



Tautomerismo de azo corantes da classe Sudan estudado por SERS

Marcus Vinícius S. Webster Nogueira(G)^{1*}, Hudson B. da Silva (PG)¹, Gustavo F. Souza Andrade(PQ)¹

¹ Depto. Química, Universidade Federal de Juiz de Fora

*e-mail do autor correspondente: marcus.webster@estudante.ufjf.br.

RESUMO

Os azocorantes da classe Sudan apresentam tautomerismo, caracterizado pela inter conversão entre as formas azo e hidrazo, o que altera suas propriedades químicas e provoca mudanças características nos espectros Raman. No estado sólido, é conhecido que a forma tautomérica predominante desses corantes é a hidrazo. No entanto, a literatura ainda carece de informações mais detalhadas sobre o comportamento tautomérico desses compostos em solução. O objetivo do presente trabalho foi identificar a forma tautomérica predominante dos corantes Sudan I, Sudan II e Sudan Red G quando adsorvidos em nanopartículas de prata (AgNP) sintetizadas com citrato em solução aquosa, através da técnica SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*). Além dos experimentos, foram realizados cálculos teóricos utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) para auxiliar na previsão espectral e na atribuição das bandas SERS.

Palavras-chave: Azocorantes, Sudan, tautomerismo, SERS, nanopartículas

Introdução

Os corantes azo são compostos orgânicos que contêm pelo menos um grupo funcional $R-N=N-R'$ em suas estruturas moleculares. Os corantes Sudan I, Sudan II e Sudan Red G, mostrados na Figura 1, são exemplos de corantes azo amplamente utilizados na indústria [1].

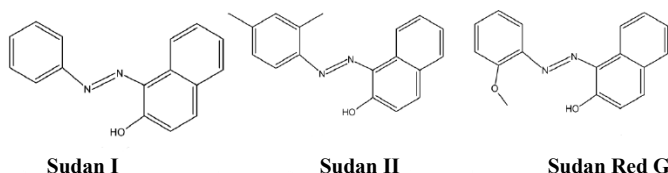


Figura 1: Estruturas moleculares dos corantes estudados.

Uma característica comum dos corantes azo é o equilíbrio tautômico azo-hidrazo [2], ilustrado na Figura 2 para o corante Sudan I. O efeito SERS (espalhamento Raman intensificado por superfície) é uma técnica que amplifica o sinal Raman das moléculas em até 10^6 vezes quando estão próximas a superfícies metálicas rugosas ou nanopartículas metálicas de metais plasmônicos, como ouro, cobre ou prata [3].

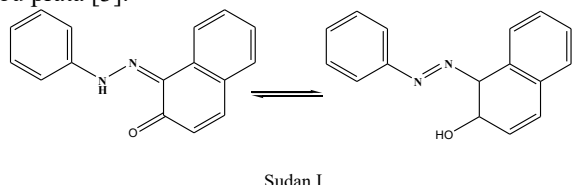


Figura 2: Equilíbrio azo-hidrazo

O objetivo deste estudo foi utilizar a técnica de SERS para investigar o tautomerismo azo-hidrazo dos corantes Sudan I, Sudan II e Sudan Red G na presença de nanopartículas de prata (AgNP). Cálculos teóricos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) também foram realizados para auxiliar na atribuição das bandas SERS.

Experimental

Síntese das AgNP

A síntese das AgNP foi feita de acordo com a rota sintética proposta por Lee e Meisel [4], utilizando-se o citrato como agente redutor.

Medidas SERS

As soluções corantes foram inicialmente preparadas em meio alcoólico, a uma concentração de $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Para as análises, procedeu-se à diluição na proporção 1:2 (corante:coloide), resultando em uma concentração final de $0,33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. As medidas foram realizadas, na linha de excitação 633 nm, com 20 mW de potência, e tempo de integração de 200s.

Cálculos DFT

Os cálculos DFT para as estruturas foram realizados utilizando o conjunto de programas Gauss09; foi utilizado o funcional B3LYP, a o conjunto de funções-base 6-311G(d,p) para átomos não metálicos, e LanL2DZ para átomos metálicos.

Resultados e Discussão

Figura 3 apresenta os espectros SERS obtidos para os azocorantes Sudan I, Sudan II e Sudan Red G. A partir dos cálculos DFT das frequências vibracionais das estruturas otimizadas dos corantes e de trabalhos anteriores [2,5], foi possível identificar algumas bandas referentes aos tautômeros azo e hidrazo (Hyd) dos corantes, apresentadas na Tabela 1. Para o Sudan I foram identificadas bandas relacionadas ao tautômero azo como a banda 1381 cm^{-1} , atribuída ao modo característico $\nu_s N=N$; por outro lado, a banda em 1273 cm^{-1} foi relacionada ao modo $\nu C-N$, característica do tautômero hidrazo. Para o Sudan II, a banda em 1494 cm^{-1} foi atribuída ao δOH relacionada ao tautômero azo, e em 1234 cm^{-1} identificando-se νNN , característica do tautômero hidrazo. Para o corante Sudan Red G, identificou-se a banda em 1232 cm^{-1} para $\nu_s C-NH$, característica do tautômero hidrazo, mas não se identificou banda característica do tautômero azo.



esses corantes no estado sólido [6].

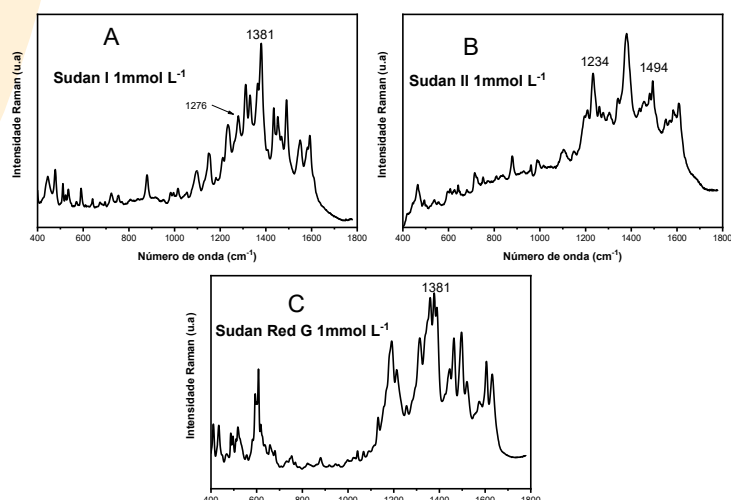


Figura 3. Espectros SERS dos azocorantes (A) Sudan I, (B) Sudan II e (C) Sudan Red G.

Tabela 1. Bandas atribuídas aos espectros SERS dos azocorantes (A) Sudan I, (B) Sudan II e (C) Sudan Red G.

Sudan I			Sudan II		Sudan Red G	
Tautômr	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Atribuição	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Atribuição	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Atribuição
1-Hyd	1276	ν C-N,	1234	ν NN	1379	δ NH
2-Azo	1381	ν N=N	1494	δ O-H	-	-

A observação das bandas características das duas formas tautoméricas para o Sudan I e Sudan II indica que há uma mistura dos tautômeros. Apesar de se observarem as bandas para os dois tautômeros para os dois corantes, nota-se que as intensidades relativas das bandas variam entre os corantes: para o Sudan I, a banda em 1381 cm⁻¹, atribuída ao tautômero azo é mais intensa que a banda em 1276 cm⁻¹, associada ao tautômero hidrazo; por outro lado, para o Sudan II, a banda em 1234 cm⁻¹, tautômero hidrazo, é mais intensa que a banda em 1494 cm⁻¹, tautômero azo. Essa variação de intensidade indica que há um aumento da proporção do tautômero hidrazo na superfície das AgNP do Sudan I para o Sudan II.

Para o Sudan Red G, nenhuma banda característica do tautômero azo foi identificada, o que indica que a quantidade desse tautômero na superfície das AgNP está abaixo do limite de detecção

Conclusões

- Foi possível identificar as bandas atribuídas aos modos dos tautômeros Azo-Hidrazo dos corantes estudados, em especial para os corantes Sudan I e Sudan II. Para o corante, Sudan Red G apenas bandas características do tautômero hidrazo foram identificadas.
- O modo hidrazo aumentou sua proporções na ordem Sudan I < Sudan II < Sudan Red G; a observação da predominância do tautômero azo está em linha com a observação já realizada para

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro. MVSWN agradece àUFJF e ao CNPq por bolsas de iniciação científica; HBS agradece à CAPES pela bolsa de doutorado.

Referências

1. G. Booth, et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2000.
2. G. R. Ferreira, et al. J. Phys. Chem. A 2013 117, 642.
3. Moskovits, M, et al. J. Raman Spectrosc. 2005, 36(6-7), 485.
4. P. C. Lee, D. Meisel, J. Phys. Chem. 1982, 86, 3391.
5. Vaissier et al. J. Phys. Chem. C 2015, 119(43), 24337.