma hidrazo está presente devido à contribuição do modo δNH (KUNOV-KRUSE, *et al* 2011). Duas bandas de média intensidade, a primeira em 1388cm^{-1} (banda 6 na Figura 5.18 e Tabela 5.11) atribuída a ($\nu_s\text{C}=\text{N} + \nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$) e a segunda em 1231cm^{-1} (banda 8 na Figura 5.18 e Tabela 5.11) atribuída a ($\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{C}-\text{NH}$) característica do tautômero NH bem como a banda mais fraca em 1182cm^{-1} , devido a ($\delta\text{CH} + \nu_s\text{C}-\text{N} + \nu_s\text{CC}$) (banda 9 na Figura 4.18 e Tabela 4.11).

Figura 4.18: Espectro Raman experimental e teórico para as formas (NH) e (OH) do Sudan III.

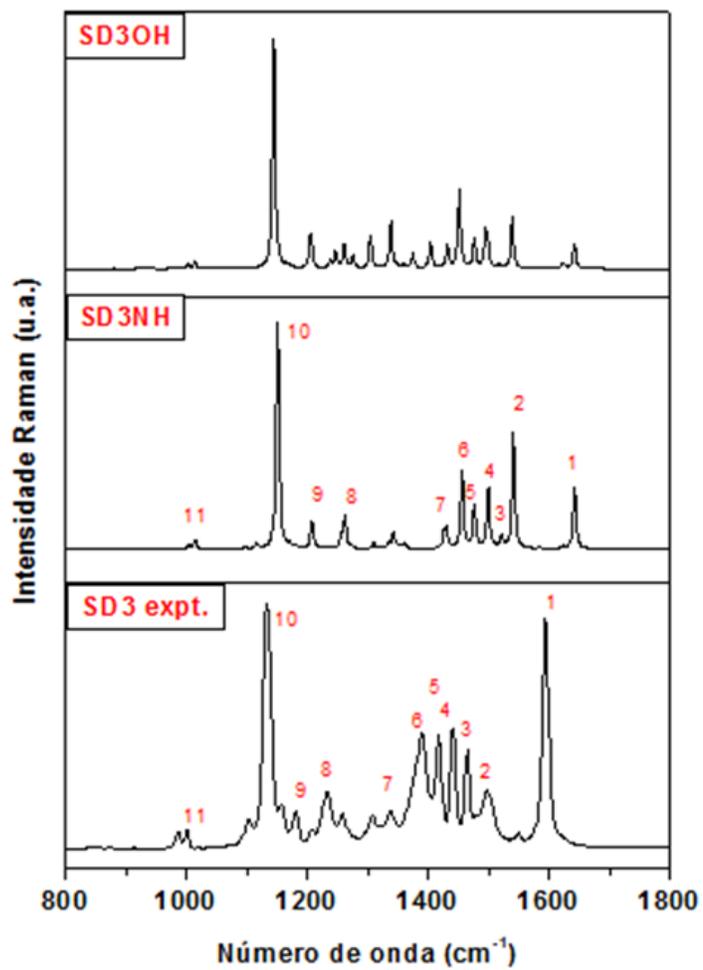


Tabela 4.11: Principais atribuições para as bandas dos espectros Raman (experimentais) para os corantes Sudan III e Sudan IV (valores em cm^{-1}).

	Sudan III Expt.	Sudan III Calc.	SDIV Expt.	SDIV Calc.	Atribuições
1	1595	1642	1592	1643	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu\text{C}=\text{O} + \nu_s\text{CC}$
2	1500	1542			$\delta\text{NH} + \nu_s\text{CC} + \nu_s\text{C}=\text{N} + \nu\text{C}=\text{O}$
3	1464	1521	1472	1527	$\delta\text{CH} + \nu_s\text{CC}$
4	1440	1500	1442	1489	$\delta\text{CH} + \nu_s\text{C}=\text{N} + \nu\text{N}=\text{N}$
5	1418	1475	1418	1462	$\delta\text{CH} + \nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}_3 + 2^{\text{a}} \text{anel fenil}$
6	1388	1455	1383	1445	$\nu_s\text{C}=\text{N} + \nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu\text{N}=\text{N}$
7	1338	1428	1338	1423	$\nu_s\text{CC} + 2^{\text{a}} \text{anel fenil} + \nu\text{N}-\text{N}$
8	1231	1263	1233	1263	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{C}-\text{NH} + \nu\text{N}-\text{N}$
9	1182	1207	1198	1228	$\delta\text{CH} + \nu_s\text{C}-\text{N} + \nu_s\text{CC}$
10	1133	1152	1170	1192	$\delta\text{CH} + \nu_s\text{CC}$
11	1000	1013			δCCC
11			1097	1110	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{C}-\text{N}$

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C para o Sudan III e para o Sudan IV foram realizados em solução de CDCl_3 . Para uma análise mais simples, os mesmos átomos selecionados para a análise dos azocorantes derivados do Sudan I, átomos de carbono C6, C7, C12, C11 e C10 foram novamente selecionados (Tabela 4.12). E por estar diretamente envolvido no equilíbrio tautomérico OH/NH destas espécies, o deslocamento químico do próton δH_α (OH/NH) também foi avaliado. O deslocamento químico do sinal do C12 no Sudan III foi de ($\sim 175,80$ ppm) e para o Sudan IV o deslocamento químico do sinal do carbono foi de ($\sim 176,67$ ppm) valores muito próximos dos valores calculados para o tautômero NH (Sudan III) e para o Sudan IV o valor experimental é exatamente igual ao valor calculado. Somente pela análise de RMN de ^{13}C seria possível identificar a forma hidrazo como predominante em solução de CDCl_3 . Adicionalmente, o deslocamento químico do sinal do (H_α) foi avaliado e confirmou a predominância do tautômero NH em solução. Sendo o valor experimental do deslocamento químico do sinal do (H_α) do Sudan III igual a ($\sim 16,38$ ppm) e os valores calculados respectivamente iguais a ($\sim 15,55$ e $\sim 16,79$ ppm) para as formas OH/NH. O valor experimental para o Sudan IV foi de ($\sim 16,52$ ppm) e

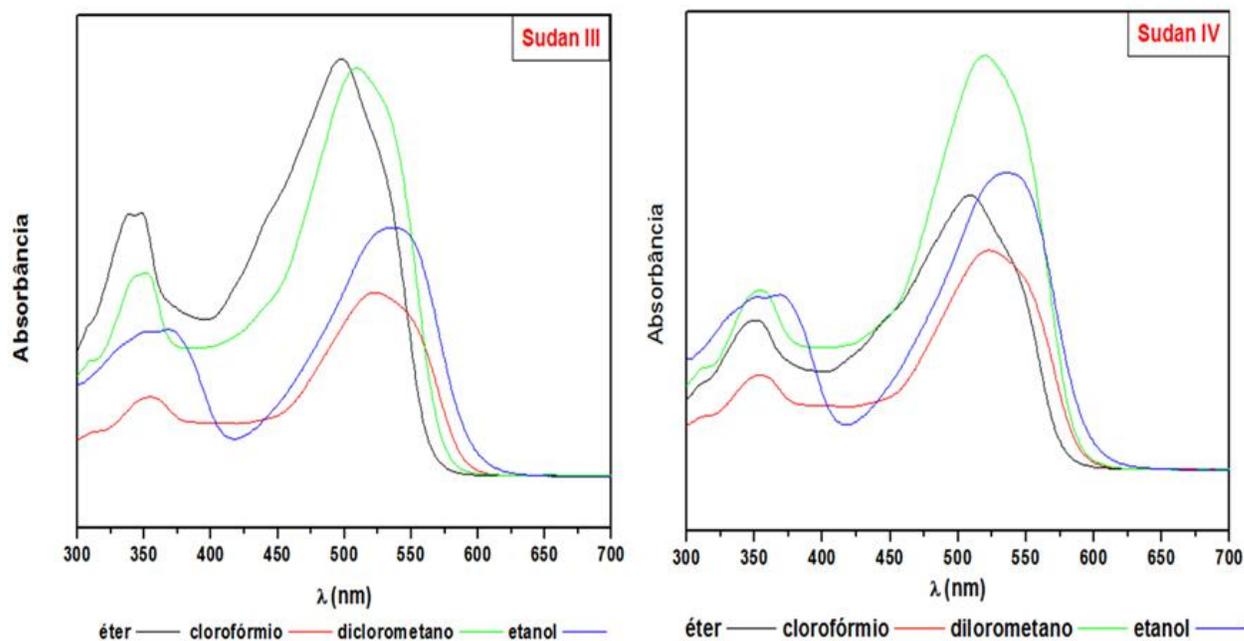
os valores calculados foram (~15,45 e 16,42 ppm) confirmando a predominância do tautômero NH em solução de CDCl_3 .

Tabela 4.12: Deslocamentos químicos (ppm) experimental e calculado para o espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do Sudan III e Sudan IV em solução de CDCl_3 .

	H_α	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_7	C_6
Sudan III exp	16,38	131,24	118,51	175,80	145,96	141,67
NH	16,79	134,68	122,25	183,02	147,27	137,53
OH	15,55	134,39	120,55	157,52	141,71	136,60
Sudan IV exp	16,52	151,12	122,30	176,67	128,58	141,81
NH	16,42	145,26	128,39	176,67	135,11	137,64
OH	15,45	141,09	121,12	157,80	133,96	136,58

Espectroscopia na região do ultravioleta também foi utilizada para elucidação do equilíbrio tautomérico OH/NH destas espécies assim como foi utilizada nos azocorantes derivados do Sudan I e novamente, os resultados são semelhantes para os dois diazocorantes (Sudan III e Sudan IV). Os espectros de UV/visível (Figura 4.19) foram analisados nos seguintes solventes: etanol, éter etílico, diclorometano e clorofórmio sendo a banda de menor energia monitorada para os dois corantes e comparada com os valores teóricos, nos mesmos solventes (Tabela 4.13) e os resultados mostram um desvio ainda maior para o vermelho 515-531nm. Para o Sudan III e Sudan IV a força do oscilador foi maior quando comparamos com os derivados simples do Sudan I (Tabela 4.7) esse aumento pode ser justificado pela maior deslocalização eletrônica proporcionada pela inclusão de um novo grupo azo e outro anel fenil.

Figura 4.19: Espectro de UV/vis dos diazocorantes Sudan III e Sudan IV em solução de éter, clorofórmio, diclorometano e etanol.



Diferente do que foi observado para os azocorantes derivados simples do Sudan I, os resultados calculados mostraram incerteza quanto presença majoritária de uma ou outra forma tautomérica; uma vez que as posições das bandas simuladas foram praticamente às mesmas com pequenas diferenças como, por exemplo, para o Sudan III que apresentou maior diferença (5nm) quando o meio dielétrico era representado pela constante dielétrica 24,85 caracterizando o etanol. Os resultados encontrados foram semelhantes, pois, os diazocorantes são compostos bem mais volumosos que os azocorantes derivados simples do Sudan I e no formalismo (PCM) o solvente é representado pelo meio dielétrico não existindo interações específicas entre o soluto e o solvente.

Tabela 4.13: Transição eletrônica da banda de mais baixa energia calculada para os compostos Sudan III e Sudan IV no nível B3LYP/6-311++G(d,p) usando éter-etílico, clorofórmio, diclorometano e etanol como solventes.

		OH		$\Delta \cong 1nm$	NH		experimental
Sudan III	ϵ	λ/nm	f		λ/nm	f	λ/nm
Éter	4,25	515	1,2366		516	1,3249	497
Clorofórmio	4,71	519	1,2646		520	1,3479	523
Diclorometano	8,93	514	1,2554				509
Etanol	24,85	512	1,2332		517	1,3325	537
		OH		$\Delta \cong 3nm$	NH		experimental
Sudan IV	ϵ	λ/nm	f		λ/nm	f	λ/nm
Éter	4,25	537	1,3094		527	1,3361	509
Clorofórmio	4,71	528	1,3370		531	1,3601	522
Diclorometano	8,93	528	1,3276		531	1,3583	520
Etanol	24,85	526	1,3052		528	1,3449	535

^a Assinatura atribuída HOMO→LUMO+1 para todos os compostos, sendo f a força do oscilador, ϵ a constante dielétrica do meio e Δ é a diferença da posição da banda para ambos os tautômeros.

4.5 SÍNTESE DE NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO TENDO COMO LIGANTES AZOCORANTES E ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

4.5.1 Introdução

Interações supramoleculares de sistemas aromáticos têm atraído a atenção de inúmeros pesquisadores nos últimos anos (DESIRAJU, 2003, FREEK, *et al* 2005). O arranjo supramolecular de azocorantes e as interações não covalentes têm despertado o interesse neste sistema químico. Azocorantes derivados de 1-fenil-azo-2-naftol possuem núcleos aromáticos, que são bons candidatos para a formação de interações supramoleculares, tais como CH... π e empacotamento π responsáveis por diferentes arranjos cristalinos. No entanto, a formação de complexos derivados de azocorantes pode fornecer outras interações que não encontram analogia cristalina com o ligante isolado, e nesse sentido, existem poucos trabalhos na literatura que relatam a arranjo supramolecular de íons metálicos envolvendo azocorantes (MUBARAK, *et al* 2007, KENNEDY, *et al* 2004).

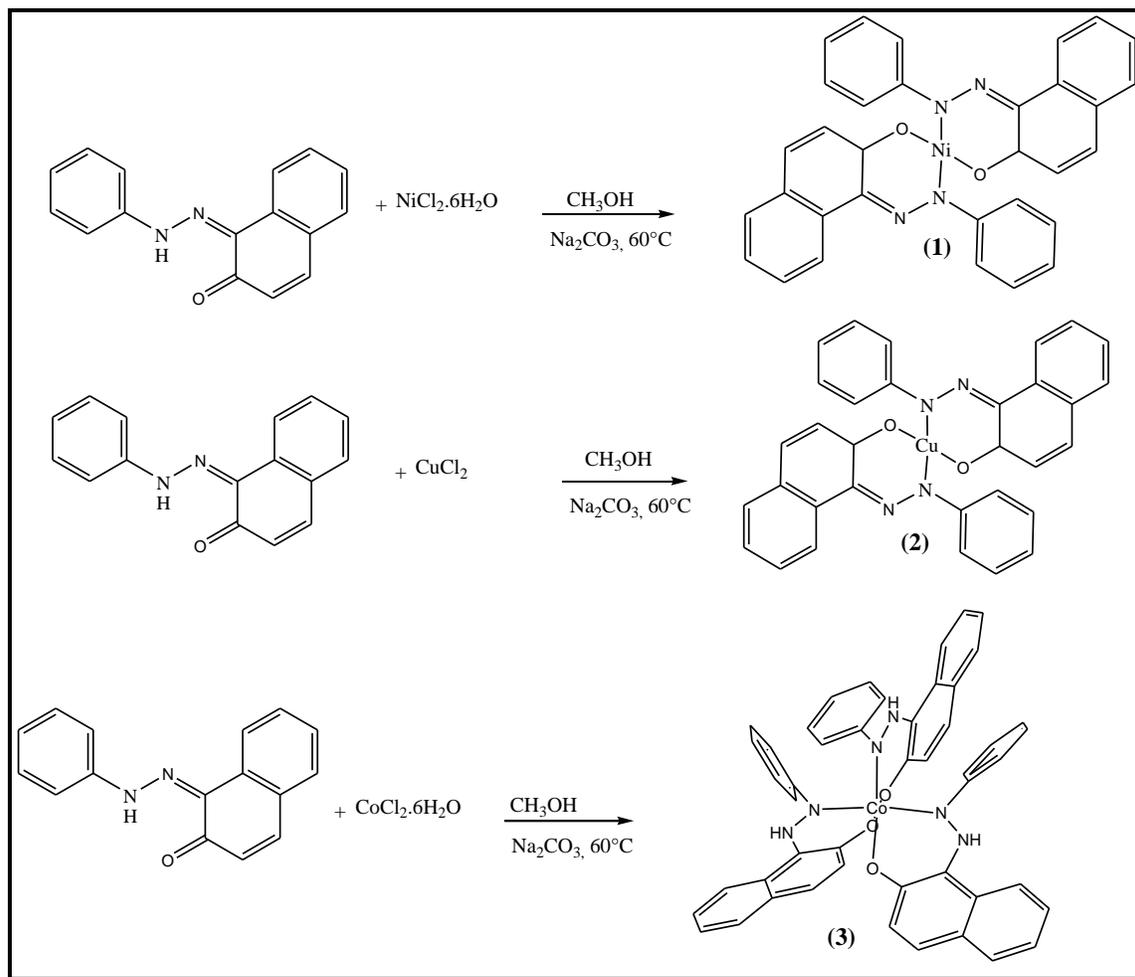
Estruturas cristalográficas de azocorantes têm sido descritas na literatura (ZHANG & JIN, 2012, SALMÉN, *et al*, 1988, OLIVIERE, *et al* 1989), mas a maioria dos trabalhos tem como foco o equilíbrio tautomérico entre as formas azo e hidrazo. No entanto, as discussões sobre as interações supramoleculares dificilmente são relatadas. O empacotamento supramolecular desses compostos é completamente diferente quando se altera o grupo funcional e interações fracas do tipo empacotamento π podem ser observadas. Vários trabalhos na literatura envolvendo azocorantes e íons metálicos foram relatados (DHARMALINGAM, *et al* 2011, KHEDR, *et al* 2011 e CHEN, *et al* 2011) objetivando a produção de novos corantes e ou novas drogas. Entretanto, a estrutura cristalográfica dos complexos sintetizados não foi descrita. Por essa razão, seis novos compostos de coordenação foram sintetizados envolvendo íons de metais de transição.

4.6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.6.1 **Síntese dos complexos** : Bis-1-(fenil-azo)-2-naftolatonicel(II) (**1**), bis-1-(fenil-azo)-2-naftolatocobre(II) (**2**) e tris-1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (**3**)

Inicialmente, o procedimento de síntese adotado para a obtenção dos complexos derivados do Sudan I como ligante, foi comum para os complexos de **1** a **3**. De um modo geral, a rota sintética adotada pode ser observada esquematicamente através da Figura 4.20, consistiu em preparar 1,0 mmol do ligante (1-fenil-azo-2-naftol) dissolvido em 30 mL de metanol e adicionando aos poucos 1,0 mmol de Na_2CO_3 dissolvido em 10 mL de água sob agitação durante 5 minutos. Na sequência, 1,0 mmol dos sais ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissolvidos em 10 mL de metanol foram adicionados à reação. A reação foi realizada em refluxo a 60°C por 8 horas e no final, obteve-se um precipitado de coloração marrom escura que foi lavado com água deionizada e depois extraído com uma mistura de diclorometano e água deionizada. Após remoção do solvente, o precipitado foi seco e caracterizado através de faixa de fusão superior a 350°C para todos os complexos e por placa cromatográfica. Os compostos denominados **(1)**, **(2)** e **(3)** apresentaram rendimentos de síntese de aproximadamente 67, 68 e 60% respectivamente.

Figura 4.20: Esquema utilizado para síntese dos compostos de coordenação tendo o Sudan I como ligante.

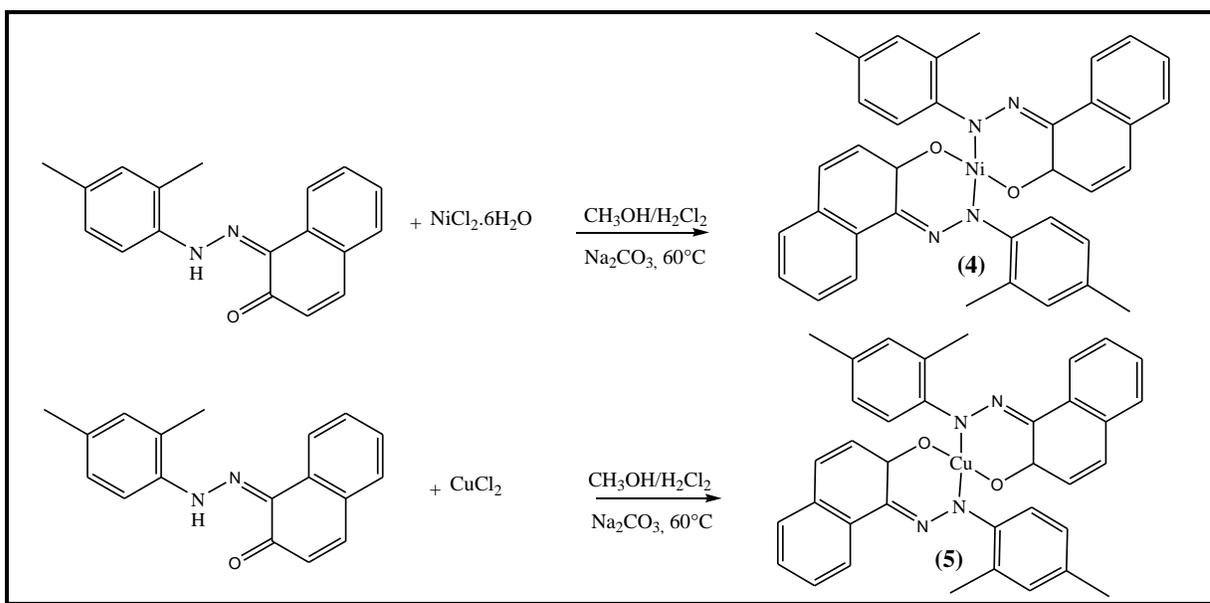


4.6.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS : *bis*-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatoniquel(II) (4), *bis*-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatocobre(II) (5).

O procedimento de síntese adotado para a obtenção dos complexos tendo o Sudan II como ligante foi comum para os complexos 4 e 5. De um modo geral, a rota sintética adotada foi semelhante a adotada para os complexos 1 a 3 e pode ser observada esquematicamente através da (Figura 4.21), consistiu em preparar 1,0 mmol do ligante (1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftol) dissolvido em 30 mL de metanol e 10 mL de diclorometano, adicionando aos poucos 1,0 mmol de Na_2CO_3 dissolvidos em 10 mL de água sob agitação

durante 5 minutos. Na sequência, 1,0 mmol dos sais ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e CuCl_2) dissolvidos em 10 mL de metanol foram adicionados à reação. A reação foi realizada em refluxo a 60°C por 8 horas e no final, obteve-se um precipitado de coloração marrom esverdeada para o composto (4) e marrom escura para o composto (5) que foi lavado com água deionizada e depois extraído com uma mistura de diclorometano e água deionizada. Após remoção do solvente, o precipitado foi seco e caracterizado através de faixa de fusão superior a 350°C para todos os complexos e por placa cromatográfica. Os compostos denominados (4) e (5) apresentaram rendimentos de síntese de aproximadamente 67 e 68% respectivamente.

Figura 4.21: Esquema utilizado para a síntese dos compostos de coordenação tendo o Sudan II como ligante.



4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS: Bis-1-(fenil-azo)-2-naftolatonicel(II) (1), bis-1-(fenil-azo)-2-naftolatocobre(II) (2) e tris-1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (3)

4.7.1 Análise elementar

A Tabela 4.14 apresenta as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos sintetizados, com suas respectivas formulas mínimas. Através dos valores obtidos, verificamos que todos os compostos apresentaram desvios entre os valores experimentais e os calculados, dentro de uma faixa de erro aceitável de 5%.

Tabela 4.14. Resultados de análise elementar para os compostos **(1)**, **(2)** e **(3)** sintetizados.

	$C_{32}H_{20}NiN_4O_2$		$C_{32}H_{20}CuN_4O_2$		$C_{48}H_{33}CoN_6O_3$	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
%C	67,79	68,09	67,23	67,47	71,08	72,00
%H	4,12	4,19	4,10	4,18	4,05	4,15
%N	10,82	11,09	10,32	10,49	10,12	10,50

Através da análise da Tabela 4.14 podemos perceber o acordo entre os dados obtidos de forma experimental e os calculados em relação à estrutura proposta (Figura 4.21). A Tabela 4.14 indica que os complexos **(1)** e **(2)** possuem mesma formula molecular, sugerindo uma relação estequiométrica do tipo 1:2, ou seja, um íon metálico reagindo com dois íons naftolatos. Além disso, percebe-se uma fórmula molecular mínima diferente para o complexo **(3)**, sugerindo uma relação estequiométrica do tipo 1:3, ou seja, um íon metálico para três íons azocorantes.

4.7.2 Análise espectroscópica

Os espectros vibracionais dos ligantes e dos complexos sintetizados nesta etapa do trabalho estão dispostos nas (Figuras 4.22 e 4.23) infravermelho e Raman. A Tabela 4.15 apresenta as atribuições realizadas por tentativas, através de sistemas similares (BISWAS & UMAPATHY, 1999; KELEMEN, *et al* 1982; ALMEIDA, *et al* 2010) e para os compostos **(1)** e **(3)** foi realizado o cálculo de otimização de geometria sendo adotado cargas iguais a zero e multiplicidade igual a um para os compostos **(1)** e **(3)** e multiplicidade igual a dois para **(2)**. A geometria otimizada foi confirmada como mínimo de energia e utilizada para o cálculo das frequências vibracionais no mesmo nível de teoria B3LYP/6-311G++(d,p).

De uma maneira geral, podemos dizer que o espectro infravermelho e Raman de **(1)** e **(2)** apresentaram perfil similar, sugerindo fortemente o mesmo arranjo cristalino para as

estruturas sintetizadas quanto ao modo de coordenação e tipos de ligantes envolvidos na formação dos arranjos supramoleculares. Para o composto **(3)**, pequenas diferenças no espectro infravermelho podem ser observadas quando comparamos com os espectros de **(1)** e **(2)**, sobretudo na região próxima a 1618 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} , 998 cm^{-1} , 823 cm^{-1} , 741 cm^{-1} e 560 cm^{-1} . Essas alterações no perfil do espectro de **(3)** sugere um diferente arranjo cristalino em comparação com **(1)** e **(2)**. De fato, o arranjo cristalino é bastante diferente, primeiro devido a diferente relação estequiométrica que neste caso é de 1:3 um íon metálico para três íons naftolatos. Segundo, devido a diferentes geometrias **(1)** e **(2)** formam complexos quadráticos planos e **(3)** um complexo octaédrico (Figura 4.20).

Figura 4.22: Espectros infravermelhos experimentais de (1), (2) e (3) além do SD1 ligante.

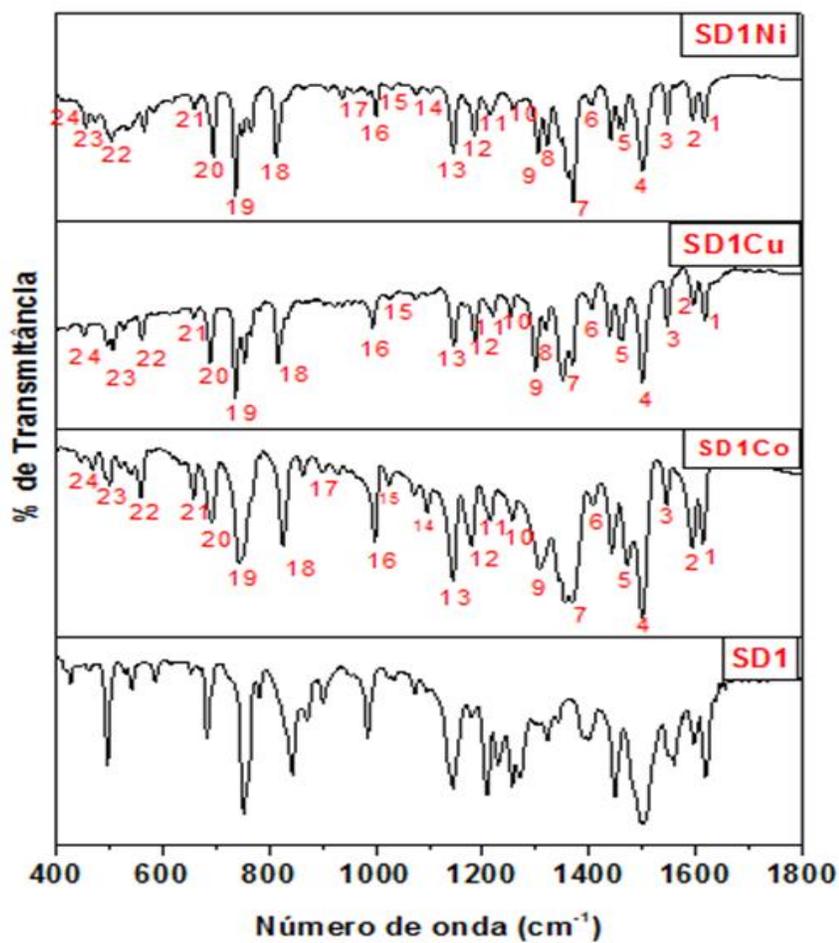


Tabela 4.15: Principais atribuições teóricas para as bandas dos espectros experimentais de infravermelho dos complexos: *bis*-1-fenil-azo-2-naftolatoniquel(II) (**1**), *bis*-1-fenil-azo-2-naftolatocobre(II) (**2**) e *tris*-1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (**3**) (valores em cm^{-1}).

	SD1Ni	SDICu	SDICo	Atribuições
1	1618 m	1616 m	1616w	$\nu_s\text{CC}$ naftol
2	1595 w	1595 w	1595w	$\nu_s\text{CC}$ naftol
3	1548 m	1548 m	1545w	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$ naftol
4	1500vs	1498vs	1501vs	$\nu\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CC} + \nu_s\text{CN}$,
5	1463 w	1461 w	1473w	$\nu\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CN}$
6	1404 w	1406 w	1409w	$\nu\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CN} + \nu_s\text{CC}$
7	1369 vs	1369/1351vs	1370vs	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CN}$
8	1321 m	1318 m		$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CN}$
9	1304 m	1300 m	1307w	$\nu_s\text{CO} + \delta\text{CH}, \nu_s\text{CC}$
10	1257 w	1253 w	1259w	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH}$ naftol
11	1214 w	1219 w	1214w	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
12	1187 m	1186 m	1181m	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
13	1147 m	1145 m	1145vs	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
14	1103 w		1097w	$\nu_s\text{CC} + \delta_s\text{CH}$ naftol
15	1028 w	1028 w	1027w	$\delta\text{CH} + \delta\text{CH}_3$
16	1000 m	995 m	998vs	δCCC
17	958 w		962w	δCH
18	812 s	816 s	823 s	$\omega\text{CH} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CC}$
19	734 vs	737 vs	741m	ωCH naftol
20	695 vs	689 s	693m	ωCH naftol
21	565 w	561 w	560w	$\nu\text{NiO} / \nu\text{CuO} / \nu\text{CoO}$
22	502 w	507 w	503w	$\nu\text{NiN} / \nu\text{CuN} / \nu\text{CoO}$
23	471 w		470w	$\nu\text{NiO} / \nu\text{CuO} / \nu\text{CoO}$
24	456 w	452 w	446w	$\nu\text{NiO} / \nu\text{CuO} / \nu\text{CoO}$

Os espectros de infravermelho para todos os complexos apresentaram uma série de bandas na região de 360 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} . Em regiões de baixa frequência ocorrem predominantemente estiramentos simétricos (ν_s) relacionados aos modos metal-ligantes que

são caracterizados por frequências vibracionais em $565/561/560\text{ cm}^{-1}$, $502/507/503\text{ cm}^{-1}$, $471/470\text{ cm}^{-1}$ e $456/454/446\text{ cm}^{-1}$ atribuídas a ($\nu\text{NiO}/\nu\text{CuN}/\nu\text{CoO}$). Em geral, essas bandas são difíceis de interpretar porque a intensidade do modo é relativamente baixa e experimentalmente podem ser interpretadas como uma combinação de vários modos vibracionais como $\nu_s\text{CC}$, ωCH e $\delta_s\text{CH}$. Outro aspecto interessante desses espectros é a separação quase total dos modos vibracionais em duas regiões distintas das moléculas, o anel fenil e o anel naftol. Os complexos apresentam como bandas mais intensas as localizadas em $1500/1498/1501\text{ cm}^{-1}$ (banda 4, Figura 4.22, Tabela 4.15), sendo atribuídas a ($\nu_s\text{CN}$, $\nu_s\text{CC}$, $\nu_s\text{CO}$, $\delta_s\text{CH}$), em $1369/1369/1370\text{ cm}^{-1}$ (banda 7, Figura 4.22, Tabela 4.15) atribuídas a ($\nu_s\text{CN}$, $\nu_s\text{CC}$, $\delta_s\text{CH}$) e em $734/737/741\text{ cm}^{-1}$ (banda 19, Figura 4.22, Tabela 4.15) atribuída a ($\omega_s\text{CH}$ anel naftol). Em 695 cm^{-1} , (banda 20, Figura 4.22, na Tabela 4.15) foi atribuída a ($\omega_s\text{CH}$ do anel naftol) sendo de forte intensidade para o complexo de níquel. Para o complexo de cobre, o mesmo modo vibracional foi identificado em 689 cm^{-1} possuindo baixa intensidade. Para o complexo de cobalto este modo vibracional ocorre em 693 cm^{-1} e possui uma banda de média intensidade. A maior parte das bandas de intensidade média para os complexos de níquel e para o complexo de cobre aparece em $1618/1614\text{ cm}^{-1}$, $1548/1548\text{ cm}^{-1}$, $1304/1307\text{ cm}^{-1}$, $1147/1149\text{ cm}^{-1}$ $1000/995\text{ cm}^{-1}$ e foram atribuídas como sendo estiramento simétrico ($\nu_s\text{CC}$) com a contribuição de deformação angular ($\delta_s\text{CH}$). Para o complexo de cobalto, bandas intensas como as que ocorrem em 1145 e 998 cm^{-1} (bandas 13 e 16 na Figura 4.22, Tabela 4.15) foram caracterizadas como sendo uma mistura de modos vibracionais compostos de ($\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$ e δCH). Já as bandas em $1616/1545/1307\text{ cm}^{-1}$ tiveram a intensidade de seus modos vibracionais reduzidos sendo caracterizadas respectivamente como ($\nu_s\text{CC}$ naftol), ($\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$ naftol) e ($\nu_s\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CC}$) bandas de fracas intensidades. Outras bandas presentes no espectro IR destes complexos também se destacaram; a banda em *ca.* 1300 cm^{-1} atribuída a ($\nu_s\text{CO} + \nu_s\text{CC} + \delta_s\text{CH}$) de intensidade media para os complexos de níquel e cobre e baixa intensidade para o complexo de cobalto. Uma segunda banda em *ca.* 1321 cm^{-1} (banda 8, Figura 4.22, Tabela 4.15) de intensidade média presente no complexo de níquel e cobre caracterizadas como ($\nu_s\text{CN}$, $\nu_s\text{CC}$, $\delta_s\text{CH}$) e que não está presente no complexo de cobalto. A espectroscopia Raman também foi utilizada na caracterização estrutural desses complexos, sendo as

principais bandas atribuídas através de comparação entre os resultados experimentais e os teóricos fundamentados nos cálculos das frequências vibracionais de **(1)** e **(3)** Figura 4.23 e Tabela 4.16. Os resultados apresentaram comportamento diferente daquele observado no espectro de infravermelho onde os modos vibracionais eram quase totalmente divididos entre o anel naftol e o anel fenil. As regiões de baixas frequências possuem modos de estiramento metal-ligante onde as principais bandas ocorreram em 272/264 cm^{-1} e foram atribuídas a ($\nu_s\text{NiN}$, $\nu_s\text{CuN}$). Outras bandas relacionadas à interação metal-ligante ocorreram também em 235/225/223 cm^{-1} sendo atribuídas a (δNiO , νCuN e δCoO) e em 206/196 cm^{-1} os modos vibracionais foram atribuídos a (δNiO , δCuN). As bandas em 528 cm^{-1} para o complexo de níquel e em 534 cm^{-1} e para o complexo de cobalto apresentaram fraca intensidade sendo atribuídas ao modo $\nu_s\text{CCC}$. As bandas em *ca* 1549, 1256, 1204, 1172 e 1000 cm^{-1} apresentaram como principais modos vibracionais ($\delta\text{CH} + \nu_s\text{CC}$). A banda mais intensa nos três complexos foi localizada em 1360/1357/1367 cm^{-1} respectivamente para o complexo de níquel, cobre e cobalto sendo atribuída ao modo ($\delta\text{CH} + \nu_s\text{CO} + \nu_s\text{CC}$). Quando comparamos os espectros dos ligantes isolados com os espectros dos complexos (Figura 4.23) o perfil dos espectros é bem diferente. As bandas em *ca.* 1596/1547/1495/1258 (Figura 4.10 na Tabela 4.5) que caracterizavam a espécie NH no equilíbrio tautomérico para o Sudan I tiveram suas intensidades alteradas indicando a coordenação do sítio metálico pelo nitrogênio do grupo azo. E o aparecimento de várias bandas nas regiões de baixas frequências confirma a ligação entre o íon metálico e os azocorantes usados como ligantes.

Figura 4.23: Espectros experimentais Raman de (1), (2) e (3) além do SD1 ligante.

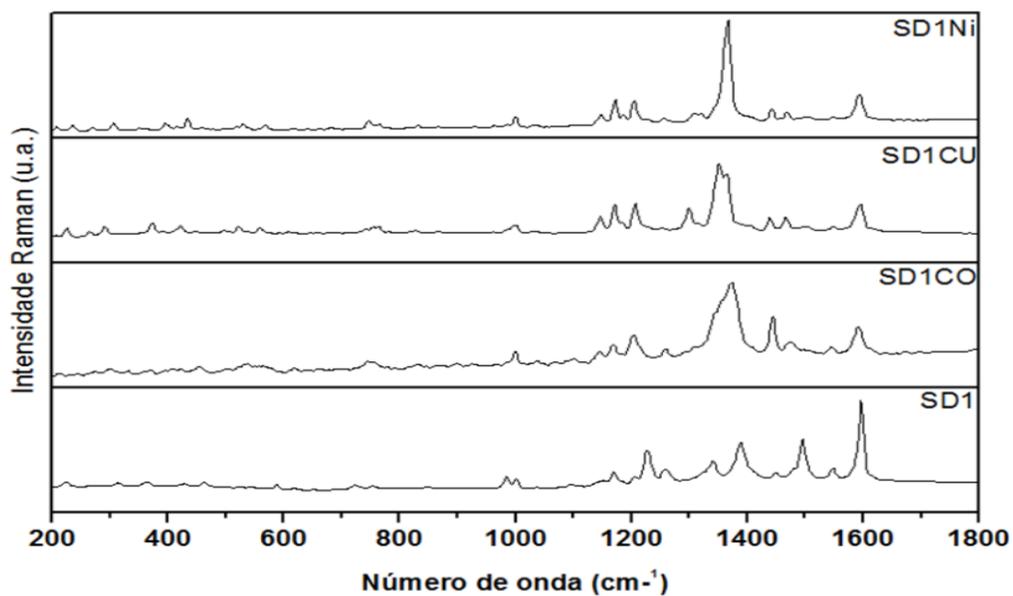


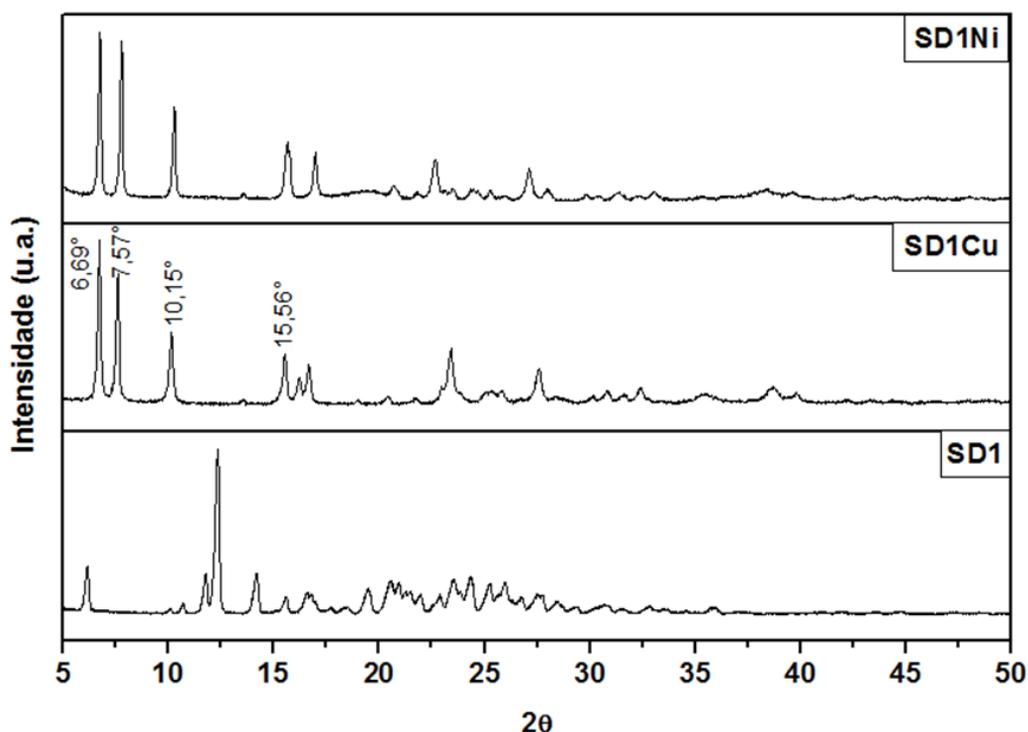
Tabela 4.16: Principais atribuições teóricas para os espectros vibracionais experimentais utilizando espectroscopia Raman para os complexos: bis-1-fenil-azo-2-naftolatonicel(II) (**1**), bis-1-fenil-azo-2-naftolatocobre(II) (**2**) e tris-1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (**3**) (valores em cm^{-1}).

	SD1Ni	SD1Cu	SD1Co	Atribuições
1	1592 m	1594 s	1592 s	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
2	1549 w	1550 w	1545 w	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CN}$,
3	1505 w	1500 w	1500 w	$\nu_s\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{NN}$,
4	1469 w	1467 m	1470 w	$\nu_s\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CN}$
5	1442 w		1444 s	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
6	1367 vs	1363/1351 vs	1373 vs	$\delta\text{CH} + \nu_s\text{CO} + \nu_s\text{CC}$
7	1306 w	1297 s	1305 w	$\nu_s\text{CC}$
8	1256 w	1254 w	1259 w	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
9	1204 m	1207 w	1201 w	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
10	1172 m	1169 s	1168 m	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
11	1149 w	1147 m	1148 w	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
12	1000 w	1000 w	1000 w	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
13	746 w	754 w	746 w	ωCH
14	568 w	559 w	566 w	$\omega\text{CH} + \nu\text{CuN}$
15	528 w	522 w	534 w	δCCC
16		495 w	495 w	$\nu_s\text{CC} + \nu_s\text{CN} + \nu_s\text{CN}$
17	423 w	431 w	455 w	ωCH
18	306 w	291 w	302 w	ωCH
19	272 w	264 w		$\nu\text{NiN} / \nu_s\text{CuN}$
20	235 w	225 w	223 w	$\delta\text{NiO} / \nu_s\text{CuO} / \delta\text{CoO}$
21	206 m	196 w		$\delta\text{NiO} / \delta\text{CuO}$

4.7.3 Análise Cristalográfica

Cristalografia de policristais também foi usada na caracterização estrutural dos complexos (1) e (2). Para o complexo (2), devido à falta de uma amostra monocristalina adequada para difração de raios X, foi necessário para fins de comparação à realização de uma medida de difração de policristais, envolvendo as estruturas sintetizadas. Dessa forma, a (Figura 4.24) apresenta os difratogramas referentes aos complexos (1) e (2) sintetizados nesta etapa do trabalho e o ligante Sudan I.

Figura 4.24: Difratograma dos complexos (1) e (2) sintetizados e ligante SD1.



Podemos observar pelos difratogramas dos complexos sintetizados, que o composto (2) apresenta um perfil de curva similar ao composto (1), com picos de alta intensidade localizados em regiões coincidentes como 6,69, 7,57, 10,15 e 15,56° em 2θ. Esse resultado sugere que as estruturas (1) e (2) são isoestruturais, apresentando o mesmo arranjo cristalino no estado sólido.

Os arranjos cristalinos dos compostos **(1)** e **(3)** sintetizados nesta etapa do trabalho, também foram revelados por difração de raios X de monocristal. Dessa forma todas as informações obtidas e que serão discutidas sobre o arranjo estrutural do composto **(1)**, valem também para o composto **(2)** (exceção das tabelas contendo distância e ângulo de ligação) uma vez que são estruturas consideradas isoestruturais. As Tabelas 4.17 e 4.18 exibem os dados cristalinos e os principais parâmetros geométricos (distância e ângulo de ligação) desses compostos.

Tabela 4.17: Dados cristalográficos referentes ao refinamento das estruturas: *bis*-1-(fenil-azo)-2-naftolatoniquel(II) **(1)** e *tris*-1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) **(3)**.

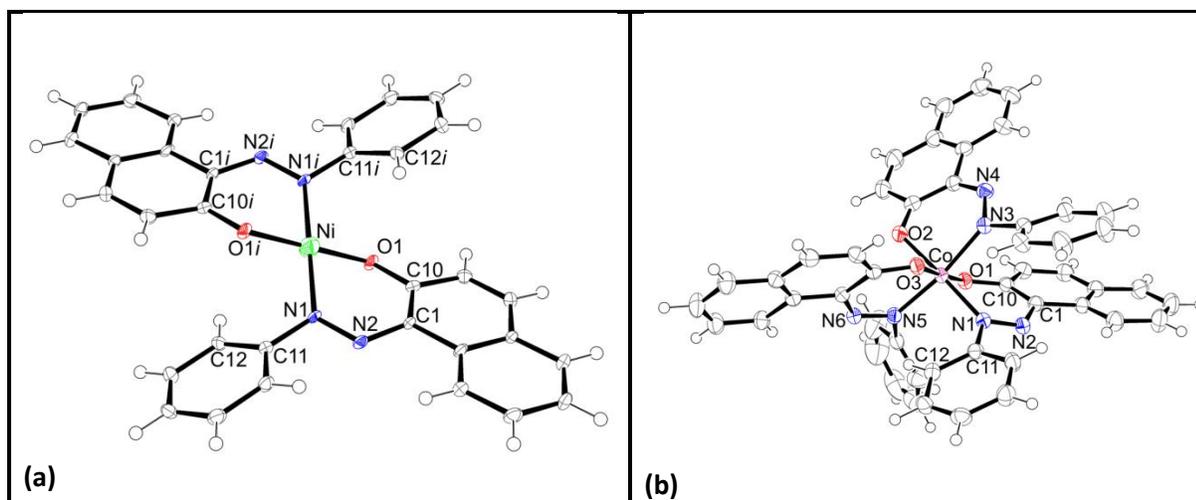
Composto	SD1Ni	SD1Co
Fórmula	C ₃₂ H ₂₂ NiN ₄ O ₂	C ₄₈ H ₃₃ CoN ₆ O ₃
Peso molecular/g mol ⁻¹	553,23	800,73
Temperatura /K	149,95(10)	150,1(3)
Sistema cristalino	Monoclinico	Triclinico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>
a/Å	17,1357(6)	12,4656(6)
b/Å	3,95810(10)	17,0356(8)
c/Å	17,2578(7)	18,9232(6)
α	90	90,117(3)
β	98,064(3)	107,899(4)
γ	90	94,978(4)
V/Å ³	1158,93(7)	3807,8 (3)
Z	2	2
Dimensão Cristal/mm	0,49 x 0,08 x 0,04	0,33 x 0,23 x 0,14
θ Range/°	2,58-66,33	2,60-66,39
<i>d</i> _{calc} /g cm ⁻¹	1,585	1,397
μ(Mo Kα)/mm ⁻¹	0,879	μ(Cu Kα) = 3,959
Fatores de transmissão (min/max)	0,916/0,961	0,386/0,574
Medidas de Reflexões /únicas	19132/2042	43620/13392
<i>R</i> _{int}	0,0742	0,0505
Reflexões observadas [F _o ² >2σ (F _o ²)]	1699	10662
Nº. Parâmetros Refinados	178	1045
<i>R</i> [F _o >2σ (F _o)]	0,0699	0,0399
<i>wR</i> [F _o 2>2σ (F _o) ²]	0,2106	0,0924
S	1,120	1,028

Tabela 4.18: Parâmetros geométricos experimentais e calculados para o bis-1-(fenil-azo)-2-naftolatoniquel(II) (**1**) no nível B3LYP/6-311G++(d,p) em fase gás.

Comprimento de ligação/Å			Angulo de ligação/°		
	Expt.	Calc.		Expt.	Calc.
Ni1O1	1,843(3)	1,844	O1NiO1	180,0(16)	180,00
NiN1	1,911(3)	1,925	O1NiN1	90,01(12)	89,45
O1C10	1,313(4)	1,286	N1NiN1	180,0(2)	180,00
C1N2	1,351(5)	1,351	C10O1Ni	121,0(2)	126,89
C1C10	1,407(5)	1,424	N2C1C10	123,7(3)	123,02
C1C2	1,470(5)	1,453	N2C1C2	115,7(3)	116,35
C10C9	1,436(5)	1,435	C10C1C2	120,1(4)	120,33
C7C2	1,413(5)	1,421	O1C10C1	123,3(3)	123,60
C7C8	1,422(5)	1,431	O1C10C9	117,6(3)	117,87
C7C6	1,426(5)	1,412	C1C10C9	119,1(3)	118,48
C8C9	1,349(5)	1,360	C2C7C8	119,3(3)	118,85
N1N2	1,290(4)	1,275	C2C7C6	119,2(3)	119,73
N1C11	1,439(5)	1,443	C8C7C6	121,5(3)	121,04
C3C2	1,391(6)	1,410	C9C8C7	122,6(3)	122,24
C3C4	1,400(5)	1,382	C8C9C10	120,6(3)	120,90
C5C6	1,363(6)	1,379	N2N1C11	111,9(3)	111,78
C5C4	1,400(6)	1,406	C11N1Ni	125,5(3)	121,18
C16C11	1,384(5)	1,394	C2C3C4	122,5(2)	120,79
C16C15	1,389(5)	1,392	C6C5C4	120,0(3)	119,46
C13C14	1,372(6)	1,394	C5C6C7	120,1(4)	120,80
C13C12	1,413(5)	1,391	C11C16C15	119,7(4)	119,72
C15C14	1,386(6)	1,394	C14C13C12	120,0(4)	120,30
C11C12	1,395(5)	1,393	C14C15C16	120,1(4)	120,28
			N1N2C1	121,2(3)	123,46
			C16C11C12	120,8(3)	120,28
			C16C11N1	121,4(3)	120,38
			C12C11N1	117,7(3)	119,32
			C11C12C13	118,7(4)	119,72
			C3C2C7	119,6(3)	118,42
			C7C2C1	118,3(3)	119,02
			C3C2C1	122,1(4)	122,58
			C3C4C5	120,6(4)	120,84
			C13C14C15	120,7(4)	119,67

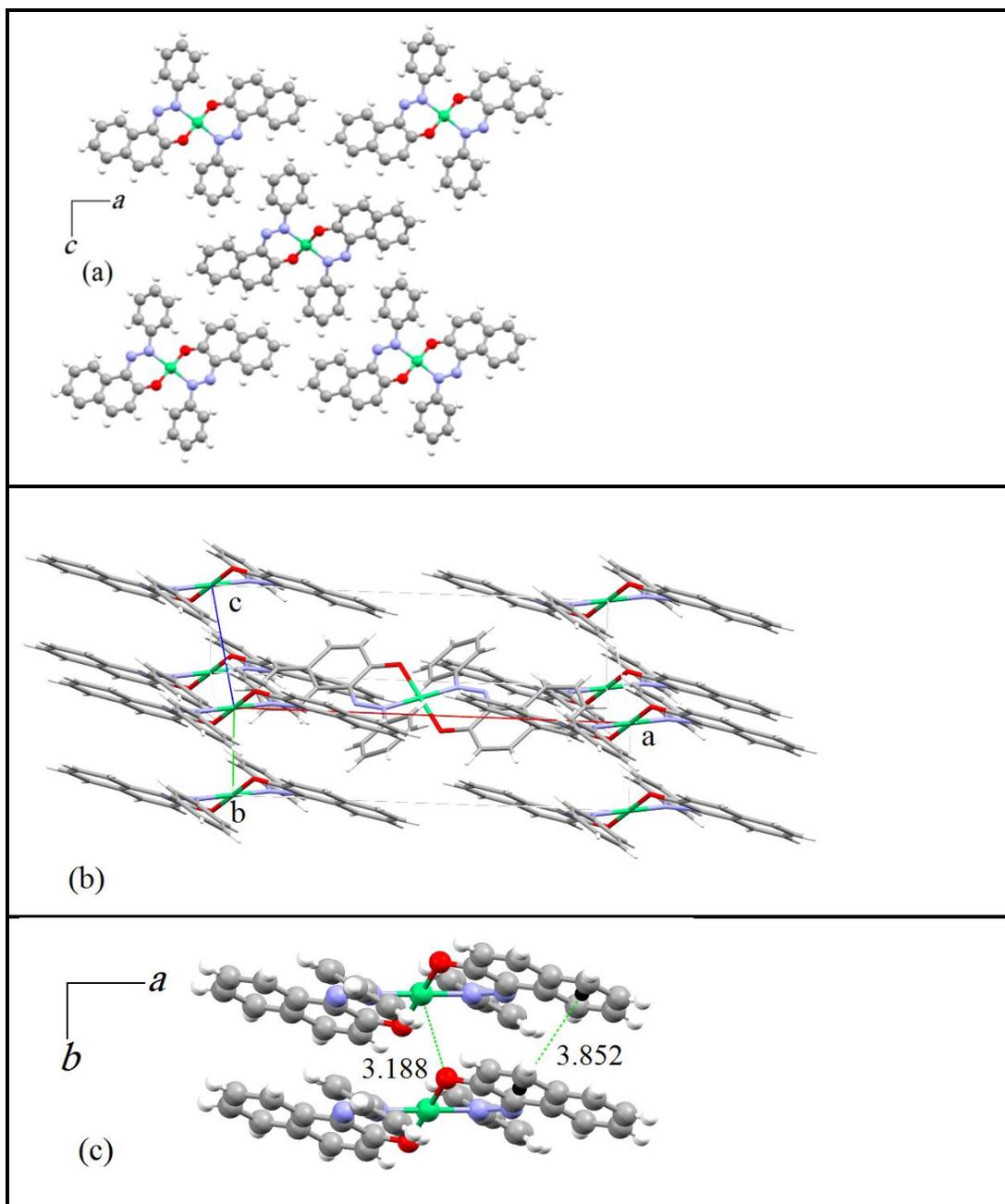
A Figura 4.25 mostra as representações dos elipsóides térmicos para os complexos Sudan I com íons Ni^{2+} e Co^{3+} dimensionados para o nível de probabilidade de 50% sendo que os átomos de hidrogênio são fixados em escala arbitrária. Note que a estrutura das representações dos elipsóides térmicos confirmam os resultados obtidos pela análise elementar e com a proposta das estruturas apresentadas na Figura 6.1.

Figura 4.25: Representação térmica dos elipsóides para (1) e (3) mostrando a disposição atômica. Os elipsóides térmicos são dimensionados para o nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio são fixados em escala arbitrária.



O complexo bis-1-(fenil-azo)-2-naftolatoníquel(II) foi cristalizado no sistema triclinico, grupo espacial $P-1$, com quatro unidades de repetição por célula unitária apresentando geometria quadrática plana. A unidade de repetição se expande de forma não covalente ao longo dos vértices e no centro do paralelogramo com duas unidades de repetição em cada vértice e uma unidade no centro, mostrando claramente a existência de um centro de inversão. A estrutura cristalográfica apresenta uma unidade central do complexo apontando para outras quatro unidades e em cada um dos vértices do paralelogramo está centrado o átomo de níquel exatamente sobre o eixo do paralelogramo (Figura 4.26a), ao passo que o arranjo supramolecular pode ser observado ao longo do eixo b, de acordo com a Figura 4.26b.

Figura 4.26: (a) célula unitária, (b) empacotamento supramolecular e (c) interações do tipo empacotamento π e eletrostática para o complexo bis-1-(fenil-azo)-2-naftolatoniquel(II).

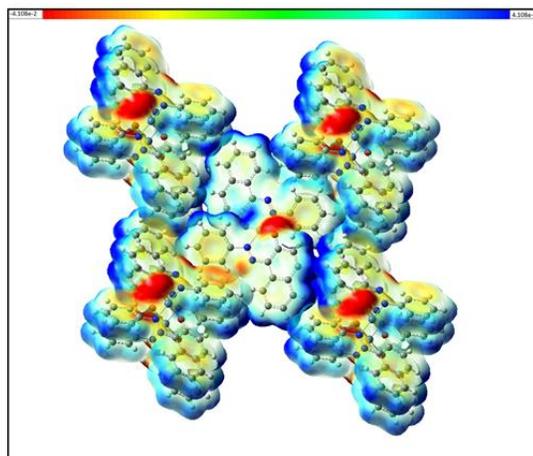


A estrutura aqui descrita apresenta ângulos de $180,0^\circ$ para o ângulo centroide-Ni-centroide e $172,82^\circ$ para o ângulo diedro C11N1N2C1. Essas torções afetam o arranjo cristalino gerando um plano adjacente em relação ao anel naftol e ao anel fenil (Figura

4.26c). O arranjo cristalino apresenta interações supramoleculares do tipo empacotamento π entre os dois anéis adjacentes do grupo naftol. A distância entre os dois centroides dos grupos naftol adjacentes e distorcidos é 3,852Å e a distância centroide - centroide dos anéis aromáticos opostos e paralelos é 3,958Å. Essa distância (3,852Å) sugere um arranjo supramolecular unido por interações do tipo empacotamento π entre os centroides, sendo provavelmente importante para o empacotamento supramolecular deste sistema cristalino, resultando em um empacotamento sob a forma de colunas que se estendem na mesma direção do eixo *b*. A fim de investigar o arranjo supramolecular deste complexo, a geometria gerada pelos dados cristalográficos da célula unitária foi utilizada para construir um mapa de superfície de potencial eletrostático (MEP, do inglês *Map of Electrostatic Potential*). Com a análise da densidade de cargas é possível prever com maior segurança as possíveis interações químicas covalentes ou eletrostáticas presentes em um sistema. Como a posição dos átomos de hidrogênio é fixada de forma arbitrária no refinamento das estruturas cristalográficas para a construção dos MEPs a posição dos átomos de hidrogênio foi otimizada no nível de cálculo DFT/6-311G++(d,p).

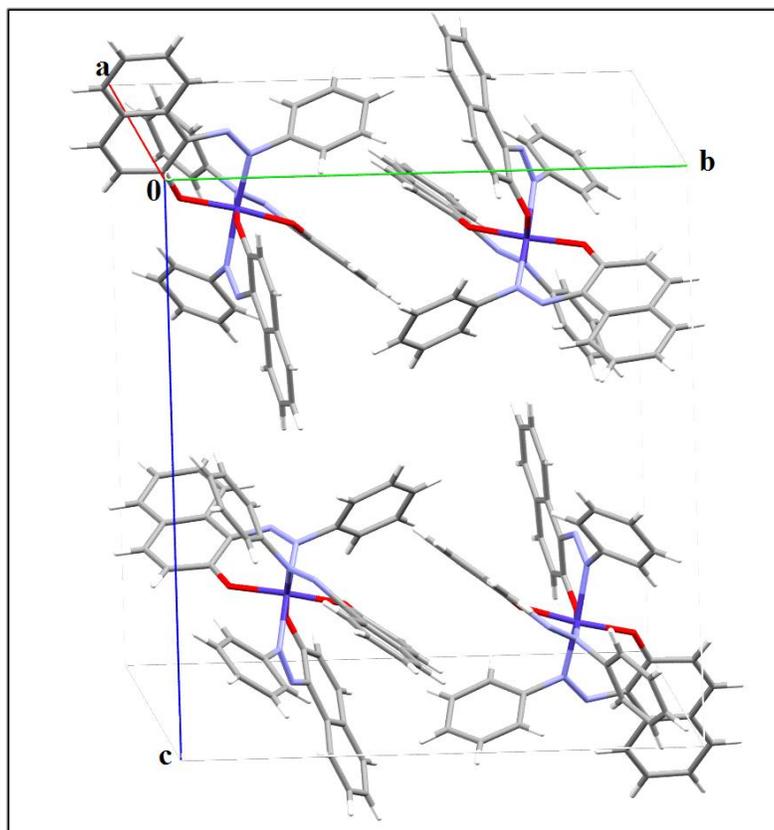
A Figura 4.27 mostra a superfície de potencial eletrostático para o complexo bis-1-(fenil-azo)-2-naftolatoniquel(II), a cor varia de acordo com a escala que vai do vermelho para azul, o que nos permite determinar qual região da molécula possui maior tendência a realizar interações covalentes fracas; a cor em vermelho indica acúmulo de cargas negativas e a coloração em azul indica acúmulo de cargas positiva.

Figura 4.27: Superfície de potencial eletrostático (MEP) para o complexo bis-1-(fenil-azo)-2-naftolatoniquel(II) (**1**).



O complexo *tris*-1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (**3**) foi cristalizado de forma octaédrica sendo o cobalto oxidado no meio reacional. O sistema triclínico formado apresenta grupo espacial *P*-1 com quatro unidades de repetição por célula unitária (Figura 4.28).

Figura 4.28: Célula unitária para o *tris*-1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (**3**) paralela ao plano *bc*.



A Tabela 4.19 exibe os principais parâmetros geométricos (distância e ângulo de ligação) desse composto. As distâncias de ligações desta estrutura são ligeiramente menores do que as encontradas para um sistema análogo [FERREIRA, *et al* 2014] tendo como ligante o 1-(2-metoxifenil-azo)-2-naftol. As principais distâncias são: Co1O1 1,8859(16)/1,995(3)Å, Co1O2 1,9107(16)/1,948(3)Å, Co1N1 1,9375(18)/2,046(3)Å, Co1N3 1,9881(18)/2,031(4)Å, N1N2 1,274(3)/1,285(5)Å, N3N4 1,281(3)/1,292(5)Å. A estrutura aqui descrita (**3**) possui três ligantes bidentados e a estrutura descrita na literatura

possui dois ligantes tridentados, o que pode explicar a diferença nestas distâncias de ligação. Os ângulos diedros C17N4N3C27, C1N2N3C11 e C33N6N5C43 que fazem parte da ligação azo (-N=N-) são cerca de 180 ° e mediram (179,07°, 176,75° e 178,21°), respectivamente. Os ângulos diedros que se relacionam com o anel fenil em direção ao grupo azo têm diferentes valores: C12C11N1N2/-142,16°, C16C11N1N2/35,07°, C32C27N3N4/143,19 °, C28C27N3N4/-38,82 °, C48C43N5N6/-11,26° e C44C43N5N6/67,80°. Essas torções afetam o arranjo total da estrutura cristalográfica criando dois planos adjacentes e um plano perpendicular em relação ao anel de naftol e o anel de fenil Figura 4.29.

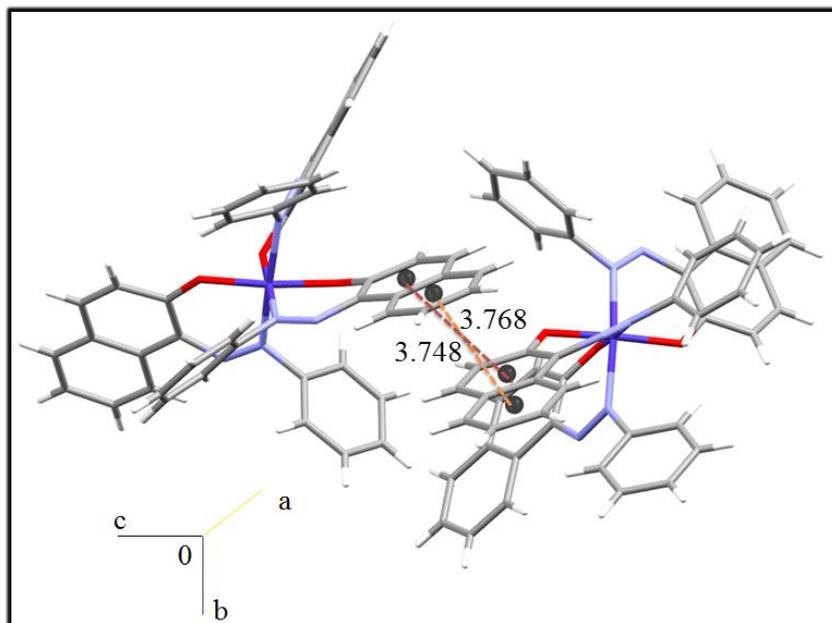
Tabela 4.19: Principais parâmetros geométricos (distância e ângulo de ligação) para o tris-1-(fenilazo)-2-naftolatocobalto(II) (3).

Comprimento de ligação/Å		ângulos de ligação/°		ângulo diedro/°	
Co1O1	1,8859(16)	O2C18C17	123,5(2)	C17N4N3C27	179,07
Co1O2	1,9107(16)	C27N3N4	110,92(18)	C1N2N3C11	176,75
Co1O3	1,8810(16)	C1C10O1	124,0(2)	C33N6N5C43	178,21
Co1N1	1,9375(18)	C1N2N1	122,30(19)	O2C18C17N4	-3,52
Co1N5	1,9356(18)	N5N6C33	122,43(19)	O1C10C1N2	7,89
Co1N3	1,9881(18)	O3C34C33	115,7(3)	O3C34C33N6	6,24
N1N2	1,274(3)	C27N3N4	120,1(4)	N1Co1O2C18	-110,37
N3N4	1,281(3)	Co1N1N6	123,3(3)	N3CoN5C43	88,46
N5N6	1,278(3)	CoO1C10	117,6(3)	O1CoO3C34	120,75
C11N1	1,453(3)	N5Co1N1	96,96(8)	C44-C43N5-Co1	-97,43
C1N2	1,369(3)	O1Co1N3	86,98(7)	C12-C11-N1-Co1	42,96
C11C12	1,390(3)	O3Co1O2	89,68(7)	C28-C27-N3-Co1	132,13
O3C34	1,289(3)	N1Co1N3	93,17(7)	C17-C18-O2-Co1	-31,66
C33C34	1,427(3)	O1Co1O2	88,90(7)	C33-C34-O3-Co1	13,16
O2C18	1,285(3)	O2Co1N3	88,93(7)	C1-C10-O1-Co1	29,15
O1C10	1,302(3)	O3Co1N3	90,09(7)		

O arranjo deste sólido exibe interações supramoleculares do tipo empacotamento π entre os dois anéis adjacentes do grupo naftol (Figura 4.29). A distância entre os dois grupos de centroides naftol (anéis opostos) é 3,768Å e 3,748Å. Apesar de estas distâncias serem consideradas relativamente altas para o empacotamento π , acreditamos que estas são as interações supramoleculares não covalentes observadas entre os diversos centroides que

compreendem o sistema, sendo, portanto, notadamente importante para o empacotamento supramolecular deste sistema cristalino.

Figura 4.29: Interações supramoleculares do tipo empacotamento π para o *tris*-1-(fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) (**3**), paralelas ao plano *ab*.



4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS bis-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatonicel(II) (**4**) e bis-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatocobre(II) (**5**).

4.8.1 Análise elementar

A Tabela 4.20 apresenta as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos sintetizados, com suas respectivas formulas mínimas. Através dos valores obtidos, verificamos que todos os compostos apresentaram desvios entre os valores experimentais e os calculados, dentro de uma faixa de erro aceitável de 5%.

Tabela 4.20: Resultados de análise elementar para os compostos **(4)** e **(5)** sintetizados.

	$C_{36}H_{30}NiN_4O_2$		$C_{36}H_{30}CuN_4O_2$	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
%C	68,72	70,96	68,80	70,40
%H	4,85	4,92	4,82	4,92
%N	8,92	9,19	9,01	9,12

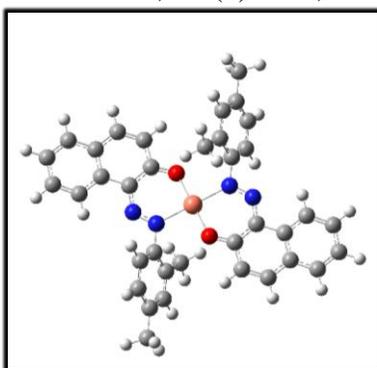
Através da análise da Tabela 4.20 podemos perceber o acordo entre os dados obtidos de forma experimental e os calculados em relação à estrutura proposta (Figura 4.21). A Tabela 4.20 indica que os complexos **(4)** e **(5)** possuem mesma fórmula molecular, sugerindo uma relação estequiométrica do tipo 1:2, ou seja, um íon metálico reagindo com dois íons naftolatos.

4.8.2 Análise estrutural

Assim como foi realizado para os complexos **(1)** e **(3)**, modelagem molecular baseada em cálculos DFT foi usada na elucidação estrutural e espectroscópica de **(5)**. A geometria foi otimizada no nível B3LYP/6-311++G(d,p) e os principais parâmetros estruturais são listados na (Tabela 4.21). O complexo **(5)** apresentou geometria quadrática plana com os ângulos de ligação entorno do íon metálico $O1CuO1i$, $N2CuN2i$ iguais a 180° e os ângulos $O1CuN2$, $O1CuN2i$ respectivamente iguais a $90,42(5)/90,44^\circ$ e $89,58(5)/89,56^\circ$ mostrando um bom acordo com os dados experimentais. Não foram encontradas diferenças significativas entre os dados estruturais obtidos através de difração de raios X e os obtidos teoricamente para a molécula isolada, sugerindo que as forças intermoleculares que mantêm o arranjo cristalino unido são de fraca intensidade.

Tabela 4.21: Parâmetros geométricos selecionados experimentais e calculados para o composto (**5**) no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p).

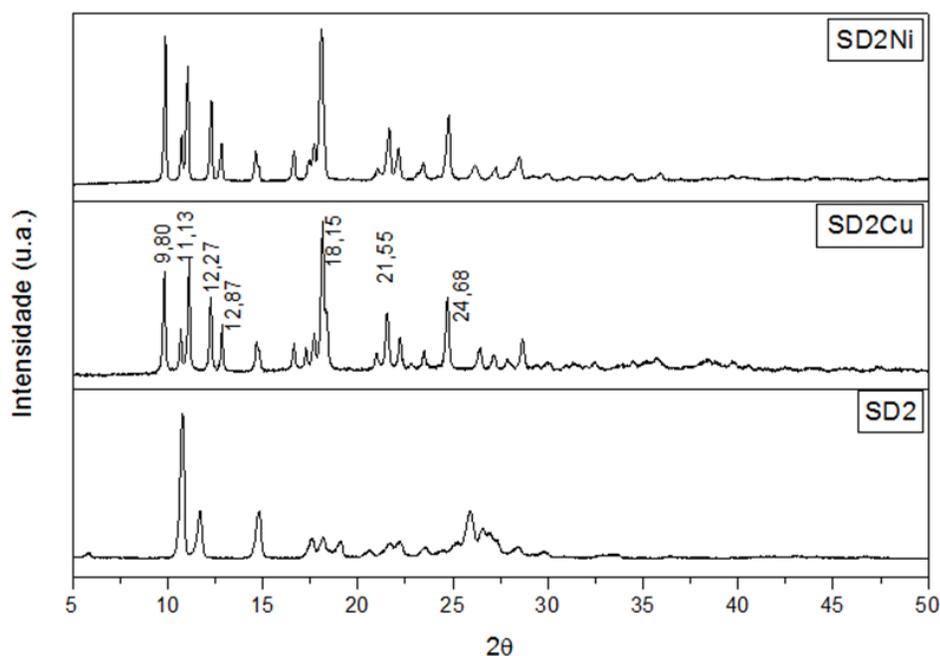
Comprimento de ligação/Å			Ângulo de ligação/graus		
	Expt.	Calc.		Expt.	Calc.
O1C4	1,2898(17)	1,284	C4O1Cu	128,30(10)	128,09
O1Cu	1,8772(17)	1,918	N2N1C5	122,39(12)	124,07
N1C5	1,3658(18)	1,354	N2N1C11	110,34(11)	112,41
N1N2	1,2813(17)	1,275	C11N2Cu	128,68(10)	120,70
N2C11	1,4530(18)	1,441	O1CuO1	180,00(7)	180,00
N2Cu	1,9817(12)	2,030	O1CuN2	89,58(5)	89,56
C6C10	1,410(2)	1,411	O1CuN2	90,42(5)	90,44
C6C1	1,412(2)	1,421	N2CuN2	180,00(X)	180,00
C6C5	1451(19)	1,456	C10C6C1	118,28(13)	118,32
C10C9	1,376(2)	1,381	C10C6C5	122,27(13)	122,26
C5C4	1,422(2)	1,431	C1C6C5	119,46(13)	119,41
C4C3	1,431(2)	1,437	C9C10C6	120,66(14)	120,63
C11C16	1,383(2)	1,401	N1C5C4	124,97(13)	125,01
C11C12	1,394(2)	1,394	N1C5C6	115,08(2)	114,99
C1C7	1,415(2)	1,412	C4C5C6	119,94(13)	119,97
C1C2	1,430(2)	1,431	O1C4C5	124,31(13)	124,36
C3C2	1,355(2)	1,360	O1C4C3	117,37(13)	117,29
C7C8	1,372(3)	1,379	C16C11C12	121,48(14)	121,43
C13C14	1,392(2)	1,398	C16C11N2	117,65(13)	117,58
C13C12	1,398(2)	1,388	C12C11N2	120,87(14)	120,93
C9C8	1,402(2)	1,406	C6C1C7	119,90(14)	119,85
C15C16	1,386(2)	1,398	C7C1C2	121,16(14)	121,15
C15C14	1,389(2)	1,396	C2C3C4	121,63(14)	121,58
C12C51	1,497(2)	1,508	C8C7C1	120,66(15)	120,66
C14C52	1,511(2)	1,510	C3C13C12	122,49(15)	122,64
			C10C9C8	121,11(15)	121,12
			C16C15C14	120,50(15)	120,55
			C11C12C51	121,81(15)	121,76
			C13C12C51	121,08(15)	121,03
			C7C8C9	119,37(15)	119,34
			C13C4C15	118,40(14)	118,35
			C15C14C52	120,44(16)	120,42
			C13C14C52	121,17(16)	121,21



4.8.3 Análise Cristalográfica

Cristalografia de policristais foi novamente utilizada na caracterização estrutural dos complexos (4) e (5). Para o complexo (4), devido à falta de uma amostra monocristalina adequada para difração de raios-X, foi necessário para fins de comparação à realização de uma medida de difração de policristais, envolvendo as estruturas sintetizadas. Dessa forma, a Figura 4.30 apresenta os difratogramas referentes aos complexos (4) e (5) sintetizados nesta etapa do trabalho e o ligante Sudan II. Os principais valores de 2θ para os complexos (4) e (5) foram $9,80^\circ$, $11,13^\circ$ e $18,15^\circ$.

Figura 4.30. Difratograma dos complexos (4) e (5), e do ligante SD2.



Bons cristais do complexo (5) foram obtidos em tubos de ensaio a partir de uma solução saturada em tolueno pela evaporação lenta do solvente, os cristais foram secos e

separados para análise de difração de Raios X e os principais parâmetros cristalográficos estão listados na (Tabela 4.22).

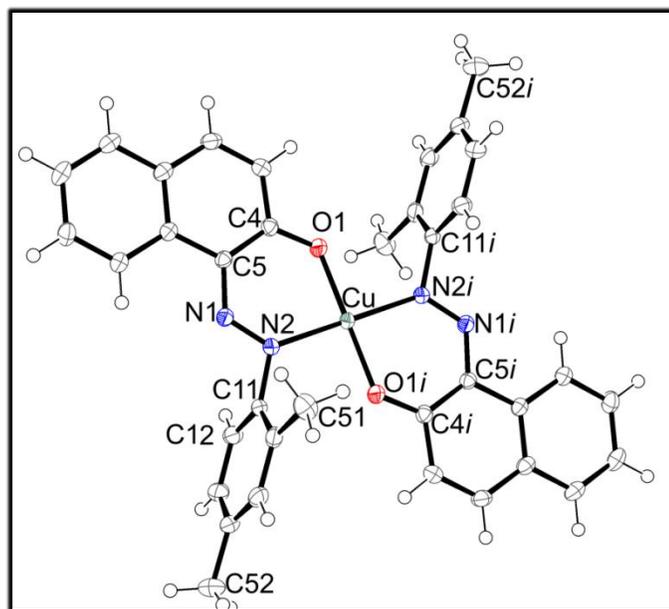
Tabela 4.22: Dados cristalográficos referentes ao refinamento das estruturas: bis-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatocobre(II) (**5**)

Composto	Sudan-2-Cu
Fórmula	C ₃₆ H ₃₀ CuN ₄ O ₂
Peso molecular/g mol ⁻¹	614,18
Temperatura /K	150,00(10)
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i>
a/Å	10,7157(2)
b/Å	11,9298(2)
c/Å	011,7645(2)
α	90
β	105,802
γ	90
V/Å ³	1447,09(4)
Z	2
Dimensão Cristal/mm	0,76 x 0,24 x 0,11
θRange/°	1,79-29,52
<i>d</i> _{calc} /g cm ⁻¹	1,410
μ(Mo Kα)/mm ⁻¹	0,796
Fatores de transmissão (min/max)	0,794/0,917
Medidas de Reflexões /únicas	67620/4064
<i>R</i> _{int}	0,0564
Reflexões observadas	3459
[<i>F</i> _o ² >2σ(<i>F</i> _o ²)]	
Nº. Parâmetros Refinados	196
<i>R</i> [<i>F</i> _o ² >2σ(<i>F</i> _o ²)]	0,0346
<i>wR</i> [<i>F</i> _o ² >2σ(<i>F</i> _o ²)]	0,0987
S	1,0987
Pico RMS /	0,072

O complexo (**5**) foi cristalizado no sistema monoclinico, grupo espacial *P2₁/n* com duas unidades de repetição por célula unitária apresentando também geometria quadrática plana e a (Figura 4.31) mostra a representação térmica dos elipsoides para o complexo (**5**).

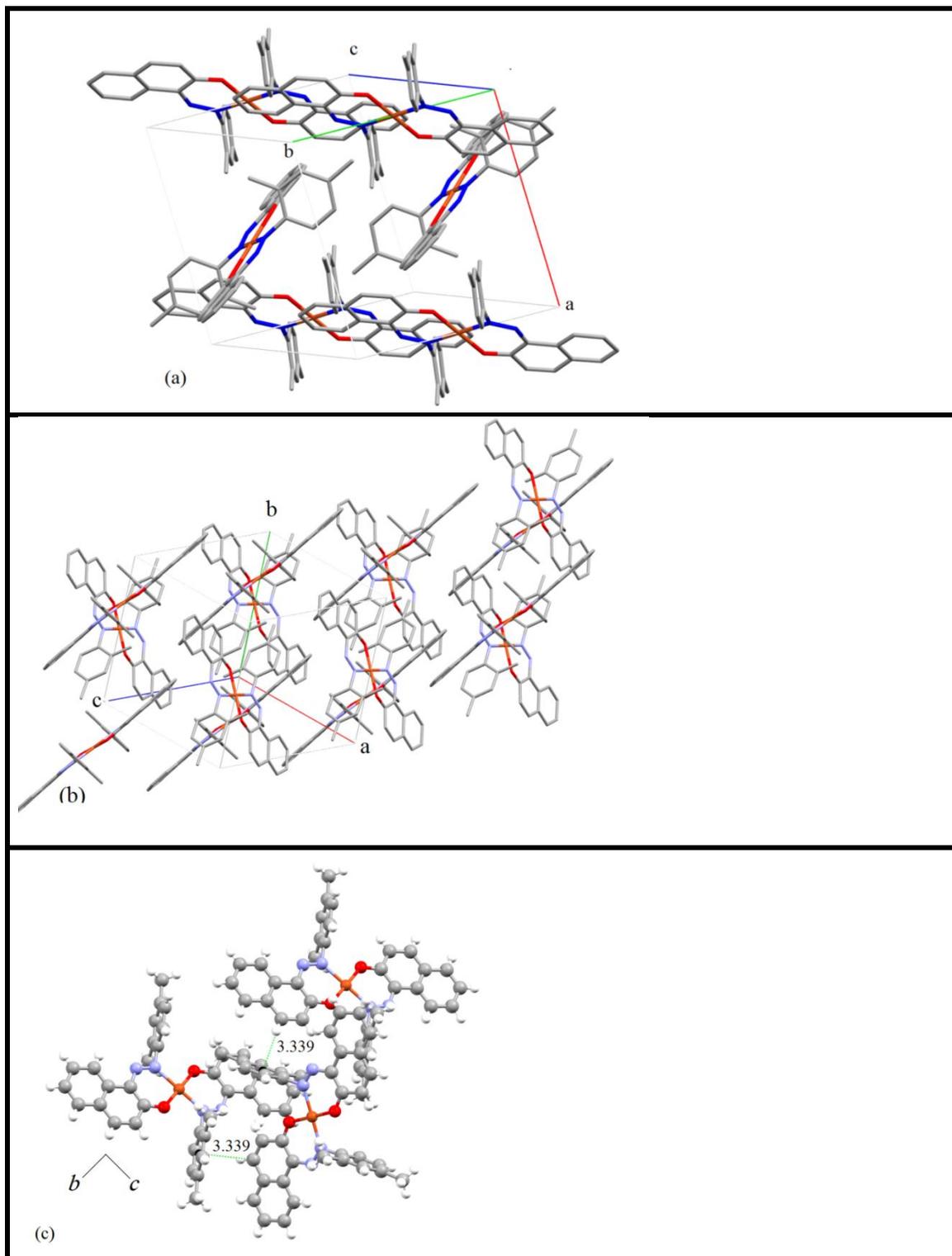
Note que a estrutura das representações dos elipsoides térmicos confirmam os resultados obtidos pela análise elementar (Tabela 4.20).

Figura 4.31: Representação térmica dos elipsoides para (5) mostrando a disposição atômica. Os elipsoides térmicos são dimensionados para o nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio são fixados em escala arbitrária.



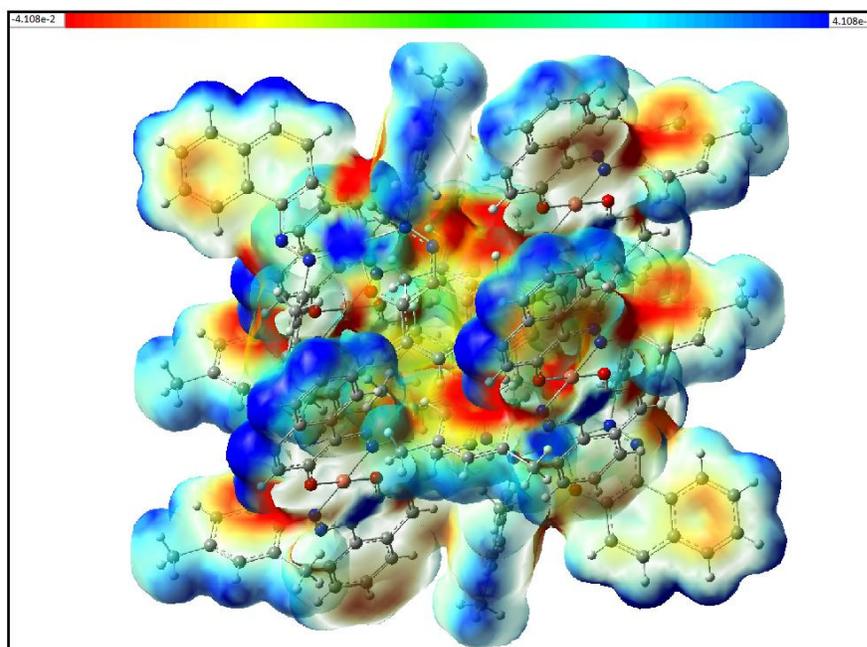
A coordenação para formação do complexo ocorreu com o metal localizado no eixo *b* da célula unitária estendendo-se sobre o plano *ac* (Figura 4.32a) e o empacotamento supramolecular ao longo do eixo *ab* é mostrado na (Figura 4.32b). Interações convencionais do tipo empacotamento π não foram encontradas neste complexo, embora este composto contenha vários centroides. No entanto, acreditamos que uma das interações que mantém o sistema supramolecular unido é uma fraca interação entre o CH presente no grupo naftol com o centroide adjacente do grupo fenil. Sendo a distância medida CH...centroide de 3,399Å (Figura 4.32c). Também é importante notar que os ângulos entre o centroide do anel fenil e o CH presente no grupo naftol é de 35,29Å. Apesar do ângulo de ligação não ser próximo de 0° ou 180° e o CH não estar perfeitamente direcionado para o centroide, esta interação parece ser uma das principais interações que mantém o sistema empacotado.

Figura 4.32: (a) célula unitária, (b) empacotamento supramolecular e (c) interações tipo CH \cdots π para o complexo *bis*-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatocobre(II).



Uma superfície de potencial eletrostático também foi construída para este complexo (Figura 4.33) e a distribuição dos elétrons sugere que em fase gasosa o anel fenil é a região do complexo que tem uma densidade de carga mais elevada e o hidrogênio do anel naftol foi caracterizado com eletropositivo, sugerindo que a interação não convencional CH... π dirigida para o centroide do anel de fenil é uma das interações responsáveis pelo empacotamento supramolecular deste sistema.

Figura 4.33: Superfície de potencial eletrostático (MEP) para o complexo bis-1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolatocobre(II)



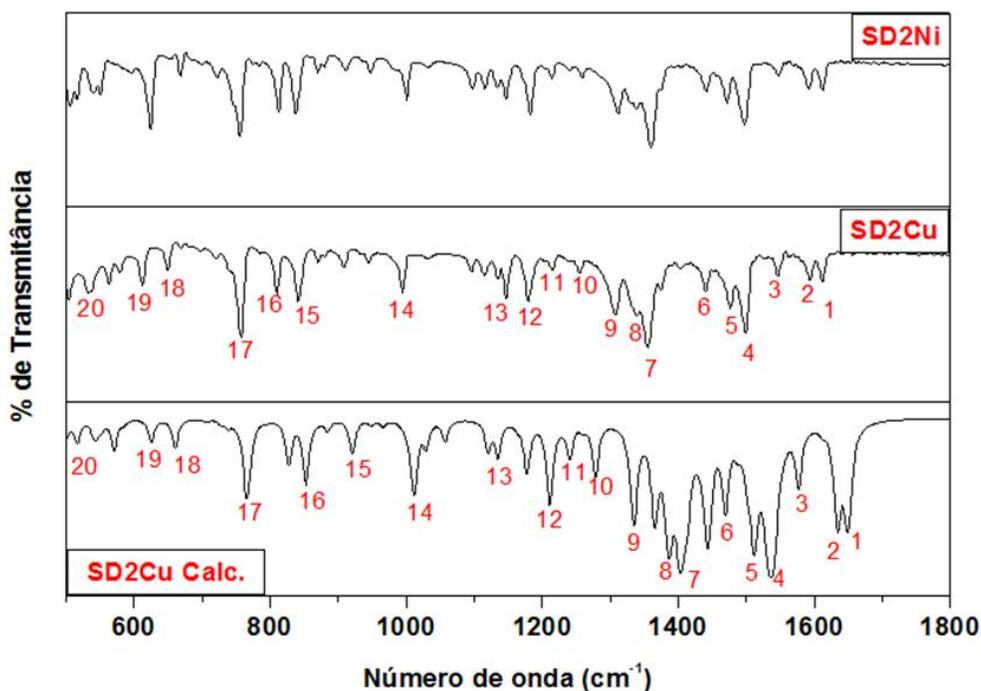
4.8.4 Análise espectroscópica

Para o complexo **(5)** foi realizado o cálculo de otimização de geometria e cálculo das frequências vibracionais no nível de teoria B3LYP/6-311G(d,p) sendo o espectro de infravermelho apresentado na Figura 4.35 e o espectro Raman na Figura 4.36. De uma maneira geral, podemos dizer que os espectros infravermelho e Raman de **(4)** a **(5)** apresentaram perfis similares, sugerindo fortemente o mesmo arranjo cristalino para as estruturas sintetizadas quanto ao modo de coordenação e aos tipos de ligantes envolvidos na formação dos arranjos supramoleculares. Como a diferença entre as estruturas é apenas a

troca do íon metálico, o perfil do espectro torna-se semelhante. A (Tabela 4.23) apresenta as principais atribuições para o complexo (5) enfatizando que; como não foram encontrados significativos deslocamentos das bandas pela troca dos íons metálicos nos complexos (4) e (5) sendo os valores dos números de onda para as principais atribuições iguais, diferenciando-se na intensidade de algumas bandas.

Como relatado anteriormente, as atribuições das principais bandas dos complexos (4) e (5) foram realizadas com a ajuda dos espectros teóricos e foi possível observar que os modos vibracionais para estes sistemas são divididos em dois principais grupos: modos vibracionais relacionados aos anéis naftóis e modos vibracionais relacionados a uma mistura entre todos os anéis aromáticos do sistema (fenil e naftol). Desta forma, os principais modos vibracionais são estiramentos simétricos [$v_s(\text{CC})$] e deformações angulares simétricas [$\delta_s(\text{CH})$] tais como ocorrem nas bandas 1, 2, 3, 6, 10 Figura 4.34 e Tabela 4.23 relacionadas com modos vibracionais presentes no anel naftol e as demais bandas cujas atribuições envolvam [$v_s(\text{CC}) + \delta_s(\text{CH})$] são compostas de uma mistura de modos vibracionais que compõem os anéis fenil e naftol. Também foram observadas as bandas 15, 16 e 17 Figura 4.34 Tabela 4.23 atribuições também assinaladas aos anéis naftol e fenil sendo a banda em *ca.* 948 e 760 cm^{-1} atribuídas a maior contribuição da deformação angular fora do plano [ωCH] presente nos anéis do grupo naftol e a banda em *ca.* 810 cm^{-1} devido à [ωCH] presente nos anéis do grupo fenil. As bandas em 1502, 1359 e 760 cm^{-1} bandas 4, 7 e 17 na Figura 4.34 e Tabela 4.23 foram as bandas mais intensas e atribuídas respectivamente a [$v_s\text{CC} + \delta\text{CH} + v_s\text{CO} + v_s\text{CN}$], [$v_s\text{CC} + \delta\text{CH} + v_s\text{CN}$] e [ωCH naftol]. As bandas em 1307 e 995 cm^{-1} (bandas 9 e 14 Figura 4.34 e Tabela 4.23) foram atribuídas respectivamente a [$v_s\text{CC} + \delta\text{CH}$] e a respiração do anel aromático [(δCCC)]. As bandas em 650, 612 e 535 cm^{-1} (bandas 18, 19 e 20 Figura 4.34 Tabela 4.23) foram atribuídas respectivamente aos modos de coordenação entre o íon metálico e o ligante [$v_s\text{NiO} + v_s\text{CC} / v_s\text{CuO}$], [$v_s\text{NiO} + \omega\text{CH} / v_s\text{CuO}$] e [$v_s\text{NiN} / v_s\text{CuN}$].

Figura 4.34: Espectros infravermelho experimental e teórico (B3LYP/6-311++G(d,p)) dos complexos *bis*-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatoniquel(II) (**4**), *bis*-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatocobre(II) (**5**) e sudan II.

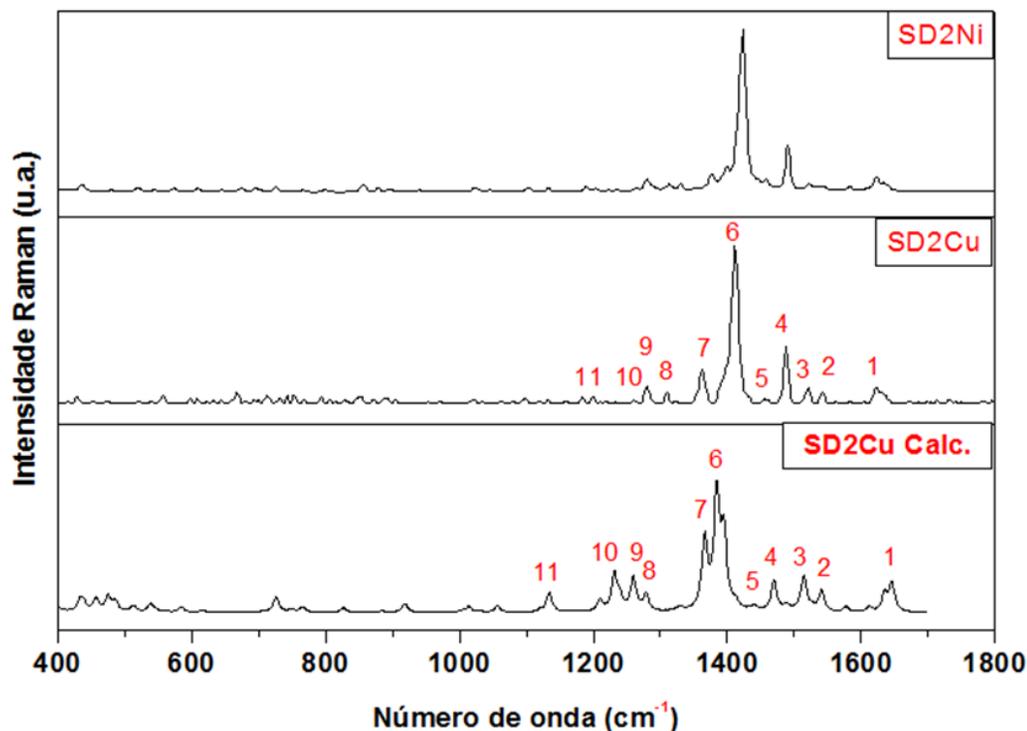


Assim como obtido para o espectro infravermelho, o espectro Raman apresentou bom acordo com os espectros experimentais (Figura 4.35) e onze bandas puderam ser seguramente atribuídas (Tabela 4.24). Destas destacamos (a banda 6 na Figura 4.36 e Tabela 4.24) em 1357 cm^{-1} como sendo a mais intensa atribuída a $[\nu_s\text{CN} + \nu_s\text{CO} + \nu_s\text{CC}]$ outras duas bandas também se destacam (a banda 4 e 7 na Figura 4.24 e Tabela 4.24) em 1443 e 1301 cm^{-1} atribuídas a $[\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH naftol}]$ e $[\nu_s\text{CCC} + \nu_s\text{NN}]$. Entretanto, a maioria das bandas são de fraca intensidade onde os principais modos vibracionais são atribuídos a $[\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}]$ tal como ocorre em 1597 , 1241 , 1184 e 1113 cm^{-1} e as bandas em 1205 e 1301 cm^{-1} atribuídas a respiração do anel aromático $[\nu_s\text{CCC}]$.

Tabela 4.23: Principais atribuições para os espectros infravermelho e Raman, experimentais e teóricos, calculados no nível de teoria B3LYP 6/311++G(d,p) para o complexo (**5**) valores dados em (valores em cm^{-1}).

IR			Raman		
SD2Cu calc.	SD2Cu expt.	Atribuições	SD2Cu calc.	SD2Cu expt.	Atribuições
1	1652	1611 m $\nu_s\text{CC}$ naftol	1646	1597 w	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
2	1634	1595 w $\nu_s\text{CC}$ naftol	1541	1506 w	$\nu_s\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CN}$
3	1575	1548 m $\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$ naftol	1513	1483 w	$\delta\text{CH} + \nu_s\text{CC} + \nu_s\text{CO}$
4	1540	1502vs $\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CO} + \nu_s\text{CN}$	1470	1443 m	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$ naftol
5	1512	1477 w $\nu_s\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CN}$	1438	1409 w	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{NN}$
6	1470	1440 w $\nu_s\text{CO} + \nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$ naftol	1385	1357 vs	$\nu_s\text{CN} + \nu_s\text{CO} + \nu_s\text{CC}$
7	1404	1359vs $\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CN}$	1365	1301 m	$\nu_s\text{CCC} + \nu_s\text{NN}$
8	1385	1336 s $\nu_s\text{CN} + \nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$	1278	1241 w	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
9	1365	1307 m $\delta\text{CH} + \nu_s\text{CC}$	1260	1205 w	$\nu_s\text{CCC}$
10	1278	1255 w $\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$ naftol	1233	1184 w	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
11	1240	1215 w $\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$	1134	1113 w	$\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH}$
12	1210	1183 m $\nu_s\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu_s\text{CN}$			
13	1136	1149 m $\delta_{\text{as}}\text{CH}$			
14	1011	995 m δCCC			
15	852	948 w ωCH naftol			
16	828	810 s ωCH fenil			
17	767	760 vs ωCH naftol			
18	662	650 m $\nu_s\text{NiO} + \nu_s\text{CC} / \nu_s\text{CuO}$			
19	627	612 w $\nu_s\text{NiO} + \omega\text{CH} / \nu_s\text{CuO}$			
20	517	535 w $\nu_s\text{NiN} / \nu_s\text{CuN}$			

Figura 4.35: Espectro Raman dos complexos *bis*-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatoniquel(II) (4) ,*bis*-1-(2,4-xylyl-azo)-2-naftolatocobre(II) (5) experimental e teórico no nível (B3LYP/6-311++G(d,p)).



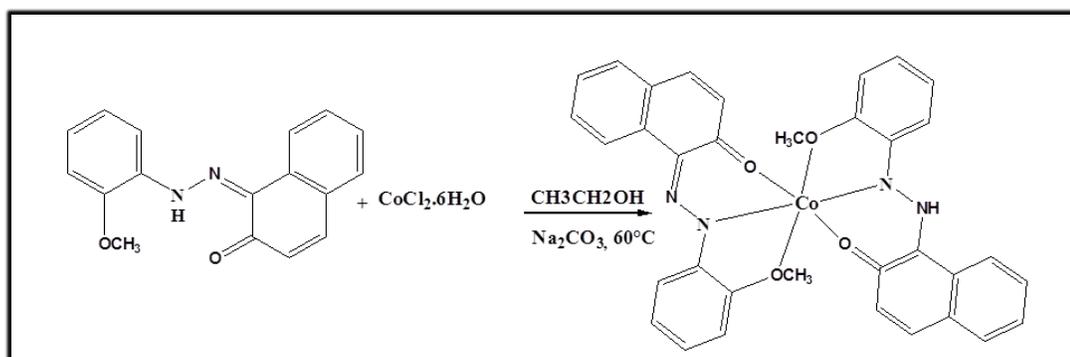
4.9 SÍNTESE DO COMPLEXO *bis*-1-(2-metoxi-fenil-2-azo)-naftolatocobalto (III).etanol (6)

4.9.1 Procedimento experimental

Para se obter o composto, *bis*-1-(2-metoxi-fenil-azo)-2-naftolatocobalto(III) etanol (6), foi utilizado procedimento experimental semelhante ao descrito para os compostos de (1) à (5) Figura 4.36, foi adicionado 1 mol de 1-fenil-azo-2-naftol dissolvido em 30 ml de etanol em presença de 1 mol de Na₂CO₃ com agitação constante. Em seguida, foi adicionado aos poucos dissolvido em água deionizada, 1 mol de cloreto de cobalto hexahidratado. A reação ocorreu em refluxo a 60 °C mantido por 8 horas produzindo um sólido

de coloração laranja o qual foi filtrado e lavado com água deionizada. O produto foi seco, pesado e apresentou um rendimento de 45%. O ponto de fusão medido foi acima de 350°C e o resultado de análise elementar mostrou uma relação 2:1:1 ou seja, dois azocorantes atuando como ligante para um íon metálico e uma molécula de etanol coordenada ao sistema. Os valores teóricos para CHN são: 65,55% C; 4,89% H, 8,49% N e os valores observados foram: 64,32% C; 5,02% H e 9,02% N para a fórmula molecular $C_{34}H_{26}CoN_4 \cdot C_2H_6O$, a qual foi obtida por difração de raios X.

Figura 4.36: Esquema utilizado para a síntese do composto de coordenação tendo o Sudan Red G como ligante.



A ideia inicial era coordenar os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} com o ligante Sudan Red G. Entretanto, o composto de coordenação tendo o cobalto como átomo nuclear já havia sido descrito na literatura e a reação para formação de novos compostos de coordenação tendo os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} não ocorreu nas condições testadas. A substituição do metanol pelo etanol usado como solvente propiciou a formação de um novo composto de coordenação **(6)**.

4.9.2 Análise Cristalográfica

A natureza cristalina do composto supramolecular $Co(SRG)_2 \cdot CH_3CH_2OH$ obtido da reação envolvendo o ligante SRG e o cloreto de cobalto tendo o etanol como solvente foi revelada através da análise por difração de monocristal. A Tabela 4.24 apresenta os principais dados cristalográficos do composto **(6)** e a Tabela 4.25 mostra os principais

parâmetros estruturais. O composto **(6)** cristalizou no sistema monoclinico apresentando grupo espacial $P2_1/c$. A (Figura 4.37) apresenta a unidade de repetição para esta estrutura. É importante notar que a estrutura é formada por dois diferentes blocos construtores. O primeiro destes blocos é formado através da coordenação entre dois azos corante Sudan Red G e o íon cobalto; o íon metálico coordenado aparece em uma geometria octaédrica ligeiramente distorcida, com os ângulos de ligação entre os átomos O1–Co1–O4, O3–Co1–O2 e N1–Co1–N3, apresentado valores de $155,2^\circ$; $163,1^\circ$ e $173,8^\circ$, respectivamente. Estes valores, quando comparado com os mesmos ângulos de uma geometria octaédrica perfeita mostra um valor inferior, o que pode ser justificado pela formação na estrutura de anéis de cinco membros, entre os átomos de Co1-O1-C6-C1-N1 e Co1-O2-C23-C18-N3 do complexo e como consequência, a estrutura necessita de uma maior curvatura nestes ângulos de ligação distorcendo o octaedro. Também foi observado que neste bloco construtor, ambas as moléculas do ligante SRG não são completamente planar, introduzindo um pequeno ângulo de torção entre os anéis dos grupos naftol e fenil, coordenados ao sítio metálico, originando um isômero *meridional* com ambos os ligantes de forma perpendicular uns em relação aos outros. A formação de um isômero facial é mais difícil de ocorrer devido ao impedimento estérico da estrutura e mudança da planaridade deste ligante. O outro bloco construtor observado na unidade de repetição da estrutura refere-se a uma molécula de etanol, obtido a partir de etanol, solvente utilizado para síntese. Também podemos observar através da unidade de repetição que a interação entre os dois blocos formados ocorre com a interação de hidrogênio de $2.817(5)$ Å, entre os átomos O5...O4 sendo classificada como de média intensidade (DINIZ, *et al* 2002).

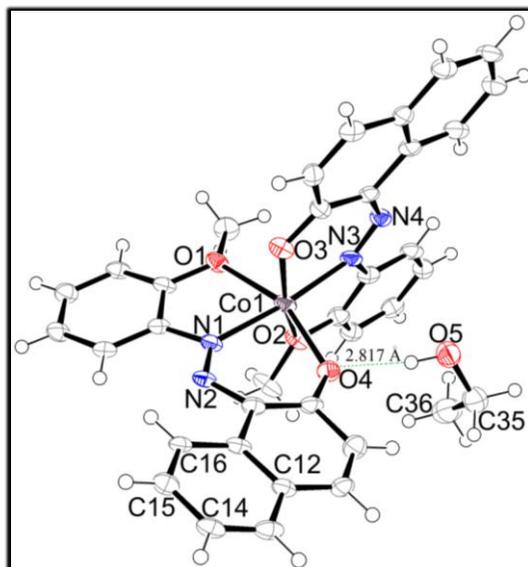
Tabela 4.24: Dados cristalográficos referentes ao refinamento da estrutura: $\text{Co}(\text{SRG})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (6).

Composto	$\text{Co}(\text{SRG})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Fórmula	$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{CoN}_4\text{O}_5$
Peso molecular/g mol ⁻¹	659,59
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	$P2_1/c$
a/Å	18,7874(16)
b/Å	11,5005(5)
c/Å	15,0000(10)
α	90,00
β	108,669(9)
γ	90,00
V/Å ³	3070,4(4)
Z	4
Dimensão cristal/mm	0,68x0,24x0,20
D _{calc} /g cm ⁻³	1,427
$\mu(\text{Mo K } \alpha)/\text{cm}^{-1}$	0,610
Fator de transmissão (min/max)	0,839/0,885
Medidas de Reflexões /únicas	16338/6287
Reflexões observadas	4277
$[\text{F}_o^2 > 2 \sigma(\text{F}_o^2)]$	
Nº. parâmetros observados	420
$R[\text{F}_o^2 > 2\sigma(\text{F}_o^2)]$	0,0798
$wR[\text{F}_o^2 > 2\sigma(\text{F}_o^2)]$	0,1936
S	1,055
Pico RMS	0,155

Tabela 4.25: Principais ângulos e distâncias de ligação selecionados para o composto $\text{Co}(\text{SRG})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**6**).

Distância de $\text{Co}(\text{SRG})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ligação/Å		Distância de $\text{Co}(\text{SRG})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ligação/Å	
Co1 – O3	1,955(3)	O4 – O9	1,297(5)
Co1 – O4	1,984(3)	N3 – N4	1,285(5)
Co1 – N3	2,031(4)	N3 – C18	1,423(5)
Co1 – N1	2,046(3)	N1 – N2	1,292(5)
Co1 – O2	2,186(3)	N1 – C1	1,419(5)
Co1 – O1	2,194(3)	O3 – C26	1,291(5)
O1 – C6	1,375(5)	N4 – C25	1,349(5)
O1 – C7	1,431(5)	N2 – C8	1,378(6)
Ângulos de Ligação/°			
O3 – Co1 – O4	103,95(13)	O3 – Co1 – O2	163,08(12)
O3 – Co1 – N3	88,62(13)	O4 – Co1 – O2	87,89(12)
O4 – Co1 – N3	99,39(13)	N3 – Co1 – O2	77,40(13)
O3 – Co1 – N1	89,38(13)	N1 – Co1 – O2	103,53(13)
O4 – Co1 – N1	86,74(13)	O3 – Co1 – O1	93,52(12)
N3 – Co1 – N1	173,85(14)	O4 – Co1 – O1	155,18(12)
Ligação de Hidrogênio (D \cdots A/Å)			
O5 – H5O \cdots O4	2,817(5)		
C16 – H16 \cdots N2	2,754(5)		

Figura 4.37: Representação térmica dos elipsoides para (6) mostrando a disposição atômica. Os elipsoides térmicos são dimensionados para o nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio são fixados em escala arbitrária.



As interações supramoleculares são observadas na (Figura 4.38) e o arranjo bidimensional na Figura 4.39. Apesar da estrutura do complexo possuir vários anéis aromáticos, interações do tipo π -stacking não foram observadas. Um exemplo deste fato pode ser observado na Figura 4.38 onde a distância centroide-centroide dos anéis do grupo fenil aos anéis naftóis apresentaram os valores de 5,295 e 4,857 Å, que não correspondem a um empacotamento tipo π (KHLOBYSTOV, *et al* 2001), que ocorrem com distâncias centroide-centroide próximas a 3,80 Å. Uma segunda ligação de hidrogênio, intramolecular não convencional também pode ser observada no ligante SRG. Esta ligação ocorre entre os átomos C16-H16...N2 com distância de 2,754 (5) Å e ângulo de ligação de 99,58 °. O baixo valor deste ângulo de ligação de hidrogênio ocorre devido a hibridação do C16 que é sp^2 , devido à conformação da molécula se opõe a uma orientação direta entre os átomos C16-H16 ... N2 para formar um ângulo de 180 °, o que resulta em uma ligação de hidrogênio considerada mais eficaz (DESIRAJU, 2003).

Figura 4.38: Interações supramoleculares do tipo empacotamento π ligações de hidrogênio; ambas estão paralelas ao plano ab para o complexo (6).

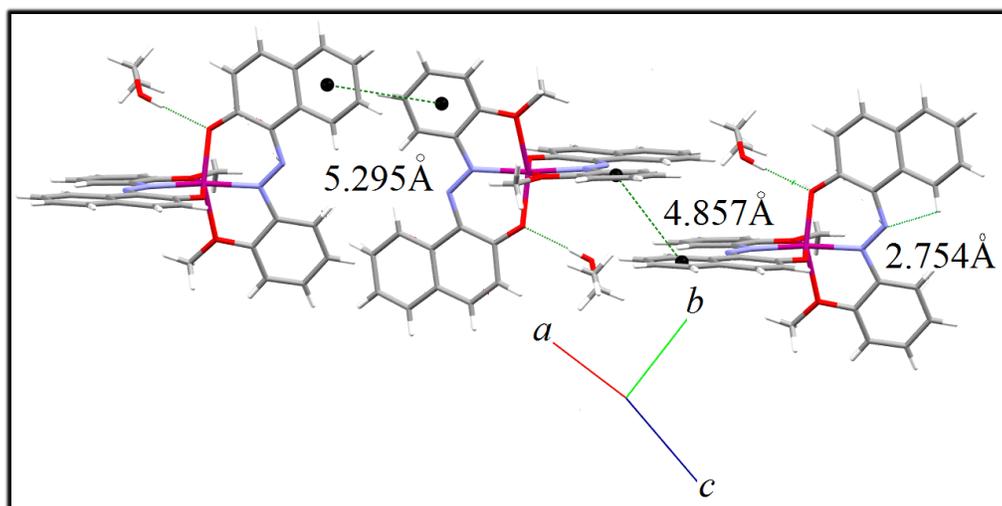
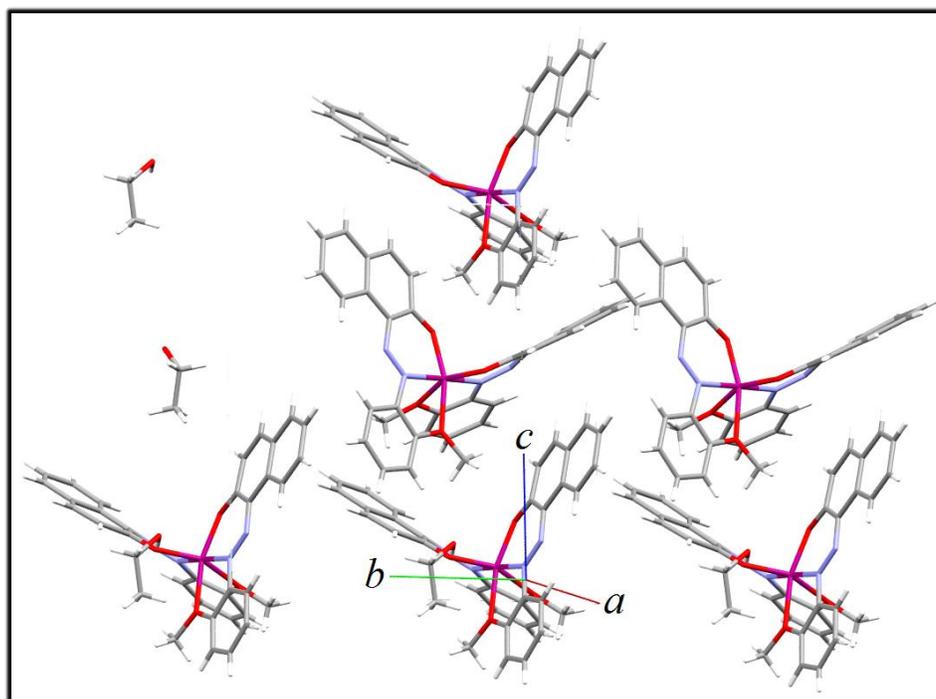


Figura 4.39: Arranjo bidimensional paralelo ao plano bc para o composto (6).



4.9.3 Análise espectroscópica

Espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada na caracterização espectroscópica do complexo SRGCO Figura 4.40 e Tabela 4.26. Várias bandas presentes no espectro do ligante SRG tiveram suas intensidades reduzidas pela perda do nitrogênio do grupo azo tais com a banda em 1500 cm^{-1} , 1484 cm^{-1} , 1252 cm^{-1} e 1206 cm^{-1} atribuída ao ligante como sendo $[\delta_s(\text{NH}) + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CN})]$, $[\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})]$, $[\delta(\text{NH}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{NN})]$, $[\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})]$ respectivamente. As bandas do complexo SRGCO em 1497 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} , 1268 cm^{-1} e 1213 cm^{-1} foram atribuídas aos mesmos modos vibracionais. A banda de maior intensidade atribuída ao complexo metálico foi em 1337 cm^{-1} atribuída a $[\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CN}) + \nu(\text{CC})]$ (esta banda não aparece no ligante SRG). Outras bandas de forte intensidade no complexo metálico $1305/1142/748\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas a $[\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})]$. As bandas em $653/489\text{ cm}^{-1}$ e $622/528\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas a $[\nu\text{CoO} + \nu\text{CC}]$ e $[\nu\text{CoN} + \nu\text{CC}]$ característica da ligação metal ligante.

Figura 4.40: Espectro infravermelho experimental do Sudan Red G e do complexo
(6).

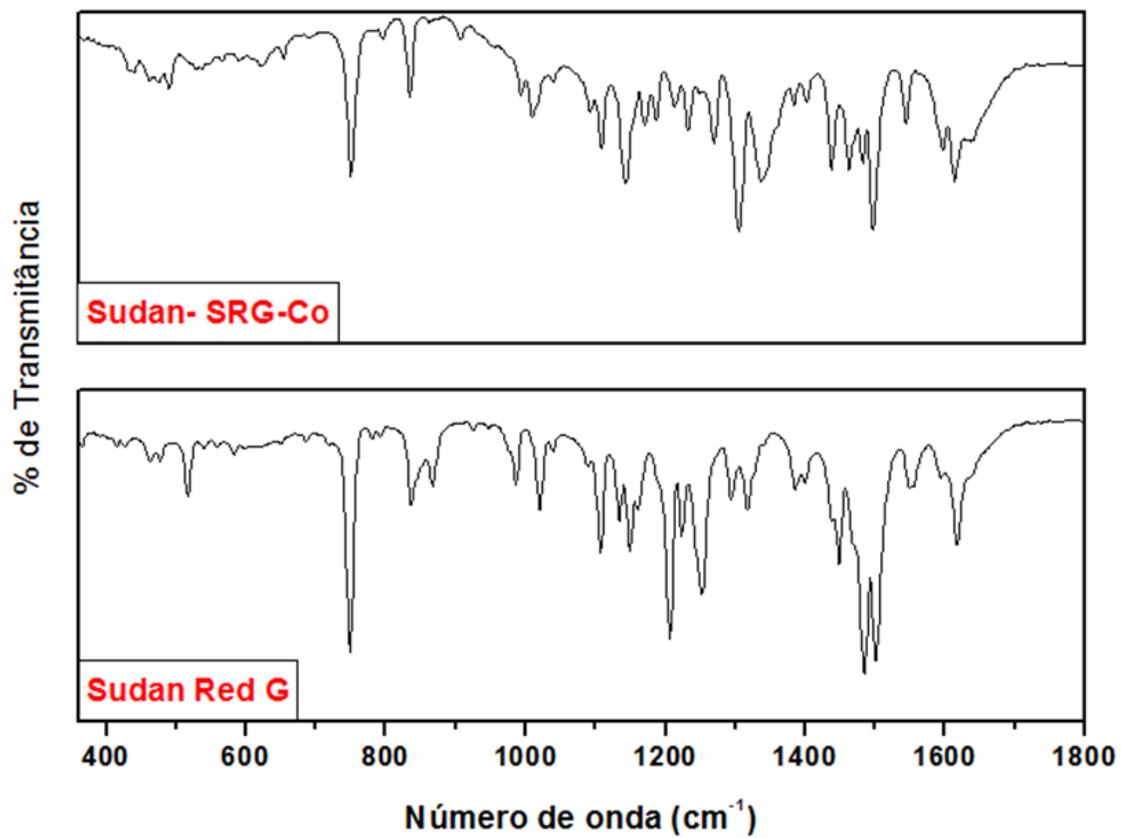


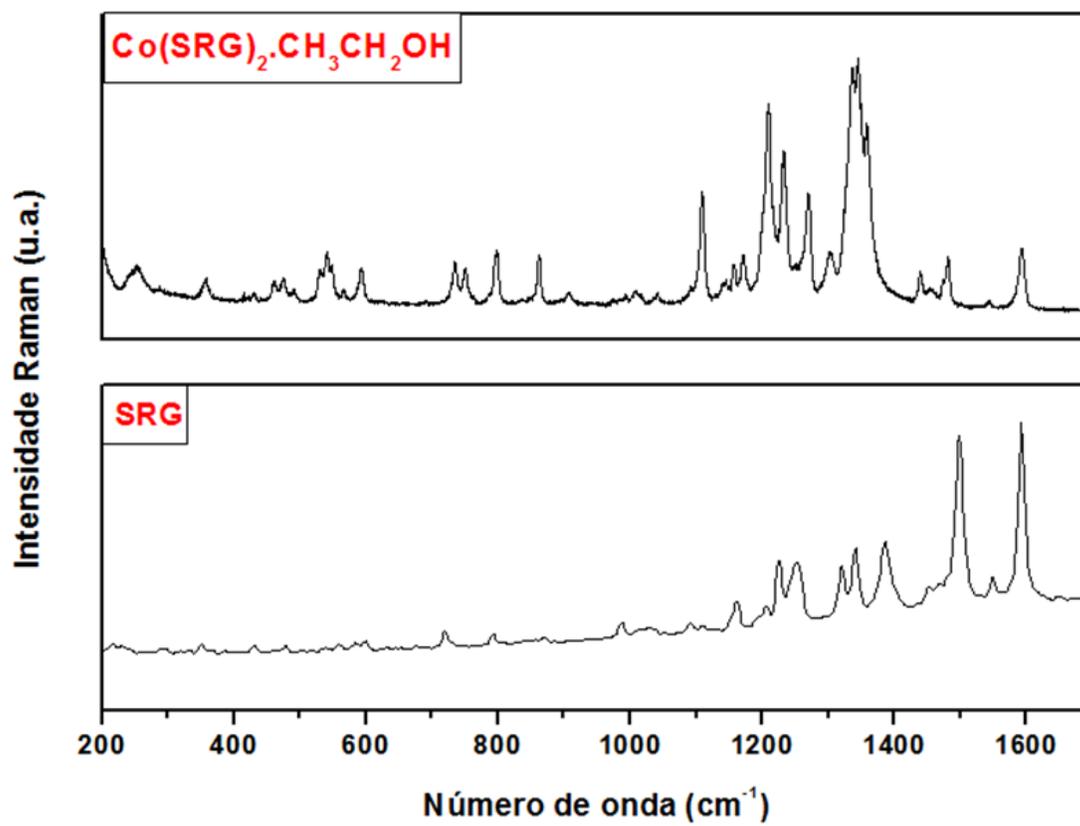
Tabela 4.26: Principais atribuições para as bandas nos espectros infravermelho e Raman experimentais para o complexo $\text{Co}(\text{SRG})_2\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**6**) valores dados em (valores em cm^{-1}).

IR			Raman		
SRG	$\text{Co}(\text{SRG})_2\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Atribuições	SRG	$\text{Co}(\text{SRG})_2\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Atribuições
1616 w	1613 w	νCC naftol	1592 s	1592 w	$\nu\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu\text{CC}$
1593 w	1596 w	νCC naftol	1543 w	1543 w	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu\text{CN}$
1548 w	1544 w	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH}$ naftol	1497 vs	1481 w	$\nu\text{CN} + \delta\text{CH} + \nu\text{CC}$
1500 s	1497 m	$\nu\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu\text{CN}$	1386 m	1358 vs	$\delta\text{CH} + \nu\text{CC} + \nu\text{NN}$
1484 vs	1480 w	$\nu\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu\text{CC} + \nu\text{CN}$	1341 m	1344 vs	$\nu\text{CC} + \delta_s\text{CH}$
1446 m	1437 m	$\nu\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu\text{CC} + \nu\text{CN}$	1320 w	1335 vs	$\delta\text{CH} + \nu\text{CO} + \nu\text{CC}$
1385m	1385 w	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH}$	1254 w	1269 m	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu\text{CO}$
	1337 s	$\nu\text{CO} + \delta\text{CH} + \nu\text{CN} + \nu\text{CC}$	1224 w	1232 s	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu\text{C-O-C}$
1317 m		$\delta\text{CH} + \nu\text{CN} + \nu\text{CC}$	1205 w	1209 vs	$\nu\text{CC} + \delta_s\text{CH}$
1293 w	1305 s	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH}$		1171 w	$\nu\text{CC} + \delta_s\text{CH}$
1250 s	1268 w	$\delta\text{CH} + \nu\text{CO} + \nu\text{NN}$	1160 w	1156 w	$\nu\text{CC}, \delta\text{CH}$
1224 w	1229 s	$\delta\text{CH} + \nu\text{CO} + \nu\text{NN}$		1109 s	$\nu\text{CC} + \delta_s\text{CH}$
1206 vs	1213 vs	$\delta\text{CH} + \nu\text{CC}$	987 w	1008 w	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu\text{CN}$
1148 m	1142 w	$\delta\text{CH} + \nu\text{CC}$	869 w	861 w	$\nu\text{CC} + \delta_s\text{CH}$
1107 m	1108 m	$\delta\text{CH} + \nu\text{CO} + \nu\text{CC}$	792 w	798 w	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu\text{C-O-C}$
1019 m	1005 w	$\delta\text{CH} + \nu\text{C-O},$	717 w	735w	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu\text{C-O-C} + \nu\text{CN}$
835 m	835m	$\omega_{\text{as}}\text{CH} + \omega_{\text{s}}\text{CC}$	598 w	591 w	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH} + \nu\text{NN} + \nu\text{CO}$
748 vs	750 s	$\delta\text{CH} + \nu\text{CC}$		565 w	$\omega\text{CH} + \nu\text{CoN}$
	653/489w	$\nu\text{CoO}/ \nu\text{CoO} + \nu\text{CC}$		252 w	$\nu\text{CoN} + \omega\text{CH}$
	622/528w	$\nu\text{CoN}/ \nu\text{CoN} + \nu\text{CC}$			

Espectroscopia Raman também foi usada na elucidação estrutural do complexo (**6**), (Figura 4.41 e Tabela 4.27), neste sentido, as bandas em 1224 cm^{-1} do ligante SRG

atribuídas a $[\delta_s(\text{NH}) + \nu(\text{C-O-C}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CC})]$ foram deslocadas no complexo **(6)** para 1232 cm^{-1} devido à perda do próton do grupo azo e a formação de uma ligação entre o oxigênio do grupo éter com o íon metálico. As bandas em $565/252 \text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas aos modos vibracionais $[\nu(\text{CoN}) + \omega(\text{CC})]$ confirmando a ligação entre o íon metálico e o nitrogênio do grupo azo. Um conjunto de bandas com um perfil bastante interessante ligante/complexo foi formado em $1386/1358 \text{ cm}^{-1}$, $1341/1344 \text{ cm}^{-1}$ e $1320/1320 \text{ cm}^{-1}$. No ligante são bandas de média intensidade e no complexo de alta intensidade e foram atribuídas respectivamente a $[\delta(\text{CH}) + \nu(\text{N-N}) + \nu(\text{CC})]$, $[\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})]$ e $[\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CC})]$. A justificativa para aumento das intensidades destas bandas pode estar relacionada à formação da ligação Co-N e Co-O. Outra banda também interessante para o complexo **(6)** foi à banda em 1109 cm^{-1} e que não está presente no ligante SRG atribuída a $[\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})]$. No ligante SRG, as bandas de maiores intensidade foram $1598/1498 \text{ cm}^{-1}$ devido a $[\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CC})]$ e $[\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CC})]$ e no complexo estas bandas possuem fraca intensidade. No que tange à molécula de etanol presente na estrutura cristalina de **(6)**, o espectro IR, tanto quanto o espectro Raman não foram eficientes na determinação de modos vibracionais que pudessem ser atribuídos de forma inequívoca a molécula de etanol.

Figura 4.41: Espectro Raman do ligante Sudan Red G e do complexo (6).



5. CONCLUSÕES:

Uma nova estrutura para o azocorante Sudan I foi identificada por difração de Raios X, e a presença no estado sólido do tautômero NH foi confirmada; interações intermoleculares fracas foram observadas, tais como o empacotamento π , ligação de hidrogênio não convencional tipo CH...O além da interação (N... π) tipo dipolo-dipolo entre o centroide do grupo naftol e o grupo azo. Para todos os derivados estudados, os espectros de infravermelho e Raman foram atribuídos com a ajuda da análise dos modos normais e também sugerem a forma hidrazo como predominante. Nos espectros de infravermelho bandas intensas foram atribuídas a deformação angular δ NH em *ca.* 1500 e 840 cm^{-1} . Evidências semelhantes quanto à predominância do tautômero NH foram observadas no espectro Raman, além de uma banda intensa em *ca.* 1400 cm^{-1} , devido ao estiramento C=N. A análise em solução por espectroscopia de RMN reforça a predominância do isômero NH. Para o Sudan I os deslocamentos químicos observados (em CDCl_3) para H α e C12 foram de 16,2 ppm e 171,8 ppm que caracterizam a forma hidrazo, se compararmos com os valores correspondentes previstos de 16,8 ppm e 182,9 ppm para o isômero NH e 15,4 ppm e 157,6 ppm para isômero OH. A análise de RMN de ^{13}C e ^1H evidência em solução de clorofórmio a presença de uma mistura entre os dois isômeros do Sudan II tendo 57% do tautômero NH e 43% do tautômero OH. Em suma, todos os resultados espectroscópicos e teóricos mostram que a família de azocorantes simples derivados do Sudan I apresenta a estrutura hidrazo como a predominante, quando comparado com a forma "azo" principalmente em solventes altamente polarizáveis.

O estudo sobre o equilíbrio tautomérico também foi estendido a dois outros diazocorantes derivados do Sudan I sendo eles, o Sudan III e o Sudan IV. A mesma metodologia estrutural e espectroscópica foi usada na elucidação do equilíbrio tautomérico, nestes dois diazocorantes, e os resultados foram praticamente os mesmos. Sugerindo que a forma tautomérica NH é a forma majoritária em presença dos solventes (éter, diclorometano, acetato de etila, clorofórmio, etanol e n-hexano), em fase gás. Os resultados de para os deslocamentos químicos observados (em CDCl_3) para H α e C12 foram novamente esclarecedores apontando um deslocamento do sinal do H α de 16,38 ppm e

para o C12 igual a 175,80 ppm sinais de deslocamento químico que caracterizam a forma hidrazo para o Sudan III como a forma predominante.

Neste trabalho também relatamos a síntese e caracterização espectroscópica envolvendo íons de metais de transição níquel, cobre e cobalto complexados com derivados do 1-fenil-azo-2-naftol e completamente caracterizados através de diversas técnicas tais como difração de raios X, espectros vibracionais e cálculos teóricos. Foram sintetizados seis novos compostos supramoleculares, sendo eles: bis-1-(fenil-azo)-2-naftolatoníquel(II) **(1)**, bis-1-(fenil-azo)-2-naftolacobre(II) **(2)** e tris-1-(fenil-azo)-2-naftolacobalto(III) **(3)**, bis-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolatoníquel(II) **(4)** e bis-1-(2,4-Xylyl-azo)-2-naftolacobre(II) **(5)** e $[\text{Co}(\text{SRG})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ **(6)**, onde SRG é Sudan Red G azo corante. Para o complexo **(6)**, o arranjo estrutural exibe o íon metálico coordenado com dois ligantes SRG em uma geometria octaédrica ligeiramente distorcida, com a formação de um isômero classificado como *meridional*. A unidade de repetição é unida por uma molécula de etanol, a partir do solvente utilizado na reação; etanol pode ser visto como um bloco construtor, uma vez que ajuda na estabilidade da estrutura cristalina através da formação de interações supramoleculares tais como ligação de hidrogênio entre as unidades moleculares $[\text{Co}(\text{SRG})_2]$ e a molécula de etanol. Além disso, pode-se deduzir que a molécula de etanol é também responsável pelo o preenchimento de espaços vazios em todo o arranjo tridimensional supramolecular, devido ao seu pequeno tamanho. Para o composto **(1)** e **(2)**, acreditamos que por serem espécies isoestruturais as forças intermoleculares responsáveis pelo empacotamento são do tipo π -stacking assim como no complexo **(3)**. Nos complexos **(4)** e **(5)** interações de CH--- π não convencionais foram encontradas. Análise espectroscópica foi utilizada como uma importante ferramenta para a caracterização e confirmação da coordenação dos blocos construtores, sobretudo pela intensidade de muitas bandas que foram alteradas pela perda do próton (NH) para formação dos complexos de coordenação. A química teórica desempenhou um papel de destaque nas atribuições dos espectros infravermelhos e Raman. Este trabalho demonstra que a utilização de ligantes orgânicos multifuncionais contendo a ponte azo e átomos de oxigênio podem agir como blocos construtores poderosos para a preparação de diversos complexos supramoleculares.

REFERÊNCIAS

AHUIR J. L. P.; SILVA, E.; TUNON, I. **Journal of Computational Chemistry**. 15, p. 1127-1138, 1994.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, Referência bibliográfica de documentos eletrônicos Disponíveis em <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 24 de maio de 2014.

AMOVIL, C.; MENNUCCI, B. **Journal Physical Chemistry B**. 101, p. 1051-1057, 1997.

ANTUNES, L. M. G.; ARAÚJO, M. C. P. **Revista de Nutrição**, 2, p. 81-88, 2000.

ALMEIDA, M. R.; DOS SANTOS, H. F.; DE OLIVEIRA, L.F.C.; STEPHANI, R. **The Journal of Physical Chemistry. A**. 114, p. 526-534, 2010.

ANTONOV, L. STOYANOV, S. **Dyes and Pigments**, 28, p. 31-39, 1995.

ANTONOV, L.; KAWAUCHI, S.; SATOH, M.; KOMIYAMA, J. **Dyes and Pigments**, 38, p. 157-164, 1998.

ANTONOV, L.; KAWAUCHI, S.; SATOH, M.; KOMIYAMA, J. **Dyes and Pigments**, 40, p. 163-170, 1999.

ANTONOV, L.; KURTEVA, V.; CROCHET, A.; MIROLO, L.; FROMM, K. M.; ANGELOVA, S. **Dyes and Pigments**, 92, p. 714-723, 2011.

BARROS, A. A.; BARROS, E. B. P. **A química dos alimentos** São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2010.

BARONE, V.; COSSI, M.; TOMASI, J.; **Journal Chemical Physical**. 107, p. 3210-3221, 1997.

BONDI, A. **Journal Physical Chemistry**. 68, p. 441-451, 1964.

BEAUDOUIN, E.; KANNY, G.; LAMBERT, H. **Annals Allergy Asthma Immunology Journal**. 74, p. 427-430, 1995.

BECKE, A. D. **Physical Review A**, 38, p. 3098-3100, 1988.

BERTOLASI, V.; GILLI, P.; GILLI, G. **Current Organic Chemistry**, 13, p. 250-268, 2009.

BISWAS, N.; UMAPATHY, S. **Journal of the Physical Chemistry. A**. 104, p. 2734-2745, 2000.

BLESSING, R. H. **Acta Crystallographica Section A** 51, p. 33-38, 1995.

CANCES, E.; MENNUCCI, B.; TOMASI, J. **The Journal of Chemical Physics** 107, p. 3032-3041, 1997.

CAILLET, J.; CLAVERIE, P.; PULLMAN, B. **Acta Crystallographica Section B**, 34, p. 2366. 1978.

CATANHO, M., MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. J. **Química Nova**, 29, p. 983-989, 2006.

COLOUR INDEX, **The Society of Dyers and Colourists**, Bradford, UK, Vol 4, 3ª edição, 1971.

CONAB, Estudo de prospecção de Mercado Safra 2008/2009. Brasília (DF), setembro de 2008. Acessado em www.conab.gov.br em 20 de fevereiro de 2014.

CHEN, G. J.; QIAO, X.; QIAO, Q. P.; *et al.* **Journal of Inorganic Biochemistry**, 105, p. 119-126, 2011.

CHEON, K.; PARK, Y. S.; KAZMAIER, P. M.; BUNCEL, E. **Dyes and Pigments**. 53, p. 3–14, 2002.

CHONG-YANG, L.; Vincent, L.; Allen, J. B. **Chemistry of Materials**, 9, p. 943, 1997.

CLARK, R. J. H.; DINES, T. J. **Angewandte Chemie International Edition in English**, 25, p. 131-138, 1986.

DA SILVA JUNIOR, A. M. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, 2009.

DOS SANTOS, H. F.; DE ALMEIDA, W. B.; DO VAL, A. M. G.; GUIMARÃES, A. C. **Química Nova**, 22, p. 732, 1999.

DHARMALINGAM, V.; RAMASAMY, A. K.; BALASURAMANIAN, V. **E-Journal of Chemistry**, 8, p. S211-S224, 2011.

DE OLIVEIRA, L. F. C. **Tese de doutoramento**, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo 1991.

DESIRAJU, G. R. **Crystal Design: Structure and Function**, John Wiley & Sons, Ltda. 2003.

DINIZ, R.; ABREU, H.A.; DE ALMEIDA, W.B.; SANSIVIERO, M. T. C.; FERNANDES, N. G. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 5, p. 1115-1123, 2002.

DOWNHAM, A.; COLLINS, P. **International Journal of Food Science & Technology**, 35, p. 5-22, 2000.

EBEAD, Y. H. **Dyes and Pigments**. 92, p. 705-713, 2011.

FARRUGIA, L. J. **ORTEP-3. Journal of Applied Crystallography**, 30, p. 565, 1997.

FILAROWSKI, A.; **The history of the chemistry. Resonance**. September, 2010.

FLORIS, F. M.; TOMASI, J.; AHUIR, J. L. P. **Journal of Computational Chemistry**, 12, p. 784-791, 1991.

FLORIS, F. M.; TOMASI, J. **Journal of Computational Chemistry**, 10, p. 616-627, 1989.

FORESMAN, J. B.; KEITH, T. A.; WIBERG, K. B.; SNOONIAN, J.; FRISH, M. J. **Journal Physical Chemistry**. 100, p. 16098-16104, 1996.

FREEK, P. J.; HOEBEN, J. M.; *et al.* **Chemical Reviews**, 105, p. 1491-1546, 2005.

GARCIA, H. C. **Tese de doutoramento**, Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, 2013.

GARCIA, H. C. **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, 2009.

GAUSSIAN 09.; Frisch, M. J. *et al.* **Gaussian, Inc.**: Wallingford, CT, 2009.

GORDON, M. S.; BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.; PIETRO, W. J.; HEHRE, W. J. **Journal of the American Chemical Society**, 104, p. 2797, 1982.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M. V. B. **Química Nova**, 23 (1), p. 71-78, 2000.

GHANADZADEH, A. G.; MOGHADAM, M.; ZAKERHAMIDI, M. S.; MORADI, E. **Dyes and Pigments**. 92, p. 1320-1330, 2012.

WEST, R. C. **Hand book of chemistry and physics**. 1981.

HIHARA, T.; OKADA, Y.; MORITA, Z. **Dyes and Pigments**, 59, p. 25-41, 2003.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Physical Review B**, Washington, v. 136, 3B, p. 864-871, 1964.

HUNGER, K. **Industrial Dyes Chemistry, Properties, Application**. Wiley-VCH, Darmstadt, Alemanha, 2003.

KENNEDY, A. R.; KIRKHOUSE, J. B. A.; PUISSEGUR, O.; MCCARNEY, K. M.; SMITH, W. E.; STAUNTON, E.; TEAT S. J.; CHERRYMAN, J. C.; JAMES, R. **Chemistry – A European Journal**, 10, p. 4606-4615, 2004.

Kirkhouse J.B.A., McCarney K.M., Puissegur O., [Smith W.E.](#), Staunton E., Teat S.J., Cherryman J.C., James R

KELEMEN, J.; MOSS, S.; SAUTER, H.; WINKLER, T. **Dyes and Pigments**. 3, p. 27-47, 1982.

KOHN, W.; SHAM, L. J. **Physical Review**, Washington, v. 140, n. 4A, p. 1133-1138, 1965.

KHEDR, A. M.; GABER, M.; ABD EL-ZAHER, E. H. **Chinese Journal of Chemistry**, 29, p. 1124-1132, 2011.

KURTEVA, V. B.; ANTONOV, L. M.; NEDELTCHEVA, D. C.; CROCHET, A.; FROMM, K. M.; BORIS, N. **Dyes and Pigments**. 92, p. 1266-1277, 2012.

KUNOV-KRUSE, A. J.; KRISTENSEN, A. J.; LIU, S.B.; BERG, C. **Journal of Raman Spectroscopic**. 42, P. 1470-1478, 2011.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P. **Química Nova**, Vol. 25, No. 1, p. 78-82, 2002.

KARNA, S. P.; DUPUIS, M. **Journal of Computational Chemistry**, 12, p. 487-504, 1991.

KHLOBYSTOV, A. N.; BLAKE, A. J.; LEMENOVSKII, A. G.; ZYK, N. V.; SCHRÖDER, M. **Coordination chemistry Reviews**, 222, p. 155-192, 2001.

LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry* 7ª edição, 2012.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. **Physical Review B**, 37, p. 785-789, 1988.

MACHADO A. E. H. **Horizonte Científico Recherche** V. 8, 2008.

MACKINSKI-Jr, M. **Food Additives and Contaminants**. 15, p. 481-486, 1998.

MACQUARRIE, D. A. **Statistical Mechanics, Harper & Row Púem**. 1976.

MACRAE, C. F.; EDGINGTON, P. R.; McCabe, P.; PIDCOCK, E. *et al.* **Journal of Applied Crystallography** 39, p. 453-457, 2006.

MENDONÇA, J. N. **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Paulo, 2011.

MENNUCCI, B.; CANCES, E. **Journal Physical Chemistry B**. 101, p. 10506-10517, 1997.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. **Química Nova**, 81, p. 44-55, 1995.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

MUBARAK, A. T.; EL-SONBATI, A. Z.; AHMED, S. M. **Journal of Coordination Chemistry**, 60, p. 1877-1890, 2007.

OLIVIERI, A. C.; Wilson, R. B.; PAUL, I. C.; CURTIN, D. Y. **Journal of the American Chemical Society**, 111, p. 5525-5532, 1989.

PAVLOVIC', G.; RACANE', L.; CIC'AK, H.; TRALIC'-KULENOVIC', V. **Dyes and Pigments**. 83, p. 354-362, 2009.

PERKINS, W. H. **Journal of the Chemical Society, Transactions**. 69, p. 596-637, 1896.

PÉREZ-URQUIZA, M.; BELTRÁN, J. L. **Journal of Chromatography A**, 898, p. 271-275, 2000.

PRADO, A. M.; GODOE, H. T. **Brazilian Journal of Food and Nutrition**, 14, p. 237-250, 2003.

RING, J.; BROCKOW, K.; BEHRENDT, H. **Journal of Chromatography B**, 756, p. 3-10, 2001.

SALMÉN, R.; MALTERUD, K. E.; PEDERSEN, B. F. **Acta Chemical Scandinavica**, 42, p. 493-499, 1988.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, São Paulo, Editora UNESP, 2009.

SALA, O.; KAWANO, Y.; SANTOS, P.S.; TEMPERINE, M. L. A. **Química Nova**, p. 320-325, 1984.

TOWNS, A. D. **Dyes Pigments**, 42, p. 3-28, 1999.

TOMASI, J.; BONACCORSI, R.; CAMMI, R.; DEL, VALLE F. J.O. **Jornal Molecular Structure (THEOCHEM)**. 234, p. 401-424, 1991.

TOMASI, J.; AMOVIL, A.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; POMELLI, C. S. **Advances In Quantum Chemistry**. 32, p. 227-262, 1994.

REYES, F. G. R.; PRADO, M. A. **Notícias ILSI Brasil**. 9, p. 5-6, 2001.

VELOSO, L. A. Dossiê Técnico, Corantes e pigmentos, **Serviço Brasileiro de respostas Técnicas**, 2012.

VIEIRA, M. F. L. **Dissertação em mestrado**, UNIT, Aracaju, Sergipe, Brasil, 2008.

ZHANG, D.; JIN, W. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 90, p. 35-39, 2012.

YAMOSHA, S. **Journal Physical Societe Japan**. 36, p. 1655-1660, 1974.

YAMAZAKI, H.; ITO, M.; YAMAGUCHI, T.; YAMAGUCHI, A.; KAKIUCHI, Y. **Japanese Journal of Toxicology Environment and Health**, 40, p. 41-43, 1994.

YAMAZAKI, H.; ARIEDA, S.; TANAKA, Y.; YOKOI, T.; YAMAGUCHI, T. **Japanese Journal Toxicology Environment Health**, 43, p. 6-9, 1997.

APENDICE A: Equipamentos e Materiais Utilizados

A) ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Bruker RFS 100, com laser Nd³⁺/YAG operando com uma linha de excitação de 1064 nm, na região compreendida do infravermelho próximo (com potência variável para cada amostra), utilizando um detector CCD refrigerado por N₂ líquido. Uma boa razão sinal/ruído para as medidas foi obtida a partir da realização de 500 varreduras acumuladas por um período de aproximadamente 20 minutos, utilizando uma resolução espectral de 4 cm⁻¹. Todos os espectros foram obtidos pelo menos três vezes para fins de reprodutibilidade.

B) ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Alpha Bruker FT-IR, na região compreendida do espectro eletromagnético de 4000 – 400 cm⁻¹, com um número médio de 360 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm⁻¹, utilizando como suporte pastilhas de KBr.

C) DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAL

As medidas de difração de raios X de monocristal foram realizadas em um difratômetro Oxford GEMINI A Ultra com detector CCD, utilizando radiação K α Mo ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente (298 K) e K α Cu ($\lambda = 1,405 \text{ \AA}$) em temperatura de (150K). A coleta dos dados, redução e refinamento das células unitárias foram realizados utilizando o programa CrysAlis RED, Oxford diffraction Ltda. – Versão do programa 1.171.32.38 (CRYSALIS RED, 2008). Este equipamento encontra-se no Laboratório de Cristalografia (LabCri) do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando-se o programa SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997). O parâmetro empírico x de correção de extinção isotrópica foi refinado de acordo com o método descrito por Larson (LARSON, 1970). Foi aplicada a correção de absorção multiscan (BLESSING, 1995). Foram atribuídos os parâmetros de deslocamento anisotrópico a todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram localizados a partir dos mapas da diferença de Fourier e os parâmetros de deslocamento isotrópico foram refinados em grupo ou fixados. As estruturas resolvidas

foram ainda desenhadas pelos programas ORTEP-3 (FARRUGIA, 1997) para o Windows e Mercury (MACRAE *et al.*, 2006).

D) DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE POLICRISTAL

As medidas de difração de policristais foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance (θ - θ) geometria Bragg-Brentano, utilizando radiação $K\alpha\text{Cu}$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). O intervalo de varrimento, o tamanho do passo e o seu tempo foram de $2\theta = 5,00$ a 65° , $0,02^\circ$ e 1,0 segundo, respectivamente. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

E) ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

As medidas de teores percentuais de C, H e N foram realizadas no aparelho Perkin Elmer model 2400 pertencente a central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

F) BALANÇA ANALÍTICA

A balança analítica utilizada na realização deste trabalho foi uma SHIMADZU, modelo AY220, com carga máxima de 220 g e precisão de 10^{-5} g, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

G) REAGENTES E SOLVENTES

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram adquiridos de fontes comerciais de diversos fabricantes e fornecedores, sendo especificados como de alto grau de pureza (PA).

APÊNDICE B – Publicações referentes a este trabalho

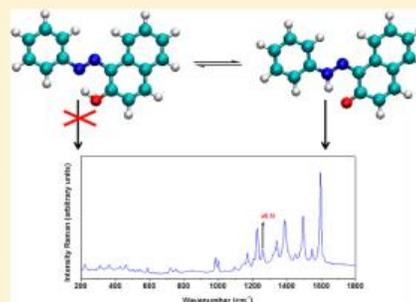
On the Azo/Hydrazo Equilibrium in Sudan I Azo Dye Derivatives

Gilson R. Ferreira,^{†,‡} Humberto Costa Garcia,[†] Mara Rubia C. Couri,[†] Hélio F. Dos Santos,[‡]
and Luiz Fernando C. de Oliveira^{*,†}

[†]Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), and [‡]Núcleo de Estudos em Química Computacional (NEQC),
Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil

S Supporting Information

ABSTRACT: In this study, Raman, infrared, UV/vis, NMR, and single crystal X-ray diffraction spectroscopies are used to elucidate the tautomeric equilibrium of azo dyes derived from 1-phenyl-azo-2-naphthol (Sudan I). A new crystallographic structure is described for Sudan I, revealing the presence of intramolecular hydrogen bonds and supramolecular interactions, such as the unconventional C–H...O hydrogen bond type, π -stacking, and charge–dipole interactions. All of these weak intermolecular interactions play a role in the stability of the crystalline structure. Theoretical calculations are also reported for geometries, energy, and spectroscopic properties. The predicted spectra are in accordance with the experiments carried out in the solid state and in solution of dichloromethane, carbon tetrachloride, and chloroform, suggesting the hydrazo form as the preferable tautomer in gas and condensate phases for Sudan I and its derivatives.



Supramolecular compounds of azo dyes derived from 1-phenylazo-2-naphthol and their nickel and copper complexes

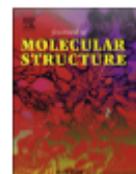
Gilson Rodrigues Ferreira^{a,b,c}, Bruna Luana Marcial^d, Humberto Costa Garcia^a, Fabiano R.L. Faulstich^e, Hélio F. Dos Santos^b and Luiz Fernando C. de Oliveira^{a*}

^aNúcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil; ^bNúcleo de Estudos em Química Computacional (NEQC), Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil; ^cFaculdade de Ciências Médicas e da Saúde de Juiz de Fora, Hospital Maternidade Therezinha de Jesus - SUPREMA, Juiz de Fora, MG 36033-003, Brazil; ^dInstituto Federal Goiano, Campus Morrinhos, Rodovia BR-153, Km 633, Caixa-postal: 92, Morrinhos, GO 75650-000, Brazil; ^eCentro de Tecnologia Mineral (CETEM), Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, Cidade Universitária, Rio de Janeiro 21941-908, Brazil

(Received 12 February 2014; accepted 24 February 2014)

In this study, experimental techniques including Raman, infrared and X-ray crystal diffraction, as well as quantum chemistry calculations, are used to investigate two new azo dyes supramolecular complexes: 1-phenylazo-2-naphthol (Sudan I) with nickel(II) ion and 1-(2,4-xylylazo)-2-naphthol (Sudan II) with copper(II) ion. The crystallographic structures have been solved for bis-1-(phenyl-azo)-2-naphtholatenickel(II) and bis-1-(2,4-xylylazo)-2-naphtholacopper(II) complexes, revealing the presence of supramolecular interactions, such as the centroid-centroid π -stacking interactions and CH $\cdots\pi$ hydrogen interactions. These weak intermolecular interactions appear to play an important role on the crystal structure stability for both compounds. Density functional theory calculations at B3LYP/6-311++G(d,p) level were performed in order to help understanding such molecular interactions and to assign the vibrational spectra. The experimental and theoretical data have allowed the analysis of the packing forces, revealing charge accumulation at key molecular regions.

Keywords: azo dyes; metal complexes; supramolecular chemistry; Raman spectroscopy



An interesting coordination complex formed between the azo dye Sudan Red G and cobalt ion



Humberto C. Garcia^a, Gilson Rodrigues Ferreira^{a,b}, Luiz Fernando C. de Oliveira^{a,*}

^a Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário s/n, Martelos, Juiz de Fora, MG 36036-900, Brazil

^b Faculdade de Ciências Médicas e da Saúde de Juiz de Fora, Hospital Maternidade Therezinha de Jesus – SUPREMA, Juiz de Fora, MG 36033-003, Brazil

HIGHLIGHTS

- $[\text{Co}(\text{SRG})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ was obtained from Sudan Red G and cobalt ion.
- Ethanol has been used as solvent.
- Supramolecular arrangement involves the building blocks.
- The building blocks are $[\text{Co}(\text{SRG})_2]$ and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ species.
- Hydrogen bonds are responsible for the supramolecular structure.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 September 2013

Received in revised form 28 December 2013

Accepted 28 December 2013

Available online 8 January 2014

Keywords:

Supramolecular chemistry

Azo dyes

Sudan Red G

Cobalt (II) ion

Crystal structure

Vibrational spectroscopy

ABSTRACT

In this study, the synthesis, spectroscopic analysis (Raman and infrared) and crystal structure of compound denominated $[\text{Co}(\text{SRG})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ have been investigated, where SRG is 1-(2-methoxyphenyl-azo)-2-naphthol or simply Sudan Red G and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ is one molecule of ethanol. The repeating unit is formed by the presence of an adduct complex constituted by two SRG ligands coordinated to the cobalt ion in a slightly distorted octahedral geometry. The other building block consists of a molecule of ethanol, which was used as the reaction solvent. The spectroscopic analysis provided important information related to coordination and formation of molecular complex through its main bands. In the Raman spectrum the presence of marker bands as in at 1224 cm^{-1} ascribed to the binder SRG $[\delta(\text{NH}) + \nu(\text{COC}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CC})]$ were displaced in the complex formed to 1232 cm^{-1} due to the loss of the proton from the azo group and the formation of a bond between the oxygen of the ether group with the metal ion. In the infrared spectrum the bands at $653/489 \text{ cm}^{-1}$ and $622/528 \text{ cm}^{-1}$ were attributed to $[\nu(\text{CoO}) + \nu(\text{CC})]$ and $[\nu(\text{CoN}) + \nu(\text{CC})]$ characteristic of the metal–ligand bond.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

ARTIGOS EM SUBMISSÃO**“SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND THERMAL PROPERTIES OF AZO DYES METAL CHELATE DERIVED FROM PHENYL-1-AZO-2-NAPHTHOL” (JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE).**

Gilson Rodrigues Ferreira^{a,b}, Humberto Costa Garcia^a, Hélio Ferreira Dos Santos^b e Luiz Fernando Cappa de Oliveira^a.

^a Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário s/n, Martelos, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brazil.

^b Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário s/n, Martelos, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brazil.

APÊNDICE C – Súmula Curricular

DADOS PESSOAIS

Nome: Gilson Rodrigues Ferreira

Local e data de nascimento: Juiz de Fora – MG, 06 de julho de 1972.

EDUCAÇÃO

Escola Estadual Sebastião Patrus de Souza, Juiz de Fora – MG, 1991-1992. Ensino Médio.

Universidade Federal de Juiz de Fora - MG – Graduação em Química (Licenciatura e Bacharelado) 1998-2002.

Universidade Federal de Juiz de Fora - MG – Mestrado em Química (Físico-Química) 2002-2004.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CAPES 02/2002 – 03/2004 e Doutorado, CAPES, 09/2010 – 07/2014.

OUTRAS PUBLICAÇÕES (Artigos completos referentes ao período de iniciação científica e mestrado)

MAIA, LENIZE F., **FERREIRA, GILSON R.**, COSTA, REGINA C. C., LUCAS, NANJI C., TEIXEIRA, RODOLFO I., FLEURY, BEATRIZ G., EDWARDS, HOWELL G. M., DE OLIVEIRA, LUIZ F. C.

Raman Spectroscopic Study of Antioxidant Pigments from Cup Corals “*Tubastraea spp*”. The Journal of Physical Chemistry. A. , v.118, p.3429 - 3437, 2014.

5. **FERREIRA, G. R.**, CIRINO, J. J. V., Dos Santos H. F, BELLETATO, P., DANTAS, S. O., RIBEIRO, L.

Estruturas e Propriedades de Elipticas. Química Nova (Impresso). , v.XY, p.1 - 7, 2004.

- Apresentação de 10 trabalhos em congressos nacionais.

ANEXO C: Tabelas de parâmetros estruturais teóricos.

Tabela 1: Principais parâmetros estruturais como ângulos de ligação, distância de ligação e ângulos diedros para o corante Sudan I nas formas azo e hidrazo, calculados no nível de teoria B3LYP/ 6-311G++(d,p).

	Ângulos diedros				Distância de ligação			
	AZO	HIDRAZO	AZO	HIDRAZO	AZO	HIDRAZO	AZO	HIDRAZO
N13-N12-C10	117	120	N13-N12-C10-C9	0	0	H-O11	1	1,71
N12-N13-C14	116	121	N13-N12-C10-C6	180	180	N13-N12	1,27	1,3
N12-C10-C6	116	116	N12-C13-C14-C19	0	0	H-N13	1,66	1
N12-C10-C9	123	122	N12-N13-C14-C15	180	180	N12-C10	1,38	1,32
N13-C14-C19	124	122	N12-C10-C6-C1	0	0	N13-C14	1,41	1,4
N13-C14-C15	126	177	O11-C10-C9-C6	180	180	N12-H α	2,34	1,92
C10-C9-O11	122	122	N13-C14-C19-C18	180	180			
C10-C6-C1	122	122	N13-C14-C15-C16	180	180			
C10-C6-C5	119	118	C10-N12-N13-C14	180	180			
O11-C9-C8	117	121	N12-C10-C9-O11	0	0			
O11-H-N13	114	136	C10-C9-O11-H	0	0			

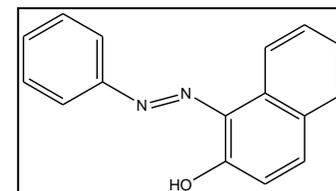


Tabela 2: Principais parâmetros estruturais como ângulos de ligação, distância de ligação e ângulos diedros para o corante Sudan II nas formas azo e hidrazo, calculados no nível de teoria B3LYP/ 6-311G++(d,p).

Ângulos	Ângulos diedros		Distância de ligação					
	AZO	HIDRAZO	AZO	HIDRAZO		AZO	Hidrazo	
N13-N12-C10	116	119	N13-N12-C10-C9	0	0	H-O11	1	1,68
N12-N13-C14	119	125	N13-N12-C10-C6	180	180	N13-N12	1,27	1,3
N12-C10-C6	116	117	N12-C13-C14-C19	0	0	H-N13	1,65	1,0
N12-C10-C9	124	123	N12-N13-C14-C15	180	180	N12-C10	1,38	1,32
N13-C14-C19	127	126	N12-C10-C6-C1	0	0	N13-C14	1,4	1,4
N13-C14-C15	112	114	O11-C10-C9-C6	180	180	N12-H	2,34	1,98
C10-C9-O11	122	122	N13-C14-C19-C18	180	180			
C10-C6-C1	122	122	N13-C14-C15-C16	180	180			
C10-C6-C5	119	119	C10-N12-N13-C14	180	180			
O11-C9-C8	117	121	N12-C10-C9-O11	0	0			
O11-H-N13	145	138	C10-C9-O11-H α	0	0			

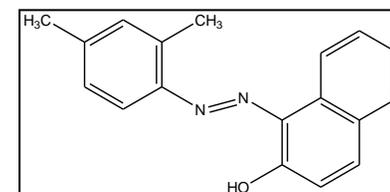


Tabela 3: Principais parâmetros estruturais como ângulos de ligação, distância de ligação e ângulos diedros para o corante Para Red nas formas azo e hidrazo, calculados no nível de teoria B3LYP/ 6-311G++(d,p).

	Ângulos diedros				Distância de ligação			
	AZO	HIDRAZO	AZO	HIDRAZO	AZO	HIDRAZO	AZO	HIDRAZO
N13-N12-C10	117	120	N13-N12-C10-C9	0	0	H-O11	1	1,72
N12-N13-C14	116	121	N13-N12-C10-C6	180	180	N13-N12	1,27	1,31
N12-C10-C6	116	117	N12-C13-C14-C19	0	0	H-N13	1,65	1
N12-C10-C9	124	123	N12-N13-C14-C15	180	180	N12-C10	1,37	1,31
N13-C14-C19	124	122	N12-C10-C6-C1	0	0	N13-C14	1,4	1,39
C10-C9-O11	122	121	N13-C14-C19-C18	180	180	N12-H	3,34	2,0
C10-C6-C1	119	122	N13-C14-C15-C16	180	180			
C10-C6-C5	122	119	C10-N12-N13-C14	180	180			
O11-C9-C8	118	121	N12-C10-C9-O11	0	0			
O11-H-N13	145	135	C10-C9-O11-H	0	0			

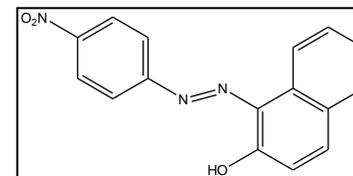


Tabela 4: Principais parâmetros estruturais como ângulos de ligação, distância de ligação e ângulos diedros para o corante Sudan Red G nas formas azo e hidrazo, calculados no nível de teoria B3LYP/6-311G++(d,p).

	Ângulos diedros		Distância de ligação					
	AZO	HIDRAZO	AZO	HIDRAZO				
N13-N12-C10	116	120	N13-N12-C10-C9	0	0	H-O11	1	1,74
N12-N13-C14	117	121	N13-N12-C10-C6	180	180	N13-N12	1,27	1.30
N12-C10-C6	117	117	N12-C13-C14-C19	0	0	H-N13	1,64	1,03
N12-C10-C9	123	123	N12-N13-C14-C15	180	180	N12-C10	1,38	1,32
N13-C14-C19	124	123	N12-C10-C6-C1	0	0	N13-C14	1,4	1,39
N13-C14-C15	116	117	O11-C10-C9-C6	180	180	N12-H	2,35	2
C10-C6-C1	122	122	N13-C14-C15-C16	180	180			
C10-C6-C5	119	119	C10-N12-N13-C14	180	180			
O11-C9-C8	117	121	N12-C10-C9-O11	0	0			
O11-H-N13	143	134	C10-C9-O11-H	0	0			

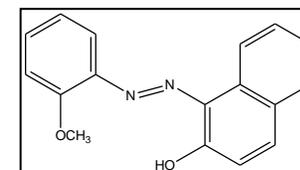


Tabela 5: Ângulo de ligação, ângulo diedro e distância de ligação para o composto Sudan IV nas formas tautoméricas OH e NH no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p).

Ângulo de ligação	Ângulos diedros		Distância de ligação Å					
	AZO	HIDRAZO	AZO	HIDRAZO	OH	NH		
N1-N2-C7	117	120	N1-N2-C7-C12	0	0	H α -O1	1,0	1,71
N2-N1-C6	116	121	N1-N2-C7-C8	180	180	N1-N2	1,27	1,30
N2-C7-C8	116	116	N2-N1-C6-C1	0	0	H α -N1	1,64	1,0
N2-C7-C12	123	122	N2-N1-C6-C5	180	180	N2-C7	1,37	1,32
N1-C6-C1	124	122	N2-C7-C8-C13	0	0	N1-C6	1,40	1,39
N1-C6-C5	116	117	O1-C12-C7-C8	180	180			
C7-C12-O1	122	121	N1-C6-C1-C2	180	180			
C7-C8-C13	122	122	N1-C6-C5-C4	180	180			
C7-C8-C9	119	118	C7-N2-N1-C6	180	180			
O1-C12-C11	117	121	N2-C7-C12-O1	0	0			
O1-H α -N1	145	135	C7-C12-O1-H α	0	0			

