

INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE MESTRADO

CARLOS ALBERTO CAETANO

"O uso do efeito Ramen Ressonante na
elucidação estrutural dos complexos
naftaleno-anidridos tetrahaloftáli-
cos.

Orientador: Prof. Dr. Chhiu-Tsu Lin

1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Chhiu-Tsu Lin, pela orientação e paciência demonstrada para comigo.

Agradeço aos Professores Celso e Lucí, pela ajuda - prestada na parte experimental e pelas discussões sobre o meu trabalho.

Agradeço à Professora Tereza, pela paciente leitura e comentários de meus manuscritos.

Agradeço aos meus colegas do laboratório de fotofísica e fotoquímica pelo incentivo demonstrado.

Agradeço à Diretoria do I.Q. da Unicamp, pelas facilidades concedidas de trabalho.

Agradeço ao CNPq e a Fapesp pelo auxílio financeiro, (Processo Fapesp nº 74/1334) e à Finep.

Agradeço à Fátima e ao Luiz pela preciosa ajuda nos datilografados.

Sou grato por tudo ao meu Deus.

R E S U M O

Neste trabalho de tese, são estudados os cristais dos complexos formados entre o naftaleno e os anidridos tetrahloftálicos, dos quais foi conseguida a síntese - do naftaleno-anidrido tetracloroftálico (N:ATCF), e naftaleno-anidrido tetrabromoftálico (N:ATBF).

A estequiometria dos complexos foi verificada por meio de estudos de refractometria e mostrou ser de 1:1 nos dois sistemas.

A evidência de formação dos complexos é fornecida por meio dos espectros visíveis, onde se veem as bandas correspondentes à transição eletrônica de transferência de carga intermolecular; de espectros no infravermelho/ pelo estudo das mudanças de intensidade nas bandas de vibração dos complexos; e de espectros Raman convencionais que apresentam também diferenças nas intensidades/ de bandas do complexo com relação aos componentes puros.

O efeito Raman Ressonante é obtido dos estados - triplete de transferência de carga nos dois complexos,/ e evidencia estruturas diferentes para os dois sistemas.

Usando-se os dados obtidos de Raman, Raman ressonante e de infravermelho, conclui-se prováveis estruturas para ambos os complexos. O N:ATCF seria composto de uma molécula do anidrido tetracloroftálico unida em toda a sua extensão com o naftaleno coplanarmente, e o N:ATBF constituir-se-ia numa união preferencialmente pela região das carbonilas.

Os dados obtidos evidenciam também que a formação do estado triplete de transferência de carga é ocasionada por meio de um processo de cruzamento intersistema.

A B S T R A C T S

In this thesis we have studied the crystals of the complexes formed between the naphthalene and the tetrahalophthalic anhydrides, of which we synthesized the naphthalene-tetrachlorophthalic anhydride (N:TCPA) and the naphthalene-tetrabromophthalic anhydride complex (N:TBPA).

Refractometric studies showed that the ratio between the components is 1:1 for the two systems.

The evidences of complexation are given by the electronic absorption spectra, in which are seen the bands/ corresponding to the intermolecular charge transfer; the infrared spectra, by the changes in the intensities of vibrational modes in the complexes; and Raman spectra - that present also differences of intensities in the bands of the complexes when compared to the isolated components.

The Resonant Raman effect is obtained from the triplet charge transfer states, and evidences different structures for the two complexes.

Using the dates of Raman, Resonant Raman and infrared spectra we try to explain these possible structures.

The N:TCPA would be formed by a parallel superposition of the two components, the TCPA being bounded to the naphthalene over all its molecular extension; and the N:TBPA by a preferential bonding using the carbonilic ring zone.

The dates also evidence that the triplet charge transfer state is possibly formed by an intersystem crossing process.

Í N D I C E

	Página
Capítulo I	
Introdução e Objetivos.....	1
Capítulo II	
Comentários Teóricos Básicos	
2.1 A Principal Técnica Utilizada; O Espalhamento Raman Ressonante.....	6
2.1-1 A Teoria da Polarizabilidade de Placzek.....	6
2.1-2 O Efeito Raman Ressonante.....	10
(i) Espalhamento Raman Ressonante e Fluorescência.....	11
(ii) A Teoria Semiclássica de Shorygin.....	13
(iii) A Teoria Vibrônica de Albrecht.....	14
2.2 Os Complexos Doador Receptor Eletrônico	18
2.2-1 Classificação.....	18
2.2-2 Estrutura e Espectro - A Teoria da Ligação de Valência.....	19
(i) O Estado Fundamental.....	19
(ii) O Estado Excitado.....	20
(iii) O Espectro da Transferência de Carga.	21
2.2-3 Os Complexos	24
2.3 Os Complexos de Naftaleno-Anidridos Tetracloroftálicos.....	27
Capítulo III	
O Trabalho no Laboratório	
3.1 A Síntese dos Complexos.....	31
3.1-1 O Complexo de Naftaleno-Anidrido Tetracloroftálico.....	31
3.1-2 O Complexo de Naftaleno-Anidrido Tetracloroftálico.....	31
3.1-3 O Complexo de Naftaleno-Anidrido Tetracloroftálico.....	33
3.2 A Obtenção dos Dados Experimentais.....	37
3.2-1 Espectros no Infravermelho.....	37
3.2-2 Os Espectros Raman.....	37
3.2-3 Outras Medidas.....	38

Capítulo IV

4.1 As Evidências e Características da Complexação Entre o Naftaleno e os Anidridos Tetracloro e Tetrabromoftálico.....	41
4.1-1 O Espectro Eletrônico.....	41
4.1-2 Medidas de Refractometria e a Estequiometria dos Complexos.....	45
4.1-3 O Espectro Infravermelho e as Evidências Vibracionais da Complexação.....	49
4.2 Espectroscopia Raman e o Efeito de Ressonância - A Estrutura e o Mecanismo de Transferência de Carga nos Complexos.....	57
4.2-1 Os Espectros Raman Fora da Região de Ressonância.....	57
4.2-2 O Efeito Raman Ressonante nos Complexos N:ATCF, N:ATBF e nos Componentes Isolados	62

Capítulo V

Discussão.....	75
Referências.....	83

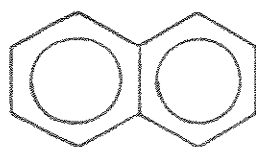
CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Já há tempos conhece-se que certos sólidos moleculares orgânicos apresentam propriedades de alta condutividade elétrica, propriedades de condução e semicondução tais que podem ser comparadas às apresentadas pelos metais mais pobres. Esse tipo de comportamento durante décadas tem intrigado a físicos e químicos de várias partes do mundo, e grande esforço científico tem sido feito na tentativa de explicar a estrutura de tais substâncias e a relação desta com suas inusitadas propriedades. A investigação desses sistemas mostra que sua estrutura cristalina é formada por blocos de radicais livres com número ímpar de elétrons, um dos quais é claramente não-pareado, sendo esses radicais iônicos apontados como responsáveis pela formação dos condutores orgânicos. (1)

Moléculas possuindo grande afinidade eletrônica são receptoras eletrônicas que originam radicais aniônicos, e moléculas com baixo potencial de ionização são doadoras eletrônicas que formam radicais cationicos, e a interação apropriada de duas unidades desse tipo forma um complexo dito transferidor de carga, que quando em fase cristalina apresenta as características acima comentadas (2). Compostos orgânicos tais como hidrocarbonetos aromáticos e derivados do tipo do clorân timer, tetracianoquinodimetano (TCNQ), tetratíofulvaleno (TTF) e anidridos tetrahaloftálicos (ATHF), caracterizados por largas extensões delocalizadas de elétrons π são conhecidos / por sua habilidade em formar inúmeros complexos moleculares/ do tipo descrito, conhecidos como complexos- π . (Figura 1.1)

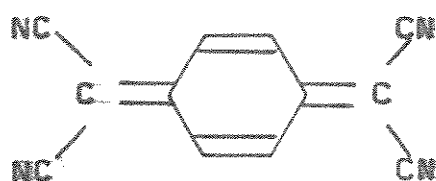
Na tentativa do conhecimento de suas estruturas espaciais e do mecanismo orbital de transferência de carga intermolecular, várias técnicas espectroscópicas tem sido utilizadas, contando-se entre as principais a espectroscopia ótica no visível e ultravioleta, que fornece evidências sobre a complexação devido a aparição de uma nova banda não existente nos componentes isolados, sendo que um estudo acurado das



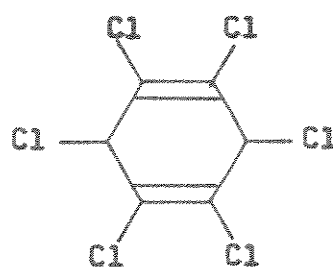
Naftaleno



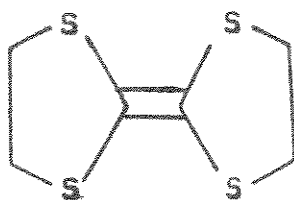
Dimetil
Benzeno



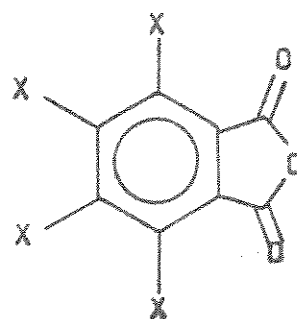
TCNQ



Clorânio



TTF



ATHF (X= halogênio)

Figura 1.1 Algumas moléculas orgânicas formadoras de complexos π .

sa nova banda pode fornecer dados sobre a posição de equilíbrio intermolecular. Uma outra técnica espectroscópica bastante utilizada nesses estudos é a de determinações no infravermelho, onde as intensidades e frequências de modos de vibração, principalmente da vibração de estiramento intermolecular, fornecem importantes informações sobre a natureza estrutural dos complexos. Na determinação precisa da constante de equilíbrio e grandezas termodinâmicas específicas vários métodos como RNM, polarografia, calorimetria direta, medidas cinéticas e métodos de relaxação têm sido usados com sucesso (3). A grande limitação apresentada por todos os estudos descritos é a impossibilidade de obterem-se informações sobre os complexos quando em fase sólida ou cristalina. O método de difração de raios X apresenta-se obviamente como importante ferramenta para a obtenção desses dados, limitando-se porém quando se questiona a origem da transferência de carga e consequentemente a natureza orbital da complexação. A espectroscopia Raman convencional pode fornecer parcialmente alguns desses dados, limitando-se porém o grau de informação à natureza do complexo observado, sendo de maneira geral possível obter evidência da complexação, mas as informações sobre a natureza da transferência de carga ficam restritas a poucos sistemas. Também o estudo das propriedades da luminescência a baixas temperaturas apresenta-se de utilidade na determinação de características desses sólidos moleculares, bem como a espectroscopia de ressonância paramagnética do elétron e de dupla ressonância fosforescência microondas, que devido à presença de um elétron não pareado são métodos bastante apropriados para estudar esse tipo de sistema químico. (1)

O objetivo do trabalho apresentado nesta tese é a averiguação da estrutura espacial e da origem da transferência de carga nos complexos formados entre o naftaleno e os anidridos tetrahaloftélicos. (4). A técnica espectroscópica utilizada para esse fim é o efeito Raman Ressonante (5), proposta alternativamente como metodologia aplicável a tais -

sistemas moleculares no intuito de obter as informações requeridas. Trata-se de um método bastante simples, e embora não - seja possível comparar quantitativamente os seus resultados / aos obtidos por meio de difração de raios X ou mesmo de métodos do tipo PMDR e EPR, há possibilidade de obter-se informações qualitativas que simultaneamente englobam os tipos de informações obtidos separadamente em cada uma das técnicas citadas. Os complexos formados entre o naftaleno e os anidridos / tetrahaloftálicos tem sido estudados por meio de variada gama de técnicas espectroscópicas, contando-se que para os complexos de tetracloro, tetrabromo e tetraiodo conhecem-se perfeitamente os espectros de fluorescência e fosforescência, além de suas propriedades fotofísicas quando em soluções de clorofórmio e n-heptano (6). Destes, o complexo formado entre o - naftaleno e o anidrido tetracloroftálico (N:ATCF) é aquele cujas propriedades são melhor conhecidas na fase cristalina, / pois além do espectro de luminescência a baixa temperatura (7) conhecem-se também seus espectros de dupla ressonância fosforescência microondas (PMDR) e ressonância paramagnética de elétron (EPR) (8), sendo a sua estrutura cristalina completamente elucidada por meio de um trabalho com difração de raios X (9). Pouca coisa sabe-se sobre os outros dois, sendo que na literatura nada se encontra feito para o estado cristalino.

O efeito Raman Ressonante (ERR) já há algum tempo tem - sido usado pelos químicos no intuito de obterem informações / sobre os mecanismos das transições eletrônicas e as relações / entre a estrutura vibracional-eletrônica do estado fundamen- / tal energético e as dos primeiros estados excitados eletrôni- / cos, principalmente em moléculas orgânicas cujas linhas de ab- / sorção eletrônica encontram-se na região espectral da luz vi- / sível, região onde são disponíveis fontes de excitação como os "lasers" de íon argônio e de hélio-neônio, além da disponi- / bilidade de "lasers" sintonizáveis de corante que se apresen- / tam especialmente próprios para o propósito experimental (10). Fundamentalmente o efeito Raman Ressonante consiste em um au- / mento seletivo na intensidade de certos modos de vibração mo-

lecular participantes de uma dada transição eletrônica, ao a aproximar-se da frequência desta a da luz de excitação, sendo/ possível por exemplo que em sistemas com grande número de átomos conheça-se com precisão em qual região da molécula mani-/ festa-se o fenômeno da transição e de que maneira se processa. É obtido assim além da estrutura dos orbitais participantes / no fenômeno, também a forma espacial peculiar da molécula de- vido às rígidas regras de seleção que regem os acoplamentos/ vibrônicos responsáveis pela ressonância (5). Em nosso experimentos é aproximada a frequência da fonte de excitação "laser" da banda de transferência de carga intermolecular nos comple- xos, de maneira a observar-se o efeito de ressonância Ramam.' Além do espalhamento ressonante apresentam-se também dados, - ressaltando-se os de espectroscopia Raman convencional e no infravermelho dos cristais dos complexos, sendo esses métodos usados como apoio, principalmente no intuito de evidenciar a existência de complexação entre os componentes individuais.

CAPÍTULO II

COMENTÁRIOS TEÓRICOS BÁSICOS

2.1 A principal técnica utilizada - O espalhamento Raman Ressonante.

Quando se irradia um sistema molecular com luz de frequência pertencente à região visível do espectro, verifica-se que a radiação espalhada difere em suas frequências daquela da luz incidente, sendo as diferenças energéticas correspondentes à quanta vibracionais do material espalhante. / Chama-se a esse fenômeno "Efeito Raman", e foi notado pela primeira vez no ano de 1928 por Raman e Krishnan, quando irradiaram benzeno e tolueno com luz azul de 4358 Å de uma lâmpada de mercúrio, dispersando a luz espalhada em um espectrógrafo (11). A descoberta do efeito que leva seu nome / deu ao cientista indiano o prêmio Nobel de física em 1930. Vários modelos teóricos apareceram nessa época no intuito - de justificar as observações feitas por vários cientistas / em todo o mundo, culminando no proposto por Placzek, conhecido como "a teoria da polarizabilidade". (12)

2.1-1 A teoria da polarizabilidade de Placzek.

Assume-se nesse tratamento, classicamente, que o espalhamento de luz visível pela matéria deve-se exclusivamente à polarizabilidade eletrônica, sendo o efeito Raman originado por uma dependência paramétrica entre a polarizabilidade eletrônica e as posições nucleares instantâneas. A polarizabilidade é dada pela teoria da dispersão dos meios - dielétricos como:

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum_r f_r (\omega_r^2 - \omega_0^2 + i\omega_0 \gamma_r)^{-1} \quad \text{Eq. (1)}$$

Nessa expressão, r são os diversos osciladores eletrônicos / virtuais da molécula, f_r é a força de um oscilador, ω_r sua frequência angular, e γ_r a constante amortecimento; ω_0 , e e m são a frequência angular da luz, a carga e a massa do elétron. De uma maneira geral $\alpha = (\alpha)_{\rho\sigma}$, tem o caráter de um tensor onde ρ e σ são coordenadas cartesianas fixas no /

espaço ou na molécula. Quando ocorre uma vibração variam os valores de f_r , ω_r e T_r com a mudança na configuração nuclear. Considera-se então α como função das coordenadas normais Q_j e expande-se esta numa série de Taylor em torno da configuração de equilíbrio:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \dots \quad \text{Eq. (2)}$$

A relação existente entre a polarizabilidade e o momento dipolar é:

$$\vec{p} = \vec{\mu} + \alpha \vec{E} \quad \text{Eq. (3)}$$

onde μ é o momento de dipolo elétrico permanente e $\alpha \vec{E}$ é o momento induzido pelo campo elétrico $\vec{E}$.

A condição de validade para a teoria de Placzek é a frequência de excitação ser menor que a de qualquer frequência de transição eletrônica do sistema molecular. Analizando-se o momento de transição induzido vê-se o porque dessa limitação. (13)

Supõe-se a molécula inicialmente em um estado vibrônico $\underline{m}$, incidindo-se sobre ela radiação de frequência não coincidente com a de qualquer absorção eletrônica do material. A perturbação causada pelo campo elétrico da luz leva o sistema até um estado vibrônico que chamamos $\underline{n}$. Associa-se a essa transição o elemento da matriz do momento de transição dipolar induzido:

$$P_{mn} = \int \psi_n^* \vec{p} \psi_m d\tau \quad \text{Eq. (4)}$$

sendo $\vec{P}$ o momento de dipolo induzido, Ψ_m e Ψ_n as funções de onda dos estados inicial e final, estendendo-se a integral à série total das coordenadas. Partindo-se daí, usando-se a teoria da dispersão, chega-se a uma expressão para o momento de transição dipolar induzido:

$$P_{mn} = \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{M_{rn} M_{mr}}{\nu_{rm} - \nu_0} + \frac{M_{mr} M_{rn}}{\nu_{rm} + \nu_0} \right) \vec{E} \quad \text{Eq. (5)}$$

onde h é a constante de Planck, r denota qualquer nível do conjunto de estados pertencentes à molécula não perturbada ν_{rn} e ν_{rm} são frequências que correspondem às diferenças entre os estados denotados; M_{rn} e M_{mr} são os momentos de transição entre os mesmos e $\vec{E}$ é o vetor campo elétrico de frequência ν_0 . A intensidade do espalhamento que envolve a transição $m \rightarrow n$ é;

$$I_{mn} = C (\nu_0 + \nu_{mn})^4 P_{mn}^2 \quad \text{Eq. (6)}$$

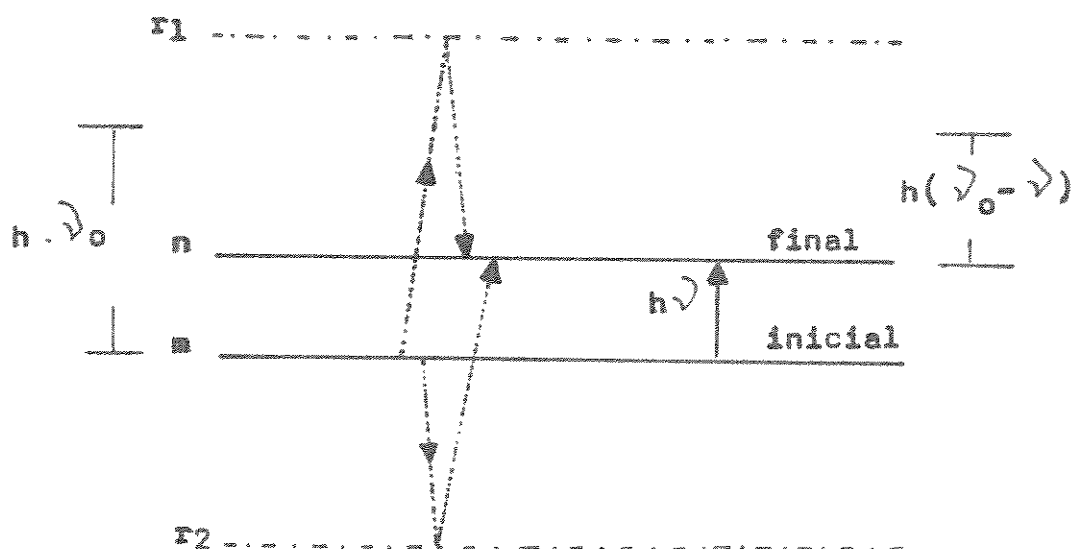
Aqui temos $C = 64 \pi^2 / 3c^2$ e $(\nu_0 + \nu_{mn})$ como a frequência da luz espalhada.

Quando $m=n$ ($\nu_{mn}=0$) não modifica-se o estado da molécula, resultando no espalhamento linear chamado Rayleigh. Quando $m \neq n$ temos o efeito Raman. Operando-se a transição no sentido de menor energia, i.e.; $\nu_{mn} = 1/h (E_m - E_n) > 0$ temos uma linha Raman anti-Stokes, e se $\nu_{mn} < 0$ temos uma linha Stokes. O momento de transição induzido P_{mn} é uma soma dos momentos de transição abrangendo todos os estados r em direção ao final n , não significando que ocorram tais transições no ato do espalhamento, pois a somatória resulta de tratamento matemático onde a molécula perturbada exprime-se pelo conjunto total das funções de onda não perturbadas. A equação (5) envolve produtos dos momentos de transição e não momentos individuais, e dependendo dos sinais dessas quantidades, podem-se reforçar o mesmo cancelarem-se entre si os termos pertencentes aos diversos estados r causando uma linha Raman proibida ($P_{mn}=0$).

Os estados i são denominados de "terceiros níveis comuns" do ato de espalhamento, sendo estados puramente virtuais. Para que ocorra efeito Raman é necessário que a energia $h\nu_0$ do fóton incidente seja maior que a diferença $(E_n - E_m)$ dos estados inicial e final da transição real, e não ocorrendo transição real para quaisquer estados i , a frequência ν_0 nunca se iguala à uma frequência de absorção do meio espalhante, resultando que a soma deve incluir todos os possíveis estados i , quer caíam acima, abaixo ou entre os estados m e n .

A figura 2.1 mostra a excitação de uma linha Raman - Stokes onde podem se ver transições virtuais envolvendo dois "terceiros níveis comuns". (A transição observável $m \rightarrow n$ é mostrada por uma seta sólida e as virtuais representam-se pelas pontilhadas).

Figura 2.1



Observando a expressão que define a intensidade do espalhamento, nota-se que há uma estreita relação desta com a frequência da luz incidente. Aproximando-se a frequência ν_0 à de uma linha de absorção eletrônica molecular de frequência ν_{rm} , o fator $(\nu_{rm} - \nu_0)^{-1}$ tende a valores muito altos,

(no limite quando $\nu_0 \rightarrow \nu_{rm}$ o termo assume valor infinito) ocorrendo um crescimento marcante na intensidade I_{mn} de espalhamento, não sendo possível avaliar exatamente esse valor / por meio da teoria da polarizabilidade, pois o momento de transição se torna dependente da frequência sendo necessário usar teoria de perturbações dependente do tempo para se conhecer o valor da polarizabilidade.

2.1-2 O efeito Raman ressonante

Desde o ano de 1930 quando Rasetti apontou as primeiras evidências tem-se conhecimento do efeito Raman ressonante (ERR), (14) mas somente após longo intervalo com o advento do "laser" e dos trabalhos pioneiros apresentados por Porto (15), usando essa técnica e a de espectrômetros duplos tornou-se possível investigar mais acuradamente o fenômeno, principalmente no que se refere a regiões próximas de absorções eletrônicas moleculares. Somente no ano de 1971 apareceram os primeiros resultados de uma investigação sistemática do efeito Raman nas proximidades da ressonância. Albrecht e Hutley publicavam na ocasião um estudo pré ressonante com a para-nitroanilina (16). Com o advento dos "lasers" de corante, vários sistemas químicos e biológicos tornaram-se então susceptíveis de acurada observação usando essa técnica.

Os modelos teóricos que justificam o fenômeno apresentam um aspecto bastante complexo. Ressaltam-se o de Albrecht e Tang (17) onde considera-se a idéia de acoplamento vibrônico com teoria de perturbações de segunda ordem, e o tratamento semiclássico de Shorygin (18). Esses modelos são os que mais se adaptam aos objetivos de nosso trabalho, sendo considerados como clássicos no assunto pelo meio científico internacional. O efeito Raman ressonante apresenta-se praticamente como uma fronteira entre o processo de espalhamento e o de absorção e emissão de luz pela matéria, e sendo assim se faz necessário comentar a diferença entre os fenômenos de ERR e o de emissão de fluorescência antes de se considerarem as teorias específicas.

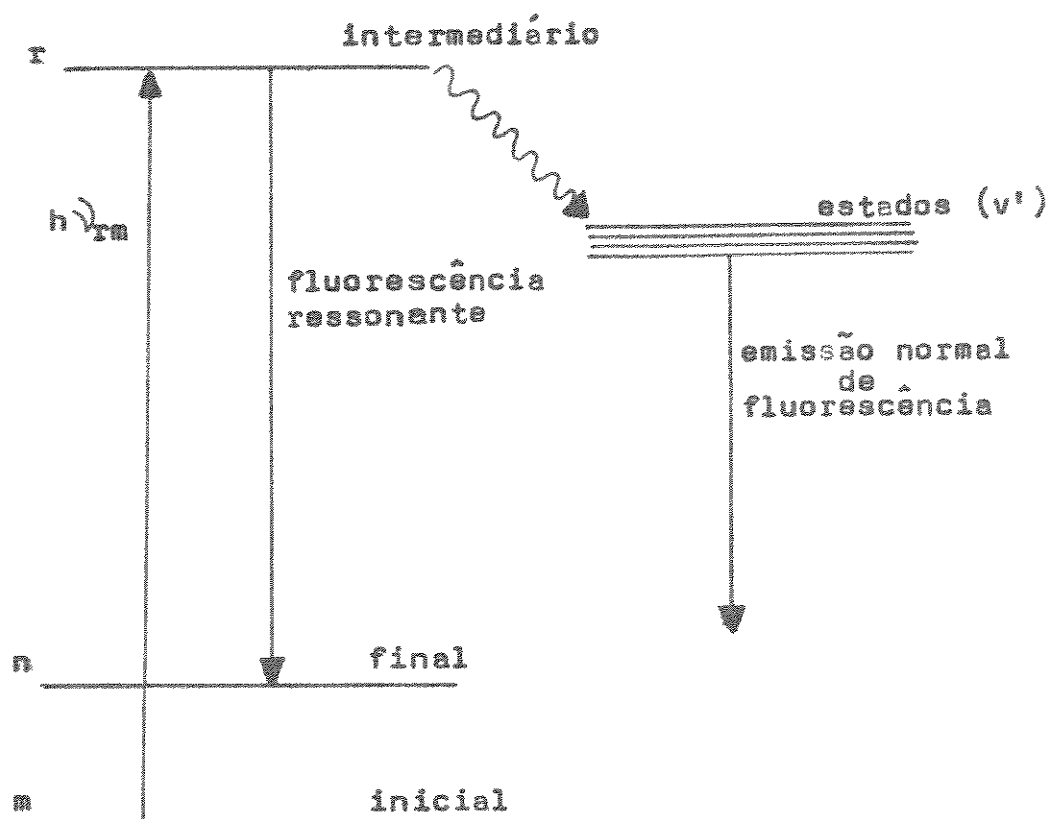
(i) Espalhamento Raman ressonante e fluorescência

Pertencendo os estados inicial m e final n do espalhamento ressonante ao estado fundamental eletrônico, evidencia-se que os estados intermediários r encontram-se energeticamente acima daqueles. O fenômeno de fluorescência ressonante é análogo ao ERR rigoroso, diferenciando-se somente pelo fato de constituir-se num processo elementar que se separa numa sequência de dois processos monofotônicos independentes; uma absorção e uma emissão. Levando-se em conta que os estados vibrônicos inicial e final (m e n) do processo indireto de espalhamento ($n \leftarrow r \leftarrow m$) deve necessariamente proceder via um estado intermediário singular e real r , implicando em um nível E_r de energia discreto, não degenerado e suficientemente distante de outros níveis, não há nessas condições como distinguir. O processo de fluorescência ressonante constitui-se assim em um caso especial de espalhamento Raman ressonante.

Perdendo-se a ligação entre a absorção e a emissão, são favorecidos vários processos de transferência de energia que causam uma diminuição nos tempos de vida dos estados intermediários da fluorescência ressonante, abatendo a intensidade/dessa emissão, dando margem a que surja emissão proveniente/de processos comuns de fluorescência. Isso explica porque na maioria dos espectros Raman ressonante observa-se simultaneamente emissão normal de fluorescência. (Entende-se que no caso de fluorescência normal há emissão de quanta de luz nos quais a quantidade pela qual suas energias diferem do quantum excitante não iguale diferenças energéticas do estado -/fundamental eletrônico como no caso do espalhamento ressonante). Por outro lado sabe-se que do efeito Raman ressonante/participa um número muito grande de moléculas. Dependendo de regras de seleção mecano-quânticas (incluindo o princípio de Franck-Condon), da frequência de excitação, do espaçamento/existentes entre os níveis intermediários na região de ressonância e dos tempos de vida dos estados m , r e n , as transições individuais $n \leftarrow r \leftarrow m$ podem ter probabilidades bastante

diferentes, ocasionando que ao incidir-se no meio radiação monocromática, podem ser alcançados vários estados eletrônicos/diferentes partindo-se do mesmo nível rovibracional do estado fundamental, havendo grandes possibilidades de ocorrerem transições não radiativas entre os diferentes estados excitados. Percebe-se então claramente que uma emissão normal de fluorescência ocorre como um processo secundário, não tendo seu início necessariamente num estado eletrônico intermediário do espalhamento ressonante. A figura 2.2 mostra qualitativamente a diferença entre a fluorescência ressonante, como caso particular de ERR, e a emissão normal de fluorescência:

Figura 2.2



A característica marcante de um espectro Raman ressonante é a observação de enorme crescimento em um ou mais modos de vibração, principalmente dos totalmente simétricos, simultaneamente a longas progressões de sobretons do modo fundamental totalmente simétrico que converte a molécula do estado fundamental eletrônico ao excitado. O efeito observa-se mais comumente em modos de estiramento de ligações; simplesmente pelo fato de que é mais comum deslocar-se um estado eletronicamente excitado com relação ao fundamental, ao longo de uma coordenada de estiramento que flexão (o que não exclui a possibilidade dessa última). Observa-se que quando a frequência da luz de excitação aproxima-se a coincidir com a do número quântico vibrônico do modo totalmente simétrico, alcança-se o máximo na ressonância. O aumento seletivo de bandas originárias de fundamentais pertencentes à representações irreduzíveis específicas em moléculas grandes e de complicada estrutura, coloca esse efeito como um meio privilegiado para obtenção de informações, não só sobre a natureza dos estados eletronicamente excitados mas também sobre os processos de absorção e de acoplamento entre os diferentes estados eletrônicos (19).

(ii) A teoria semiclássica de Shorygin

Considera-se a dependência existente entre os termos separados da polarizabilidade com as coordenadas normais nucleares (Q), quando dos movimentos experimentados pelo esqueleto molecular no decorrer do fenômeno. A expressão para a polarizabilidade é assumida como:

$$\alpha = \frac{Z^2}{4\pi^2 c^2 m} \sum_e \frac{f_e}{\nu_e^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_e} \quad \text{Eq. (7)}$$

f_e é a força do oscilador calculada a partir da área da banda de absorção e ν_e é a frequência desta em cm^{-1} ; γ_e é o coeficiente de atenuação; Z , m e c são a carga e massa do elétron e a velocidade da luz no vácuo. A soma é sobre todos os níveis e de excitação eletrônica podendo ser os valores de f_e trocados pelos quadrados dos elementos do momento de transição dipolar $(M_{0e})^2$, construído das funções de onda totais. A intensida

de de um modo fundamental (I_1) depende dos componentes do tensor $\alpha' = (\partial \alpha / \partial Q)_0$, e as intensidades de sobretons (I_2) são proporcionais ao valor da segunda derivada α'' . Quanto mais elevado o valor de α' para um modo normal qualquer associado a uma vibração, maior é a intensificação experimentada pela banda correspondente, e sendo assim na maioria dos casos espera-se / observar um aumento mais rápido nas intensidades de linhas correspondentes a vibrações de valência que as de deformações, com a aproximação da luz de excitação à região de ressonância (18). Também quando em ressonância, a intensidade de um sobreton deve apresentar-se com valor bem menor que a dos fundamentais / ($I_2 \ll I_1$), especialmente se há uma pequena mudança na posição / de equilíbrio. Explica-se assim porque certas vibrações que - possuem a mesma representação de simetria podem ter tão diferentes intensificações.

(iii) A teoria vibrônica de Albrecht

Usando teoria de perturbações de primeira ordem, o autor obteve a seguinte expressão para um elemento do tensor de polarizabilidade (17):

$$(\alpha_{\sigma\sigma})_{gi,gj} = A' + A + B \quad \text{Eq. (8)}$$

onde;

$$A' = \frac{1}{h} \sum_{ev} \frac{\langle g^0 | \mu_e | e^0 \rangle \langle e^0 | \mu_f | g^0 \rangle \langle gj | ev \rangle \langle ev | gi \rangle}{\nu_{ev,gi} - \nu_0 + i \Gamma_{ev}}$$

$$\frac{\sigma \longleftrightarrow f}{\nu_{ev,gi} + \nu_s + i \Gamma_{ev}} ;$$

$$A = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ev'} \sum_{ev} \frac{\langle g^0 | \mu_p^0 \rangle \langle e^0 | \frac{\partial H}{\partial Q} | e^0 \rangle \langle g^0 | \mu_p^0 \rangle \langle ev' | Q | ev \rangle \langle ev | gi \rangle}{(\nu_{ev',gi} - \nu_{0+i} \tau_{ev'}) (\nu_{ev,gi} - \nu_{0+i} \tau_{ev})}$$

$$+ \frac{\sigma \longleftrightarrow \rho}{(\nu_{ev',gi} + \nu_{s+i} \tau_{ev'}) (\nu_{ev,gi} + \nu_{s+i} \tau_{ev})}$$

e;

$$B = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{fv'} \sum_{ev} \frac{\langle g^0 | \mu_p^0 \rangle \langle f^0 | \frac{\partial H}{\partial Q} | e^0 \rangle \langle e^0 | \mu_p^0 \rangle \langle g^0 | fv' \rangle \langle fv' | Q | ev \rangle \langle ev | gi \rangle}{(\nu_{fv',gi} - \nu_{0+i} \tau_{fv'}) (\nu_{ev,gi} - \nu_{0+i} \tau_{ev})}$$

$$+ \frac{\sigma \longleftrightarrow \rho}{(\nu_{fv',gi} + \nu_{s+i} \tau_{fv'}) (\nu_{ev,gi} + \nu_{s+i} \tau_{ev})}$$

Assume-se aproximação adiabática, sendo então as funções de onda separadas em suas partes vibracional e eletrônica - (Born - Oppenheimer). Denotam-se as funções de onda de estado / excitado eletrônico por $\underline{e}$ e $\underline{f}$, e do estado eletrônico funde- / mental por $\underline{g}$; $\underline{e}^0$, $\underline{f}^0$ e $\underline{g}^0$ indicem funções de onda avaliadas na posição nuclear de equilíbrio ($Q=0$) do estado fundamental. Os

níveis vibracionais inicial e final do estado fundamental são g_i e g_j respectivamente, e dos estados excitados ev , ev' e fv' . As frequências dos fótons incidente e espalhado são ν_0 e ν_s respectivamente. Avalia-se o operador de acoplamento vibrônico $(\partial H / \partial Q)$ (onde H é o hamiltoniano eletrônico), que conecta dois estados vibracionais de um mesmo estado eletrônico ou em estados eletrônicos diferentes, a partir da configuração de equilíbrio do estado fundamental. Os operadores momento de dipolo elétrico μ_x e μ_y definem-se como $\mu_k = -\sum_k e(r_k)_\sigma$, sendo $(r_k)_\sigma$ o σ -ésimo componente de vetor posição referente ao k -ésimo elétron.

Associa-se o crescimento ressonante em uma banda qualquer ao fato de que certos valores de frequência da luz incidente ocasionam uma grande diminuição no denominador em um dos termos do elemento do tensor Raman. Diminui então o valor da soma sobre todos os estados eletrônicos devido a α_{rpf} depender do termo eletrônico particular em ressonância, sendo, esta função direta da força do oscilador e inversa da largura de meia banda da transição eletrônica ressonante. Analizando-se os termos individuais do elemento do tensor de polarizabilidade pode-se entender mais acuradamente a natureza do fenômeno. Começando por A e A' , nota-se que ambos envolvem acoplamento vibrônico num mesmo estado eletrônico excitado, assumindo o termo A' importância somente muito perto da ressonância, e A apresentando favorabilidade ao recobrimento de Franck-Condon mesmo quando longe dessa região. Ambos requerem deslocamento no estado excitado eletrônico. O termo A não se anula somente para vibrações totalmente simétricas, visto que a integral $\langle e^0 | \partial H / \partial Q | e^0 \rangle$ exige que $(\partial H / \partial Q)$, e portanto Q pertença à representação totalmente simétrica. O termo B , envolve acoplamento vibrônico entre o estado ressonante e outros estados eletronicamente excitados. Assim a vibração que apresenta aumento de intensidade devido a esse termo deve possuir uma simetria que esteja contida na representação do produto direto dos dois estados eletrônicos conectados por ela; ou seja, as vibrações mais efetivas em promover acoplamento vibrônico entre eles. Sendo o estado fundamental totalmente simétrico,

as espécies de simetria T_f e T_e devem corresponder separadamente à espécie de pelo menos uma das translações, e o produto direto $T_f \times T_H \times T_e$ deve conter a representação totalmente simétrica. Dessa maneira a atividade dos modos normais que são em maior parte responsáveis pela intensidade "proibida" em transições permitidas é a que apresenta maior intensificação. O estado eletrônico mais próximo da ressonância, "rouba" intensidade de um outro estado eletrônico que lhe é energeticamente próximo por meio da mistura vibracional feita por intermédio de um desses modos, sendo a intensificação logicamente proporcional à proximidade entre os dois estados eletrônicos. A transição eletrônica em ressonância tendo o caráter proibido, pode se tornar permitida pelo mesmo mecanismo. Diz-se então que a intensidade dessa transição eletronicamente proibida, mas vibrônicamente permitida se deve a um "roubo da intensidade" de transições eletrônicas permitidas por meio do modo vibracional acoplante. Da mesma forma justifica-se a aparição de certos modos vibracionais sómente em espectros Raman bastante próximos da região de ressonância.

Sintetizando as teorias apresentadas podem-se resumir alguns fatos principais:

1. As vibrações de valência apresentam maior crescimento que as de deformações.

2. A intensificação de um sobreton apresenta-se com valor menor que para um fundamental, especialmente em vibrações onde há pouca mudança na posição de equilíbrio.

3. Vibrações cuja representação é totalmente simétrica têm favorabilidade de intensificação.

4. Modos de vibração que promovem acoplamento vibrônico entre dois estados excitados eletrônicos "roubam" intensidade do estado mais afastado energeticamente para o mais próximo da ressonância, experimentando maior intensificação.

Nessas afirmativas baseia-se a interpretação dos dados experimentais apresentados neste trabalho.

2.2 Os complexos Doador-Receptor eletrônico

Associa-se o conceito de complexo doador-receptor eletrônico intimamente à interação entre orbitais moleculares / de seus componentes individuais (2). Em uma ligação doador-/receptor ocorre transferência de carga eletrônica partindo - do orbital molecular ocupado de mais alta energia do doador' (HOMO - do inglês Highest Occupied Molecular Orbital), para o orbital vazio de mais baixa energia da molécula receptora (LEMO - do inglês Lowest Empty Molecular orbital), acarretando em decréscimo de energia que origina a ligação. Consequentemente é notório que as propriedades e estruturas dos complexos dependem intimamente dos orbitais que participam do fenômeno de transferência baseando-se o sistema de classificação nos tipos de orbitais moleculares que originam a complexação.

2.2-1 Classificação

De uma maneira geral as moléculas doadoras estão divididas em três grupos:

$n \rightarrow$ Moléculas cujo "HOMO" é um orbital atômico não repartido de um heteroátomo contendo um par eletrônico não ligado. Exemplos são moléculas do tipo R_2O , R_2S , R_3N , etc...

$\sigma \rightarrow$ O "HOMO" é uma ligação sigma com seu par eletrônico.

$\pi \rightarrow$ Caso onde o "HOMO" é um orbital p π com seus elétrons.

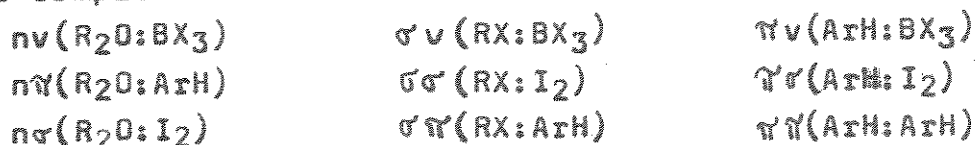
As moléculas receptoras também se dividem em três categorias:

$v \rightarrow$ O "LEMO" é um orbital de valência vago de um átomo metálico. Exemplificam-se alguns haletos metálicos e organometálicos.

$\sigma^* \rightarrow$ Temos o "LEMO" como sendo um orbital sigma antiligante. Exemplos são os halogênios I_2 , ICl , Br_2 , etc...

$\pi^* \rightarrow$ Um orbital p π antiligante é o "LEMO" dessa categoria. Alinham-se os hidrocarbonetos aromáticos e compostos insaturados.

A princípio quaisquer doadores ou receptores podem interagir entre si, sendo a qualidade da interação determinada pela termodinâmica do processo. São conhecidos os seguintes tipos de complexos:



Nota-se que uma mesma unidade molecular pode funcionar como doador ou receptor, dependendo do parceiro com quem interage. A força da associação é proporcional à grandeza da constante de equilíbrio da reação de formação do complexo a partir dos componentes segundo a equação;



(onde temos D = doador, A = receptor, k = constante de equilíbrio e ΔE = energia de formação), e baseando-se nos valores / experimentalmente observados de k e ΔE são classificados os complexos. (2) e (3). Sendo o trabalho apresentado nesta tese / um estudo espectroscópico de complexos doador-receptor eletrônico, é fundamental se considerarem alguns aspectos teóricos / que tratem mais diretamente de sua fenomenologia espectroscópica-estrutural. Assim são apresentados os pontos mais interessantes das teorias de Mulliken e de Dewar, tendo em vista sua relação com os nossos experimentos.

2.2-2 Estrutura e espectro - A teoria da ligação de valência.

A teoria, amplamente conhecida, está exposta em detalhe / nas referências (2) e (3). Usam-se aqui fielmente as aproximações e enfoques considerados pelos autores, e são levados em conta os aspectos mais interessantes para a compreensão deste trabalho.

(1) O estado fundamental

Define-se o estado fundamental de um complexo formado entre um par doador-receptor pela seguinte função de onda:

$$\Psi_N = a \Psi_0(DA) + b \Psi_1(D^+ - A^-) \quad \text{Eq. (10)}$$

No estado não ligado Ψ_0 , as moléculas dos dois componentes estão juntas, sendo a distância entre elas a mesma que no complexo, com a mesma geometria; Ψ_1 é o estado onde um elétron é transferido do doador para o receptor. Normalizando Ψ_N , obtém-se que;

$$\int \Psi_N^* \Psi_N d\tau = a^2 + b^2 + 2ab S_{01} = 1 \quad \text{Eq. (11)}$$

Sendo a natureza do complexo fraca, (a integral de sobreposição $S_{01} = \int \Psi_0 \Psi_1 d\tau \Rightarrow 0$) $a^2 + b^2 \approx 1$ resultando que b^2 mede aproximadamente o peso da estrutura dativa; ou seja, a fração eletrônica transferida do doador para o receptor no estado fundamental. Pequenos valores de b evidenciam maior estabilização devido às forças clássicas eletrostáticas intermoleculares, comparadas às forças determinadas pela transferência de carga.

(ii) O estado excitado

Sendo o estado fundamental definido como foi visto, levando-se em conta os princípios da mecânica quântica é necessário a existência de um estado excitado correspondente, denominado estado transferência de carga definido como segue:

$$\Psi_V = -b^* \Psi_0(DA) + a^* \Psi_1(D^+ - A^*) \quad \text{Eq. (12)}$$

Normalizando a função do estado excitado observa-se que para $S_{01} = 0$ resulta $a=a^*$ e $b=b^*$. Desde que em complexos fracos o estado fundamental é em sua maior parte não ligado ($a^2 \gg b^2$), sendo o estado excitado dativo majoritariamente ($a^{*2} \gg b^{*2}$) a excitação de um elétron partindo de Ψ_N para Ψ_V consiste essencialmente de uma transferência eletrônica do doador para o receptor.

(iii) O espectro da transferência de carga

A energia do estado fundamental (Ψ_N) é dada pela energia dos dois componentes separados (Ψ_∞), modificada pelos termos de energia deles juntos mas não ligados (G_0) e da energia de ressonância (X_0) correspondente à interação entre os estados Ψ_0 e Ψ_1 . Equacionando temos:

$$\Psi_N = \Psi_\infty + G_0 - X_0 = \Psi_0 - X_0 \quad \text{Eq. (13)}$$

A energia do estado excitado (Ψ_V) é a soma das energias da estrutura dativa (Ψ_1) e da energia de ressonância (X_1):

$$\Psi_V = \Psi_1 + X_1 \quad \text{Eq. (14)}$$

Na figura 2.3 apresenta-se um diagrama que relaciona/esses termos para um complexo DA eletrônico:

Estado excitado

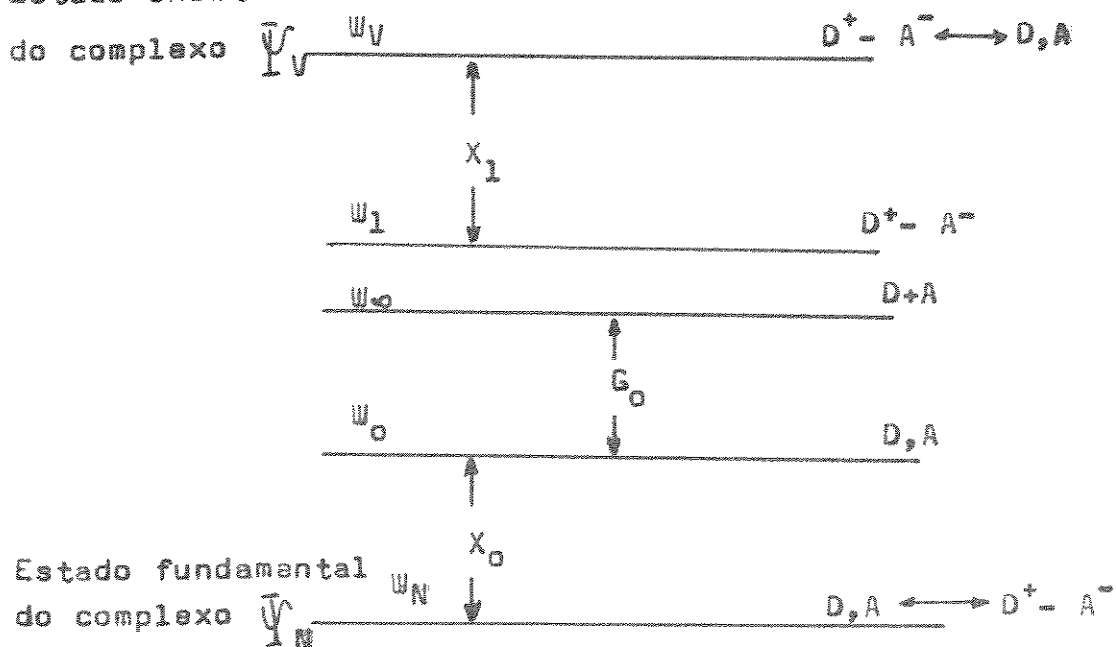


Figura 2.3 - Diagrama de energia para um complexo DA / eletrônico.

Considerando-se uma transição simples originada a partir da excitação de um elétron do estado fundamental Ψ_N para o excitado Ψ_V , esta se efetua a partir da estrutura $\Psi_0 (D,A)$ para a estrutura $\Psi_1 (D^+-A^-)$; ou seja, é uma transição de transferência de carga intermolecular envolvendo o salto de um elétron do doador para o receptor. A energia dessa transição (E_{TC}) relaciona-se com o potencial de ionização do doador (I^D) e a afinidade eletrônica (E^A) do receptor. Na figura 2.4 vemos que:

$$E_{TC} = h \nu_{TC} = (W_V - W_N) = (W_1 + X_1) - (W_0 - X_0) \quad \text{Eq. (15)}$$

sendo ν_{TC} a frequência da transferência de carga intermolecular. A equação (13) toma agora a forma seguinte:

$$W_0 = W_\infty - G_0 \quad \text{Eq. (16)}$$

A energia (W_1) da estrutura dativa $\Psi_1 (D^+-A^-)$ relativamente à energia dos componentes separados (W_∞), corresponde ao trabalho necessário para remover um elétron do doador (igual ao seu potencial de ionização), seguida pela aceitação desse pelo receptor eletrônico (igual à sua afinidade eletrônica), e finalmente o ajuntamento dos íons A^- e D^+ formados em sua distância de equilíbrio, que corresponde à energia (G_1) de atração coulômbica entre estes. Daí resulta:

$$W_1 = W_\infty + I^D - E^A - G_1 \quad \text{Eq. (17)}$$

Obtém-se então o seguinte resultado:

$$E_{TC} = h \nu_{TC} = I^D - E^A + (G_0 - G_1) + (X_1 - X_0) \quad \text{Eq. (18)}$$

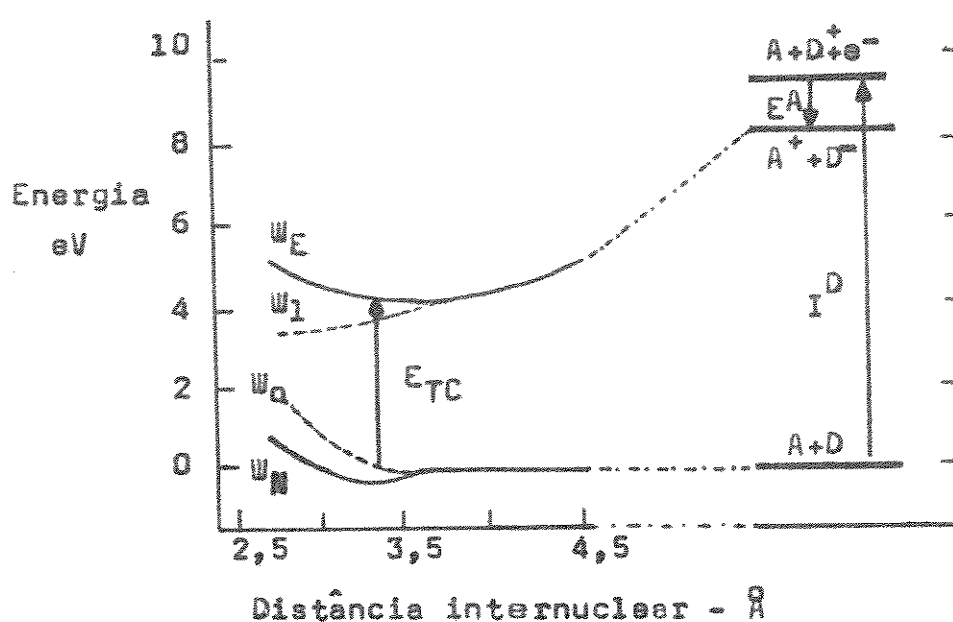


Figura 2.4 - Diagrama mostrando a variação da energia em função da distância internuclear para um complexo doador receptor eletrônico de natureza fraca. Ressalta-se a energia da transição da transferência de carga e sua relação / com os valores de E^A e I^D . (segundo Mulliken e Person - referência(2)).

2.2-3 Os complexos- π .

Complexos moleculares formados entre hidrocarbonetos aromáticos, principalmente os policíclicos, e agentes como o cloranil, o ácido pícrico e os anidridos tetrahaloftálicos sugerem que suas propriedades podem ser interpretadas como resultantes de uma fraca interação entre os orbitais π das moléculas formadoras. No caso de interação entre orbitais cheios de D com antiligantes vazios de A, a energia dos primeiros - decresce e a dos últimos aumenta ocasionando estabilização no sistema com simultânea transferência de carga de D para A. / Observa-se que a intensidade da interação é proporcional à proximidade energética dos orbitais interagentes, e assim sendo, a unidade doadora deve possuir orbitais cheios de alta energia relativamente a orbitais vazios de baixa energia do receptor. Os pequenos calores de formação relacionados à energia da transição de transferência de carga, e compararmos ao espaçamento energético entre os orbitais ligante de D e os antiligantes de A, sugerem que a formação de um complexo desse tipo é acompanhada de poucas mudanças energéticas em seus componentes. As transições observadas nos espectros individuais destes são observadas com ligeiras modificações nos complexos, recebendo aí o nome de transições localmente excitadas. As transferências de carga eletrônica partindo de um orbital cheio do doador em direção a um vazio do receptor, ocorre à energia menores que as transições localmente excitadas, explicando-se assim a aparição no espectro eletrônico de bandas com menor frequência que responsabilizam-se pelas cores dos complexos (Figura 2.5). Quaisquer orbitais cheios do doador - podem a princípio transferir carga eletrônica para quaisquer orbitais vazios do receptor, sendo o tratamento de orbitais moleculares neste ponto o que melhor justifica casos onde se observam mais de uma banda de transferência de carga num complexo. Levando em conta que muito pouca carga é transferida no estado fundamental de energia, considera-se temerária a designação de "complexos transferidores de carga", e por isso

Dewar os chama de complexos π devido ao tipo de orbital molecular que origina a complexação (20).

As interações entre os componentes sendo de pequena monta, a energia ΔE_0 correspondente a primeira banda de transferência de carga é :

$$\Delta E_0 = I^D - E^A + \text{Constante} \quad \text{Eq. (19)}$$

onde I^D é o potencial de ionização do doador, igual a energia do seu HOMO e E^A a afinidade eletrônica do receptor, que é a energia do seu LUMO, sendo a constante característica do sistema. Dessa maneira a expressão pode ser generalizada:

$$\Delta E_{ij} = D_i - A_j + \text{Constante} \quad \text{Eq. (20)}$$

ΔE_{ij} é a energia de transição que envolve transferência de carga de um orbital cheio de energia D_i no doador, para um orbital vazio de energia A_j no receptor. Em complexos desse tipo ambos os componentes são sacrificiais (2); ou seja, uma transferência eletrônica envolve perda de um elétron ligante do doador e ganho de um elétron antiligante pelo receptor, o que causa uma diminuição nas ordens de ligação em ambos. Daí apresentarem-se as forças de transferência de carga especialmente fracas, observando-se que os valores de propriedades tais como a constante de formação e as intensidades das bandas de transferência de carga são relativamente pequenos quando comparados aos de outros tipos de complexos moleculares. Atribue-se a estabilidade desse tipo de complexo, em apreciável parte às forças clássicas coulômbicas e de polarização. Por outro lado os fatores que concorrem para estabilização de complexos mais fortes originados pela transferência de carga, evidentemente fazem ainda sua parte nos complexos/

. Confirma-se isso com o fato de que propriedades relacionadas às suas forças de ligação se encontram geralmente correlacionadas com as tendências doadora e receptora dos componentes, especialmente com os valores do potencial de ioniza

ção do doador e da afinidade eletrônica do receptor. Resumindo observa-se que grande parte de suas estabilidades advém de forças clássicas eletrostáticas, sendo que forças de transferência de carga contribuem de uma maneira minoritária mas não desprezível para o estado fundamental energético. Baseando-se nesses conceitos, são analisadas as informações espectrais obtidas em nosso trabalho e apresentadas nos próximos capítulos - desta tese.

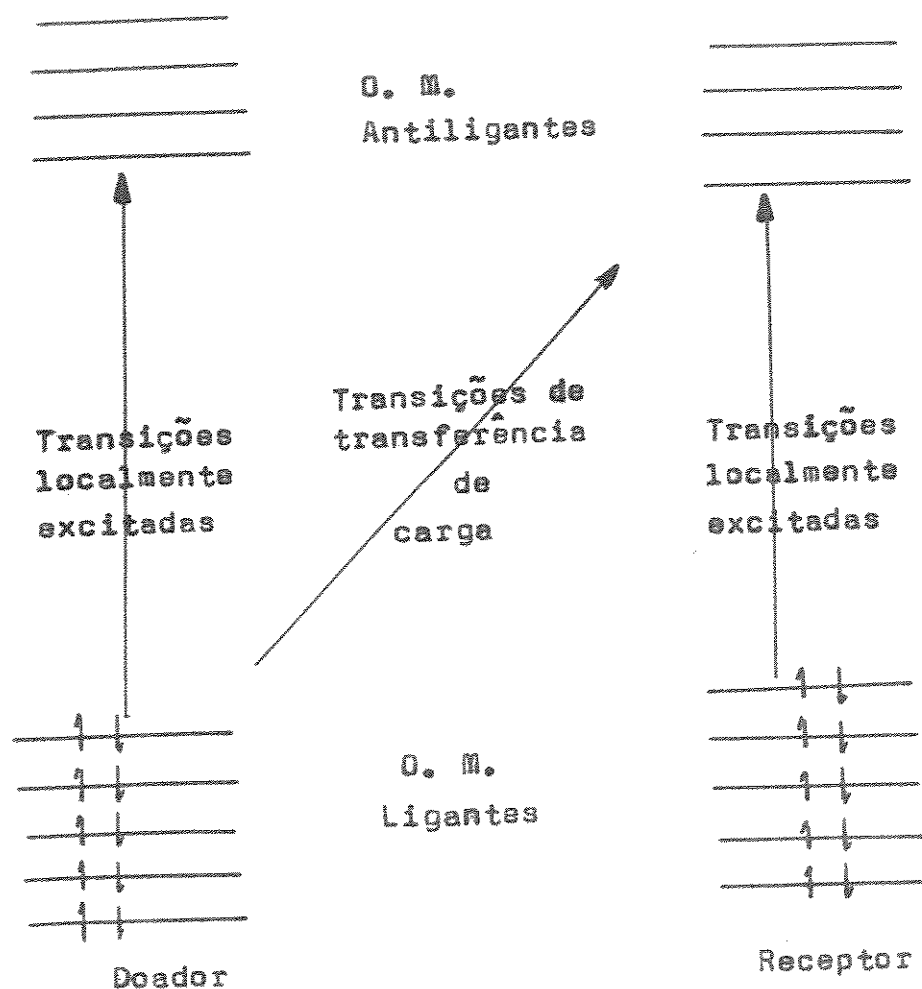


Figura 2.5 - Energias orbitais e transições observadas em um complexo molecular formado por um doador e um receptor eletrônico (segundo Dewar - referência (20)).

2.3 Os complexos de naftaleno-anidridos tetrahaloftálicos.

Por volta do ano de 1955, Czekała (21) apontava pela primeira vez que complexos estáveis eram formados entre o anidrido tetracloroftálico (ATCF) e hidrocarbonetos aromáticos e azocarbonetos. O pesquisador examinava então vários desses complexos numa série de artigos escritos nessa época. A primeira referência que se tem sobre a complexação com o naftaleno data de 1959, quando Chowdhury e Basu (22) publicavam um artigo onde relatavam suas experiências com o anidrido tetracloroftálico sendo estudado em complexos com vários hidrocarbonetos aromáticos, inclusive o naftaleno. Nesse trabalho já evidenciava-se um comportamento anômalo nos complexos, quando comparados a outros de natureza mais forte. Relacionando a interação de transferência de carga com a energia de ionização dos componentes, verificaram que a constante de equilíbrio para a formação dos complexos, como era de se esperar crescia com a diminuição da energia de ionização do doador; porém ao considerarem o comportamento das constantes de equilíbrio comparado aos dos coeficientes de extinção da banda de transferência de carga, notaram uma variação arráti ca não sistemática. Concluíam então que a formulação da natureza transferidora de carga é insatisfatória para esse tipo de interação molecular, e que a falha na sequência exata dos coeficientes de extinção moleculares evidencia que outros tipos de força, provavelmente fazem parte importante na formação dos complexos moleculares. Os espectros de absorção foram obtidos em solução de CCl_4 , e a transição de transferência de carga singlete para o complexo foi localizada em $3540 \text{ \AA}$ para o N:ATCF.

O tempo de vida e o espectro da emissão de fosforescência dos complexos formados pelo naftaleno e os anidridos tetracloro e tetrabromoftálico (N:ATCF e N:ATBF respectivamente), foram medidos em 1962 por Czekała e Magger (4). Através desse trabalho os autores concluíam haver acréscimo na probabilidade da transição singlete - triplete devido à for-

mação do complexo e um abaixamento concordante das frequências de vibrações ativas Raman acopladas com o salto eletrônico. Variando os receptores a magnitude dos efeitos aumentava com o aumento do número atômico do átomo substituinte (Efeito Z ou de átomo pesado - em inglês "heavy - atom effect" (29)), fato confirmado por Eisenhall e El-Sayed (23) que concluíram, após observarem o aumento nos tempos de vida de fosforescência para o N:ATBF com relação ao N:ATCF, que o efeito de átomo pesado em complexos doador-receptor eletrônico aumenta a probabilidade de transição $T_1 \leftrightarrow S_0$ radiativa e não afeta grandemente a probabilidade da mesma transição por via não radiativa. Os dados de Cze-Kalla e Magger apontam que a banda (0,0) do espectro de fosforescência dos complexos em solução 4:1 de propiléter - isopentano a -190°C apresenta-se a $4695 \text{ \AA}$ (21300 cm^{-1}) para o N:ATCF e $4717 \text{ \AA}$ (21200 cm^{-1}) para o N:ATBF (4).

Estudos sobre a polarização da banda de transferência de carga singlete do N:ATCF mostram que a polarização predomina ao longo do eixo intermolecular, perpendicularmente aos planos dos anéis. Evidencia-se a existência ainda no estado excitado de uma estrutura bem definida para o complexo, e que a mudança no momento de dipolo permanente no instante da excitação é responsável pelo comportamento da intensidade da banda de transferência de carga (24). Surge então, feito por Christodouleas e McGlynn (6), um estudo sobre a cinética de decaimento radiativo para os três complexos: N:ATCF, N:ATBF, e N:ATIF (naftaleno - anidrido tetraiodoftálico). Nesse experimento os autores mediram o rendimento quântico da fosforescência e da fluorescência para esses complexos, observando que a razão $\phi_{\text{fosf}} / \phi_{\text{fluor}}$ cresce conforme o efeito do átomo pesado. Notou-se também que o processo de cruzamento intersistema é significativamente mais sensível a complexação e ao efeito Z que a emissão de fosforescência e processos de extinção não radiativos. Apresentam-se também algumas grandezas termodinâmicas para soluções dos complexos calculadas a partir das intensidades das

bandas de transferência de carga singlete, que relacionadas com os seus máximos de absorção (λ_{max}), fornecem a informação de que as bandas de transferência de carga "emprestam" muito de suas intensidades de transições próprias do doador fato comprovado por outros pesquisadores para o N:ATCF cuja banda de transferência de carga apresenta caráter flagrante do naftaleno. Concluem também os autores que a ordem de estabilidade para os complexos é N:ATIF > N:ATBF > N:ATCF em solução de clorofórmio.

Em 1974, Wilkerson, Chodak e Strouse (9) determinam / por meio de um trabalho com difração de raios X a estrutura cristalina do complexo (1:1) N:ATCF a temperatura de -153°C . Observa-se então que as moléculas dos componentes estão empacadas alternadamente em cadeias infinitas ao longo do eixo perpendicular aos planos moleculares, achando-se os componentes com 6 graus de diferença entre os eixos longitudinais moleculares, sendo os planos moleculares do naftaleno e do anidrido tetracloroftálico paralelos entre si. Algumas ligeiras distorções são observadas nas moléculas complexadas quando comparadas aos componentes isolados, sendo mais pronunciadas no naftaleno que no anidrido. A figura (2.6) - mostra a orientação relativa entre o doador e o receptor na cela unitária do cristal.

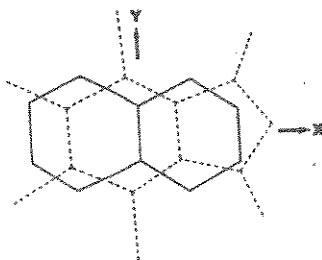


Figura 2.6 - O complexo N:ATCF (segundo ref. 27).

Um estudo das propriedades de luminescência de um cristal desse mesmo complexo a baixa temperatura, foi efetuado por Avouris e Sheng (7) confirmando que o estado fosforescente do complexo a $4662 \text{ \AA} (0_0^0)$ possui marcante caráter $T_1 - (^3B_{1u})$ do naftaleno, contrastando com o estado fluorescente/ S_1 do sistema que mostra absorção característica de um estado de transferência de carga. Mais recentemente Tao Yu e Sung Lin (8), realizando um estudo de ressonância paramagnética do elétron para o estado triplete fotoexcitado em cristais de N:ATCF concluíram que o estado triplete do complexo/é semelhante ao do naftaleno com ligeira perturbação ocasionada pela transferência de carga. A observação de diferença nas populações triplete e constantes de decaimento com relação aos valores para o naftaleno não complexado levou os pesquisadores a atribuírem a formação desse estado a uma primeira excitação do estado de transferência de carga singlete seguida de cruzamento intersistema em diversos caminhos (pathways). É sobre esse estado triplete de transferência de carga (3CT) que efetuamos os experimentos com o efeito Raman - ressonante.

CAPÍTULO III

O TRABALHO NO LABORATÓRIO

3.1 A síntese dos complexos

3.1-1 O complexo de naftaleno-anidrido tetracloroftálico (N:ATCF).

Como ponto de partida para a obtenção desse complexo foi usado anidrido tetracloroftálico da Aldrich Chemical Company, - e naftaleno da Fisher Scientific Company, sendo ambos os reagentes de pureza espectrográfica.

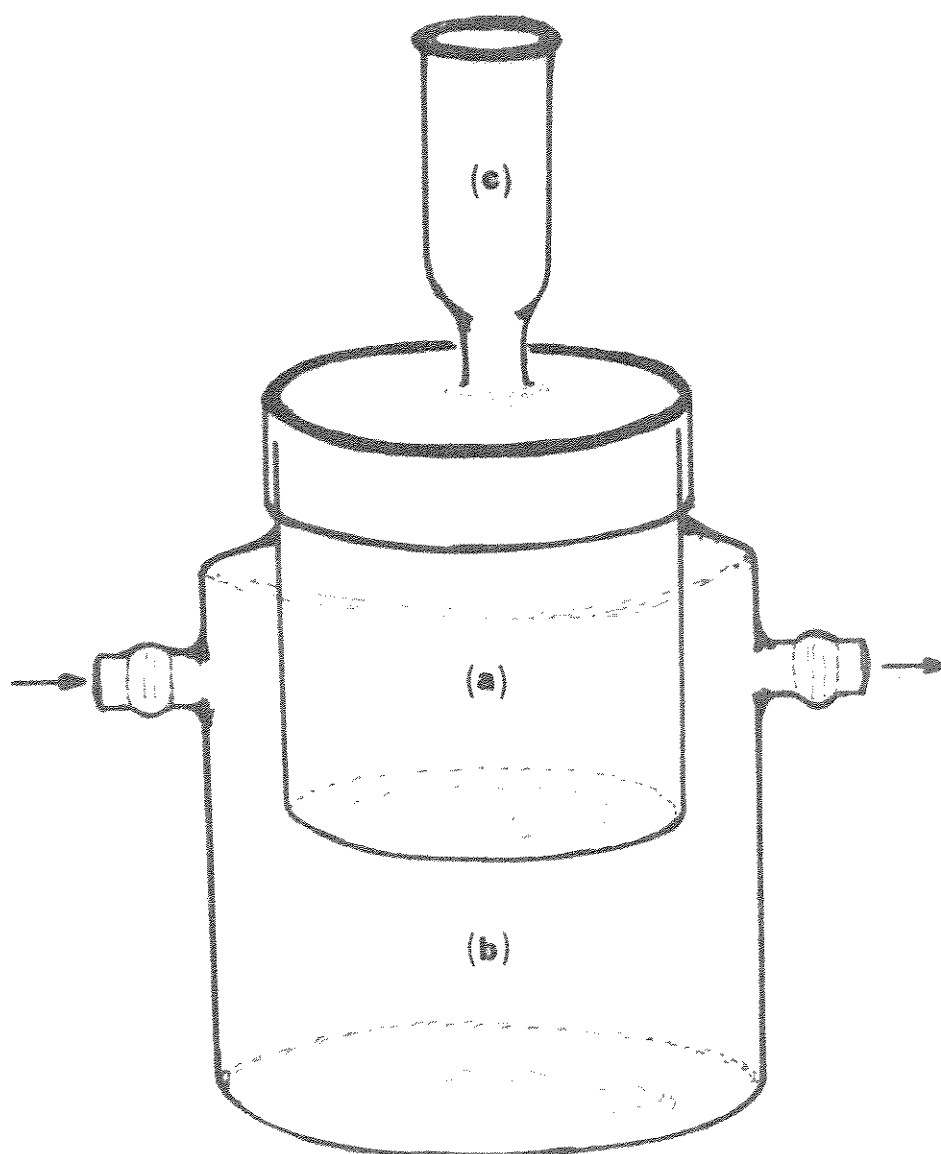
Primeiramente é obtida uma solução supersaturada do complexo aquecendo uma mistura equimolar dos dois componentes em solvente metacrilato de metila. Com o resfriamento lento dessa solução são formados cristais amarelos em forma de agulhas (9), que são lavados com clorofórmio e secos a vácuo.

No intento de obter uma maior efetividade quantitativa e no que se refere ao tamanho dos cristais do complexo, foi projetado um aparato de vidro, consistindo em um banho térmico cujo resfriamento é passível de controle temporal. A figura 3.1 apresenta um esquema dessa montagem. A câmara (a) é a que contém a solução supersaturada podendo ser completamente isolada da atmosfera por uma única saída de vidro esmerilhado que pode ser acoplada a um condensador ou mesmo fechada por uma torneira / (c). O compartimento (b) é o local onde é colocado o líquido - que será usado para o aquecimento e resfriamento lento, podendo este ser feito circular no sistema como indicam as setas, e o / gradiente da temperatura em função do tempo pode assim ser controlado.

3.1-2 O complexo de naftaleno-anidrido tetrabromoftálico (N:ATBF).

A tentativa de obtenção de cristais desse complexo por meio da mesma técnica usada para o N:ATCF resultou malfadada. Após vários experimentos usando diferentes técnicas e solventes (25), a síntese foi realizada de uma forma relativamente simples: uma solução dos dois componentes contendo grande excesso/ de naftaleno, obtida usando clorofórmio como solvente foi deixada evaporando à temperatura ambiente lentamente até que no

Figura 3.1 - Aparato usado na síntese do complexo
naftaleno-anidrido tetracloroftálico
(N:ATCF).



fundo do recipiente surgiram duas camadas em forma de placas constituídas de cristais de naftaleno, e entre estas / cresceram os cristais amarelos aculiformes do complexo. (Nota-se que tanto a ATCF como o ATBF são de cor branca, e o naftaleno é transparente). O anidrido tetrabromoftálico procede da Aldrich Chemical Company, e é de pureza espectrográfica.

3.1-3 O complexo de naftaleno-anidrido tetraiodoftálico (N:ATIF).

A síntese do complexo N:ATIF foi tentada de muitas maneiras, não sendo obtido nenhum resultado positivo até o momento. Procede-se neste ítem à descrição dos vários experimentos realizados no intuito de preparar os cristais, de maneira a considerar as dificuldades enfrentadas no laboratório.

Primeiramente intentou-se obter o complexo de maneira análoga ao N:ACTF. Para tal efeito foi utilizado o aparato/ descrito no ítem 3.1-1, as mesmas condições estequiométricas, o mesmo solvente e o mesmo procedimento experimental. Quando obtidos os espectros no infravermelho e Raman dos cristais do produto, verificou-se serem estes compostos exclusivamente de anidrido tetraiodoftálico, não havendo nenhuma evidência de complexação. Solventes com características físico-químicas semelhantes ao metacrilato de metila / quando usados em seu lugar forneceram o mesmo resultado, ou interagiram quimicamente com os componentes.

A segunda tentativa se constituiu de vários procedimentos semelhantes ao seguido para a obtenção do N:ATBF. / Solventes com variadas polaridades e volatilidades foram utilizados, e entre eles temos tetracloreto de carbono, clorofórmio, éter etílico, acetato de etila, propanona, etc..., sendo usadas as mais variadas condições de estequiometria entre os componentes. Foi tentado também o uso de grande excesso de naftaleno, procurando facilitar a complexação (3), sendo que em alguns casos procurou-se eliminar esse excesso de modo obter somente o hipotético complexo em solução.

Na maioria dos casos não foi obtida mais do que uma mistura dos dois componentes, sendo clara a não complexação, e com alguns solventes seguramente ocorreu reação química. / Como exemplo desse último caso, a figura 3.2 apresenta os espectros no infravermelho tirados da região entre 400 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} , do naftaleno, do ATIF e do produto obtido na tentativa de complexação usando como solvente propanona. Evidencia-se bastante claramente nesse caso a ocorrência de reação química pela aparição de duas novas bandas em 1720 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} , provavelmente ocasionadas pelo rompimento do anel C - O - C no anidrido (26), além de outras modificações no contorno e nas intensidades de várias bandas / do espectro. Os espectros Raman desse mesmo produto, tirado com luz de excitação de 4880 Å é apresentado na figura / 3.3 (espectro 3), observando-se neste mudanças radicais - quando comparado ao espectro do anidrido (espectro 1), resultando bastante evidente a destruição da estrutura carbônica entre 1700 cm^{-1} e também das vibrações da região / C - O - C (região de $900 - 1200\text{ cm}^{-1}$) (27), além de outras regiões espectrais apresentarem modificações que certamente sugerem a ocorrência de reação química.

Outra maneira utilizada foi fundir os componentes provocando a dissolução do anidrido no próprio naftaleno. Esse experimento foi realizado em ambiente completamente isolado da atmosfera e a pressão constante, considerando a facilidade de volatilização do naftaleno. Após o resfriamento lento (~ 12 horas), o produto obtido foi analisado por meio de espectroscopia Raman, fornecendo o espectro 2 da figura 3.3 onde observa-se uma simples sobreposição dos espectros Raman do naftaleno (figura 4.8) e do ATIF (espectro 1).

A maneira como os espectros Raman e no infravermelho foram obtidos, acha-se descrita na próxima sessão deste capítulo e os reagentes utilizados foram naftaleno da Fisher Scientific Company e anidrido tetraiodoftálico da ICN Pharmaceuticals Inc..

Figura 3.2 Espectros no infravermelho:

a) Naftaleno

b) Anidrido tetraiodoftálico

c) Produto de reação entre os dois componentes usando propanona como solvente.

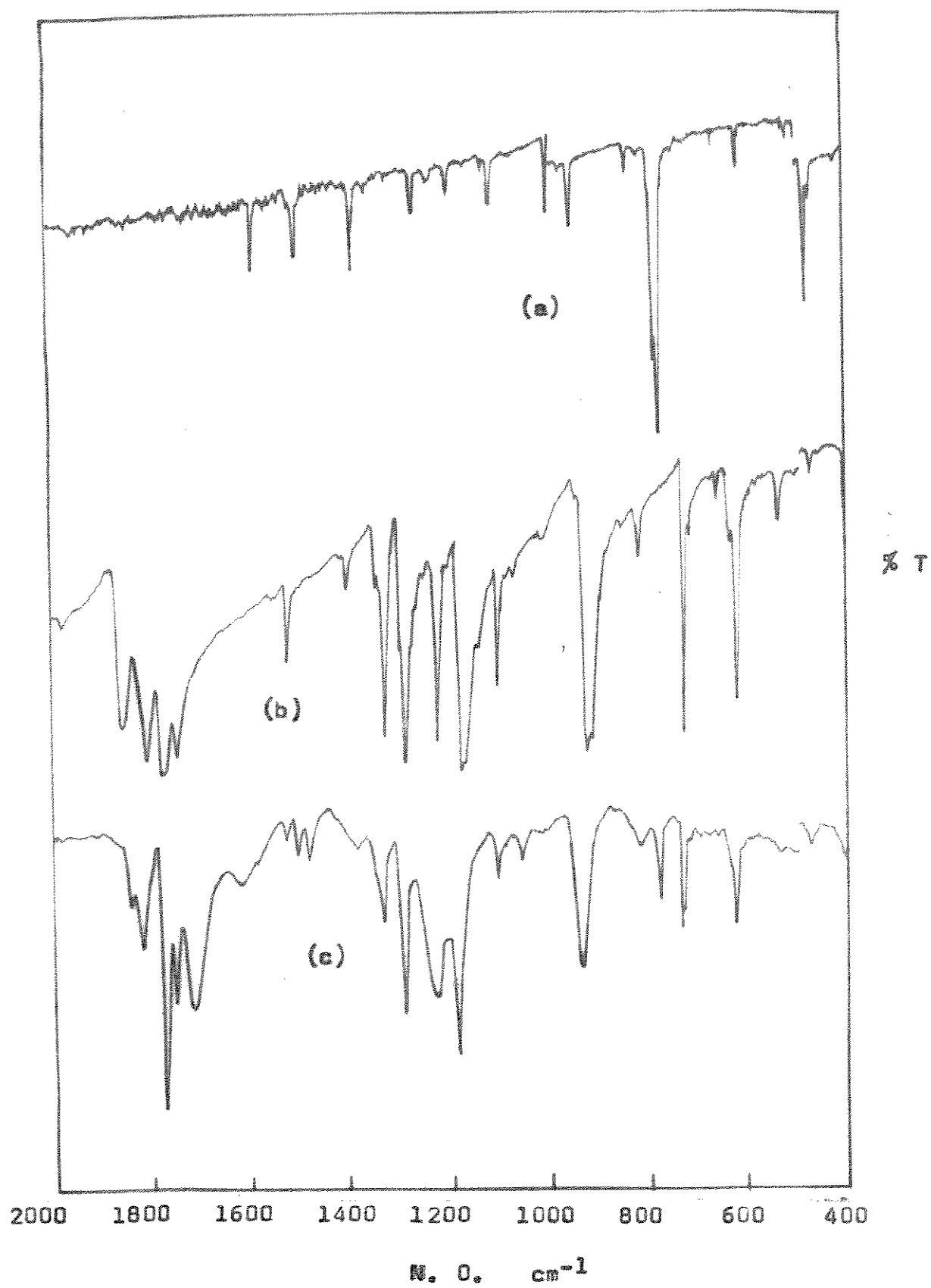
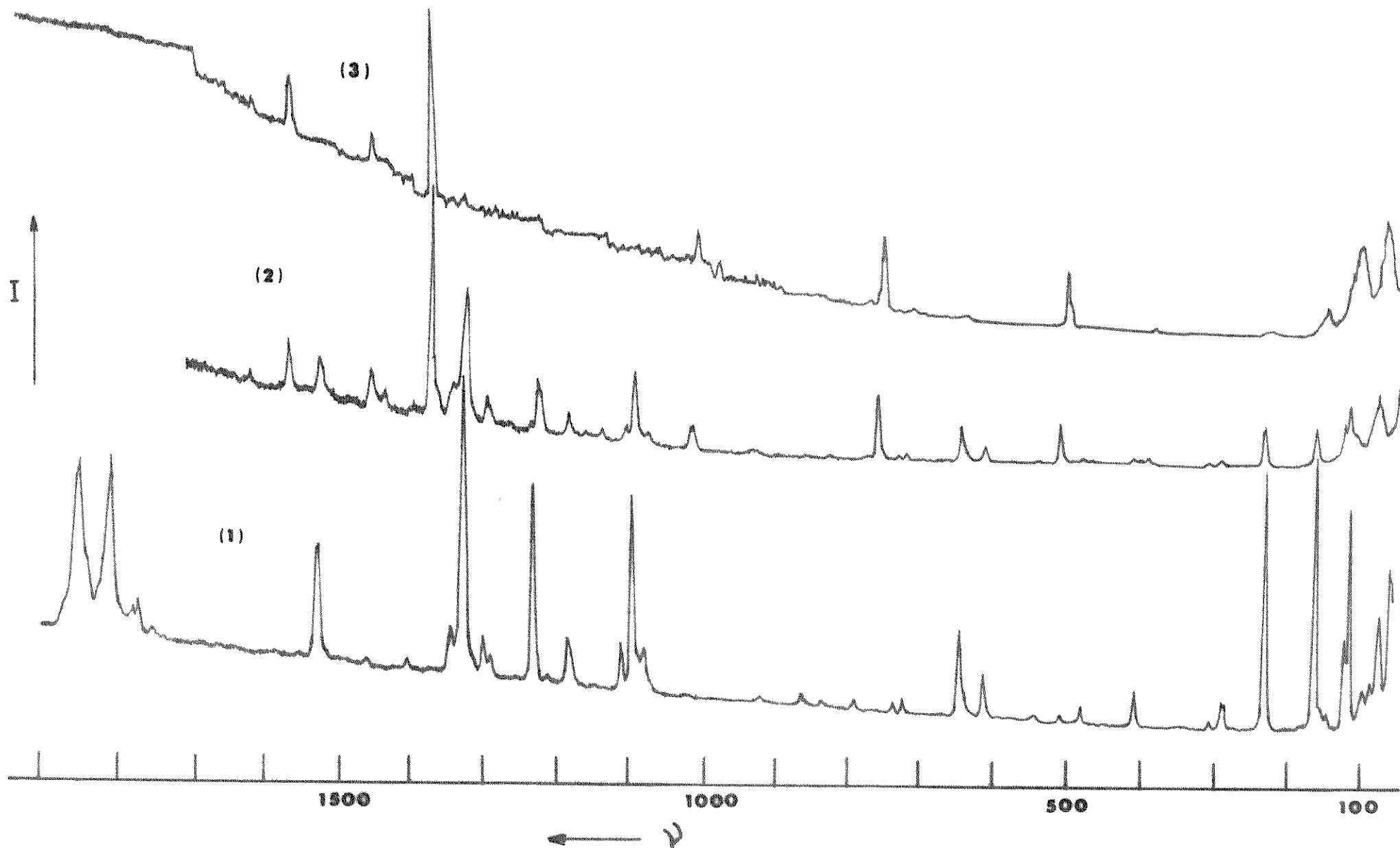


Figura 3.3 Espectros Raman-4880 Å⁰

- 1) Anidrido tetraiodoftálico
- 2) Produto obtido a partir da fusão dos dois componentes.
- 3) Produto da reação entre os dois componentes usando propanona como solvente.



3.2 A obtenção dos dados experimentais

3.2-1 Espectros no infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos a partir de cristais dos complexos e do pó cristalino dos componentes puros, comprimidos em forma de pastilhas juntamente com brometo de potássio (KBr).

O aparelho utilizado foi um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 180.

3.2-2 Os espectros Raman

A principal dificuldade encontrada na obtenção dos espectros Raman é a fotodecomposição experimentada pelas substâncias analisadas, principalmente os complexos. Na tentativa de solucionar esse problema, inseriu-se a amostra em forma de pó cristalino bastante fino num tubo de vidro com diâmetro interno de aproximadamente 3 mm, o qual é girado por meio de um pequeno rotor em velocidade suficiente para preservar a substância da decomposição estimulada pela radiação do laser. Dessa maneira foi possível obter bons espectros Raman dos complexos e dos componentes puros usando várias frequências de excitação, sendo que algumas dessas estavam bastante próximas de estados eletrônicos excitados do material, fato que favorece/sobremaneira eventuais processos fotoquímicos.

Uma outra dificuldade surgiu quando dos experimentos de Raman ressonante. Para se usar um modo de vibração como padrão de intensidade é necessário que este não apresente nenhuma variação nessa característica ao longo de todas as linhas/do laser utilizadas para obter os espectros. Assim se intentou usar uma substância como padrão interno de intensidade, - que misturada à amostra fornecesse bandas que com certeza não experimentassem efeitos de ressonância. Uma vez escolhida uma banda, ela é utilizada como padrão fixo de intensidade, e referindo-lhe as intensidades dos modos de vibração no material que está sendo analisado pode-se conhecer qual dos modos deste não apresenta modificação em sua intensidade, e a partir / do mesmo referem-se todas as intensificações dos modos que

apresentam efeito Raman ressonante. É evidente que a substância utilizada como padrão interno não deve ter absorção eletrônica nenhuma na região onde estão sendo feitas as medidas; e além do mais o seu coeficiente de espalhamento deve encontrar-se próximo ao do material analisado, de maneira que as bandas dos dois materiais apresentem no espectro intensidades aproximadas entre si. Procedeu-se então a tirar dois espectros para cada linha de excitação; um com o padrão misturado e outro com a substância isolada.

A substância padrão que melhor se adaptou aos sistemas químicos pesquisados neste trabalho foi o carbonato de Bário (BaCO_3). A razão para essa escolha, é que esta substância não possui nenhuma absorção eletrônica nas cercanias da região de emissão do laser de íon argônio, e também apresenta espectro Raman com picos bastante finos, bem resolvidos e deslocados em suas frequências com relação aos modos vibracionais dos complexos e de seus componentes. A figura 3.4 apresenta o espectro Raman do BaCO_3 obtido com a linha de $5145 \text{ \AA}$ do laser Ar^+ , em uma cela rotatória, evidenciando-se a vibração molecular a 1060 cm^{-1} que foi usada como padrão de intensidade em nossas medidas, e a vasta região entre 250 e 1000 cm^{-1} onde não se observa nenhum pico exceto em 690 cm^{-1} , propiciando aí a observação de picos eventualmente invariantes nos complexos e nos componentes isolados. Utilizaram-se misturas 1:5 molar de amostra- BaCO_3 , e os espectros foram tirados em um espectrômetro Raman Cary 82 equipado com um laser de íon argônio da Spectra-Physics modelo 165, com abertura de fenda de 3 cm^{-1} , sendo essa condição juntamente com as outras do aparelho conservadas constantes para todos os espectros.

3.3 Outras medidas

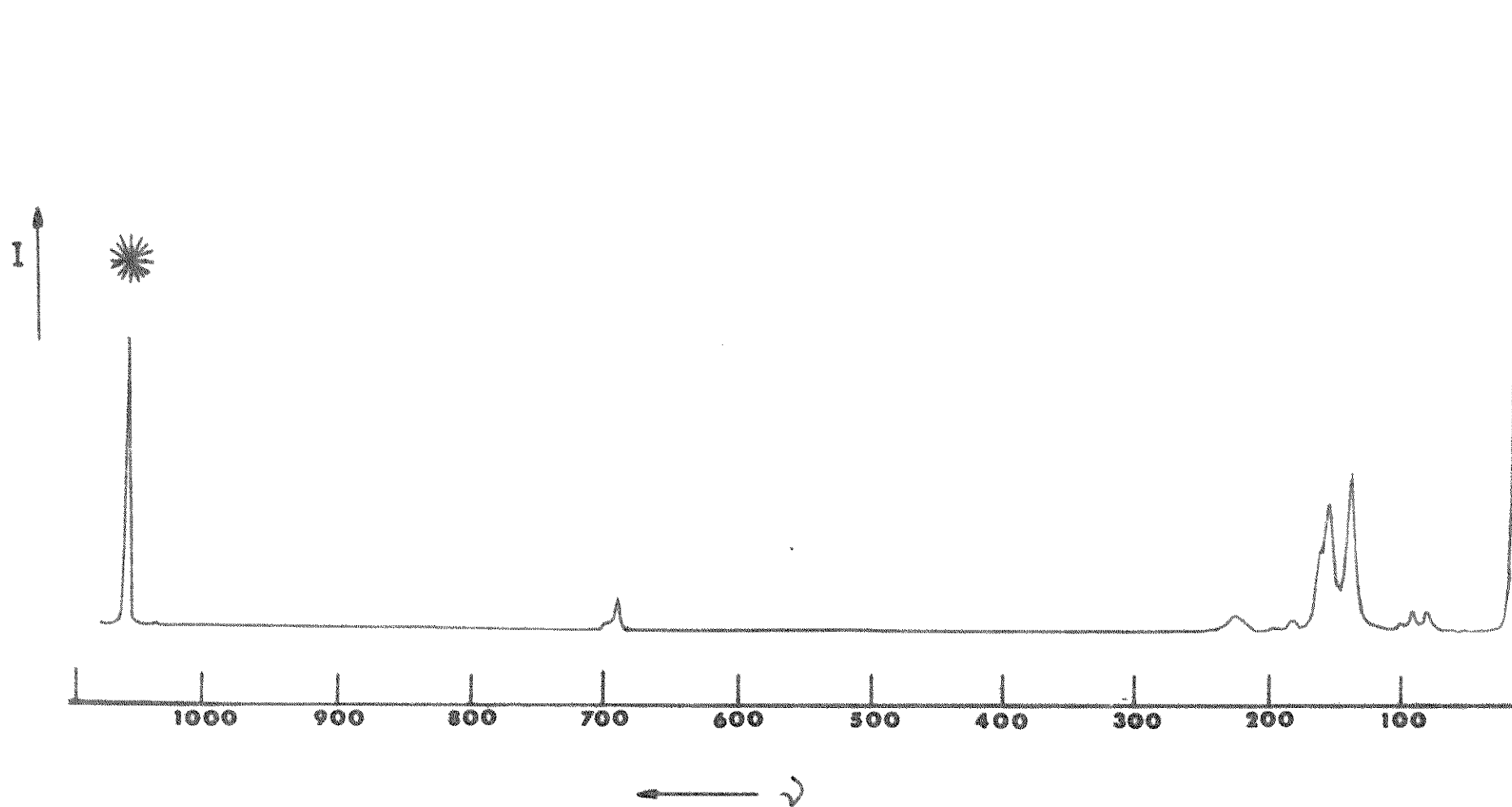
Além dos espectros Raman e no infravermelho, foram feitas também medidas de índices de refração e tirados espectros na região da luz visível e no ultravioleta.

Para os experimentos de refractometria utilizou-se um

refractômetro Abbe da Carl Zeiss acoplado a um banho termos-
tatizado, de modo que todas as medidas foram efetuadas à
mesma temperatura de 26°C.

Os espectros de absorção no visível e ultravioleta fo-
ram obtidos por meio de um espectrômetro modelo DMR-21 da
Carl Zeiss, sendo usado o modo de reflexão para os comple-/
xos e seus componentes individuais que foram analisados na
forma de pó cristalino.

Figura 3.4 Espectro Raman do BaCO_3 obtido em uma cela giratória, usando luz de excitação de $5145 \text{ \AA}$ de um laser Ar^+ . O pico assinalado a 1060 cm^{-1} é o usado como padrão de intensidade em nossos experimentos.



CAPITULO IV

OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS

4.1 As evidências e características da complexação entre o naftaleno e os anidridos tetracloro e tetrabromoftálico

4.1-1 O espectro eletrônico

O espectro de absorção eletrônica de um complexo formado entre um doador e um receptor eletrônico é caracterizado pela permanência da estrutura das bandas dos componentes isolados, que embora alteradas em suas frequências e contornos, continuam sendo originadas a partir das mesmas transições eletrônicas. Ocorre também como já se viu o surgimento de uma nova banda responsabilizada pela transição de transferência de carga intermolecular, observável claramente em complexos de natureza forte, onde encontra-se isolada da estrutura localmente excitada a comprimentos de onda consideravelmente maiores que esta (2), (3) e (20). Em complexos de natureza fraca, como são os estudados neste trabalho, é possível notá-la quase que como um ombro beirando a absorção de maior comprimento de onda; todavia a sua aparição torna indiscutível a ocorrência de complexação entre as moléculas doadora e receptora. As figuras 4.1 e 4.2 apresentam os espectros de absorção eletrônica de cristais dos complexos formados entre o naftaleno e os anidridos tetracloro e tetrabromoftálico - juntamente aos de seus componentes individuais isolados. Comparando os espectros de cada um dos complexos com os de seus componentes individualmente, nota-se em ambos que a estrutura localmente excitada praticamente resulta de uma soma das curvas de absorção dos componentes individuais com ligeiros deslocamentos de frequência. A banda de transferência de carga se faz evidente em ambos os espectros dos complexos na região compreendida entre 4500 Å e 4000 Å para o N:ATBF e - 4500 Å e 3500 Å para o N:ATCF, onde aparece da mesma forma/realçada da curva de absorção dos anidridos, deslocada desta cerca de 500 Å para comprimentos de onda maiores. Esse fato já havia sido observado por Czekała (28) quando obteve o espectro de absorção do complexo N:ATCF a -180 C diluído em

Figura 4.1 Espectro de absorção eletrônica do complexo naftaleno-anidrido tetracloroftálico e de seus / componentes obtidos por meio de reflectância dos pós cristalinos a temperatura ambiente.

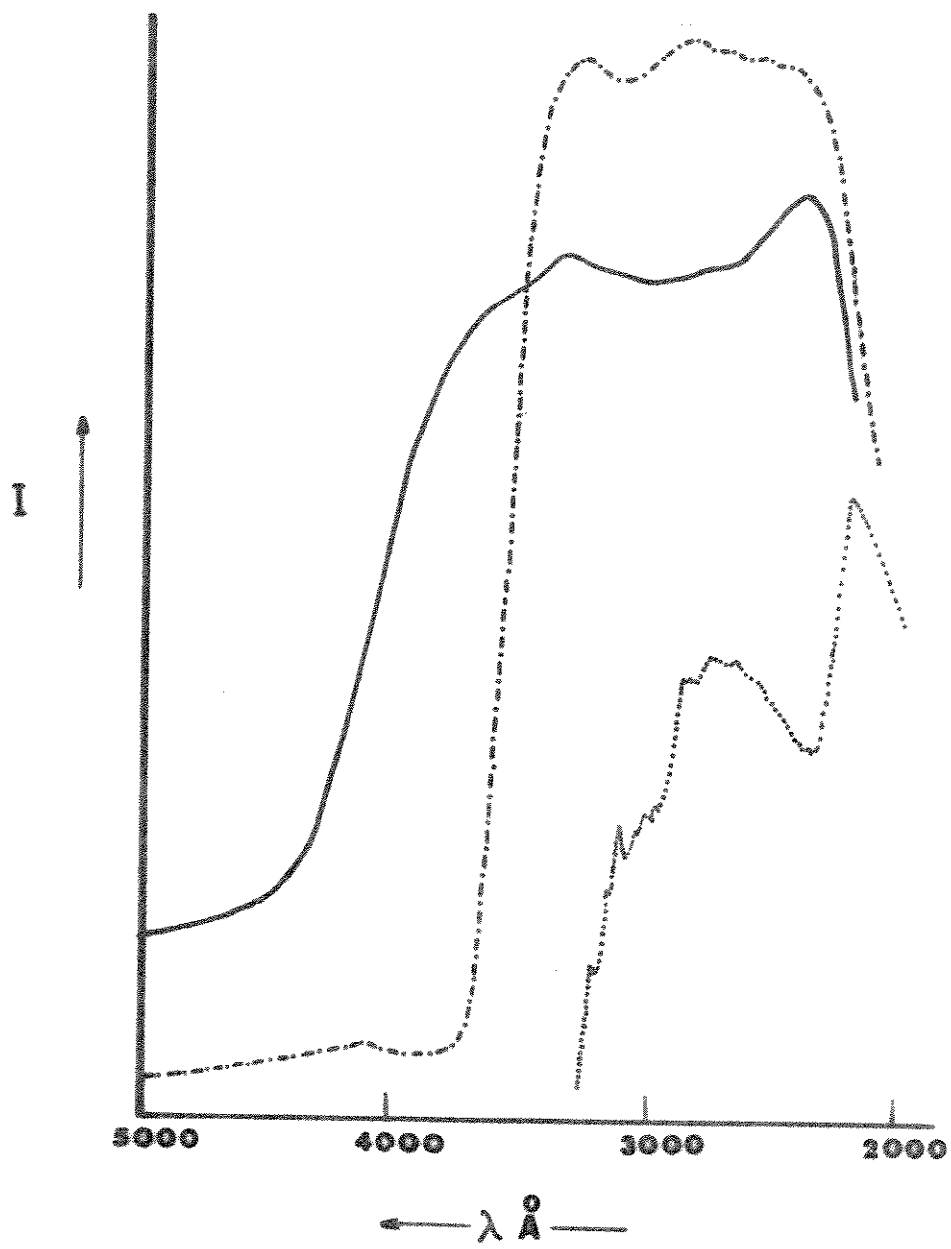
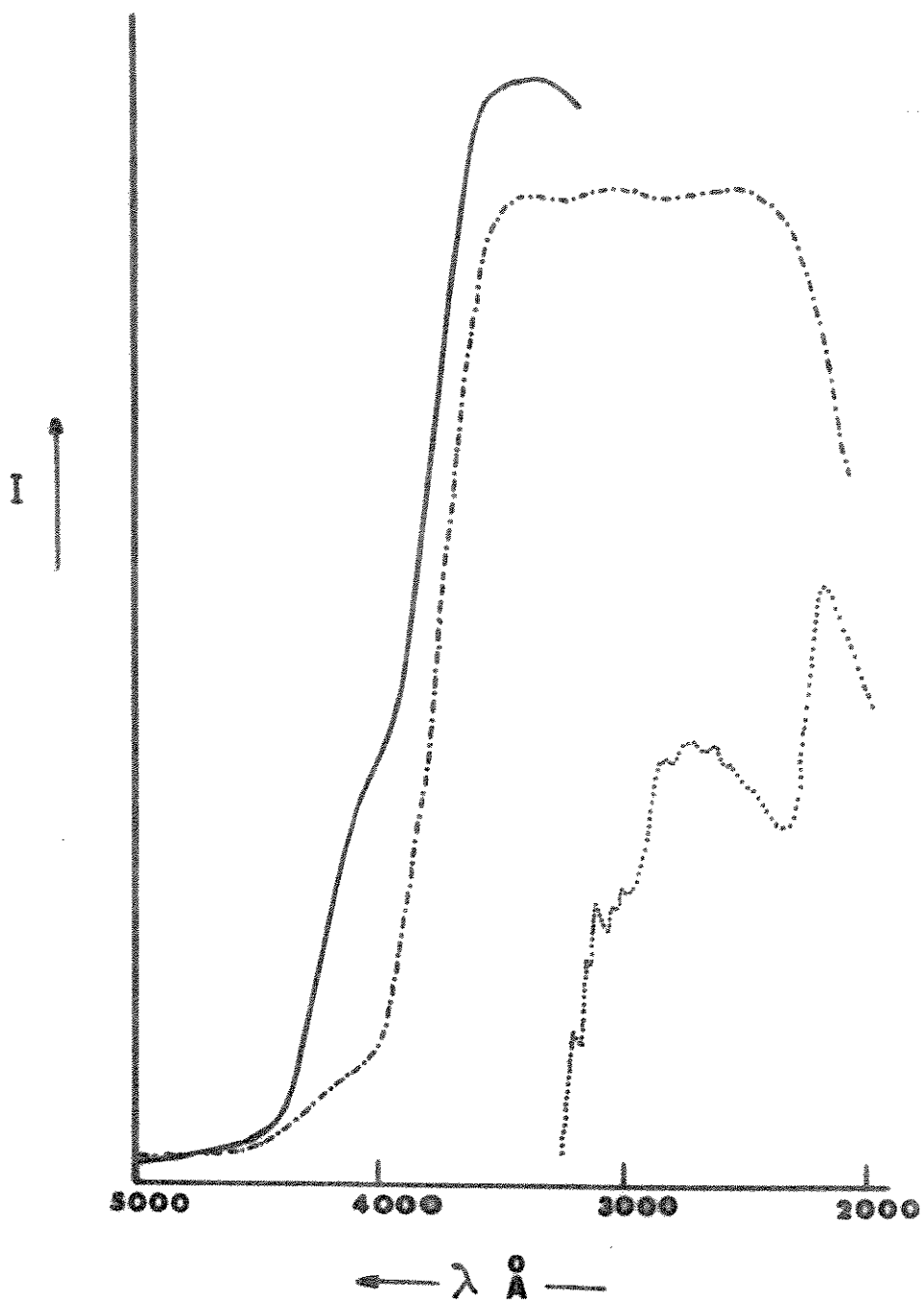


Figura 4.2 Espectro de absorção eletrônica do complexo naftaleno-anidrido tetrabromoftálico e de seus componentes obtidos por meio de reflectância dos pós / cristalinos a temperatura ambiente.



uma mistura 4:1 de éter propílico/metil ciclohexano. A figura 4.3 apresenta uma montagem adaptada desse mesmo trabalho onde se vê o espectro de absorção eletrônica do N:ATCF (linha cheia-b) comparado a uma soma geométrica das curvas de absorção eletrônica do naftaleno e do anidrido tetraclorof-tálico obtidas nas mesmas condições (linha pontilhada-a), / restando evidente a semelhança desse dado com os resultados obtidos em nossos experimentos com a fase cristalina.

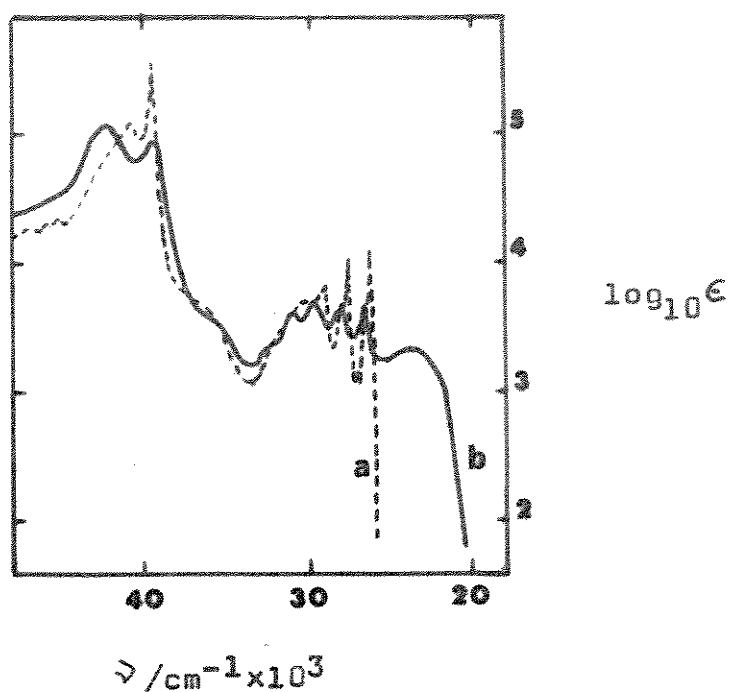


Figura 4.3 Espectro de absorção eletrônica do N:ATCF comparado a soma geométrica das absorções de seus componentes individuais (ref.28)

4.1-2 Medidas de refractometria e a estequiometria dos complexos

Mudanças na densidade da nuvem eletrônica de um átomo/ou de uma molécula neutra acarretam modificações em suas polarizabilidades, proporcionais as constantes dielétricas e consequentemente aos índices de refração dos materiais (29). Quando ocorre uma interação complexante entre duas moléculas, uma doadora e outra receptora eletrônica, a transferência de carga eletrônica simultânea à complexação causa um aumento / na polaridade do complexo com relação às de seus componentes, aumentando a polarizabilidade eletrônica e seu índice de refração, sendo esse aumento dependente da extensão da interação entre o doador e o receptor, de maneira que quanto maior o desvio, mais forte é a complexação. O desvio experimentado no comportamento ideal dos componente misturados se deve inteiramente à interação entre as duas espécies, doadora e / receptora (negligenciando o efeito do solvente), e é proporcional à concentração do complexo (30). Esse fato tem levado cientistas a estudarem por meio de medidas de índices de refração a interação entre vários tipos de complexos, desde os mais fortes (31) até complexos π (32) e mesmo complexações - originadas por ligações de hidrogênio (33). Dependendo do - solvente utilizado, pode-se obter o valor de constantes de associação, e da estequiometria da interação, bastando para/ isso plotar num gráfico a variação do índice de refração em relação às frações molares do doador e do receptor dentro de uma faixa fixa de concentração total nas soluções.

Levando em conta as dificuldades encontradas com a solubilidade dos complexos e na própria medida dos índices de refração com solventes cujos valores assim obtidos da constante de associação poderiam ser comparados a medidas semelhantes obtidas usando-se outras técnicas (6), e considerando que o solvente que melhor se adaptou ao sistema naftaleno-ATCF e ATBF foi o metacrilato de metila, e que este é pouco apropriado para se tirar alguma conclusão quantitativa sobre as constantes de formação, posto que dependem bastante do sol

vente utilizado, julgou-se por bem intentar por meio desses experimentos somente a elucidação da estequiometria dos complexos. A técnica utilizada foi a seguinte: foram preparadas soluções contendo uma razão fixa de número de moles entre os componentes, de maneira que se possibilitasse a formação do complexo em várias estequiometrias possíveis, e - que o maior número de moléculas complexadas fornecesse o maior valor no índice de refração. À temperatura de 26 C mediram-se os índices de refração de várias soluções de naftaleno com os anidridos tetrabromoftálico e tetracloroftálico em metacrilato de metila, sendo respeitado a concentração máxima de 0,1M para ambos os complexos. Na tabela 4.1 apresentaram-se esses valores.

-o-o-o-o-o-o-o-o-

Tabela 4.1 Valores dos índices de refração e de seus quadrados para soluções de naftaleno com os anidridos tetracloro e tetrabromoftálico em metacrilato de metila a 26 C.

Fração molar naftaleno-anidrido	Índices de refração (n)		Quadrados dos índices de refn	
	ATCF	ATBF	ATCF	ATBF
1:0	1,4123	1,4123	1,9946	1,9946
3:1	1,4128	1,4132	1,9960	1,9971
2:1	1,4131	1,4135	1,9968	1,9980
1:1	1,4140	1,4150	1,9994	2,0022
1:2	1,4135	1,4140	1,9980	1,9983
1:3	1,4134	1,4138	1,9977	1,9988
0:1	1,4130	1,4135	1,9966	1,9979

-o-o-o-o-o-o-o-o-

As figuras 4.4 e 4.5 apresentam o plotamento gráfico dos índices de refração ao quadrado (n^2) em relação às várias proporções molares entre os componentes, surgindo evidente nos gráficos que a estequiometria desses complexos é de 1:1. Considerando que em complexos formados entre doadores e receptores π a estequiometria apresentada em solução permanece quando da cristalização (34), essa proporção é assumida como sendo a dos complexos na fase cristalina.

Figura 4.4 Gráfico apresentando a variação dos quadrados dos índices de refração em função das razões molares entre o naftaleno e o ATCF. O máximo da curva fornece a estequiometria da associação. (dados da tabela 4.1)

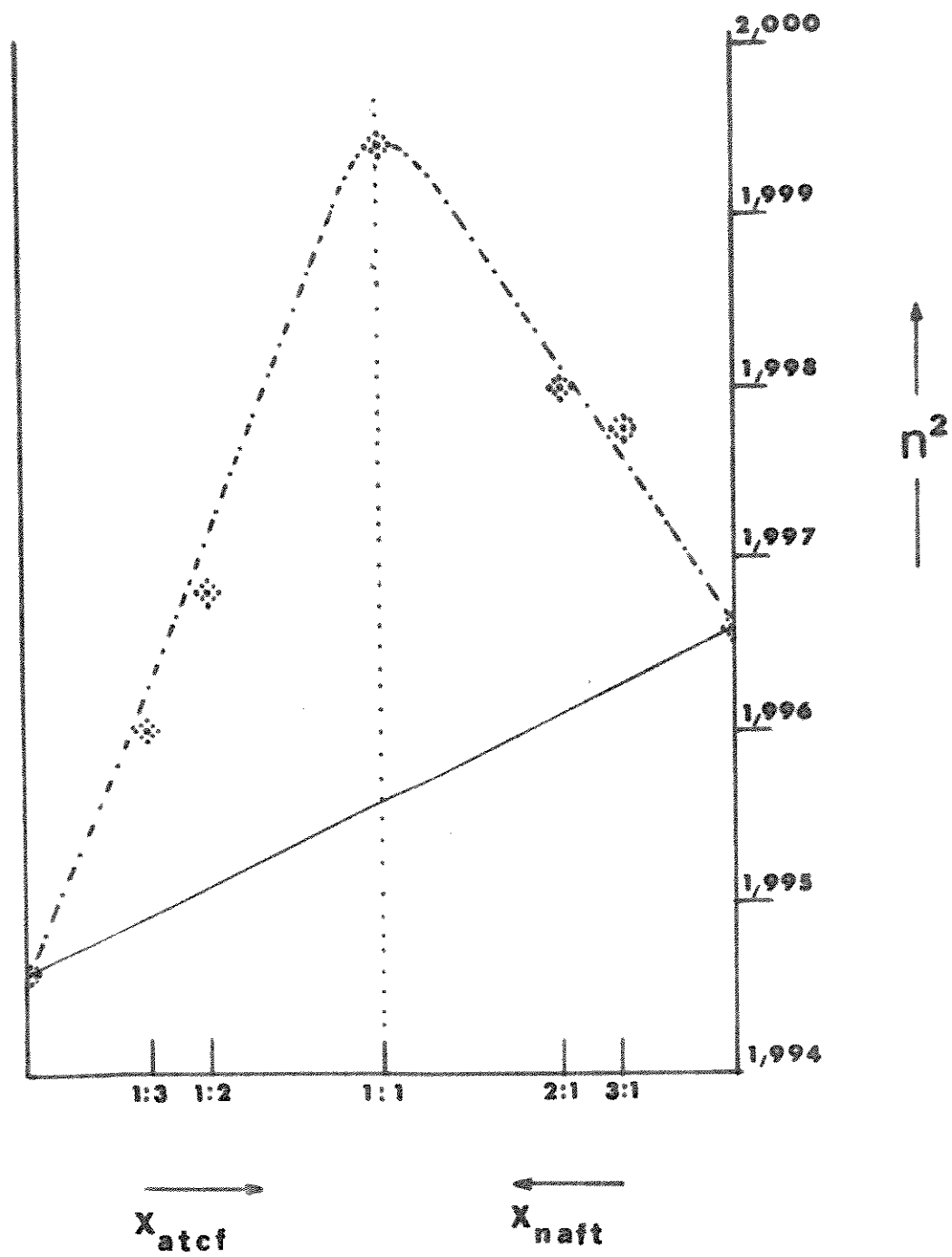
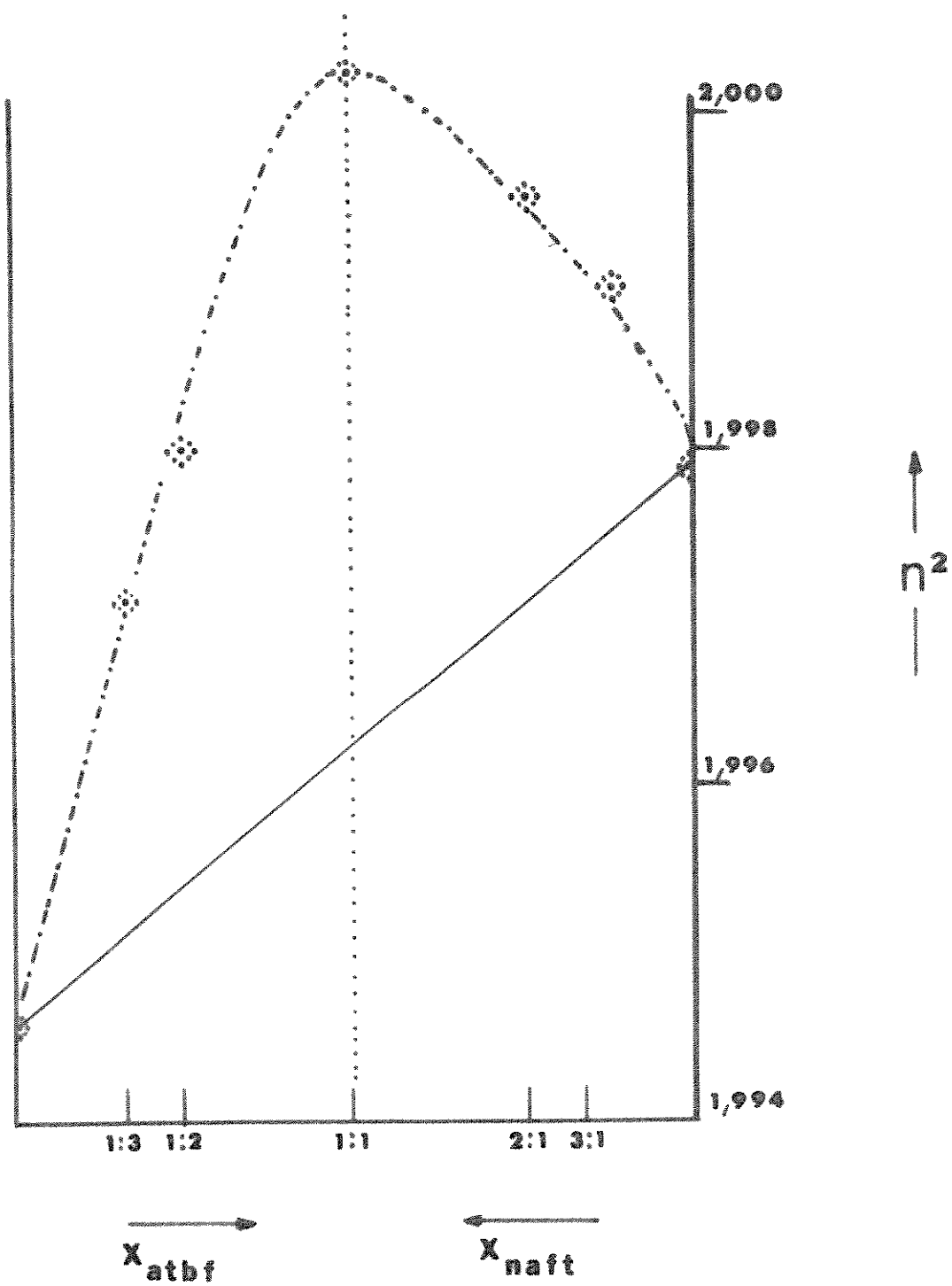


Figura 4.5 Gráfico apresentando a variação dos quadrados dos índices de refração em função das razões molares entre o naftaleno e o ATBF. O máximo da curva fornece a estequiometria da associação. (dados da tabela 4.1)



4.1-3 O espectro infravermelho e as evidências vibracionais da complexação

O espectro infravermelho de um complexo resultante de uma interação fraca de transferência de carga entre um doador e um receptor eletrônico, geralmente apresenta ligeiras modificações com relação aos espectros isolados de seus componentes individuais, sendo que em alguns casos confundem-se essas diferenças até com efeitos devido ao empacotamento cristalino (3). Nota-se no caso de complexos formados por doadores e receptores π somente uma pequena perturbação vibracional nessas moléculas. Considera-se que para complexos 1:1 neutros desse tipo, a interação intermolecular é de natureza relativamente fraca, não sendo esperadas severas mudanças nas constantes de força moleculares. Também há de se considerar a dificuldade na localização dos efeitos eletrônicos na interação de complexação, principalmente quando se estudam complexos formados entre doadores e receptores aromáticos que por terem as nuvens eletrônicas π delocalizadas por um grande número de átomos, absorvem equilibradamente mudanças na densidade eletrônica de seus componentes, causando mudanças reduzidas nas frequências de vibração de tal maneira que é bastante difícil suas detecções. Em casos onde o doador ou o receptor é um hidrocarboneto olefínico, onde os elétrons π se localizam praticamente nas proximidades de uma ligação dupla específica, percebe-se uma modificação na frequência de estiramento carbono-carbono, sendo possível seguramente afirmar a localização do efeito nessa região molecular (35). Por outro lado o espectro no infravermelho de um complexo mesmo de natureza fraca, apresenta marcantes modificações nas intensidades e nos contornos de certas bandas espectrais correspondentes a modos de vibração moleculares específicos (36), sendo possível se usar tal efeito na análise estrutural desses sistemas.

Atribuem-se geralmente três mecanismos diferentes às mudanças nas intensidades de vibrações internas do doador - ou do receptor eletrônico quando da formação de um complexo

molecular (37):

(1) Mudanças na simetria local do doador ou do receptor no complexo e trocas em suas coordenadas normais.

As coordenadas normais de D e (ou) A podem se modificar com relação aos seus valores nas moléculas livres, causando a ocorrência de mudanças nas intensidades de modos vibracionais, devendo-se estas à mistura das coordenadas internas de D ou A com as novas coordenadas do complexo D₂A, ou à diferenças de simetria surgidas na molécula doadora ou na receptora com relação à possuída quando na molécula isolada.

(2) A intensidade muda devido a efeitos de polarização no equilíbrio eletrostático.

A(s) molécula(s) doadora ou (e) a receptora pode(m) - ser de tal forma polarizada(s) no complexo, que a distribuição de carga se torna diferente da apresentada quando na(s) molécula(s) livre(s). No caso onde se tem uma orientação - aleatória de moléculas receptoras em volta de uma doadora - (ou vice-versa), esses efeitos se apresentam no espectro - semelhantes aos efeitos provocados por solventes nas intensidades das bandas, sendo de maneira análoga àqueles, de natureza fraca.

(3) Mudanças devido a efeitos vibrônicos.

A idéia de efeitos de acoplamento vibrônico é basicamente a seguinte: o movimento que ocorre quando de uma vibração molecular particular, causa uma extensiva reorientação nos elétrons com as mudanças nas funções de onda eletrônicas experimentadas na modificação da configuração nuclear. É um efeito bastante forte e que não pode ser explicado por meio de mudanças no equilíbrio eletrostático.

Em um complexo doador-receptor eletrônico, a oscilação da carga eletrônica entre os componentes pode acompanhar modos vibracionais que afetam a sobreposição de orbitais do doador e do receptor, e em complexos 1:1 do tipo - sanduíche, esse fenômeno se processa perpendicularmente aos planos moleculares. Assim é de se esperar que mesmo em complexos de natureza fraca, modos de vibração de regiões mole

culares participantes da complexação, tendo atividade perpendicular aos planos moleculares, bem como vibrações que possuam o caráter de uma rotação não planar sofram intensificações com relação aos espectros dos componentes isolados (38).

As figuras 4.6 e 4.7 apresentam montagens onde se veem os espectros no infravermelho do naftaleno, dos anidridos - tetraclore e tetrabromoftálico e dos complexos N:ATCF e N:ATBF. As atribuições dos vários modos de vibração acham-se nas tabelas 4.2 e 4.3.

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Tabela 4.2 Modos fundamentais de vibração do complexo N:ATCF observados em seu espectro infravermelho (ref. 39, 40 e 41. - N=naftaleno; A=ATCF)

Numero de onda (cm ⁻¹)	Componente	Simetria	Atribuição
420	A	a2	Flexão C -C
460	A	a1	Flexão C =O
478	N	B1u	Flexão C -C
584	A	b2	Flexão C -C
616	A	a2	Flexão C -Cl
636	A	a1	Flexão C-O-C
738	A	a1	Estiramento C-Cl
756	A	b1	Flexão C =O
788	N	B1u	Flexão C -H
950	A	b2	Estiramento C-O
966	N	B1u	Flexão C -H
1175	A	a1	Estiramento C-C
1233	A	a1	Estiramento C-O
1271	N	B2u	Flexão C -H
1297	A	a1	Estiramento C-C
1372	A	a1	Estiramento C-C
1382	A	b2	Estiramento C-C
1510	N	B3u	Estiramento C-C
1593	N	B2u	Estiramento C-C
1780	A	b2	Estiramento C=O
1847	A	a1	Estiramento C=O

Tabela 4.3 Modos fundamentais de vibração do complexo N:ATBF observados em seu espectro infravermelho (ref. 39, - 40 e 42 - N=naftaleno; A=ATBF)

Número de onda (cm^{-1})	Componente	Simetria	Atribuição
476	N	B _{1u}	Flexão C -C
560	A	b ₂	Flexão C -C
615	N	B _{2u}	Distorção C-C-C
630	A	a ₁	Estiramento C-Br
735	A	b ₁	Flexão C =O
788	N	B _{1u}	Flexão C -H
930	A	b ₂	Estiramento C-O
962	N	B _{1u}	Flexão C -H
1125	N	B _{2u}	Flexão C -H
1140	A	a ₁	Estiramento C-C
1200	A	a ₁	Estiramento C-C
1214	N	B _{3u}	Flexão C -H
1265	A	a ₁	Estiramento C-O
1340	A	b ₂	Estiramento C-C
1360	A	b ₂	Estiramento C-C
1385	N	B _{2u}	Estiramento C-C
1507	N	B _{3u}	Estiramento C-C
1590	N	B _{2u}	Estiramento C-C
1830	A	a ₁	Estiramento C=O

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Observação: os modos a₁ e b₂ nos anidridos correspondem juntamente aos modos A_g, B_{1g}, B_{2u} e B_{3u} no naftaleno a vibrações planares, enquanto que os modos a₂ e b₁ juntamente com os modos A_u, B_{1u}, B_{2g} e B_{3g} correspondem a movimentos moleculares fora do plano.

Figura 4.6 Espectros no infravermelho do complexo de naftaleno-anidrido tetracloroftálico e de seus componentes individuais na região entre 400 e 2000cm⁻¹.

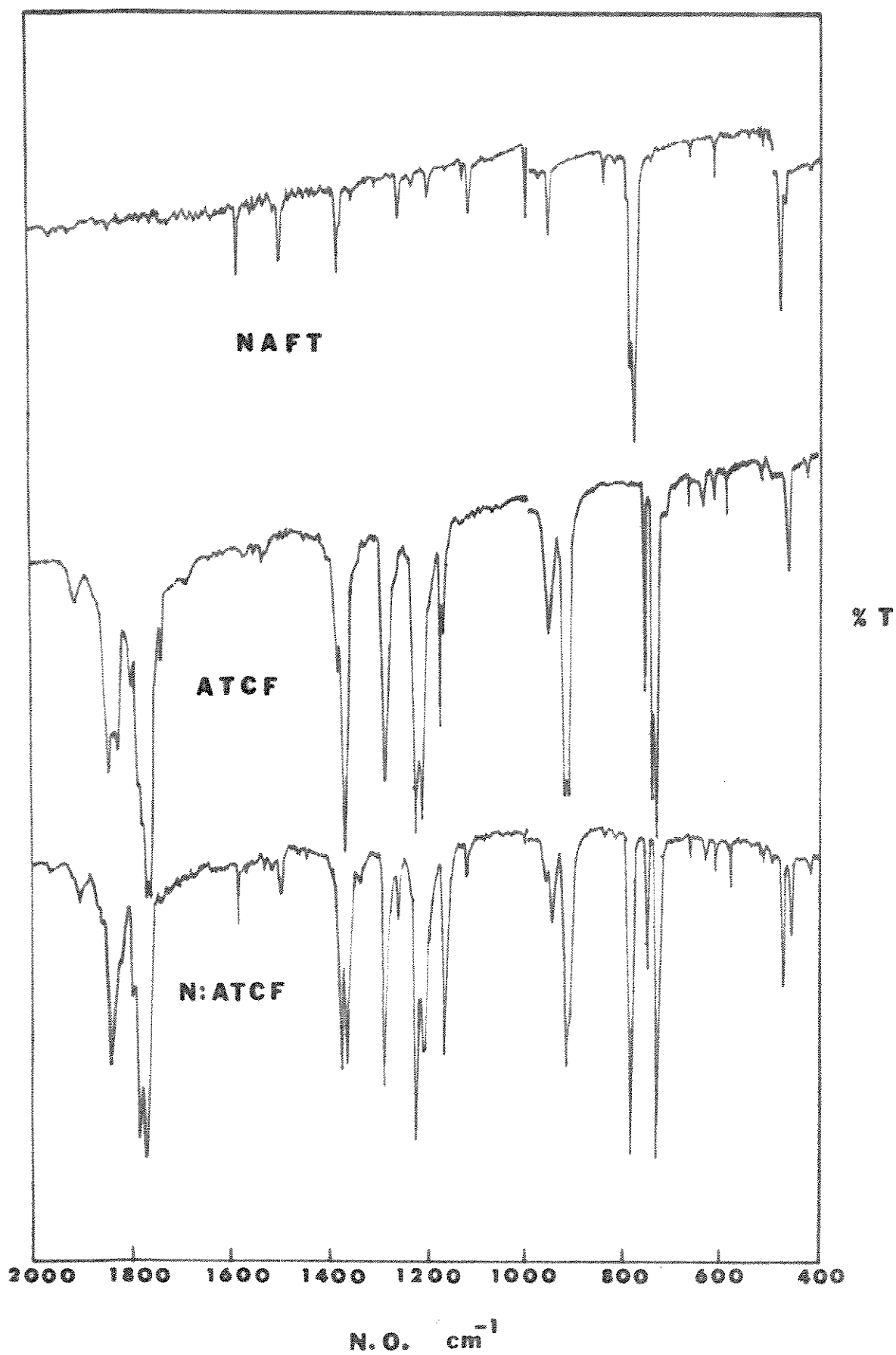
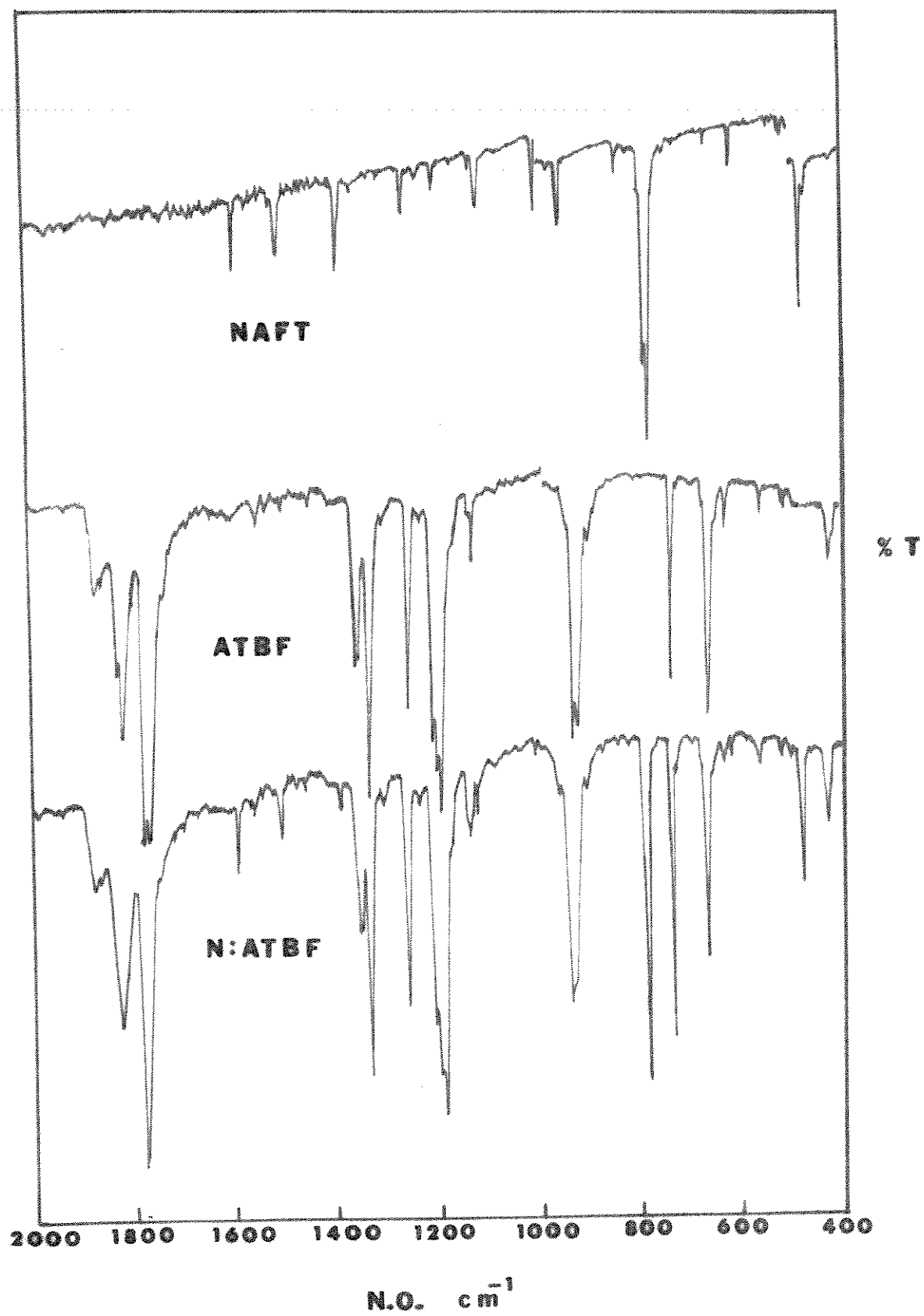


Figura 4.7 Espectros no infravermelho do complexo de naftaleno anidrido tetrabromoftálico e de seus compo_nentes individuais na região entre 400 e 2000cm⁻¹.



Ao examinar os espectros dos dois complexos não se observam grandes deslocamento de frequência, fato esperado para associações desse tipo, porém notam-se claramente várias modificações na intensidade e no contorno de bandas correspondentes às vibrações moleculares específicas nos dois sistemas.

O modo de vibração correspondente à flexão da ligação / carbono-hidrogênio fora do plano (Blu) no naftaleno, localizado em 788 cm^{-1} é o que apresenta maior crescimento entre as bandas de modos vibracionais dessa unidade molecular nos dois complexos, fato que se explica devido à intensa interação eletrostática experimentada por essa região da molécula com a aproximação entre os dois componentes no fenômeno de complexação, que provavelmente acontece com os componentes/direcionados coplanarmente entre si nos dois complexos (9). Nota-se também que a estrutura correspondente às vibrações/moleculares das carbonilas anidrídicas que se situa entre 1700 e 1900 cm^{-1} , apresenta modificações marcantes de contornos e intensidade nos espectros dos dois complexos, evidenciando a provável participação dessa região na ligação intermolecular tanto para o N:ATCF como para o N:ATBF.

Analisando-se os espectros de cada um dos complexos - individualmente, podem-se notar algumas diferenças, principalmente no que diz respeito a intensificações de modos vibracionais específicos dos anidridos. Na figura 4.7 pode-se observar a ocorrência de uma grande intensificação na banda situada em 735 cm^{-1} , correspondente ao movimento de flexão/da carbonila fora do plano (b1) no anidrido tetrabromoftálico, além de modificações de contorno na estrutura situada entre 900 e 950 cm^{-1} , atribuída a deformações planares da região C-O-C na mesma unidade molecular.

O espectro do complexo N:ATCF apresentado na figura 4.6 mostra intensificações de bandas na região carbonílica, a 1780 e 1847 cm^{-1} , correspondentes respectivamente aos estiramentos fora de fase (b2) e em fase (a1) da ligação C=O;

na região C-O-C com as bandas a 1233 e 1265 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento da ligação carbono-oxigênio totalmente simétrico no plano (a₁); na região do anel aromático com a vibração a 1382 cm^{-1} atribuída ao estiramento planar carbono-carbono (b₂); além da região da ligação carbono-cloro/ com a vibração a 736 cm^{-1} correspondente ao estiramento / C-Cl totalmente simétrico no plano (a₁).

Dessas observações pode-se concluir algumas evidências estruturais de certa importância, sendo possível supor aproximadamente a maneira diferente em que estariam ligadas as moléculas do naftaleno e dos anidridos tetracloroftálico e tetrabromoftálico nos dois complexos. No complexo N:ATCF, a intensificação de modos vibracionais correspondentes a movimentos nucleares em praticamente todas as regiões do anidrido, leva a supor que essa molécula se liga ao naftaleno em toda a sua extensão, hipótese esta que é concordante/ a dados estruturais sobre esse complexo obtidos por meio de difração de raios X (9). No caso do N:ATBF se nota uma maior seletividade quanto à região molecular cujos modos de vibração correspondentes apresentam modificações em suas intensidades e contornos. Evidencia-se neste complexo que a região carbonílica interage em maior intensidade com a molécula de naftaleno comparada à outras regiões moleculares do anidrido tetrabromoftálico.

4.2 Espectroscopia Raman e o efeito de ressonância - A estrutura e o mecanismo de transferência de carga nos complexos.

4.2-1 Os espectros Raman fora da região de ressonância.

A complexação entre um par de moléculas, sendo uma / doadora e a outra receptora eletrônica, acarreta além de mudanças nas estruturas de seus estados excitados, modificações em considerável extensão na geometria de equilíbrio dessas moléculas com relação às espécies isoladas (2). Observam-se mudanças nas densidades de carga eletrônica das duas moléculas devido a transferência de carga partindo de orbitais da unidade doadora para orbitais localizados na receptora, e quando os elétrons se transferem de uma molécula para a outra, observam-se diferenças nas constantes / de força que unem os diversos átomos das moléculas entre si. Assim é de se esperar que as ligações entre os átomos da molécula doadora, que tomam parte na dinâmica de transferência de carga eletrônica, se tornem mais fracas, e consequentemente os modos de vibração Raman, principalmente os que experimentam maior variação na polarizabilidade da nuvem eletrônica entre os dois ou mais átomos participantes da vibração, sofram deslocamentos para valores menores de frequência (5).

A figura 4.8 apresenta o espectro Raman do naftaleno puro, na forma de pó cristalino, e as bandas observadas / teem suas atribuições apresentadas na tabela 4.4 .

Comparando-se os valores da frequências de vibração do naftaleno pura com as apresentadas quando nos complexos N:ATCF (tabela 4.6) e no N:ATBF (tabela 4.7), cujos espectros foram obtidos usando a mesma linha de excitação, quase não se nota deslocamentos de frequência devido a complexação, exceto para o modo correspondente ao estiramento / carbono-carbono totalmente simétrico situado a 1020 cm^{-1} no espectro do naftaleno puro e a 1025 cm^{-1} nos espectros dos

Figura 4.8 Espectro Raman do naftaleno obtido com a linha de 5145 Å do laser de íon argônio.

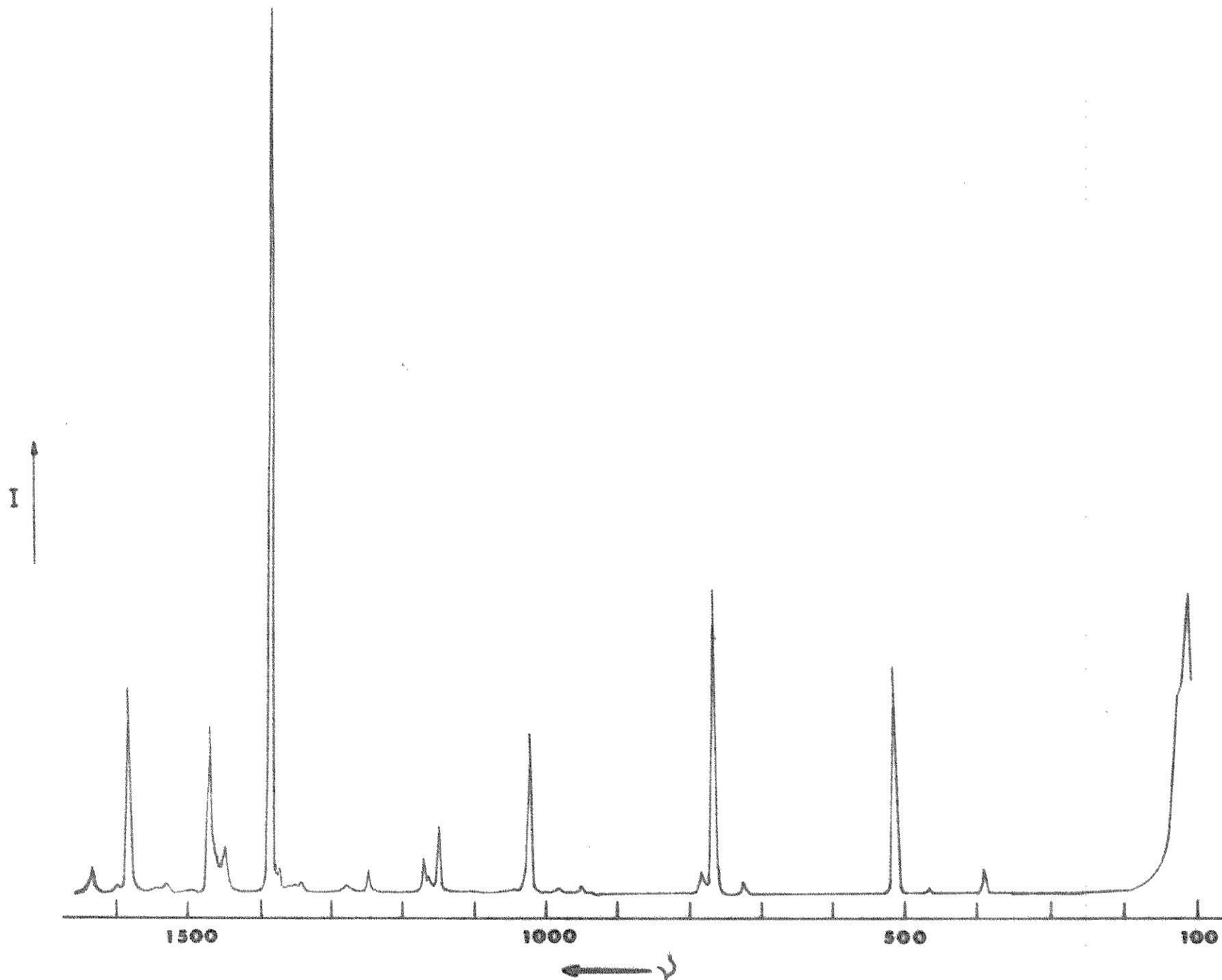


Tabela 4.4 Modos fundamentais do naftaleno observados em seu espectro Raman obtido com a linha de 5145 Å do laser de íon argônio (segundo refs 39 e 40).

nº de onda (cm ⁻¹)	simetria	atribuição
514	Ag	distorção C-C
723	Au ou B2g	flexão C-H
763	B3g	flexão C-C
948	Ag	flexão C-H
1020	Ag	estiramento C-C
1146	B1g	flexão C-H
1164	Ag	flexão C-H
1244	B2g	flexão C-H
1380	B2u	estiramento C-C
1443	B1g	flexão C-H
1463	B1g	estiramento C-C
1576	Ag	estiramento C-C
1627	B1g	estiramento C-C

complexos. Esse é o único modo a experimentar tal efeito nos três componentes. Embora 5 cm^{-1} , seja um deslocamento bastante pequeno, é sem dúvida alguma evidência de / que a formação do complexo leva a uma rarefação na nuvem π do naftaleno, devendo-se esse fenômeno à cessão de / parte dessa para a formação da ligação complexante, causando uma diminuição na constante de força entre os carbonos, e conseqüentemente decréscimo nas ordens de ligação. Evidencia-se dessa forma que a molécula do naftaleno ocupa a condição de doadora nos dois complexos.

Por outro lado, a alteração da estrutura eletrônica dos componentes quando complexados, em comparação às moléculas isoladas não perturbadas causa mudanças nos estados intermediários do processo de espalhamento, e essas modificações, localizadas nos estados excitados das moléculas dos componentes, devido a natureza inerente do efeito Raman causam variações nas intensidades de alguns modos vibracionais específicos. Esse efeito aparece bastante evidente nos espectros de moléculas complexadas / (43), mesmo em associações de natureza fraca, e embora / nem todas as intensificações de modos vibracionais Raman necessariamente devam se prender a esse aspecto, é possível obter algumas informações sobre o processo fotofísico de complexação. Portanto, a análise dos espectros / Raman que é apresentada em seguida, não tem por objetivo concluir, mas sim alicerçar as evidências que se apresentam quando dos estudos feitos sobre os espectros no infravermelho e também do efeito Raman ressonante.

Na figura 4.12 são apresentados espectros Raman do anidrido tetracloroftálico obtidos em duas linhas do laser de íon argônio. Ao comparar esse espectro e o do naftaleno (figura 4.8) com o correspondente ao complexo / N:ATCF (figura 4.10), obtidos com a mesma linha, notam-se modificações nas intensidades de várias bandas tanto / num como em outro componente. Nominalmente se observam / intensificações nos modos vibracionais correspondentes à

deformação do ângulo C-C-C no plano em 511 cm^{-1} pertencem ao naftaleno, e também nos modos de deformação C-C-C a 298 cm^{-1} , de estiramento C-C a 1231 cm^{-1} , de estiramento C-O a 1297 cm^{-1} e de estiramento C=O, todos movimentos planares relativos à molécula do anidrido.

Seguindo o mesmo raciocínio para o complexo N:ATBF' (figura 4.11) comparado ao naftaleno e ao anidrido tetrabromoftálico (figura 4.13), observam-se intensificações nas mesmas bandas que para o complexo anterior, além de se intensificar a banda correspondente ao modo de estiramento carbono-bromo no anidrido.

A primeira vista surge a tentação de interpretar os espectros Raman de maneira análoga aos no infravermelho. Porém as mudanças que ocorrem nos estados eletrônicos excitados intermediários do processo de espalhamento não devem ser julgadas como provenientes somente da ligação complexante localizada em certas regiões moleculares, podendo se verificar aumento na intensidade de uma banda de vibração entre dois átomos sem que estes participem diretamente da complexação. Outros fatores podem causar alterações nesses níveis de energia, como por exemplo a presença de átomos pesados que contenham densas nuvens eletrônicas e grande polarizabilidade atômica podem levar a intensificação de uma banda sem que necessariamente esse fato signifique que a ligação entre o átomo considerado e o restante da molécula participem da complexação (5). Assim se poderia explicar a aparente discrepância surgida com a intensificação do estiramento C-Br, quando compara-se esse dado aos obtidos de infravermelho e Raman ressonante. Levando isso em conta, parece razoável que não se faça tal tipo de análise de uma maneira afirmativa, o que poderia induzir a considerável erro na interpretação estrutural dos complexos.

A observação de aumento nas intensidades de vibrações planares, leva a crer que o mecanismo de formação desse complexo obedece a um caminho indireto, pois seria

de se esperar que modos contendo componentes de movimento perpendiculares aos planos moleculares teriam maior probabilidade de apresentar intensificação, devido ao caráter/perpendicular do momento de transição de transferência de carga intermolecular (43). Tendo em vista essas considerações, a interpretação dos dados fornecidos pelos espectros Raman, fica condicionada à informações obtidas no fenômeno de ressonância, que se processa em regiões próximas à transição eletrônica, onde é possível se afirmar seguramente alguma coisa.

4.2-2 O efeito Raman ressonante nos complexos N:ATCF, N:ATBF e nos componentes isolados.

A formação de um complexo do tipo estudado neste trabalho resulta de uma remoção eletrônica parcial do doador para o receptor, fato que espectroscopicamente leva a uma mudança nas sessões cruzadas de espalhamento, e quando se incide nos complexos luz de frequências e se aproximarem da região onde ocorrem a transferência eletrônica, é de se esperar que mais e mais carga esteja sendo bombeada partindo do doador para o receptor, intensificando-se o processo com a aproximação do máximo da transição eletrônica de transferência de carga na qual estão envolvidas as duas moléculas. Essa carga é então redistribuída instantaneamente pelos modos normais de vibração correspondentes a ligações químicas diretamente envolvidas na complexação entre os dois componentes, acontecendo o efeito com maior intensidade na molécula receptora, o que não exclue sua ocorrência na doadora cujas ligações interatômicas que se acham também envolvidas no processo de transição, sofrem grandes mudanças de polarizabilidade eletrônica.

O estado triplete de transferência de carga (3TC) dos complexos formados entre o naftaleno e os anidridos tetraclore e tetrabromoftálico encontram-se a $4695 \text{ \AA}$ (21300 cm^{-1}) e $4717 \text{ \AA}$ (21200 cm^{-1}) respectivamente, e o

primeiro estado excitado triplete no naftaleno encontra-se a $4706 \text{ \AA}$ (21250 cm^{-1}) (4). Os tres estados singlete correspondentes (^1TC) encontram-se a $3530 \text{ \AA}$, $3650 \text{ \AA}$ e $3125 \text{ \AA}$ respectivamente (6), sendo que os estados excitados triplete/ de menor energia de ambos anidridos encontram-se na região próxima a $4100 \text{ \AA}$. O laser de íon argônio possui suas linhas de emissão nessa região, e a lista completa dos comprimentos de onda de saída dessa fonte de radiação acha-se apresentada na tabela 4.5 sendo todas as linhas pertencentes à região visível do espectro.

Figura 4.5 Comprimentos de onda das linhas de emissão de um laser de íon argônio (segundo ref. 44).

saída (angstroms)

4370,73

4545,04

4579,36

4657,95

4726,89

4764,88

4879,86

5017,17

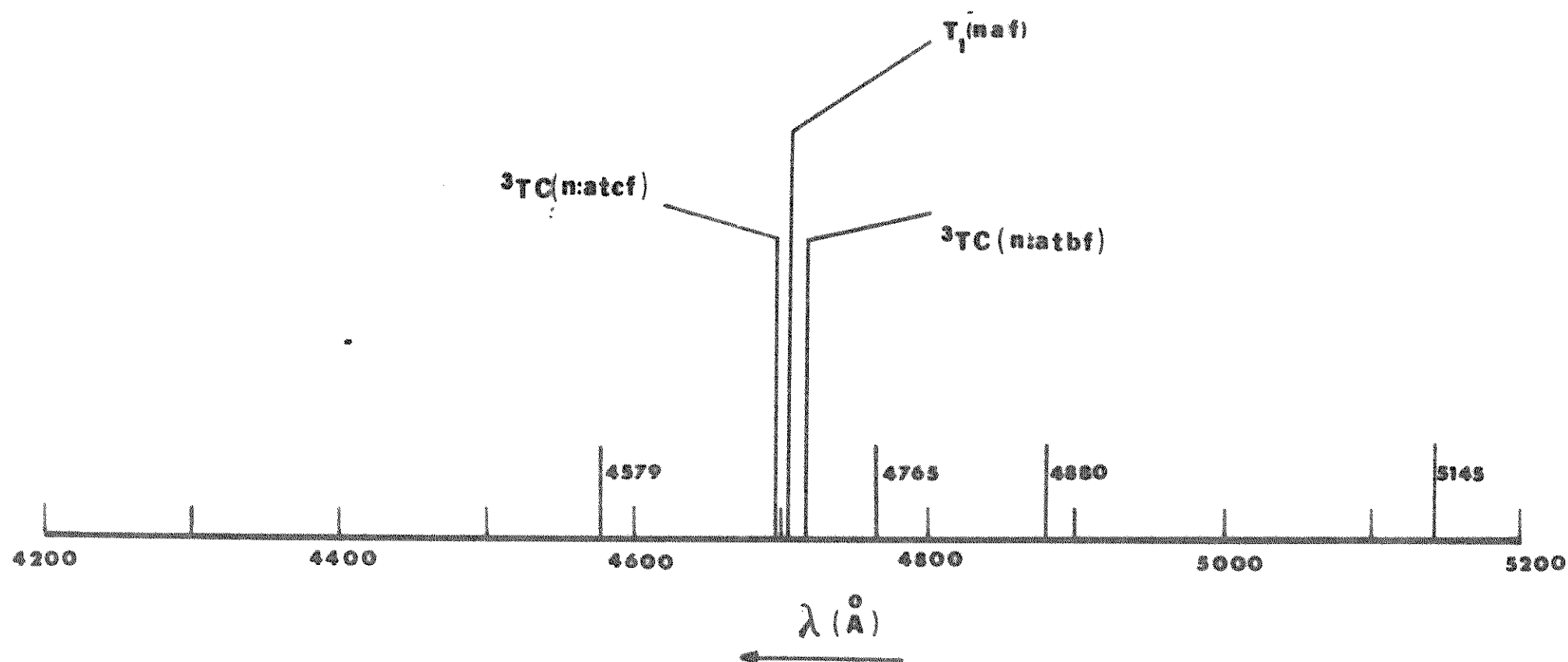
5145,33

5287,00

Dentre todas essas linhas, quatro foram escolhidas - para nossos experimentos, devido a apresentarem as melhores condições de potencia, e considerando o propósito de observação do efeito de ressonância somente nos estados / de transferencia de carga triplete. Assim sendo, foram usadas as linhas de $5145 \text{ \AA}$, $4888 \text{ \AA}$, $4765 \text{ \AA}$ e $4579 \text{ \AA}$ na obtenção dos espectros Raman dos dois complexos.

A figura 4.9, mostra um diagrama onde se veem os estados eletrônicos citados (^3TC para os dois complexos e ^3Tl para o naftaleno), e a aproximação das linhas do laser de íon argônio ilustrando a idéia dos nossos experimentos.

Figura 4.5 Diagrama de energia mostrando os estados de transferência de carga triplete dos complexos - N:ATCF e N:ATBF, o primeiro estado excitado triplete do naftaleno e a aproximação das várias linhas/ do laser usadas no experimento.



Vários espectros foram obtidos dessa maneira para os dois complexos. A figura 4.10, apresenta os espectros Raman obtidos para o complexo de naftaleno-anidrido tetraclo-roftálico (N:ATCF). De acordo com o método descrito no capítulo III, foi encontrado um modo de vibração que não apresentou efeito de ressonância ao longo das quatro linhas e a partir dele se referem todas as intensificações observadas. A bande mais apropriada para esse fim, situa-se em 322 cm^{-1} e corresponde à deformação do ângulo carbono-cloro (b2). Considerando seu valor como unidade de intensidade nas quatro linhas do laser, procede-se a calcular o crescimento de cada um dos modos com relação ao valor de suas intensidades apresentadas como unitárias na linha de 5145 Å . Esses dados são apresentados na tabela 4.6.

Da mesma forma se procedeu para o N:ATBF, encontrando um modo invariante a 318 cm^{-1} correspondente à vibração de deformação do ângulo de ligação carbono-bromo (b1). Os espectros correspondentes a esse complexo, são apresentados na figura 4.11, e os dados de crescimento das bandas / na tabela 4.7.

Observando-se as duas tabelas (4.6 e 4.7), nota-se que algumas bandas correspondentes a modos de vibração específicos apresentam maior crescimento com relação a outras. Nas tabelas 4.8 e 4.9, se apresenta a relação das bandas que maior crescimento apresentaram entre as linhas de 5145 e 4579 Å para os dois complexos.

Desses valores resta bastante evidente que o efeito de ressonância acontece de uma maneira diferente nos dois complexos, evidenciando formas diversas para as ligações de cada um dos anidridos com o naftaleno. Para que se possa ter certeza de que o efeito de ressonância está ocorrendo com modos envolvidos na transferência de carga, e consequentemente sobre as ligações que tomam parte na associação complexante, é necessário que se conheça o efeito de ressonância nos componentes isolados, e a partir das diferenças entre os efeitos nos complexos e nos componentes ,

Tabela 4.6 Crescimento de modos normais correspondentes ao complexo N:ATCF, com relação aos seus valores de intensidade em 5145 Å, e considerando como padrão invariante o modo em 332 cm⁻¹.

nº de onda (cm ⁻¹)	atribuição	comp/	intensidade		
			4880	4765	4579
95	Torção C-C a2	A	0,93	0,88	0,99
178	Flexão C-Cl a1	A	0,89	0,89	1,12
213	Flexão C-Cl a1	A	0,86	0,83	1,10
225	Torção C-C b1	A	0,91	0,91	1,02
298	Deform. C-C-C a1	A	1,18	1,06	1,40
313	Est. C-Cl b2	A	1,04	1,23	1,68
332	Deform. C-Cl a2	A	1,00	1,00	1,00
359	Est. C-Cl a1	A	1,02	1,06	1,34
388	Deform. C-Cl b1	A	1,08	1,15	1,74
460	Flexão C=O a1	A	1,08	1,08	1,12
511	Deform. C-C-C Ag	N	1,01	0,92	1,12
636	Deform. C-O-C a1	A	1,27	1,29	1,81
738	Est. C-Cl a1	A	1,26	1,62	1,83
760	Deform. C=O b1	A	1,01	0,94	1,10
778	Flexão C-H B1u	N	1,26	1,39	1,08
959	Est. C-O b2	A	0,80	--	1,92
1025	Est. C-C Ag	N	0,94	0,89	1,01
1147	Flexão C-H B1g	N	1,02	1,03	1,43
1166	Flexão C-H Ag	N	0,98	1,32	1,57
1175	Est. C-C a1	A	1,01	1,47	1,53
1231	Est. C-C a1	A	0,98	1,01	1,29
1244	Flexão C-H B2g	N	0,82	0,97	1,23
1297	Est. C-O a1	A	1,05	1,40	1,96
1375	Est. C-C a1	A	1,17	1,16	1,72
1446	Flexão C-H B1g	N	1,12	2,15	1,69
1574	Est. C-C a1	A	1,25	--	2,10
1777	Est. C=O b2	A	1,11	1,35	1,04
1848	Est. C=O a1	A	1,18	1,32	1,63

Tabela 4.7 Crescimento de modos normais correspondentes ao complexo N:ATBF, com relação aos seus valores de intensidade em 5145 Å, e considerando como padrão invariante o modo em 318 cm⁻¹.

nº de onda (cm ⁻¹)	atribuição	comp/	intensidade		
			4880	4765	4579
74	Torção C-C a2	A	0,69	0,75	0,44
88	Torção C-C a2	A	0,98	0,88	0,65
140	Flexão C-Br a1	A	0,98	0,98	0,85
150	Flexão C-Br a1	A	0,95	0,97	0,86
177	Torção C-C b1	A	1,00	1,17	1,67
217	Est. C-Br b2	A	1,03	0,96	0,92
265	Est. C-Br a1	A	0,93	1,00	1,01
302	Deform. C-C-C b2	A	1,04	1,38	1,84
318	Deform. C-Br b1	A	1,00	1,00	1,00
428	Flexão C=O a1	A	0,92	0,92	0,88
512	Deform. C-C-C Alg	N	0,96	0,98	0,94
631	Deform. C-O-C a1	A	1,13	1,36	1,75
726	Flexão C-H Au	N	1,06	1,46	1,78
760	Deform. C-C-C Alg	N	0,85	0,94	0,81
780	Flexão C-H B1u	N	1,22	1,56	--
792	Flexão C=O b2	A	1,73	1,43	--
1025	Est. C-C Ag	N	0,87	0,96	0,96
1148	Est. C-C a1	A	0,91	1,14	1,75
1205	Flexão C-H B3u	N	1,16	1,59	1,82
1270	Est. C-O a1	A	1,06	1,45	2,40
1362	Est. C-C a1	A	1,13	1,70	2,40
1376	Est. C-C Alg	N	0,97	1,24	1,66
1446	Flexão C-H B1g	N	0,75	1,32	1,89
1563	Est. C-C a1	A	0,85	1,14	1,60
1575	Est. C-C Ag	N	0,93	1,30	1,84
1824	Est. V=O a1	A	1,00	--	1,80

Tabela 4.8 Modos de vibração do complexo N:ATCF que maior crescimento apresentam entre as linhas 5145 → 4579 Å/ do laser Ar⁺.

nº de onda cm ⁻¹	atribuição	crescimento	máximo desvio rel/ sinal ruído
298	Deform. C-C-C a1	1,40	--
313	Est. C-Cl b2	1,68	--
388	Deform. C-Cl b1	1,74	--
636	Deform. C-O-C a1	1,81	--
738	Est. C-Cl a1	1,83	--
1147	Flexão C-H B1g	1,43	±0,11
1166	Flexão C-H Ag	1,57	±0,10
1297	Est. C-O	1,96	±0,06
1375	Est. C-C a1	1,72	±0,01
1446	Flexão C-H B1g	1,70	±0,10
1574	Est. C-C a1	2,10	±0,04
1848	Est. C=O a1	1,63	±0,06

o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o

Tabela 4.9 Modos de vibração do complexo N:ATBF que maior crescimento apresentam entre as linhas 5145 → 4579 Å/ do laser Ar⁺.

nº de onda cm ⁻¹	atribuição	crescimento	máximo desvio rel/ sinal ruído
631	Deform. C-O-C a1	1,75	--
726	Flexão C-H Au	1,78	--
1148	Est. C-C a1	1,75	±0,09
1205	Flexão C-H B3u	1,82	±0,16
1270	Est. C-O a1	2,40	±0,13
1362	Est. C-C a1	2,40	±0,07
1376	Est. C-C Alg	1,66	±0,02
1575	Est. C-C Alg	1,84	±0,04
1824	Est. C=O a1	2,40	±0,09

concluir algo sobre aquele mecanismo. Visando esclarecer essa parte, foi verificado o efeito de pré-ressonância / nos receptores. Os espectros acham-se apresentados nas figuras 4.12 (ATCF) e 4.13 (ATBF).

Observa-se nesses espectros, uma certa semelhança/ no que diz respeito às intensificações de modos vibracionais em ambas as substâncias, parecendo evidente que os modos que apresentam maior crescimento são provenientes de movimentos que ocorrem na região anidridica e no anel aromático. Os modos que experimentam maior intensificação, são os apresentados na tabela 4.8 .

Tabela 4.8 Bandas que maior crescimento pré-ressonante apresentam nos espectros dos anidridos tetracloro e tetrabromoftálico entre as linhas de 5145 e 4579 Å do laser de íon argônio.

nº de onda (cm ⁻¹)		Atribuição.
ATCF	ATBF	
638	631	deformação C-O-C al
1175	1148	estiramento C-C al
1296	1270	estiramento C-O al
1378	----	estiramento C-C b2
----	1362	estiramento C-C al
1847	1824	estiramento C=O al

Esses dados tornam bastante evidente a diferença/ existênte entre os dois sistemas, quando complexados e quando isolados, confirmando haver diferenças no processo de excitação eletrônica, possibilitando que se considere o fenômeno de ressonância nos complexos como base para se estudar as evidências de complexação em regiões determinadas nas moléculas dos componentes.

Comparando-se os resultados obtidos para os dois complexos, observa-se aumento nas intensidades de ban-

das relacionadas com modos de vibração pertencentes a regiões moleculares para os dois anidridos, ao contrário do que acontece com essas moléculas não complexadas. Assim / se note no N:ATCF um grande crescimento na intensidade da vibração correspondente ao estiramento planar da ligação' carbono-cloro, situada a 738 cm^{-1} , sómente suplantado pelos modos de estiramento carbono-carbono do anel aromático situados em 1297 e 1574 cm^{-1} . Estabelecendo uma ordem' nas intensificações de diferentes modos do receptor no complexo é obtido o seguinte:

estiramento C-C (anel) > estiramento C-Cl > flexão C-O-C > estiramento C=O.

Sabendo de antemão que a complexação não necessariamente' é o único fator a influenciar nas intensificações de modos em ressonância, não nos parece prudente considerar a ordem apresentada acima como um reflexo quantitativo da ordem de complexação; porém é evidente que essas regiões/ da molécula participam do fenômeno (45).

O complexo N:ATBF, quando analisado de maneira análoga, apresenta crescimento nas intensidades dos seguintes modos de vibração:

estiramento C-C (anel) = estiramento C=O > flexão C-O-C, - etc...

Observa-se também nos dois sistemas, um aumento nas intensidades das vibrações de estiramento C-C do anel e flexão C-H, ambos movimentos planares do naftaleno.

Comparando os resultados para os dois sistemas, resultam as observações de que possivelmente o anidrido tetracloroftálico se une ao naftaleno em toda a sua extensão, ocorrendo inclusive participação da ligação C-Cl na transferência de carga, enquanto que no anidrido tetrabromoftálico existe preferência pela região anidrídica, ressaltando-se a região das carbonilas. No próximo capítulo são comentados os dados apresentados neste trabalho, e baseando-se também em experimentos feitos por vários pesquisadores, é sugerida a provável estrutura e o mecanismo / de transferência de carga para ambos os complexos.

Figura 4.10 Espectros Raman do N:ATCF nas várias linhas do laser de íon argônio, evidenciando o efeito de ressonância.

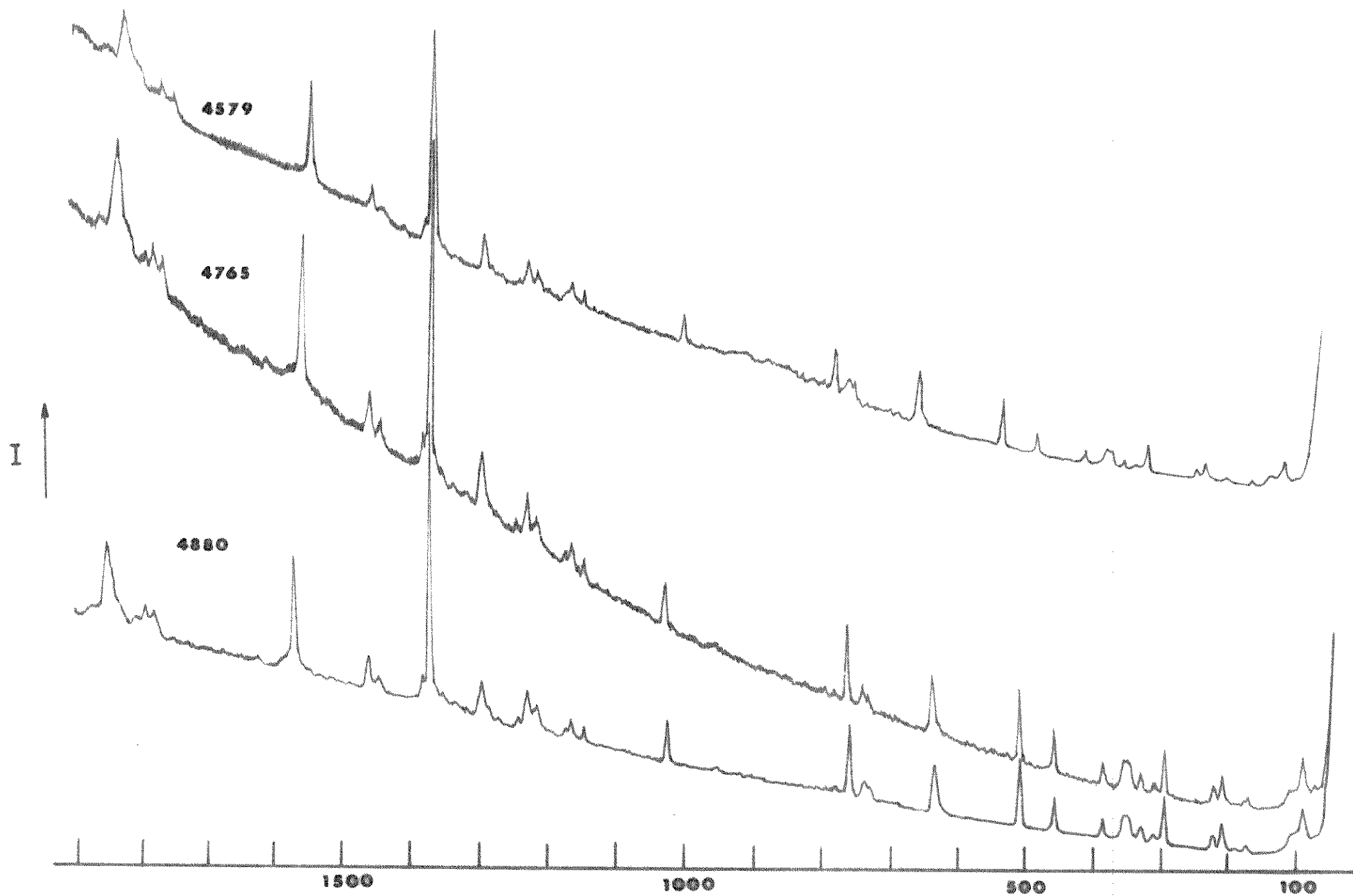


Figura 4.11 Espectros Raman do N:ATBF nas várias linhas do laser de íon argônio, evidenciando o efeito de ressonância.

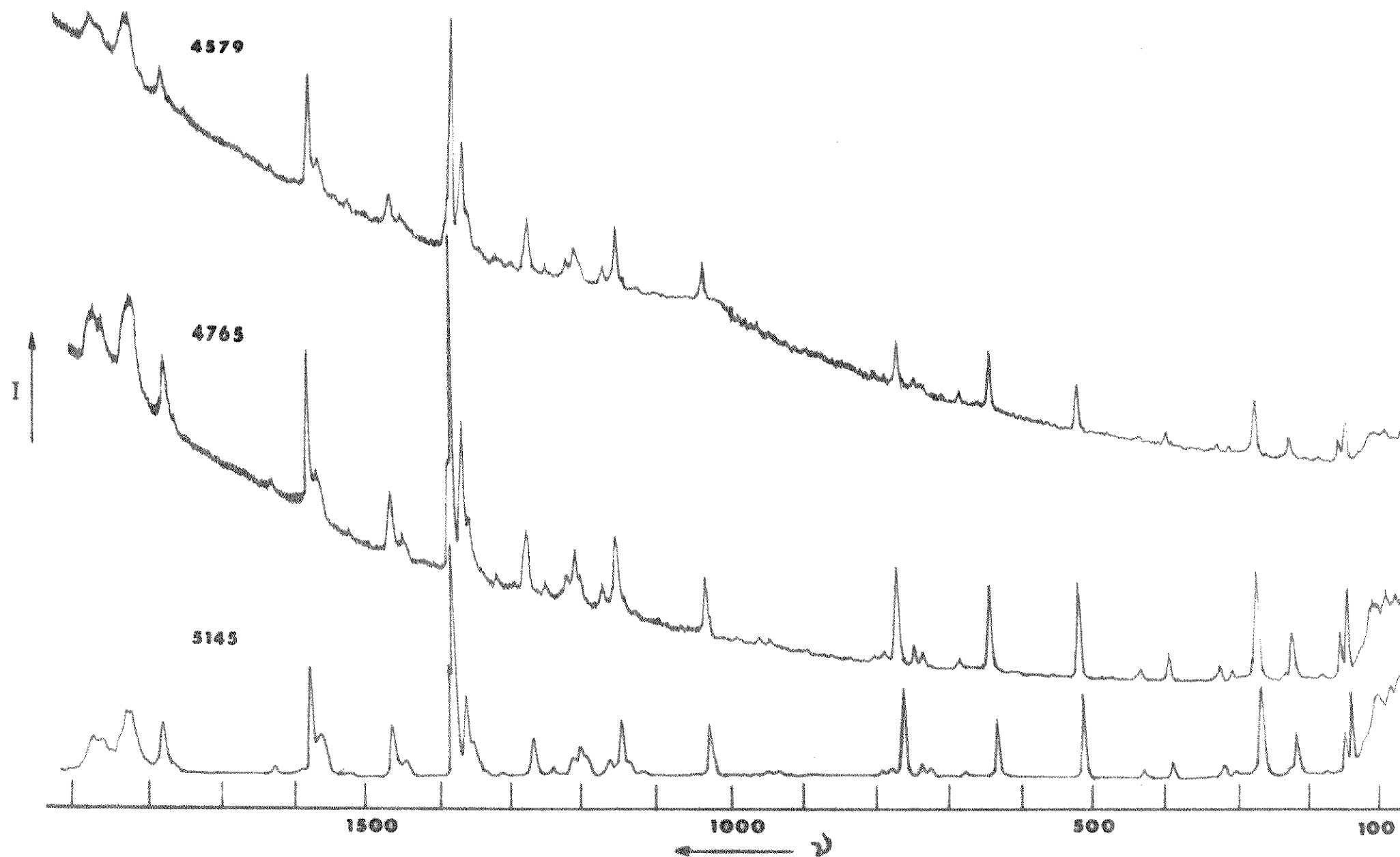


Figura 4.12 Espectros Raman do ATCF nas várias li
nhas do laser de íon argônio, evidenciando o efei-
to de ressonância.

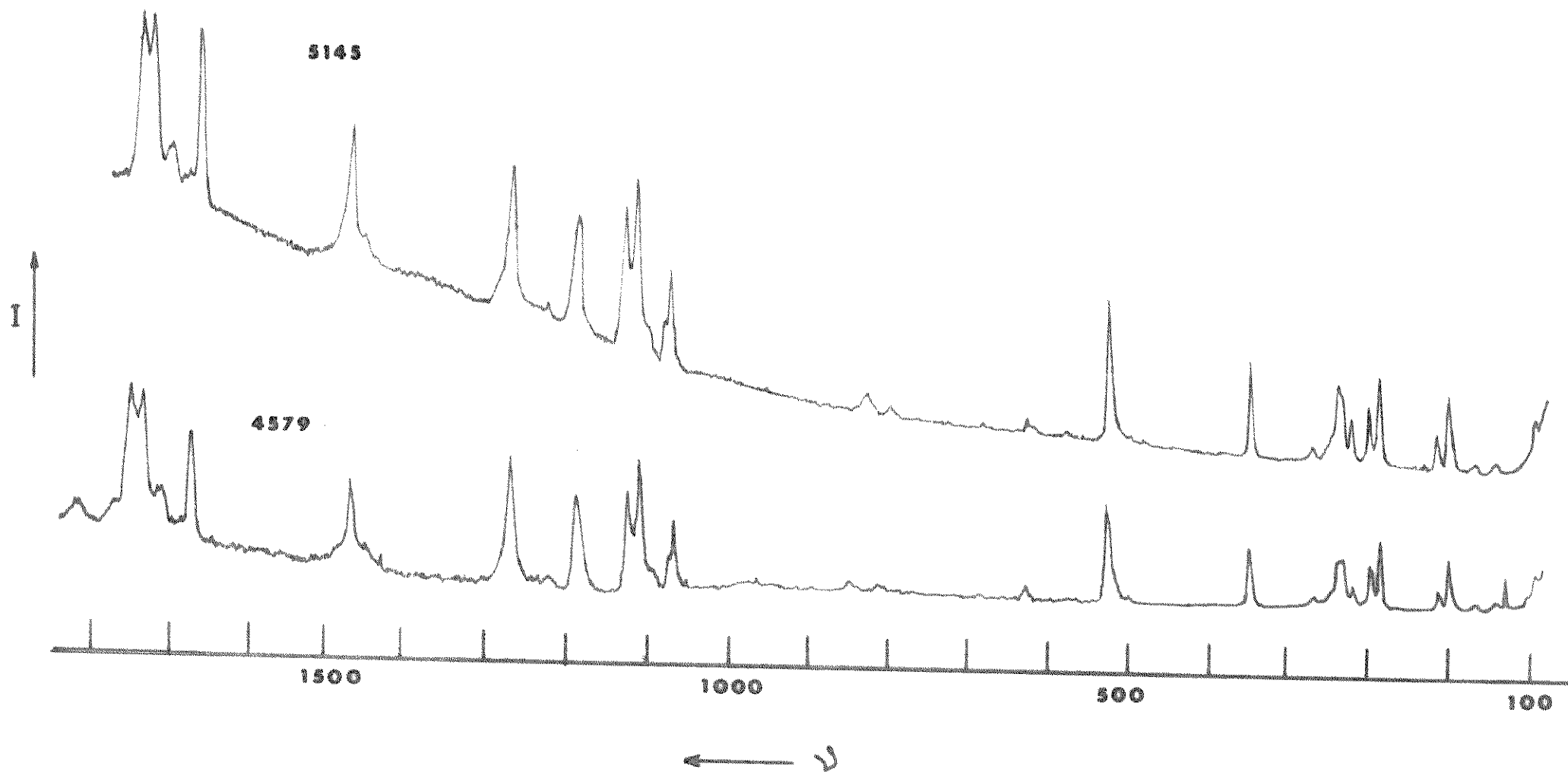
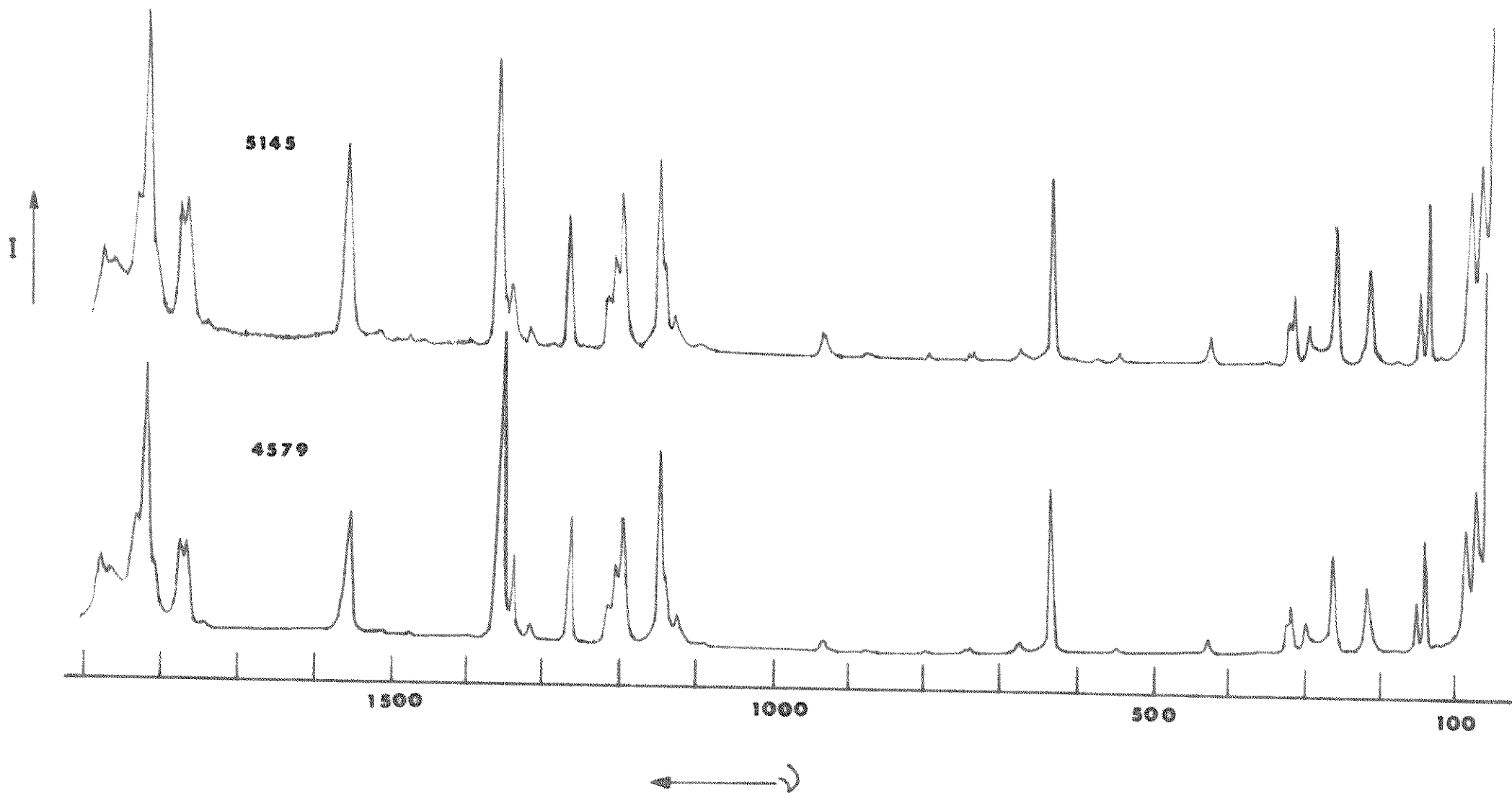


Figura 4.13 Espectros Raman do ATBF nas várias linhas do laser de íon argônio, evidenciando o efeito de ressonância.

2506



CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

Os experimentos realizados neste trabalho de tese, cujos resultados se encontram apresentados detalhadamente nos capítulos anteriores levam a conjecturar sobre dois aspectos principais. Primeiramente sobre a provável estrutura dos complexos, se é possível alguma afirmação nesse aspecto e até onde se limita o seu alcance, e também o mecanismo de transferência de carga e a sua consistência com os modelos sugeridos por outros cientistas na literatura especializada.

Algumas afirmações podem ser feitas com toda a certeza. Os experimentos com espectroscopia de absorção na região visível confirmam de maneira bastante clara a ocorrência de complexação entre o naftaleno e os anidridos tetraclore e tetrabromoftálico. Nos espectros dos cristais é possível se observar a banda de transferência de carga singlete dos dois complexos.

Resulta também das medidas de refractometria que a estequiometria dos dois complexos é de 1:1 em solução de metacrilato de metila. Sendo fato conhecido que complexos desse tipo formados entre doadores e receptores π mantém quando cristalizados a mesma proporção de quando em solução (34), parece razoável considerar que os cristais dos complexos N:ATCF e N:ATBF possuem estequiometria 1:1, sendo provavelmente formados de cadeias onde alternam-se moléculas do doador e do receptor.

A análise da estrutura espacial dos complexos consiste em um ponto bastante importante de nosso trabalho. Iniciando os comentários é importante lembrar que o naftaleno foi achado como sendo a molécula doadora em ambos os sistemas, fato que confirma dados da literatura (4)(9), além de ser bastante previsível ao examinar-se a estrutura dos níveis de energia de seus estados excitados confrontada com a dos anidridos. Os números apresentados a seguir são energias dos orbitais de fronteira das três substâncias envolvidas na formação dos dois complexos, calculadas por meio de

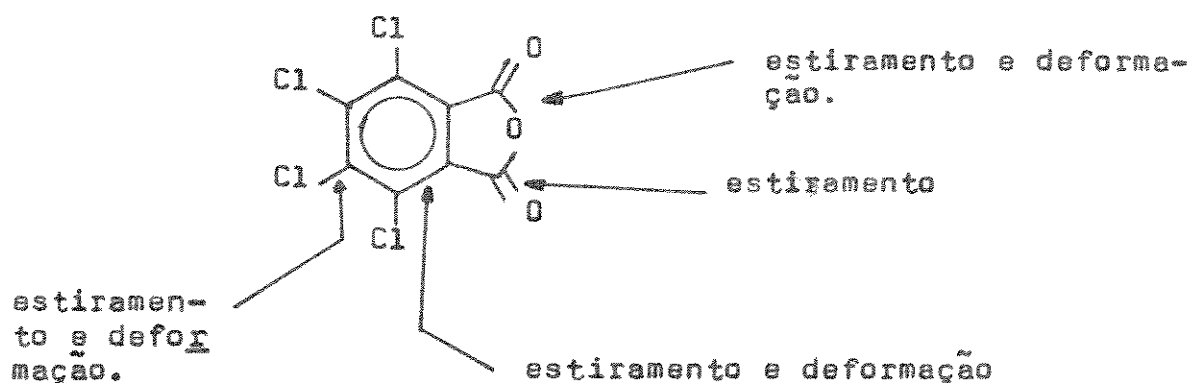
um método semiempírico chamado técnica ω (45), que consiste em um aperfeiçoamento do método de Huckell estendido / (46):

Molécula	HOMO	LEMO
Naftaleno	0,618 β	- 0,618 β
ATCF	0,862 β	- 0,0248 β
ATBF	0,864 β	- 0,0203 β

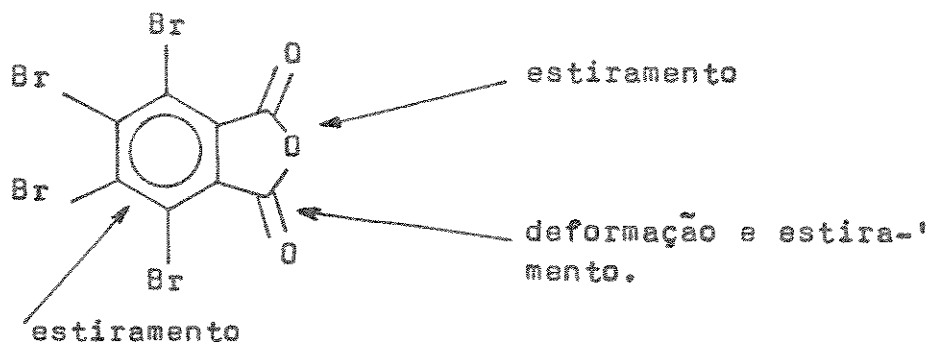
Embora, devido as limitações do método, não seja possível afirmar quantitativamente os valores das energias de transição quando da interação do naftaleno com os dois anidridos, é evidente que essa molécula ocupa a condição de / doadora nos dois complexos, conclusão tirada tendo por base a consistência interna do método de cálculo.

Partindo desses dados e considerando que a molécula - doadora é comum aos dois complexos, as possíveis diferenças entre eles seriam mais fáceis de ser verificadas por meio / da análise de propriedades espectroscópicas dos receptores.

Uma análise do efeito Raman ressonante apresentado pelo receptor no complexo N:ATCF, mostra intensificações de bandas provenientes de modos vibracionais oriundos das mais várias regiões da molécula do anidrido. No esquema da figura 5.1 apresentam-se os movimentos que sofrem efeito de ressonância e a região molecular a que pertence no anidrido tetracloroftálico complexado :



O anidrido tetrabromoftálico quando complexado apresenta efeito de ressonância em bandas pertencentes a modos de vibração da região anidrídica e do anel aromático; movimentos estes esquematizados na figura 5.2:



Comparando com o que apresentaram os espectros no infravermelho, se nota grande semelhança quanto às regiões moleculares que sofrem perturbação quando da interação complexante. Baseando-se nesses dados, tenta-se prever as possíveis estruturas dos dois complexos. No complexo de naftaleno-anidrido tetracloroftálico, o receptor acha-se ligado ao doador em toda a sua extensão, sendo que inclusive a ligação carbono-cloro participa do fenômeno de transferência de carga. Ora, para que isso ocorra é necessário que essa ligação possua caráter π , o que requeria planaridade no sistema(47). Assim sendo, parece razoável supor que esse complexo seja formado com as duas moléculas paralelas entre si pelos planos moleculares, mantendo-se principalmente o receptor anidrido tetracloroftálico com uma estrutura rígida, planar. Essa hipótese coincide com a estrutura encontrada para o complexo por meio de difração de Raios X (9).

Quanto ao complexo de naftaleno-anidrido tetrabromoftálico, é bastante provável que esteja ligado mais forte

mente pela região anidrídica, experimentando possivelmente uma distorção acentuada no lado do anel aromático, principalmente nas ligações carbono-bromo. Esse tipo de ligação parece justificável devido ao efeito estérico e de repulsão apresentado pelo átomo de bromo ao interagir com a nuvem eletrônica do naftaleno, devido ao seu tamanho, propriedades eletrônicas e número atômico (47).

Um outro aspecto que chama a atenção em nossos resultados, são as propriedades de simetria dos modos de vibração que apresentam o efeito Raman ressonante e dos modos - Raman que sofrem modificação em suas intensidades quando da complexação.

É fato conhecido que o momento de transição de transferência de carga apresenta caráter perpendicular aos planos moleculares, alinhando-se ao longo do eixo intermolecular (48). O efeito Raman ressonante, como já se viu em detalhe no capítulo II, apresenta um crescimento marcante - principalmente dos modos fundamentais totalmente simétricos que transformam a molécula do seu estado fundamental - para o estado eletrônico excitado em ressonância, sendo essa intensificação mais acentuada em vibrações de estiramento do que as provenientes de outros movimentos moleculares.

Por um outro lado, quando da formação dos complexos, é de se esperar que a estrutura dos estados excitados nos dois componentes sofra várias modificações, e como muitos desses estados participam como intermediários do processo de espalhamento, essas mudanças acarretam por sua vez mudanças nas intensidades de certos modos Raman. Devido a natureza das regras de seleção Raman e do fenômeno de transferência de carga espera-se que, modos de representações / irreduzíveis que acoplam os estados excitados intermediários do espalhamento ao estado eletrônico mais próximo à frequência da luz de excitação, sofram maiores intensificações. A transferência de carga de um elétron, partindo do HOMO do naftaleno para o LUMO do anidrido, implica na transição eletrônica intermolecular $Ag(N) \Rightarrow B2(A)$ (45), que no

complexo poderia ser anotada como ${}^1\Psi_N({}^1A_g, {}^1A_1) \longrightarrow {}^1\Psi_V({}^1A_g, {}^1B_2)$, onde Ψ_N e Ψ_V são combinações lineares dos estados eletrônicos citados para as duas moléculas. Considerando a possibilidade da existência de estados excitados eletrônicos A1 e B2 do anidrido nas proximidades do estado 1TC , justifica-se o aumento das vibrações planares de simetria a1 e b2 na molécula receptora em ambos os complexos, pois $\Gamma_{A1} \times \Gamma_{b2} \times \Gamma_{B2} = \Gamma$ totalmente simétrica, e ; $\Gamma_{B2} \times \Gamma_{a1} \times \Gamma_{B2} = \Gamma$ totalmente simétrica (5). Dessa maneira parece bastante provável que o estado 1TC tenha a característica apontada (${}^1A_g, {}^1B_2$).

O estado tripleto de transferência de carga (3TC) fosforescente destes complexos, possui forte caráter emprestado do estado ${}^3B_{lu}$ do naftaleno (8), com ligeira perturbação / devido a transferência de carga. Efetuando um estudo das propriedades da fosforescência desses complexos em solução, McGlynn (6) observava que a emissão de fosforescência poderia estar obedecendo ao seguinte mecanismo: dependendo da grandeza do acoplamento de Spin-orbital no receptor, os estados ${}^3\Psi({}^1D, {}^3A^*)$ e ${}^3\Psi({}^3D^*, {}^1A)$ no complexo tem caráter / misto de Spin, e equilibram-se por meio de mecanismos de troca ou ressonância. Parte da probabilidade de torque de Spin (spin flip) associado com o processo de cruzamento intersistema: ${}^1\Psi({}^1D, {}^1A^*) \rightsquigarrow {}^3\Psi({}^1D, {}^3A^*)$, associa-se à / transição ${}^1\Psi({}^1D, {}^1A) \rightarrow {}^3\Psi({}^3D^*, {}^1A)$, primariamente localizada na espécie doadora, sendo o processo ${}^3\Psi({}^3D^*, {}^1A) \rightarrow {}^1\Psi({}^1D, {}^1A)$ de emissão de fosforescência favorecido.

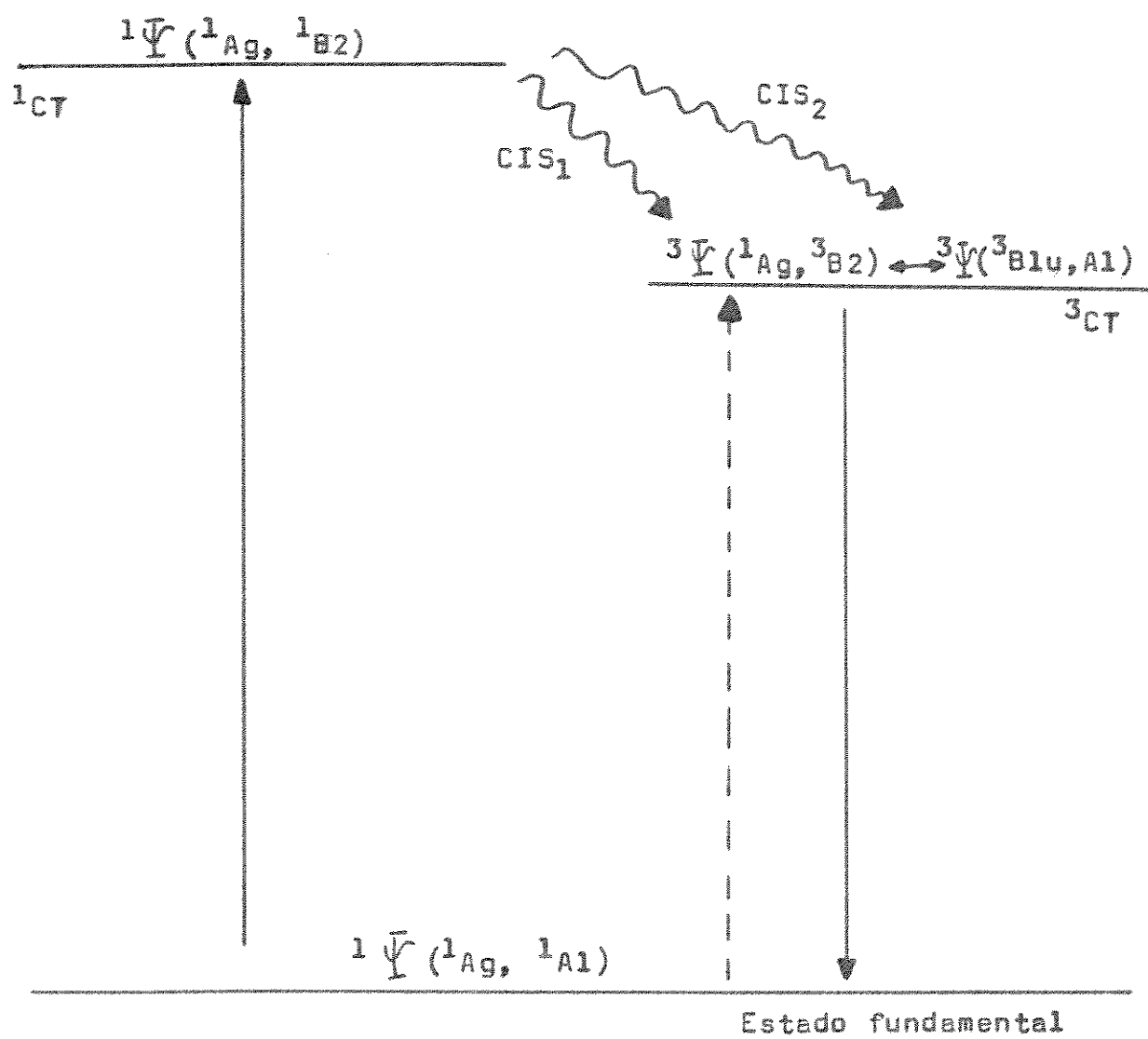
Os modos normais de vibração que apresentam maior efeito de ressonância na molécula do receptor nos dois complexos possuem representação de simetria a1 e b2. A transição eletrônica de menor energia nas moléculas isoladas dos anidridos, parte de um estado A1 fundamental para um excitado B2; e os modos de vibração que maior aumento de intensidade apresentam com o efeito Raman pré-ressonante, de caráter a1 e b2 atestam esse tipo de transição eletrônica molecular. Comparando esse resultado com os apresentados pelos

complexos, deduz-se que o estado de transferência de carga triplete (3TC) possui caráter 3B_2 proveniente do anidrido, o que concorda com o mecanismo proposto por McGlynn. Assim sendo, é possível supor que a formação do estado fosforescente, que possui acentuado caráter $^3B_{lu}$, proceda majoritariamente de um cruzamento intersistema, partindo do estado 1TC primeiramente formado, onde muda-se a multiplicidade / do estado excitado localizado no doador ($^1B_2 \rightarrow ^3B_2$), por meio de um mecanismo de acoplamento spin-orbital favorecido pela transferência de carga (49), originando um estado / que se interconverte no estado que possui caráter $^3B_{lu}$. Se esse estado fosse populado diretamente a partir do estado / 1TC , deveria se observar um acoplamento de spin-orbital vibronico promovido por um modo(s) de vibração que possuísse (m) caráter perpendicular, fato que causaria considerável intensificação ressonante de bandas correspondentes a modos de vibração possuindo outras simetria além de a_1 e b_2 no receptor e B_{lg} , A_g e B_{3u} no doador, todas provenientes / de movimentos planares. Isso não significa que não ocorra / o cruzamento intersistema direcionado ao estado possuindo / caráter $^3B_{lu}$, mas que existe uma competição, atestada pela intensificação ressonante de modos de simetria b_1 e A_u que também ocorre nos complexos, embora quantitativamente de forma inferior às planares. Considerando esses comentários é possível montar um esquema para a fenomenologia fotofísica, como o apresentado na figura 5.3, onde o processo de cruzamento intersistema CIS_1 aparece como sendo mais favorecido do que o CIS_2 .

Considerando a limitação das técnicas usadas em nossos experimentos, para que se possam averiguar de uma maneira conclusiva as suposições apresentadas nesta tese, faz-se necessário prosseguir o trabalho, propondo uma série de experimentos que tornariam possível uma observação mais acurada dos sistemas. Assim é nossa intenção obter primeiramente o complexo de naftaleno-anidrido tetraiodoftálico / ($N:ATIF$), examiná-lo de maneira análoga ao $N:ATCF$ e o

N:ATBF, e feito isso, pode-se ter uma idéia melhor quanto à estrutura dos complexos, principalmente no que se refere à participação dos halogênios substituintes.

Também existe a disponibilidade de executar cálculos onde é possível prever a geometria mais provável dos complexos. Para isso, temos em mão o método CNDO - 3R(50), que embora seja aplicável somente aos complexos N:ATCF e N:ATBF, é uma boa forma de averiguação para nossos dados. Obviamente a comprovação estrutural que melhor poderia ser feita é um trabalho com difração de raios X para os complexos N:ATBF e N:ATIF, existindo a possibilidade de executá-lo nesta Universidade. Quanto à fotofísica dos estados excitados, pretendemos estudá-la por meio de espectroscopia de emissão de luminescência a baixa temperatura por meio de aparelhagem disponível em nosso laboratório, com a possibilidade futura de se usar inclusive métodos / de dupla ressonância ótica-microondas (51).



REFERÊNCIAS

- 1 - Z.G. Soos, J. Chem. Ed. , 547,55(1978)
Z.G. Soos, D.J. Klein , " Molecular Association ", Vol I
Ed. R. Foster, Academic Press, New York (1975)
- 2 - R.S. Mulliken, W.P. Person, "Molecular Complexes",
Wiley Interscience, New York (1969)
- 3 - R. Foster, "Organic Charge Transfer Complexes",
Academic Press, New York (1969)
- 4 - J. Czekalla, K.J. Mager, Z. Elektrochem., 66,65(1962)
- 5 - J. Behringer, "Raman Spectroscopy-Theory and Practice",
Vol I, Ed. H.A. Szymanski, Plenum Press, New York (1967)
- 6 - N. Christodouleas, S.P. McGlynn, J. Chem. Phys., 166, 40 (1964)
- 7 - P. Avouris, S.J. Sheng, Chem. Phys. Letters, 295, 46 (1977)
- 8 - A.K. Wilkerson, Ph.D. Dissertation UCLA (1974),
C.T. Yu, T.S. Lin, Chem. Phys, 293, 39 (1979)
- 9 - A.K. Wilkerson, J.B. Chodak, C.E. Strouse, J. Am. Chem. Soc.,
3000, 97 (1975)
- 10 - A. Compean, Appl. Spectrosc. Rev., 295, 13 (2) (1977)
- 11 - C.V. Raman, Ind. J. Phys., 2, 387 (1928)
C.V. Raman, K.S. Krishnan, Nature., 121, 711 (1928)
- 12 - G. Placzek, "Handbuch der Radiologie", Bd VI, T II, S 205,
Leipzig (1934)
- 13 - L.A. Woodward, referência 5
- 14 - F. Rasetti, Z. Phys., 66, 646 (1930)
- 15 - S.P.S. Porto, D.L. Wood, J. Opt. Soc. Am., 52, 251 (1962)
- 16 - A.C. Albrecht, M.C. Hutley, J. Chem. Phys., 55, 4438 (1971)
- 17 - J. Tang, A.C. Albrecht, Volume 2 da referência 5
A.C. Albrecht, J. Chem. Phys., 34, 5, 1476 (1961)
- 18 - P.P. Shorygin, Sov. Phys. Usp., 16, 99 (1973)
P.P. Shorygin, "Proc. Fifth European Congress on Molecular
Spectroscopy", Amsterdam (1961)
- 19 - R.J.H. Clark, "Vibrational Spectroscopy - Modern Trends",
Ed. A. J. Barnes e W.J. Orville - Thomas, Elsevier - Amsterdam
(1977)
- 20 - M.S. Dewar, A.R. Lepley, J. Am. Chem. Soc. 83, 4560 (1961)

- 21 - J. Czekalla, Naturwiss, 43, 476 (1956)
Z. Elektrochem, 59, 184 (1955)
- 22 - Chowdhury, Basu, Trans. Far. Soc., 56, 335 (1960)
- 23 - K.B. Eisenthal, M.A. El Sayed. J. Chem. Phys, 42, 794 (1965)
- 24 - Chowdhury, Goodman, J. Am. Chem. Soc., 86, 2777 (1964)
- 25 - E.V. Khamskii 'Crystallization from Solutions,' Consultants Bureau New York (1969)
- 26 - D.H. Williams, I. Fleming, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", McGraw Hill - London (1966)
K. Nakamishi, P.H. Solomon, "Infrared Absorption Spectroscopy Holden Day Inc, San Francisco (1977)
- 27 - Y. Hase, Epectr. Acta, 413, 36A (1980)
- 28 - J. Czekalla, Z. Elektrochem, 68, 1157 (1959)
- 29 - A.R.V. Hippel, "Dielectrics and Waves", M.I.T. Press Cambridge Mas., (1966)
- 30 - Z. Yoshida, E. Osawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 140 (1965)
- 31 - H.C. Tse, M. Tamres, J. Phys. Chem., 81, 1367 (1977)
- 32 - K.A. Singh, S.N. Bhat. J. Phys. Chem. 82, 2322 (1978)
- 33 - A.S. Marques - Tese de Mestrado Unicamp, (1978)
C.T. Lin, W.O.N. Guimaraes, A.S. Marques
J. Mol. Structure aceito p/publicação, (12/09/80)
- 34 - C.K. Prout, B. Kamenar "Molecular Complexes, Vol 1
Ed. R. Foster
Crane, Russak and Co. Inc, New York (1973)
- 35 - J. Yarwood, "Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes", Ed. J. Yarwood, Plenum, London (1973)
- 36 - J. Stanley, D. Smith, B. Latimer, J.P. Devlin
J. Phys. Chem., 70, 2011 (1966)
- 37 - W.B. Person - Ref. 35
- 38 - E.E. Ferguson, J. Chim. Phys., 61, 257 (1964)
- 39 - S.S. Mitra, H.J. Bernstein, Can. J. Chem., 37, 553 (1959)
- 40 - L.M. Sverdlov, M.A. Kovner, E.P. Krainov, "Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules", J. Wiley and Sons New York (1974)
- 41 - Y. Hase, J. Mol. Struct., 52, 163 (1979)
- 42 - Y. Hase, Spectrochimica Acta, 36A, 213 (1980)

- 43 - H. Abe, M. Ito, J. Raman Spectrosc., 7, 35 (1978)
- 44 - M. J. Beesleey, Lasers and their applications -
Taylor and Francis Ltd Londres (1972)
- 45 - A. Streitwiser "Molecular Orbital theory for organic
Chemists", J. Wiley and Sons, New York (1961)
- 46 - A.V. Bunge, "Introdução a Química Quântica", Edgard
Blucher, São Paulo (1977)
- 47 - R.T. Morrison, R.N. Boyd., "Organic Chemistry"
Allyn and Bacon, Inc. Boston (1976)
- 48 - M. Chowdhury, L. Goodman., "J. Am. Chem. Soc., 82, 2777 (1964)
- 49 - S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, "Molecular Spectroscopy
of the triplet S state" Prentice - Hall, N. Jersey (1969)
- 50 - Programa nº 261 QCPE - Chem. Depart. Indiana University
H.L. Hase, A. Schweig, Theoret. Chim. Acta, 31, 215 (1973)
- 51 - M.A. El-Sayed - Ann. Rev. Phys. Chem. - Vol 26 (1975)
M.A. El-Sayed - Int. Rev. of Science - Spectroscopy
pp 119 - London (1972)