**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA
TIOSEMICARBAZONA DO FORMILFERROCENO (TFF)
ATRAVÉS DAS TÉCNICAS SERS (Surface-Enhanced Raman
Scattering) E RAMAN RESSONANTE**

GUSTAVO FERNANDES SOUZA ANDRADE

Dissertação de Mestrado

**Orientadora:
Marcia Laudelina Arruda Temperini**

**São Paulo
2003**

*Para meus pais, Vicente (em memória) e Laura e
Meus irmãos Lauren e William
por todo o apoio nestes anos todos.*

À Adriana, por tudo.

Agradecimentos

À Profa. Dra. Marcia L.A. Temperini pela orientação, paciência, disposição e interesse pela minha formação.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala pelos ensinamentos, pelo interesse no meu trabalho e pela ajuda na obtenção dos espectros Raman ressonante, e mais que tudo isso, pelo exemplo de dedicação à construção do conhecimento.

Ao Prof. Dr. Mauro C.C. Ribeiro pelo programa utilizado para o cálculo dos perfis de excitação, pela ajuda no cálculo e pelas discussões.

Aos professores do grupo, Dalva L.A de Faria, Paulo S. Santos, Yoshio Kawano e Paola Corio pelo interesse no meu aprendizado e pela constante disposição em ajudar.

Aos colegas e ex-colegas do Laboratório de Espectroscopia Molecular (em ordem alfabética): Alexandre, Amira, Antônio Carlos, Ary, Carlos, Celly, Ednardo, Edu, Eduardo, Eidi, Francisco (Nill), Guilherme, Gustavo Morari, Laércio, Leonardo, Lucidalva, Luiz (†), Luis Fernando (Pimenta), Marcelo Abreu, Marcelo Costa, Maurício, Mônica, Patrícia, Ricardo Honda, Ricardo Millen, Ricardo Sestrem, Richard, Rômulo, Sérgio Abud, Sérgio Urahata, Tânia pela ajuda e discussões mas, principalmente, pela alegria e amizade durante esse tempo de convivência. Em especial para a Mônica, que teve paciência para ler esta dissertação.

Aos meus amigos no IQ-USP, pelo apoio nos momentos em que eu precisei e pelos ótimos momentos juntos.

Ao Paulinho, D. Elzita e Nivaldo pela amizade e pelos serviços prestados.

Aos meus tios Maura e Andreas pela ajuda durante todo este período em São Paulo.

À Profa. Dra. Susana I. C. de Torresi (IQ-USP) pela utilização do espectrofotômetro HP8453 e do potenciostato EG&G PAR-362 nas medidas de absorção no UV-visível *in-situ* e pelo ferroceno utilizado nos experimentos de Raman ressonante.

À Profa. Dra. Marina F. M. Tavares e ao Dr. Marcione A. L. de Oliveira (IQ-USP) pela realização dos experimentos de eletroforese capilar e pelas discussões.

Ao Prof. Dr. Luiz A. O. Nunes (IFSC-USP-São Carlos) pelo empréstimo de uma fotomultiplicadora para a obtenção dos espectros no espectrômetro Jobin Yvon U1000.

Aos Profs. Drs. Luis F.C. de Oliveira e José Eugênio J.C. Graúdo (UFJF) pelas primeiras amostras de tiossemicarbazona do formilferroceno.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio financeiro.

4. Índice

Resumo.....	4
Abstract.....	6
Capítulo I – Introdução.....	8
Técnicas Utilizadas.....	10
A - Espectroscopias Raman e no infravermelho.....	10
B - Espalhamento Raman ressonante.....	16
C - Método da Transformada.....	19
D - O efeito SERS (<i>Surface-enhanced Raman Scattering</i>).....	25
Referências Bibliográficas.....	33
Capítulo II - Caracterização da adsorção da tiossemicarbazida em eletrodo de prata.....	36
1 - Introdução.....	36
2 - Experimental.....	38
3 - Resultados e discussão.....	39
I. Espectro Raman e no infravermelho da tiossemicarbazida (TSC) e da tiossemicarbazida protonada (H^+TSC) no estado sólido.....	39
II. Espectros SERS da tiossemicarbazida adsorvida em eletrodo de prata em diferentes soluções eletrolíticas.....	46
4 - Conclusões.....	54
5 - Referências bibliográficas.....	54
Capítulo III - Análise vibracional da tiossemicarbazona do formilferroceno (TFF).....	56
1 - Introdução.....	56
2 - Experimental.....	58
3 - Resultados e discussão.....	59
4 - Conclusões.....	61
5 - Referências bibliográficas.....	62
Capítulo IV - Monitoramento do comportamento faradáico da tiossemicarbazona do formilferroceno.....	63
1 - Introdução.....	63
2 - Experimental.....	64
3 - Resultados e discussão.....	66
A. Voltametria cíclica da TFF.....	66
B. Espectros SERS da TFF - estudo da orientação molecular e processos faradáicos em eletrodos metálicos.....	68
4 - Conclusões.....	79
5 - Referências bibliográficas.....	80
Capítulo V - Comportamento Raman ressonante da TFF e do ferroceno.....	82
1 - Introdução.....	82
2 - Experimental.....	83
3 - Resultados e discussão.....	85
1. Espectro eletrônico de reflectância da TFF e do ferroceno no estado sólido.....	85
2. Espectros Raman ressonante.....	89
4 - Conclusões.....	104
5 - Referências bibliográficas.....	106
Capítulo VI - Considerações finais.....	107

Resumo

Nesta dissertação o processo de adsorção da tiossemicarbazona do formilferroceno (TFF) em eletrodos de prata e ouro, em soluções aquosas $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl e de acetonitrila. $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 , foi caracterizado através da técnica espectroscópica SERS. Verificou-se através das variações espectrais que a adsorção da TFF ocorre através dos átomos N^1 do grupo imínico e do S do grupo tiocarbonílico.

Os processos faradáicos do TFF foram monitorados pela técnica SERS e de absorção no UV-visível. Os espectros SERS para potencial de $-1,4 \text{ V}$ (Ag/AgCl) sugerem a formação de um novo composto, produto de redução da TFF, o aminometilferroceno. Através da técnica de absorção no UV-visível verificou-se, neste potencial, o aparecimento no espectro de absorção de uma nova banda em 240 nm , atribuída à formação de tiouréia. A identificação deste dois produtos de redução indica que, para o composto TFF, o mecanismo geral de redução dos derivados de tiossemicarbazonas é obedecido. Nenhuma variação espectral, tanto utilizando a técnica SERS como a absorção no UV-visível, foi detectada durante o processo redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ($E_{1/2}=0,55 \text{ V}$).

Os comportamentos de adsorção e faradáico da tiossemicarbazida (TSC), em eletrodo de prata em soluções aquosas neutra e ácida, foram estudados através da técnica SERS. Verificou-se que em meios neutro e ácido, a TSC está adsorvida na configuração *cis* para potenciais próximos de $0,0 \text{ V}$, interagindo com a superfície através do átomo de S do grupo tiocarbonílico e dos átomos de H ligados ao N^1 hidrazínico, através da formação de pares iônicos com os ânions Cl^- adsorvidos. Para potenciais mais negativos, os íons cloreto deixam a superfície e a TSC sofre reorientação, assumindo a conformação *trans*. Não foi observado através da técnica SERS nenhum processo faradáico em solução ácida para potenciais negativos, como havia sido proposto na literatura. A não redução do composto foi confirmada através da técnica de eletroforese capilar.

Foi estudado o comportamento Raman ressonante da TFF, verificando-se a ocorrência de um mínimo no perfil de excitação experimental devido à interferência destrutiva das transições dos grupos tiossemicarbazona e ferrocenil. Os perfis de excitação teóricos foram calculados utilizando o método da transformada e os resultados dos ajustes obtidos indicam que existe considerável distorção dos modos do grupo ferrocenil na transição eletrônica em 312 nm , atribuída a $n-\pi^*$ do grupo tiossemicarbazona, caracterizando uma grande interação eletrônica entre os cromóforos da TFF.

Para comparar o comportamento Raman ressonante do TFF com o do ferroceno, os espectros Raman ressonante deste composto foram obtidos. Verificou-se que o ferroceno apresenta, também, o efeito Raman anti-ressonante, mas as bandas vibracionais do ferroceno apresentam perfis distintos dos apresentados no composto TFF, indicando que a incorporação do grupo tiossemicarbazona no anel ciclopentadienil modifica a estrutura eletrônica do grupo ferrocenil.

Abstract

In this dissertation, the adsorption process of the formylpyridine thiosemicarbazone (TFF) at silver and gold surfaces in aqueous and in acetonitrile solutions has been characterized by using the SERS (Surface-enhanced Raman Scattering) technique. It has been verified that TFF adsorbs through N^I and S atoms on the metallic surfaces.

The faradaic processes of TFF have been monitored through the SERS and UV-visible absorption spectroscopies. The SERS spectra at -1,4 V (Ag/AgCl) suggest aminomethylferrocene as one of the reduction products of TFF. By using the UV-visible absorption technique, it has been verified, at this potential, a new band at 240 nm in the spectrum, which indicates the presence of thiourea. The observation of these two reduction products has confirmed that the general reduction mechanism for thiosemicarbazones works for TFF. Neither SERS nor UV-vis spectral changes have been observed during the redox process of Fe^{II}/Fe^{III} ($E_{1/2}$ = 0,55 V).

The adsorption and faradaic processes of thiosemicarbazide (TSC) at silver electrode have also been studied by SERS technique. It has been verified that, in acidic and neutral media, the TSC is adsorbed through a *cis*-configuration at a potential close to 0,0 V, showing an interaction of the S atom through bond formation with the surface and through the H atoms bonded to N^I via ion pair formation with the adsorbed Cl⁻ anions. At more negative potentials, the chloride anions leave the electrode surface and the TSC changes to *trans*-configuration. No faradaic process has been observed as reported in the literature. This result has been confirmed by using the capillary electrophoresis technique.

The resonance Raman effect of the TFF has been studied, and the excitation profiles of the bands have been shown as minimum, which indicates an electronic interaction between the two chromophores of the TFF (thiosemicarbazone and ferrocenyl). The theoretic excitation profiles have been calculated by using the transform method, and the results of the obtained adjustment has indicated that there has been a distortion of the ferrocenyl vibrational modes for an electronic transition at 312 nm, assigned to the n- π^* of thiosemicarbazone moiety. This result has indicated a great interaction between the two chromophores of TFF.

In order to compare the resonance Raman behavior of the TFF with that of the ferrocene, the resonance Raman spectra of the ferrocene have been obtained. It has been verified that the two compounds present an anti-resonant Raman effect, even though the bands have presented very different excitation profiles from those observed in the TFF, which

indicates that the incorporation of the thiosemicarbazone group into the cyclopentadienyl has changed the electronic structure of the ferrocenyl group.

Capítulo I

Introdução

A ciência de superfície tem como objetivos, entre outros, a caracterização da geometria de adsorção de moléculas e íons e da mudança dessa geometria com diversas variáveis experimentais, como o potencial eletroquímico, a forma da superfície e a composição da solução eletrolítica, além da caracterização da formação de novas espécies na superfície. Neste contexto, as espectroscopias vibracionais são de grande ajuda, devido à riqueza de informações que estas técnicas são capazes de fornecer. O efeito SERS (*Surface-enhanced Raman Scattering*) se apresenta como uma ferramenta poderosa para estes estudos pois o sinal Raman, normalmente com seção de choque muito baixa, sofre intensificação de até 10^6 vezes quando o composto de interesse está em contato com superfícies rugosas de metais como Au, Ag e Cu, possibilitando a caracterização de monocamadas moleculares adsorvidas na superfície destes metais [1-5]. Nos últimos anos, pesquisas com o objetivo de estender o uso da técnica SERS para a detecção de traços têm obtido sucesso na obtenção de espectros em que a intensificação calculada pode chegar a 10^{14} [6, 7] em sítios específicos de substratos SERS ativos, chamados *hot-spots*. Tem também sido realizados esforços no sentido de estender a aplicação do técnica SERS para outros metais que não apresentam intensificação tão grande, como Fe, Ni, Co, Pd, Pt, Rh, Ir etc, em que a intensificação pode variar entre 10 e 10^4 vezes [8-17].

O Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) vem estudando a relação estrutura/propriedade da tiossemicarbazona da 2 e 4-formilpiridina (PATS2 e 4) e seus derivados metilados através das técnicas espectroscópicas Raman, SERS, UV-visível e ^1H RMN [18-22]. Nestes trabalhos foram caracterizadas diversas propriedades destas moléculas, como a isomerização em diferentes solventes, a configuração nos eletrodos e sua dependência com o potencial aplicado, a competição entre adsorção em Ag e complexação com metais alcalinos e alcalinos-terrosos e o comportamento faradáico destas moléculas.

Por outro lado, o ferroceno (figura 1A), desde sua descoberta acidental, em 1950 [23], tem sido intensamente estudado devido à sua estrutura eletrônica, que o torna um excelente modelo para se entender a química de compostos organometálicos. Os derivados de ferroceno e de outros metalocenos, além disso, têm sido utilizados na construção de biossensores eletroquímicos de glicose [24] e no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, especialmente para processos de polimerização [25].

Nesta dissertação, a caracterização através das técnicas SERS da tiossemicarbazona do formilferroceno (TFF – Figura 1B) representa a continuação da linha de pesquisa iniciada com o estudo dos PATSn e seus derivados metilados. A TFF é um composto pouco estudado na literatura internacional, apesar de apresentar os grupos ferrocenil e tiossemicarbazona, com grande interesse em diversas áreas da química, como na construção de sensores eletroquímicos, modificadores de superfície de eletrodos metálicos, supressores de fluorescência, fármacos etc.

Sendo a TFF um composto complexo, optamos por estudar uma molécula semelhante porém mais simples que servisse como modelo para os resultados obtidos com a TFF. O composto escolhido foi a tiossemicarbazida (TSC – figura 1C), que apresenta o grupo tioamida e a ligação NN, também presentes na TFF. Além disso, existe na literatura um trabalho da redução faradáica da TSC, em eletrodo de prata e meio ácido, em que foi caracterizado através da técnica SERS [26]. Neste trabalho, os autores caracterizaram a formação de tiouréia através do surgimento de novas bandas no espectro SERS da TSC para potencial de -0,6 V vs. Ag/AgCl. O estudo da TSC ajudará, dessa forma, a entender os processos de adsorção e faradáicos da TFF.

Figura I-1: Estrutura dos compostos estudados nesta dissertação: A – ferroceno; B – TFF; C – TSC.

Nesta dissertação foi caracterizada a interação eletrônica entre os cromóforos tiossemicarbazona e ferrocenil da TFF através da técnica Raman ressonante. Para o cálculo dos perfis teóricos e determinação dos termos de intensificação Raman ressonante utilizou-se o método da transformada, que tem sido utilizado com sucesso em diversos trabalhos do grupo [27-31]. Através deste método foi possível verificar que ocorre interferência eletrônica

envolvendo as três bandas eletrônicas de menor energia da TFF, indicando que a deslocalização eletrônica existente neste composto causou forte interação dos diversos estados eletrônicos.

Técnicas Utilizadas

O trabalho realizado nesta dissertação é experimental, mas para que a interpretação dos dados experimentais sejam coerentes com o atual conhecimento na área, é necessário conhecer os fundamentos teóricos das diversas técnicas utilizadas. Assim, serão apresentadas nesta seção discussões sucintas a respeito das principais técnicas utilizadas nesta dissertação: as espectroscopias Raman e no infravermelho, o efeito Raman ressonante (incluindo o método da transformada, utilizado para o cálculo dos perfis de excitação teóricos) e o efeito SERS.

A – Espectroscopias Raman e no Infravermelho

O estudo das vibrações moleculares fornece informações sobre a estrutura eletrônica e o arranjo atômico em uma molécula, a força das ligações químicas entre os átomos e as interações intermoleculares. As técnicas vibracionais Raman e no infravermelho, que foram utilizadas nesta dissertação, têm seus princípios bem estabelecidos e existem diversos bons livros-texto que contêm estes princípios teóricos explicados de forma bastante detalhada [32-35]. A inclusão de uma discussão sobre estas técnicas nesta introdução servirá para a compreensão da atribuição dos espectros vibracionais da TFF e da TSC, além de servir para suportar a discussão dos dois efeitos de intensificação do espalhamento Raman utilizados nesta dissertação, o Raman ressonante e o efeito SERS.

I – Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no Infravermelho consiste no aniquilamento de um fóton com energia igual à energia de uma transição vibracional da molécula. A figura I-2a apresenta um esquema do processo.

A intensidade da absorção no Infravermelho é dada por:

$$I_{IV} \propto \sum_p \left| \left[\mu_p \right]_{fi} \right|^2$$

Onde: $[\mu_\rho]_{fi} = \langle f | \mu_\rho | i \rangle$: ρ -ésimo componente do momento de dipolo de transição para $\langle f | \leftarrow \langle i |$;

Figura 1-2: Esquema do processo físico para: a - espectroscopia no infravermelho; b - espalhamento Raman Stokes; c - espalhamento Raman anti-Stokes.

A dependência do momento de dipolo de transição com um modo normal de vibração é assumida como pequena e, portanto, este pode ser expandido em termos de uma série de Taylor, resultando em (desconsiderando termos de maior ordem na série):

$$[\mu_\rho]_{fi} = [\mu_\rho]_{fi}^0 + \left(\frac{\partial [\mu_\rho]_{fi}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots$$

onde: $[\mu_\rho]_{fi}^0$ = momento de dipolo intrínseco da molécula;

Q_k = coordenada normal de vibracional k

$$\left(\frac{\partial [\mu_\rho]_{fi}}{\partial Q_k} \right)_0 = \text{derivada do momento de dipolo de transição com a coordenada}$$

normal de vibração calculada no mínimo da curva potencial.

A partir da equação acima conclui-se que a intensidade no infravermelho será diferente de zero se:

1. A derivada do momento de dipolo com a coordenada normal de vibração para pequenas variações em torno da posição de equilíbrio for diferente de zero. Como consequência desta regra de seleção, moléculas diatômicas homonucleares não apresentam espectro vibracional no infravermelho;

2. O ρ -ésimo termo do momento de dipolo de transição ($[\mu_\rho]_{fi}$) deve ser diferente de zero, o que implica que o produto $f.\mu_n.i$ deve ser uma função par.

II – Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman, em termos simples, consiste do espalhamento inelástico de fótons por uma molécula irradiada com energia maior que a energia de uma transição vibracional da molécula. A diferença de energia entre a radiação incidente e espalhada corresponde a uma transição vibracional da molécula. Para que a informação seja útil, a radiação excitante deve ser monocromática. As figuras I-2b e c apresentam um esquema para o processo, considerando os espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes.

A intensidade do espalhamento Raman para a radiação espalhada a 90° da radiação incidente para transição entre os estados $li>$ e $lf>$ é dada por [35]:

$$I_{fi}(\pi/2) = \frac{\pi^2}{\epsilon_0} (\bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_{fi})^4 I_0 \sum_{\rho\sigma} [\alpha_{\rho\sigma}]_{fi} [\alpha_{\rho\sigma}]_{fi}^* \quad (1)$$

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

$\bar{\nu}_{fi}$: número de onda da transição $lf> \leftarrow li>$;

I_0 : intensidade da radiação incidente;

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

Na equação (1) observa-se que o espalhamento Raman depende da quarta potência da frequência da radiação e espera-se, portanto, que o espalhamento seja mais intenso nos espectros Raman obtidos com radiação excitante com menor comprimento de onda em relação aos obtidos com radiações excitantes com maior comprimento de onda.

O valor de $[\alpha_{\rho\sigma}]_{fi}$ é dado por:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{fi} = \frac{1}{hc} \sum_r \left\{ \frac{[\mu_\rho]_{fr} [\mu_\sigma]_{ri}}{\bar{\nu}_{ri} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_r} + \frac{[\mu_\rho]_{fr} [\mu_\sigma]_{ri}}{\bar{\nu}_{ri} + \bar{\nu}_0 + i\Gamma_r} \right\} \quad (2)$$

Onde: Γ_r : fator de amortecimento, que é proporcional ao tempo de vida do estado excitado.

Na equação (2) verifica-se que, à medida que a radiação excitante se aproxima de uma transição eletrônica, da molécula há um aumento na intensidade do espalhamento originando o Raman ressonante. Para o espalhamento Raman fora da ressonância, o tensor de

polarizabilidade é simétrico ($[\alpha_{\rho\sigma}] = [\alpha_{\sigma\rho}]$), mas pode se tornar assimétrico para o espalhamento Raman ressonante. O fato do tensor α ser simétrico pode, portanto, ser considerado uma propriedade do estado eletrônico fundamental.

A equação (2) também mostra que a natureza do espalhamento Raman é determinada pelos estados inicial $|i\rangle$, final $|f\rangle$ e pela proximidade do número de onda da radiação excitante ao de qualquer transição eletrônica do sistema.

Para o espalhamento Raman normal, em geral utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer para escrever os estados $|i\rangle$, $|r\rangle$ e $|f\rangle$. Segundo essa aproximação, estes estados podem ser escritos:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |gm\rangle = |g\rangle|m\rangle \\ |f\rangle &= |gn\rangle = |g\rangle|n\rangle \\ |r\rangle &= |ev\rangle = |e\rangle|v\rangle \end{aligned} \quad (3)$$

Onde: $|g\rangle$ e $|e\rangle$ são as funções de onda eletrônicas dos estados fundamental e excitado, respectivamente;

$|m\rangle$, $|n\rangle$ e $|v\rangle$ são as funções de onda vibracionais fundamental e excitada do estado eletrônico fundamental e a função de onda do estado eletrônico virtual, com tempo de vida curto, para a qual ocorre a transição, respectivamente, como esquematizado na figura II-2:

Utilizando esta aproximação, a equação (2) pode ser rescrita:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn, gm} = \frac{1}{hc} \sum_{e,v} \left(\frac{\langle n | [\mu_{\rho}]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu_{\sigma}]_{eg} | m \rangle}{\bar{\nu}_{ev, gm} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} + \frac{\langle n | [\mu_{\sigma}]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu_{\rho}]_{eg} | m \rangle}{\bar{\nu}_{ev, gn} + \bar{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \right) \quad (4)$$

Onde $[\mu_{\rho}]_{ge}$ é o momento de dipolo de transição puro associado com a transição $|g\rangle \leftarrow |e\rangle$.

Outra consequência da aproximação de Born-Oppenheimer é que a dependência do momento de transição eletrônico, k , com uma coordenada normal de vibração, Q_k , é pequena e, assim, $[\mu_{\rho}]_{ge}$ pode ser expandido numa série de Taylor ao redor da posição de equilíbrio:

$$[\mu_{\rho}]_{ge} = [\mu_{\rho}]_{ge}^0 + \sum_k [\mu_{\rho}]_{ge}^{\prime} \cdot Q_k + \sum_k [\mu_{\rho}]_{ge}^{\prime\prime} \cdot Q_k^2 + \dots \quad (5)$$

$$\text{Onde: } [\mu_{\rho}]_{ge}^{\prime} = \left(\frac{\partial [\mu_{\rho}]_{ge}}{\partial Q_k} \right)_0$$

Segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, as partes eletrônica e vibracional podem ser separadas na equação (4), resultando em, por exemplo:

$$\langle n | [\mu_p]_{ge} | v \rangle = [\mu_p]_{ge}^0 \langle n | v \rangle + \sum_k [\mu_p]_{ge} \langle n | Q_k | v \rangle \quad (6)$$

Outras aproximações podem ser utilizadas para o espalhamento Raman na situação de excitação distante de qualquer absorção eletrônica:

1. Os denominadores na equação (4) são grandes e insensíveis aos números quânticos vibracionais m , n ou v , de forma que diferenças entre os vários $\bar{\nu}_{ev,gm}$ e $\bar{\nu}_{ev,gn}$ podem ser desconsideradas;
2. Os estados $|v\rangle$ representam um grupo ortonormal completo e as somas sobre eles podem ser realizadas utilizando o teorema do fechamento, que diz que $\sum_v |v\rangle\langle v| = 1$;
3. Considera-se que $(\bar{\nu}_{ev,gm} - \bar{\nu}_0)$ e $(\bar{\nu}_{ev,gn} - \bar{\nu}_0)$ são muito maiores que o fator de amortecimento $i\Gamma_{ev}$, que é proporcional ao tempo de vida do estado virtual, e este pode, assim ser desconsiderado, uma vez que a molécula é excitada para um estado virtual com tempo de vida muito curto;

Com estas aproximações, $[\alpha_{p\sigma}]_{gn,gm}$ pode ser rescrito como:

$$\begin{aligned} [\alpha_{p\sigma}]_{gn,gm} = & \frac{1}{hc} \sum_e \left(\frac{2\bar{\nu}_e}{\bar{\nu}_e^2 - \bar{\nu}_0^2} \right) [\mu_p]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{ge}^0 [\mu_p]_{eg}^0 \langle n | m \rangle + \\ & + \frac{1}{hc} \sum_e \sum_k \left(\frac{2\bar{\nu}_e}{\bar{\nu}_e^2 - \bar{\nu}_0^2} \right) \left\{ [\mu_p]_{ge} [\mu_\sigma]_{eg}^0 + [\mu_p]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{eg} \right\} \langle n | Q_k | m \rangle + \\ & + \frac{1}{hc} \sum_e \sum_{k,k'} \left(\frac{2\bar{\nu}_e}{\bar{\nu}_e^2 - \bar{\nu}_0^2} \right) [\mu_p]_{ge} [\mu_\sigma]_{eg} \langle n | Q_k Q_{k'} | m \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

Como n e m são números quânticos vibracionais do mesmo estado eletrônico, $\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$, onde δ_{nm} é o delta de Kroenecker e, portanto, o primeiro termo da equação (7) representa o espalhamento Rayleigh, em que a radiação espalhada possui o mesmo comprimento de onda da radiação excitante.

A integral $\langle n | Q_k | m \rangle$ é diferente de zero se $n = m \pm 1$, ou seja, o segundo termo descreve o espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes de transições fundamentais da molécula. Este

termo é muito menor que o primeiro, uma vez que a série de Taylor é de convergência rápida. Dados sugerem que a relação de intensidades entre o espalhamento Rayleigh e Raman é da ordem de 10^3 .

O terceiro termo da equação (7) representa as primeiras bandas harmônicas ($k = k'$) e bandas de combinação binárias ($k \neq k'$) e, em geral, tem valor muito pequeno, gerando bandas muito pouco intensas nos espectros Raman.

Estas restrições são formas de representação das regras de seleção para o efeito Raman normal. Estas regras são diferentes das obtidas para a espectroscopia no infravermelho, como seria de se esperar, já que os dois processos são diferentes do ponto de vista físico.

O efeito Raman, por se tratar de um processo de perturbação de segunda ordem, apresenta seção de choque muito menor do que a absorção no infravermelho. A espectroscopia Raman, entretanto, apresenta efeitos de intensificação que a diferenciam da espectroscopia no Infravermelho e a torna uma ferramenta de grande versatilidade no estudo de diversos fenômenos. Um destes efeitos de intensificação é o efeito Raman ressonante, que pode ser visualizado de forma qualitativa na equação (4): verifica-se que o valor de $[\alpha_{\rho\sigma}]_{\text{gn,gn}}$ aumenta à medida que $\bar{\nu}_0$ se aproxima da frequência de uma transição eletrônica $\bar{\nu}_e$. Esse fator de intensificação pode chegar a 10^5 , o que aumenta a aplicação do espalhamento Raman na análise e identificação de espécies químicas em baixas concentrações.

O maior interesse no estudo do efeito Raman ressonante, entretanto, é devido às informações sobre os estados eletrônicos da molécula. Essas informações decorrem da intensificação preferencial de apenas algumas das bandas do espectro Raman, especificamente as bandas dos modos vibracionais mais afetados pela transição eletrônica. Em uma molécula complexa, pode-se observar apenas algumas bandas intensificadas e, sabendo-se a descrição do modo vibracional é possível obter informações a respeito do estado eletrônico excitado ressonante. Os argumentos teóricos necessários para se obter estas informações são discutidos em linhas simples na próxima seção.

Outro efeito de intensificação, o efeito SERS, que apresenta grande interesse para o estudo de espécies adsorvidas em superfícies metálicas, pois apresenta intensificação do sinal Raman de fatores de até 10^6 vezes e dá informações sobre a orientação molecular nestas superfícies, também será discutido de forma sucinta nesta introdução, no item D.

B - Espalhamento Raman ressonante

Para o estudo do efeito Raman ressonante encontram-se na literatura trabalhos de revisão de boa qualidade que permitem obter uma visão dos principais aspectos do efeito [35-38]. No tratamento mais comum para o efeito Raman ressonante a aproximação de Born-Oppenheimer é assumida como válida, assim como para o espalhamento Raman normal, mas as outras aproximações associadas com o efeito Raman normal são consideradas não válidas, o que significa:

1. A dependência com o número quântico vibracional, v , na equação (4) não pode ser desconsiderada e, assim, o teorema do fechamento não pode ser utilizado;
2. A diferença no número de onda, $\bar{\nu}_{ev,gm} - \bar{\nu}_0$, é comparável ao fator de amortecimento, $i\Gamma_{ev}$, de forma que este não pode ser desconsiderado;
3. O termo de primeira ordem na expansão de Taylor da equação (5), $\partial[\mu_p]_{ge}/\partial Q_k$, devem ser incluídas explicitamente nos cálculos.

Na descrição do efeito através da teoria de perturbação de segunda ordem para o acoplamento vibrônico, a derivada do momento de dipolo de transição surge porque a variação no Hamiltoniano com respeito à coordenada normal Q_k pode causar a mistura do estado $|e\rangle$ com outros estados $|s\rangle$ de simetria apropriada, o que pode ser representado pela expansão:

$$[\mu_p]_{ge} = [\mu_p]_{ge}^0 + \sum_s \sum_k [\mu_p]_{ge}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta \bar{\nu}_{es}} Q_k + \dots \quad (8)$$

$$\text{Onde: } h_{es}^k = \langle e | \frac{\partial H}{\partial Q_k} | s \rangle_{Q_k=0}$$

$|s\rangle$ representa outro estado eletrônico excitado. Assume-se que termos de maior ordem podem ser desconsiderados.

O termo $h_{es}^k/\Delta \bar{\nu}_{es}$ é uma medida da intensidade do acoplamento vibrônico dos estados $|e\rangle$ e $|s\rangle$ através da coordenada normal Q_k . Esta equação, chamada de expansão de Herzberg-Teller, é válida apenas para valores pequenos de acoplamento vibrônico, ou seja, assumindo a aproximação de Born-Oppenheimer. Não se aplica a casos em que há forte acoplamento vibrônico, ou seja, casos em que $\bar{\nu}_{es}$ é da ordem de números de onda vibracionais (nestes casos acoplamentos não adiabáticos são importantes) ou zero (como estados degenerados em que

ocorre o acoplamento Jahn-Teller). No caso do espalhamento Raman ressonante, por outro lado, é possível considerar outras simplificações:

1. Como $\bar{\nu}_0$ é próximo de uma transição eletrônica, esta transição tem importância muito maior do que as outras na soma sobre os estados eletrônicos da molécula e, portanto, é suficiente em geral, considerar apenas uma ou, em alguns casos, duas ou três transições eletrônicas para a intensidade espalhamento Raman ressonante;
2. A parte não-ressonante do tensor de polarizabilidade pode ser desconsiderada na ressonância.

A partir destas duas considerações é possível determinar que existem quatro contribuições para o tensor de polarizabilidade de transição, os chamados termos de Albrecht, ou seja:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn, gm} = A + B + C + D \quad (9)$$

Onde:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{hc} [\mu_\rho]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{ge}^0 \sum_v \frac{\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle}{\bar{\nu}_{ev, gm} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \\ B &= \frac{1}{h^2 c^2} \sum_{s \neq e} [\mu_\rho]_{gs}^0 [\mu_\sigma]_{eg}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta \bar{\nu}_{es}} \sum_v \frac{\langle n_g | Q_k | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle}{\bar{\nu}_{ev, gm} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} + \\ &+ \frac{1}{h^2 c^2} \sum_{s \neq e} [\mu_\rho]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{sg}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta \bar{\nu}_{es}} \sum_v \frac{\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | Q_k | m_g \rangle}{\bar{\nu}_{ev, gm} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \\ C &= \frac{1}{h^2 c^2} \sum_{s \neq g} [\mu_\rho]_{sc}^0 [\mu_\sigma]_{eg}^0 \frac{h_{sg}^k}{\Delta \bar{\nu}_{sg}} \sum_v \frac{\langle n_g | Q_k | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle}{\bar{\nu}_{ev, gm} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} + \\ &+ \frac{1}{h^2 c^2} \sum_{s \neq g} [\mu_\rho]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{es}^0 \frac{h_{sg}^k}{\Delta \bar{\nu}_{sg}} \sum_v \frac{\langle n_g | Q_k | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle}{\bar{\nu}_{ev, gm} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \\ D &= \frac{1}{h^3 c^3} \sum_{s, s' \neq e} [\mu_\rho]_{gs}^0 [\mu_\sigma]_{s'g}^0 \frac{h_{es}^k h_{es'}^{k'}}{\Delta \bar{\nu}_{es} \Delta \bar{\nu}_{es'}} \sum_v \frac{\langle n_g | Q_k | v_e \rangle \langle v_e | Q_{k'} | m_g \rangle}{\bar{\nu}_{ev, gm} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \end{aligned}$$

Os subscritos n, v e m indicam o estado eletrônico a que se referem.

1 - Termo A

Para que a contribuição do termo A seja diferente de zero, é necessário:

1. Os momentos de dipolo de transição $[\mu_\rho]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{eg}^0$ devem ser diferentes de zero, mostrando que as transições eletrônicas devem ser permitidas por dipolo. Contribuições significativas

do termo A serão maiores para excitações dentro do contorno de uma banda intensa de absorção, como uma transferência de carga ou transição $\pi-\pi^*$;

2. O produto das integrais de sobreposição vibracional, chamadas fatores de Franck-Condon, $\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle$ deve ser diferente de zero para pelo menos um valor de v . Estas integrais de sobreposição para $n \neq v$ são zero a menos que as funções de onda vibracionais não sejam ortonormais. Para satisfazer esta condição, é necessário que: (a) exista uma diferença nos números de onda vibracionais dos dois estados eletrônicos ($v_k^e \neq v_k^g$), ou seja, uma mudança na forma da superfície de energia potencial ao longo da coordenada normal de vibração, ΔQ_k . Se a simetria molecular não muda no estado excitado, este deslocamento só ocorrerá para modos totalmente simétricos. Dessa forma, espera-se que as maiores contribuições do termo A para a intensificação ocorram para os modos normais que sofrem maior distorção na transição entre os estados eletrônicos.

2 - Termo B

A contribuição deste termo ocorre devido ao acoplamento vibrônico do estado ressonante com os outros estados excitados. A intensidade da contribuição é influenciada por 4 fatores: a integral de acoplamento vibrônico; h_{es}^k , os produtos das integrais de transição vibracional e integrais de sobreposição, $\langle n_g | Q_k | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle$; os momentos de dipolo de transição $[\mu_p]_{ge}^0$ e $[\mu_\sigma]_{sg}^0$; é inversamente proporcional à diferença de energia entre os estados acoplados, $hc(\bar{\nu}_s - \bar{\nu}_e)$.

Para que a contribuição do termo B seja diferente de zero, é necessário que tanto a transição ressonante como as outras transições $|s\rangle \leftarrow |g\rangle$ sejam permitidas por dipolo.

A contribuição do termo B é geralmente muito menor do que a contribuição do termo A devido à presença de mais um fator no denominador da equação, ou $h_{es}^k(\bar{\nu}_s - \bar{\nu}_e)^{-1}$. Se a ressonância gera um deslocamento pequeno entre as superfícies de energia potencial, por outro lado, a contribuição do termo A torna-se muito pequena ou zero, o que aumenta a importância da contribuição do termo B.

Utilizando a aproximação do oscilador harmônico, as integrais de transição vibracionais $\langle n_g | Q_k | v_e \rangle$ e $\langle v_e | Q_k | m_g \rangle$ são diferentes de zero para $n = m \pm 1$. O termo B só ocorre, portanto, para transições vibracionais fundamentais. Em muitos casos, é necessário considerar o

acoplamento com um único estado $|s\rangle$ e a soma sobre os estados pode ser desconsiderada. Dessa forma, a equação, para o termo B pode ser rescrita:

$$B = \frac{1}{h^2 c^2} \sum_{s \neq e} [\mu_\rho]_{gs}^0 [\mu_\sigma]_{eg}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta v_{es}} \sum_v \frac{\langle 1_g | Q_k | 0_e \rangle \langle 0_e | 0_g \rangle}{v_{ev, gm} - v_0 + i\Gamma_{ev}} +$$

$$+ \frac{1}{h^2 c^2} \sum_{s \neq e} [\mu_\rho]_{gc}^0 [\mu_\sigma]_{sg}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta v_{es}} \sum_v \frac{\langle 1_g | 1_c \rangle \langle 1_c | Q_k | 0_g \rangle}{v_{ev, gm} - v_0 + i\Gamma_{ev}} \quad (10)$$

Os termo A e B não se excluem mutuamente e não devem ser pensados como associados inevitavelmente à intensificação de modos totalmente simétricos e não-totalmente simétricos, respectivamente.

Modos totalmente simétricos podem acoplar estados eletrônicos de mesma simetria e ter contribuição do termo B para a intensificação. Do mesmo modo, se a simetria molecular é alterada no estado excitado, há um deslocamento relativo das curvas potenciais para um modo não-totalmente simétrico e pode haver uma intensificação pelo termo A de Albrecht. A generalização discutida no parágrafo anterior, é válida para a maioria dos casos, mas é necessário ter em mente as suposições subjacentes a ela.

3 - Termos C e D

O termo C está relacionado ao acoplamento vibrônico entre estado eletrônico fundamental e um estado eletrônico excitado, diferente do termo B que envolve o acoplamento entre dois estados eletrônicos excitados. A separação energética do estado eletrônico fundamental e dos estados excitados é normalmente muito grande, tornando a contribuição do termo C desprezível.

O termo D envolve o acoplamento de um estado eletrônico excitado com outros dois estados eletrônicos excitados e pode originar bandas harmônicas e de combinação. Assim como o termo C, a contribuição deste termo é, em geral, desprezível.

C - Método da transformada

O método da transformada é um método de cálculo do perfil de excitação Raman ressonante e foi utilizado neste trabalho para calcular os termos de acoplamento eletrônico. Este método não consiste de uma nova teoria para o espalhamento Raman ressonante, pois ele

se baseia nas teorias estabelecidas para este efeito, como a de Albrecht, que parte da equação da dispersão de Kramers-Heisenberg. Outra abordagem bastante utilizada envolve a teoria dependente do tempo para o Raman ressonante, desenvolvida principalmente por Heller, mas que não será discutida nesta dissertação.

Devido ao baixo custo do método da transformada em termos computacionais, as aproximações utilizadas nos tratamentos mais comuns para o espalhamento Raman ressonante podem ser relaxadas, como será discutido nas próximas seções desta introdução, sem aumentar os custos computacionais, tornando do método uma alternativa prática em relação a outras abordagens. Este método tem sido utilizado com sucesso em diversos trabalhos do grupo [27-31] e tem apresentado bons resultados para a obtenção de parâmetros eletrônicos tanto de moléculas simples como complexas.

O método da transformada realiza a ligação explícita entre a espectroscopia eletrônica e o espalhamento Raman ressonante, pois neste método a intensidade Raman em função do número de onda da radiação excitante, ou seja, o perfil Raman ressonante ($I_R(\bar{\nu})$), é obtido a partir da intensidade de absorção, $I_A(\bar{\nu})$.

A intensidade de absorção é dada por:

$$I_A = \frac{\bar{\nu}_0}{hc} \sum_{e,r} \left\{ \frac{|\langle g, m | [\mu_\sigma]_{ri} | e, r \rangle|^2 i\Gamma_{er}}{(\bar{\nu}_{er} - \bar{\nu}_{gm} - \bar{\nu}_{gm})^2 + i\Gamma_{er}^2} \right\} \quad (11)$$

O $\rho\sigma$ -ésimo elemento do tensor de polarizabilidade em função da frequência de excitação é apresentado na equação (2).

Nestas duas equações é possível notar que o denominador de energia para I_A é igual à parte imaginária da equação para $[\alpha_{\rho\sigma}](\nu_0)$, indicando que estas equações podem ser relacionadas.

A relação entre as partes real e imaginária de uma função complexa pode ser determinada, desde que a função apresente algumas características: traduzir uma relação de causa e efeito e apresentar convergência para tempo infinitamente longo. Caso essas condições sejam satisfeitas, a relação entre as partes real e imaginária é determinada pela chamada relação de dispersão. Um exemplo da relação de dispersão é a equação de Kramers-Krönig, que permite escrever a parte real do índice de refração em termos de sua parte imaginária e vice-versa. A relação entre a parte real de uma função ($\text{Re}[\phi(\nu)]$) com sua parte imaginária ($\text{Im}[\phi(\nu)]$) para cada valor da variável ν é dada pelas equações:

$$\begin{aligned}\phi_R(x) &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\phi_I(\bar{\nu})}{\bar{\nu} - x} d\bar{\nu} \\ \phi_I(x) &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\phi_R(\bar{\nu})}{\bar{\nu} - x} d\bar{\nu}\end{aligned}\quad (12)$$

Estas equações são chamadas de "par de transformadas de Hilbert". A polarizabilidade e a intensidade de absorção preenchem os requisitos para que a equação de Kramers-Krönig seja utilizada. O ponto central do problema para o método da transformada é a determinação e o cálculo da função $\phi(\bar{\nu})$.

A intensidade de uma banda Raman em função da frequência de excitação, $I_R(\bar{\nu}_0)$, ou seja, o perfil de excitação Raman ressonante, será dada por uma expressão contendo $\phi(\bar{\nu}_0)$, parâmetros que descrevem o modelo físico, em nosso caso, os termo A e B da teoria de Albrecht e a frequência do modo cujo perfil está sendo calculado. A transformada de Hilbert que contém a intensidade de absorção, $I_A(\bar{\nu}_0)$ na parte imaginária é:

$$\phi(\bar{\nu}_0) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I_A(\bar{\nu})}{\bar{\nu}(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)} d\bar{\nu} + i \frac{I_A(\bar{\nu}_0)}{\bar{\nu}_0} \quad (13)$$

A integração é realizada em todos os pontos do espectro de absorção. Na prática, os limites de integração para todas as frequências é substituído pelos limites experimentais do espectro de absorção. A função $\phi(\bar{\nu}_0)$ pode ter variados graus de complexidade, dependendo do modelo físico adotado para as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos da molécula.

1 - Modelo físico utilizado para o método da transformada

O modelo mais simples adotado para o método da transformada considera o acoplamento tipo Condon, que corresponde ao termo A de Albrecht, como único parâmetro para o ajuste do perfil experimental. Neste modelo, o perfil Raman ressonante é determinado pelo deslocamento relativo da superfície de energia potencial do estado excitado em relação ao estado fundamental para o modo vibracional em consideração. Os modos que apresentam maior deslocamento da curva de energia potencial no estado excitados têm o perfil Raman ressonante mais intenso, segundo este modelo.

Neste modelo simples, o método da transformada mostra-se eficiente para a descrição da progressão vibracional dos modos estudados e da influência dos outros modos vibracionais na intensificação de um determinado modo. Esses efeitos podem também ser calculados por outras abordagens, porém com um custo computacional muito maior. Esta vantagem do método da transformada existe devido à utilização da forma de linha do espectro eletrônico como dado de entrada para o método, já que a forma de linha deste espectro reflete justamente os alargamentos dos perfis de excitação devido aos fatores descritos acima. O método da transformada permite, portanto, a partir de um algoritmo simples a introdução correta do problema de muitos modos para o Raman ressonante.

Para se obter a equação do método da transformada a partir deste modelo são utilizadas as aproximações que são conhecidas como suposições-padrão, a saber:

1. Aproximação de Born-Oppenheimer;
2. Aproximação de oscilador harmônico para os modos vibracionais;
3. Considera-se que apenas um estado eletrônico excitado é importante para a ressonância;
4. O termo de amortecimento, Γ_{ev} é igual para todos os níveis vibracionais do estado eletrônico excitado;
5. Acoplamento vibrônico linear, ou o modelo de Franck-Condon.

Segundo este modelo, apenas a alteração na coordenada de equilíbrio dos modos normais é responsável pela intensificação Raman ressonante. Este modelo também assume que não ocorre alteração na frequência vibracional no estado eletrônico excitado.

Utilizando estas suposições-padrão o perfil Raman ressonante, $I_R(\bar{\nu}_0)$ para a transição vibracional fundamental de um modo totalmente simétrico, f , é dado por:

$$I_R(\nu_0) = (\xi_f)^2 |\phi(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_f)|^2 \quad (14)$$

Nesta equação os fatores multiplicativos foram ignorados, ξ_f é o parâmetro de ajuste, que muda o deslocamento da curva de energia potencial, modulando a intensificação do modo $\bar{\nu}_f$. Este parâmetro não fornece o valor absoluto do acoplamento, salvo nos casos em que se conhece os valores absolutos de α . Comparando os valores de ξ_f para as diversas bandas é possível inferir as distorções ocorridas ao longo dos vários modos de vibração no estado excitado.

Os valores de $\phi(\bar{\nu}_0)$ podem ser calculados segundo a equação 13 e, uma vez determinados para todo o espectro de absorção, a função $\phi(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_f)$ é determinada

simplesmente efetuando um deslocamento da função $\phi(\bar{\nu}_0)$ da grandeza da frequência do modo vibracional $\phi(\bar{\nu}_f)$. Assim, cada modo produzirá um padrão diferente de interferência, resultando em diferentes perfis de excitação Raman ressonante.

Algumas das aproximações utilizadas para obter a equação (14) podem ser relaxadas. Uma destas aproximações é a utilização da mesma frequência vibracional para o estado fundamental e excitado. Na realidade, em geral as duas superfícies de energia potencial apresentam curvaturas diferentes, o que significa diferentes constantes de força para o modo vibracional no estado eletrônico excitado. A inclusão deste refinamento no método da transformada resulta numa expressão idêntica à equação (14), apenas com a frequência do modo alterada para a frequência no estado excitado. Se a frequência do modo no estado eletrônico excitado não for conhecida, este pode ser definido como um novo parâmetro de ajuste para o perfil obtido experimentalmente. Apesar de aumentar o número de parâmetros ajustáveis, esse procedimento permite uma visão mais realística dos estados moleculares.

Outra aproximação que pode ser relaxada é a inclusão de termos de intensificação não-Condon, que em alguns casos são importantes para explicar algumas características dos perfis Raman ressonante. Este mecanismo de intensificação corresponde ao termo B de Albrecht e descreve o acoplamento vibrônico do estado ressonante com os outros estados excitados e resulta do termo de primeira ordem da expansão em série do momento de transição em termos das coordenadas normais. Esta expansão pode ser incluída analiticamente no método da transformada. A equação resultante tem dois termos de ajuste, um que quantifica a contribuição do termo A (mecanismo de Franck-Condon), dado pelo termo ξ_f e outro que quantifica a contribuição do termo B (mecanismo não-Condon). O parâmetro de acoplamento não-Condon para um modo f, chamado m_f , representa a variação do momento de transição eletrônico com o movimento nuclear. A equação 14 deverá ser expandida como:

$$I_R(\bar{\nu}) = \left| -\xi^{RR} \left[\phi(\bar{\nu}_0) - \phi(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_{ef}) \right] + m_f^{RR} \left[\phi(\bar{\nu}_0) + \phi(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_{ef}) \right] \right|^2 \quad (15)$$

A adição deste termo não aumenta o custo computacional porque o segundo termo da equação 15 utiliza as mesmas funções do primeiro, que já é necessário para o cálculo do perfil utilizando as suposições-padrão.

O método da transformada apresenta-se, portanto, como uma alternativa prática para o cálculo de perfis Raman ressonante e inclui a possibilidade de introduzir importantes refinamentos ao modelo mantendo o custo computacional em níveis perfeitamente práticos para sua aplicação corriqueira.

2 – Interferência entre ressonância e pré-ressonância

Neste caso, é necessário considerar a sobreposição entre estados excitados, que pode ser visualizada, considerando na equação do tensor de polarizabilidade de transição para o efeito Raman ressonante [equação (9)] a contribuição de mais de um estado eletrônico, relaxando-se a suposição de que apenas um estado excitado contribui para a intensificação.

A intensidade Raman em função da frequência da radiação excitante é proporcional ao tensor de polarizabilidade em função da frequência ao quadrado $I_R(\bar{\nu}) \propto \sum_{\rho\sigma} |[\alpha_{\rho\sigma}]_{fi}(\bar{\nu})|^2$ e, se considera-se que dois estados eletrônicos excitados contribuem para a intensificação Raman, sendo $|s\rangle$ o estado excitado que apresenta ressonância com as radiações excitantes e $|q\rangle$ um estado excitado de maior energia que apresenta pré-ressonância e sejam α_s e α_q a contribuição de cada estado para o tensor de polarizabilidade total, vai ser observada interferência eletrônica quando $2|\alpha_s| > |\alpha_q|$ [39]. Para ocorrer interferência apreciável, é necessário que as amplitudes de espalhamento devidas aos estados excitados $|s\rangle$ e $|q\rangle$ sejam comparáveis, o que implica em sobreposição considerável entre as transições eletrônicas do estado fundamental para os dois estados excitados, que se apresenta no espectro eletrônico como uma sobreposição entre as bandas observadas para as duas transições.

Os casos típicos em que se observa interferência eletrônica são para compostos em que uma transição pouco intensa, tipicamente uma transição d-d, apresenta-se sobreposta a uma transição muito intensa, uma transição de transferência de carga. Um exemplo desta situação é o perfil de excitação Raman ressonante da banda em 526 cm^{-1} do complexo $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$, onde *en* significa etilenodiamina, que apresenta um mínimo na região de ressonância com a transição d-d observada em 465 nm [38]. Esta transição eletrônica está na cauda de uma banda muito intensa de transferência de carga em 210 nm. Outro exemplo é o do íon RuO_4^{2-} , que apresenta um mínimo no perfil da banda em 820 cm^{-1} na região de ressonância com a banda d-d observada em 463 nm [39]. Para que ocorra interferência eletrônica, no entanto, não é estritamente necessário que a interação eletrônica ocorra entre uma banda pouco intensa e outra muito intensa. As condições necessárias para que ocorra interferência eletrônica são a contribuição de mais de uma transição para um mesmo elemento do tensor de polarizabilidade e que numa dada frequência excitante tenhamos contribuições comparáveis dos dois estados.

Para verificar a magnitude da interferência eletrônica através do método da transformada, o único parâmetro ajustável no mecanismo de Franck-Condon para o perfil de

excitação Raman é o acoplamento vibrônico linear (tipo Condon). Para o caso de sobreposição entre duas ou mais transições, o perfil calculado representa o módulo quadrado da soma das contribuições de cada banda isoladamente. Se os parâmetros apresentam mesmo sinal, ocorre um mínimo no perfil de excitação. A utilização do método da transformada em um caso como este não resulta no valor absoluto do acoplamento tipo Condon para as transições consideradas, mas sim o valor relativo entre as diferentes transições.

Observa-se esta desintensificação para a TFF e para o ferroceno e o método da transformada foi utilizado neste trabalho para obter os perfis teóricos para diversas bandas dos espectros Raman ressonante destes dois compostos, considerando no cálculo a interação entre mais de um estado eletrônico.

Para a utilização do método da transformada nestes sistemas foi necessário realizar a desconvolução dos espectros eletrônicos dos dois compostos, e utilizar as curvas resultantes como dados de entrada para o método, a fim de verificar a contribuição de cada transição para o perfil calculado.

D – O efeito SERS

A intensificação do espalhamento Raman por moléculas adsorvidas em superfícies metálicas foi descoberta acidentalmente por Fleischmann, Hendra e McQuillan [40] em 1974 ao estudarem o sistema piridina adsorvida em um eletrodo de prata, após a aplicação de ciclos de oxidação-redução ao eletrodo. Os autores atribuíram esta intensificação ao aumento da rugosidade do eletrodo após os ciclos redox. Apenas em 1977, Jeanmaire e VanDuyne [41] e Albrecht e Creighton [42], independentemente, verificaram que, mesmo considerando o aumento do sinal devido à rugosidade, ocorre uma intensificação de até 10^6 vezes do espalhamento no eletrodo rugoso que não pode ser explicado pelo aumento da área do eletrodo. Este efeito recebeu mais tarde o nome de SERS.

Nos anos seguintes, foram publicados centenas de trabalhos que procuravam verificar o efeito e expandi-lo para um número maior de substratos, como filmes finos depositados a vácuo e suspensões coloidais. Verificou-se que a intensificação SERS era muito mais significativa para superfícies de Ag, Au e Cu, que se tornaram os substratos típicos para a obtenção dos espectros SERS. Houve um grande avanço no tratamento teórico do efeito neste período, com a discussão de diversos modelos que tentavam explicar a intensificação.

A discussão levou ao estabelecimento de dois modelos principais, que se complementam para explicar o efeito. Estes modelos são chamados de modelo eletromagnético

e modelo de transferência de carga ou modelo químico. Estes modelos serão discutidos de forma simples nesta dissertação, além de dois modelos para regras de seleção de superfície para o efeito SERS, pois o conhecimento destes é importante para a interpretação dos espectros.

Nos anos 90, os trabalhos que utilizam o efeito SERS voltaram-se para a aplicação do efeito em problemas de interesse em diversas áreas, como na caracterização de modificadores de superfície, interação entre biomoléculas e superfícies, catálise heterogênea, identificação de produtos de processos faradâicos, entre outros. O efeito SERS mostrou-se como uma ferramenta poderosa na caracterização de diversos sistemas.

No fim dos anos 1990, no entanto, houve uma diminuição nas inovações introduzidas nesta técnica, até que Kneipp *et al.* [6] e Nie e Emory [7] observaram o espectro SERS de uma única molécula, dando novo impulso ao estudo do efeito SERS, tanto do ponto de vista de aplicações quanto do ponto de vista teórico, já que a observação deste fenômeno apresenta novos desafios aos modelos teóricos que explicam o efeito SERS. A observação deste espectro foi possível devido a um fator de intensificação da seção de choque Raman que pode chegar a 10^{14} em certas regiões do substrato metálico, chamadas *hot-spots*. Estas regiões podem se constituir de agregados de diversas partículas coloidais com dimensões de 100 nm, que nos interstícios apresentam maior intensificação do campo elétrico do que a média do substrato [6].

Outra corrente de estudos procura estender a aplicação dos efeito SERS a outros substratos além de Au, Ag e Cu, vencendo, assim, a maior limitação desta técnica, que consiste na sua aplicação ser limitada a estes metais. Neste sentido, têm sido obtidos espectros SERS de diversas moléculas adsorvidas em superfícies de Ir [8], Pt, Pd, Rh [9-12], Fe, Ni e Co [13-17], que apresentam pequena intensificação do sinal na região do visível, da ordem de 100 a 10^4 , mostrando a possibilidade da técnica SERS ser utilizada como uma ferramenta com aplicação mais geral em problemas de interesse em ciência de superfície. Além disso, têm sido obtidos espectros SERS de superfícies de metais organizadas em escala nanométrica [17], o que vai, provavelmente, permitir a determinação das melhores condições para a obtenção dos espectros SERS, quanto às dimensões e forma das partículas que apresentam maior intensificação do sinal, além de ajudar no entendimento do efeito de intensificação, pois em princípio é possível determinar a grandeza das diferentes contribuições originadas pelo substrato metálico em um sistema organizado em nível nanométrico.

Modelos teóricos para o efeito SERS

Existem diversos artigos de revisão de boa qualidade na literatura sobre os modelos teóricos para o efeito SERS [1-5], que permitem adquirir uma visão ampla da discussão a respeito dos modelos adotados para explicar o efeito SERS. Nesta introdução, a discussão será realizada buscando entender a melhor forma de explicar os resultados observados.

1 – Modelo eletromagnético

Neste modelo, as propriedades da superfície por si só são os fatores mais importantes para a intensificação SERS. As propriedades determinantes neste modelos são a natureza, a forma e o tamanho das partículas metálicas na superfície (que podem ser, por exemplo, a existência de pequenas partículas com formatos irregulares, nanopartículas regularmente alinhadas, superfícies em forma de redes, partículas coloidais de metais ou agregados fractais) e a função dielétrica dependentes da frequência do material que constitui a superfície.

A intensificação do campo eletromagnéticos em uma superfície metálica é causado pelo campo elétrico local na superfície, que é responsável pela excitação do momento de dipolo induzido da molécula adsorvida na superfície metálica, resultando no espalhamento Raman.

O campo eletromagnético incidente é intensificado por uma ressonância que existe em superfícies de bons condutores, chamada plasmon de superfície. Para que a radiação incidente excite o plasmon de superfície é necessário que haja conservação tanto da frequência quanto do momento paralelo à superfície. Esta condição não é satisfeita numa superfície lisa e, portanto, o plasmon de superfície não irradia nesta condição. O plasmon pode irradiar caso haja irregularidades (rugosidade) na superfície metálica.

Existem diversos modelos para calcular a influência da rugosidade para a intensificação que, em geral utilizam a aproximação de um dipolo oscilante clássico. Para a superfície utiliza-se um esferóide metálico, ou uma sobreposição de redes para representar a rugosidade [38, 41]. O modelo de redes é mais próximo da realidade e prevê intensificações de até 10^6 vezes, mas este modelo tem a limitação de considerar um único valor para a distância entre as ranhuras da sobreposição de redes, o que não se observa experimentalmente. Este modelo prevê que ocorrerá maior intensificação nos interstícios das ranhuras. Utilizando superfícies rugosas mais realísticas, ou seja, considerando valores diferentes para a distância entre as ranhuras de diferentes redes, a intensificação prevista por este modelo é da ordem de 10^4 vezes.

A radiação excitante próxima à ressonância com o plasmon de superfície resulta num fator de intensificação G , proporcional a:

$$G \propto \left[\frac{\text{Re}[\epsilon(\bar{\nu})] - 1}{\text{Im}[\epsilon(\bar{\nu})]} \right]^4 \quad (16)$$

Onde $\text{Re}[\epsilon(\bar{\nu})]$ é a parte real da função dielétrica dependente do número de onda $\bar{\nu}$ e $\text{Im}[\epsilon(\bar{\nu})]$ é a parte imaginária desta função.

Verifica-se na equação 16 que a intensificação será maior quando a relação entre $\text{Re}[\epsilon(\bar{\nu})]$ e $\text{Im}[\epsilon(\bar{\nu})]$ for alta, o que implica que para radiações excitantes no visível será observado alto valor para G apenas para Ag, Au e Cu. Para os dois últimos, somente se observa ressonância com o plasmon de superfície na região do vermelho, limitando a obtenção dos espectros SERS nestes metais para as radiações excitantes nesta região. Observa-se também intensificação para os metais alcalinos mas estes, entretanto, apresentam diversas dificuldade de manipulação e têm sido pouco estudados utilizando a técnica SERS.

O modelo magnético apresenta-se bem estabelecido em diversos de seus aspectos e é capaz de explicar muitos dos resultados experimentais observados em experimentos SERS. Não explica, entretanto, alguns destes fatos experimentais, que são:

- A seção de choque das moléculas de CO e N₂ são aproximadamente iguais, mas as duas moléculas apresentam intensidades SERS diferentes, que não podem ser explicadas pela orientação diferente na superfície metálica;
- O modelo eletromagnético prediz que o SERS deve apresentar uma intensificação contínua e uniforme dos espectros Raman, o que não se observa experimentalmente;
- Em meio aquoso não se observa um sinal SERS intenso da água, que circunda todos os sítios ativos;
- O perfil de excitação SERS em colóides não corresponde exatamente ao espectro de excitação do colóide;
- Diversas moléculas apresentam modos com intensificação máxima para determinados potenciais aplicados ao eletrodo de prata e esse potencial de máxima intensificação depende fortemente da radiação excitante;
- A intensificação sofre saturação com o recobrimento do eletrodo por aproximadamente uma monocamada molecular.

A observação destes fatos experimentais levou à elaboração do chamada modelo de transferência de carga ou modelo químico para o efeito SERS.

2 – Modelo de Transferência de Carga ou Modelo Químico

Neste modelo os fatores que influenciam a intensidade SERS incluem: a ligação entre a molécula adsorvida e um *cluster* com um número limitado de átomos metálicos adsorvido na superfície, chamado de *adátomo*, a orientação e a cobertura das moléculas adsorvidas, estruturas metálicas na superfície, o potencial aplicado ao eletrodo.

a - Efeito da ligação entre a molécula adsorvida e os átomos metálicos da superfície

Segundo este modelo, a adsorção leva ao alargamento (em termos energéticos) e deslocamento da densidade de estados eletrônicos do adsorbato (ρ), tanto devido a interações metal-adsorbato quanto às interações entre as moléculas do adsorbato, como ilustrado na figura I-3 [43, 44], que compara um complexo Ag/piridina com o complexo da piridina com um *cluster* de prata na superfície metálica. Nesta situação ocorre uma interação no sistema metal-molécula, criando uma sobreposição parcial entre os níveis de energia moleculares e os estados do metal localizados no nível de Fermi, ρ_{LDS} . Dessa forma, se a transição de menor energia da molécula é muito energética para que aconteça a ressonância com a radiação excitante, quando adsorvido, o deslocamento e alargamento das bandas do adsorbato pode permitir que se observe ressonância ou pré-ressonância entre os estados da molécula ou entre os estados eletrônicos da molécula e do metal (transferência de carga ligante-metal ou metal-ligante), causando a intensificação do espalhamento Raman.

Figura I-3: Esquema com o alargamento da densidade de estados do complexo de piridina com um *cluster* de prata no estado gasoso (a) para o complexo de superfície (b).

b - Efeito do sítio de adsorção e da orientação molecular na superfície

O sítio de adsorção interfere na intensidade do sinal Raman de uma determinada banda porque a intensidade da interação do adsorbato com o substrato é diferente nos diferentes sítios de adsorção, devido à variação na sobreposições entre as funções de onda dos átomos metálicos e da molécula adsorvida. Para sítios de adsorção em que se observa maior sobreposição entre os estados eletrônicos deve ser observada maior intensificação do sinal Raman pela superfície.

Se uma molécula muda a sua orientação de adsorção na superfície metálica, a intensidade da transferência de carga pode sofrer mudanças devido às diferentes formas de interações entre a superfície e o adsorbato, levando a mudanças na grandeza e na direção dos momentos de dipolo de transição, tornando diferente a derivada da polarizabilidade em função de um mesmo modo normal para diferentes orientações moleculares. Como consequência, o mesmo modo normal pode apresentar diferentes intensidades SERS para orientações diferentes. O caso da adsorção das moléculas de piridina e pirazina tem sido utilizado como exemplo típico deste processo [4, 5].

c - Efeito do potencial aplicado ao eletrodo e da radiação excitante

O potencial eletroquímico é responsável por mudanças na energia dos estados eletrônicos do metal, devido à variação da densidade de elétrons livres com o potencial, que modulam a ressonância entre uma transição do complexo de superfície para o nível de Fermi do metal (transferência de carga ligante-metal) ou do nível de Fermi do metal para um nível desocupado do complexo de superfície (transferência de carga metal-ligante). Um esquema para o processo de transferência de carga em um ambiente eletroquímico é apresentado na figura I-4 [43, 44].

A transferência de carga entre um nível doador localizado no metal e um nível receptor, localizado no adsorbato, não depende do nível da energia de Fermi, mas depende do potencial aplicado e do potencial de redução (V_{red}) do adsorbato. Para um processo assistido por fótons, a energia é dada pela equação:

$$\hbar\nu_L = -a(V_{Red} - V_{Ap}) \quad (17)$$

Nos experimentos SERS, por outro lado, é comum manter-se a radiação excitante constante e variar-se o potencial aplicado. Em determinado potencial, satisfaz-se a condição de

ressonância e este potencial é chamado de $V_{\max}$, pois neste potencial a intensidade SERS é máxima. A equação (17), assim, pode ser modificada para:

$$V_{\max} = -\left(\frac{\hbar \bar{\nu}_L}{a}\right) + V_{\text{red}} \quad (18)$$

A radiação excitante tem, neste contexto, papel importante nos espectros SERS, pois a ressonância entre os estados do sistema muda com a energia e excitação, modificando o valor de $V_{\max}$.

Figura I-4: Esquema mostrando a posição relativa dos diversos níveis doadores e receptores de elétrons para a piridina adsorvida em eletrodo de prata em função do potencial aplicado (V_{ap}). $E_{CT}(A-M)$ = energia de uma transição de transferência de carga de níveis doadores do adsorbato para níveis receptores do metal (transferência carga adsorbato-metal); $E_{CT}(M-A)$ = transferência de carga metal-adsorbato.

Além disso, outros parâmetros como os componentes das soluções eletrolíticas e o recobrimento da superfície também podem afetar a densidade de elétrons livres e, conseqüentemente, modificar a ressonância entre os estados do metal e do adsorbato.

3 - Regras de seleção de superfície para o SERS

Entender as regras de seleção de superfície é uma parte importante da teoria do SERS porque elas determinam a atividade ou o silêncio dos modos normais, e se a intensidade de um modo normal é ou não intensificada pelo efeito SERS. Nesta dissertação serão apresentados dois modelos, o primeiro desenvolvido por Moskovits e Suh [45] e Creighton [46], que considera os efeitos locais da superfície na determinação das regras de seleção de superfície, e

baseia-se no modelo eletromagnético de intensificação para o efeito SERS. O segundo modelo, sugerido por Hexter e Albrecht [47] e chamado de adsorbato-adátomo, considera a mudança de simetria molecular para determinar as regras de seleção de superfície e se utiliza de considerações do modelo de transferência de carga a respeito da formação de ligação entre o adsorbato e os adátomos metálicos na superfície para derivar as regras de seleção.

No primeiro modelo, consideram-se dois tipos de superfícies. A primeira a ser considerada foi uma superfície lisa, onde o campo elétrico local consiste do vetor do campo elétrico da soma da radiação incidente e refletida. Como resultado, o componente tangencial dos modos normais tem a intensidade diminuída, enquanto a componente *normal* sofre intensificação, e consequentemente, os modos de vibração com orientação normal à superfície devem apresentar intensificação nos espectros SERS. A intensificação é confinada, portanto, a componentes do tensor de polarizabilidade com contribuição da coordenada *z*. A maior limitação desta abordagem é que ela considera a superfície como um bom refletor, o que nem sempre se observa na prática, para radiações excitantes na região do visível. Além disso, este modelo considera a superfície como sendo lisa, mas nos experimentos SERS a superfície metálica apresenta partículas com dimensões da ordem de 50-100 nm, que não pode ser considerada lisa, portanto.

O segundo tipo de superfície considerado é a de uma esfera com dimensões comparáveis com as dimensões moleculares. Neste tipo de superfície consideram-se duas aproximações: (1) o tensor de polarizabilidade não sofre mudanças com a adsorção, assumindo-se dessa maneira uma adsorção física, e (2) somente o componente de dipolo do plasmon de superfície irradia. Nestas condições, verifica-se que a atividade e intensidade relativa para os modos vibracionais do adsorbato está relacionada à simetria do tensor de polarizabilidade Raman destes modos, paralela ou perpendicular à superfície, sendo que os modos com componentes perpendiculares à superfície terão maior intensidade relativa.

A maior limitação deste modelo de regras de seleção de superfície é que não se consideram as variações nos componentes do tensor de polarizabilidade da molécula em função da: (1) formação de ligação entre a molécula e a superfície metálica e (2) orientação molecular na superfície.

Uma forma de considerar esses efeitos é sugerida pelo modelo adsorbato-adátomo de Hexter e Albrecht, em que as regras de seleção são calculadas para o sistema formado entre a molécula adsorvida e um adátomo utilizando uma simetria resultante da combinação entre a simetria molecular e a simetria das cargas-imagem que a molécula gera no metal. O tensor de polarizabilidade resultante é derivado desta nova simetria para o sistema adsorbato-metal,

complementando-se o primeiro modelo no sentido de que neste caso considera-se a existência de interações entre o adsorbato e a superfície metálica.

A utilização dos modelos apresentados acima permite sugerir que os modos mais intensificados nos espectros SERS possuem componentes perpendiculares à superfície metálica, apesar de que os outros modos vibracionais também podem ser observados no espectro, mas com intensidade relativa menor em relação ao espectro Raman da molécula livre. Os espectros SERS podem, portanto, ser utilizados para se estudar a orientação molecular em superfícies metálicas e sua mudança com o potencial aplicado ao sistema.

Referências Bibliográficas

1. M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, **57** (1985) 783.
2. A. Otto, *J. Raman Spectrosc.*, **22** (1991) 743.
3. M.L.A. Temperini, D.L.A. de Faria, O. Sala, *Quím. Nova*, **22** (1999) 541.
4. D.Y. Wu, B. Ren, Z.Q. Tian, *Int. J. Vib. Spect. [www.ijvs.com]*, **4** (2001) 10.
5. R.L. Birke, J.R. Lombardi, *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice, Cap. 6, Surface-enhanced Raman Scattering*, ed. R.J. Gale, Plenum Press, (1988) Nova Iorque.
6. K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, *Chem. Rev.*, **99** (1999) 2967.
7. S.M. Nie, S.R. Emory, *Science*, **275** (1997) 1102.
8. R. Aroca, *comunicação pessoal*.
9. S.Z. Zou, M.J. Weaver, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 2387.
10. M.F. Mrozek, Y. Xie, M.J. Weaver, *Anal. Chem.*, **73** (2001) 5953.
11. B. Ren, X.F. Lin, J.W. Yan, B.W. Mao, Z.Q. Tian, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 899.
12. G.K. Liu, J.L. Yao, B. Ren, R.A. Gu, Z.Q. Tian, *Electrochem. Com.*, **4** (2002) 392.
13. P.G. Gao, J.L. Yao, B. Ren, B.W. Mao, R.A. Gu, Z.Q. Tian, *Chem Phys. Let.*, **316** (2000) 1.
14. Q.J. Huang, J.L. Yao, B.W. Mao, R.A. Gu, Z.Q. Tian, *Chem. Phys. Let.*, **271** (1997) 101.
15. P.G. Gao, J.L. Yao, B. Ren, R.N. Gu, Z.Q. Tian, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 10150.
16. Z.Q. Tian, J.S. Gao, X.Q. Li, B. Ren, Q.J. Huang, W.B. Cai, F.M. Liu, B.W. Mao, *J. Raman Spec.*, **29** (1998) 703.
17. Z.Q. Tian, B. Ren, D.Y. Wu, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 9463.
18. L.S. Pinheiro, M.L.A. Temperini, *J. Electroanal. Chem.*, **295** (1990) 169.

19. M.L.A. Temperini, M.R. dos Santos, V.R. Paoli Monteiro, *Spectrochim. Acta*, **51A** (1995) 1577.
20. M.M.B. Pessôa, G.F.S. Andrade, V.R. Paoli Monteiro, M.L.A. Temperini, *Polyhedron*, **20** (2001) 3133.
21. M.M.B. Pessôa, M.L.A. Temperini, *J. Raman Spectrosc.* **33** (2002) 50.
22. M.M.B. Pessôa, G.F.S. Andrade, M.R. dos Santos, M.L.A. Temperini, *J. Electroanal. Chem.*, **545** (2003) 117.
23. T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature*, **168** (1950) 1039.
24. A. Badia, R. Carlini, A. Fernandez, F. Battaglini, S.R. Mikkelsen, A.M. English, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 7053.
25. S.A. Raynor, J.M. Thomas, R. Raja, B.F.G. Johnson, R.G. Bell, M.D. Mantle, *Chem. Comm.*, **19** (2000) 1925.
26. B.H. Loo, J. Leahey e Y.G. Lee, *Surf. Sci.*, **226** (1990) 119.
27. M.C.C. Ribeiro, P.S. Santos, *Quím. Nova*, **15** (1992) 317.
28. M.C.C. Ribeiro, P.S. Santos, *Quím. Nova*, **16** (1993) 113.
29. M.C.C. Ribeiro, W.J. Barreto, M.L.A. Temperini, P.S. Santos, *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993) 12153.
30. L.F.C. de Oliveira, S.O. Dantas, E.S. Velozo, P.S. Santos, M.C.C. Ribeiro, *J. Mol. Struct.*, **435** (1997) 101.
31. L.F.C. de Oliveira, J.G.D. Lopes, P.M.V.B. Barone, M.C.C. Ribeiro, P.S. Santos, *J. Mol. Struct.*, **510** (1999) 97.
32. O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Ed. UNESP, (1995) São Paulo.
33. E Bright Wilson Jr., J.C. Decius, P.C. Cross, *Molecular Vibrations*, Dover Public., Inc, (1980) Nova Iorque.
34. D.C. Harris, M.D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Dover Public., Inc, (1989) Nova Iorque.
35. R.J.H. Clark, T.J. Dines, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **25** (1986) 131.
36. D.L. Rousseau, P.F. Williams, *J. Chem. Phys.*, **64** (1976) 3519.
37. D.A. Long, *The Raman Effect*, John Wiley & Sons, Ltd, (2001) Londres.
38. M.Z. Zgierski, *J. Raman Spec.*, **6** (1977) 53.
39. P.S. Santos, *Tese de Doutorado*, IQ-USP, São Paulo (1977).
40. M. Fleischmann, P.J. Hendra e A.J. McQuillan, *Chem Phys. Lett.*, **26** (1974) 163.
41. D.L. Jeanmaire, R.P. VanDuyne, *J. Electroanal. Chem.*, **84** (1977) 1.

42. J.A. Albrecht, J.A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 5215.
43. P. Corio, *Tese de Doutorado*, IQ-USP, São Paulo (1998).
44. J.C. Rubim, *Tese de Livre-Docência*, IQ-USP, São Paulo (1993).
45. M. Moskovits, J.S. Suh, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 1293.
46. J.A. Creighton, *Surf. Sci.*, **124** (1983) 209.
47. R.M. Hexter, M.G. Albrecht, *Spectrochim. Acta*, **35A** (1978) 233.

Capítulo II

Caracterização da adsorção da tiossemicarbazida em eletrodo de prata

1 - Introdução

Foram dois os motivos que nos levaram a estudar a adsorção da TSC: 1 - a TSC é um dos compostos de partida para a obtenção da TFF e apresenta também o grupo tioamida, um dos grupos da TFF com maior afinidade por superfícies metálicas. Por possuir este grupo, a TSC é um ótimo candidato a servir de composto modelo para o estudo SERS da TFF; 2 - através da técnica SERS foi verificado que a redução eletroquímica da TSC fornece amônio e tiouréia [1], sendo que a tiouréia fica adsorvida no eletrodo. Como em nosso estudo de identificação dos produtos de redução da tiossemicarbazona da 2-formilpiridina (PATS2), identificamos tiouréia como um dos produtos, mas em solução [2]. É nosso interesse verificar quais as variações espectrais que a adsorção de tiouréia no eletrodo causa nos espectros SERS.

Por outro lado, a TSC tem sido utilizada como inibidor de corrosão de superfícies metálicas de aço, alumínio e níquel [3,4] e o estudo do comportamento deste composto em superfícies metálicas tem seu próprio interesse, uma vez que o conhecimento da conformação e comportamento eletroquímico de inibidores de corrosão é uma área de grande importância tanto acadêmica quanto prática.

A figura II-1 apresenta dois possíveis conformêmeros da TSC, *cis* e *trans* em relação à ligação CS.

Figura II-1: Esquema com duas conformações da TSC. A – trans; B – cis.

Na literatura existem diversos trabalhos a respeito do espectro vibracional da TSC [1, 5-8]. A atribuição do espectro vibracional nos dois trabalhos iniciais, de Keresztury e Marzocchi [5] e Sathyanarayana *et al.* [6] não foi substancialmente alterada pelos trabalhos subsequentes. Nossa atribuição, também baseada em cálculos, concorda em parte com estes resultados, como será discutida adiante.

Existem na literatura estudos a respeito do espectro vibracional de complexos metálicos com a TSC [9-11]. Os espectros vibracionais destes compostos apresentam uma banda na região de 220-320 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento das ligações M-N ou M-S ($M = \text{Ag}^+$, Hg^{2+} , Ni^{2+} ou Fe^{2+}). Os dados reportados nestes trabalhos indicam que os complexos da TSC com Ag^+ e Hg^{2+} apresentam o ligante monodentado (Esquema II-1A), com a coordenação da TSC apenas pelo átomo de enxofre, com o ligante na configuração *trans*. As bandas em 239 e 302 cm^{-1} no espectro vibracional são atribuídas à ligação $\text{Ag}^+\text{-S}$ e $\text{Hg}^{2+}\text{-S}$, respectivamente. Para os complexos com Ni^{2+} e Fe^{2+} , a TSC atua como ligante bidentado, de forma que a configuração observada é *cis*, (Esquema II-1B) e o espectro infravermelho do composto apresenta duas bandas em 278 e 290 cm^{-1} , atribuídas a $\nu(\text{M-N})$ e $\nu(\text{M-S})$, respectivamente, onde $M = \text{Ni}^{2+}$ ou Fe^{2+} .

Esquema II-1: A - Estrutura dos complexos da TSC agindo como ligante monodentado, onde $M^{x+} = \text{Ag}^+$ ou Hg^{2+} e $A^- = \text{Cl}^-$ ou SO_4^{2-} ; B - Estrutura os complexos de TSC como ligante bidentado, onde $M^{x+} = \text{Ni}^{2+}$, Fe^{2+} e A^- possui o mesmo significado que em A.

Nos espectros vibracionais destes complexos, a frequência em que se observa a banda atribuída ao $\nu(\text{CS})$ varia em função do número de coordenação da TSC. Para os complexos da TSC com Ag^+ e Hg^{2+} , nos quais a TSC se apresenta na configuração *trans*, observa-se a banda

com maior contribuição do $\nu(\text{CS})$ em 806 e 796 cm^{-1} respectivamente, enquanto para o complexo com Ni^{2+} , a banda atribuída ao $\nu(\text{CS})$ é observada em 707 cm^{-1} . Este deslocamento de frequências não reflete mudança na ordem de ligação da ligação CS, mas sim uma mudança na estrutura do ligante e, conseqüentemente, dos acoplamentos vibracionais nos dois tipos de complexos [11].

O estudo da TSC adsorvida em eletrodo de prata através da técnica SERS foi realizado por Loo *et al.*[1]. Neste trabalho os autores só foram capazes de analisar os espectros SERS da TSC para potenciais mais negativos que -0,6 V, possivelmente devido à baixa relação sinal/ruído (S/N) dos espectros para potenciais mais positivos nas condições experimentais utilizadas. Os autores verificaram que a conformação preferencial da TSC é a configuração *trans* e que não ocorre nenhum processo faradáico com a TSC em meio neutro, mesmo para potenciais tão negativos quanto -1,5 V vs Ag/AgCl. Em meio ácido (pH = 0), por outro lado, a configuração preferencial da TSC protonada seria a *cis*. Os autores verificaram a formação de tiouréia no eletrodo de prata para potencial aplicado de -0,6 V vs Ag/AgCl. A formação de tiouréia foi verificada pelo surgimento de novas bandas no espectro SERS da TSC neste potencial, atribuídas pelos autores à tiouréia.

O estágio atual do desenvolvimento experimental da técnica SERS tornou possível obter espectros que não seriam obtidos há 13 anos, devido ao desenvolvimento de filtros holográficos de alta densidade para a rejeição da radiação excitante e de detectores CCD de alta sensibilidade e baixo ruído de fundo. Os espectros obtidos nesta dissertação e sua interpretação complementam os dados obtidos anteriormente.

2 - Experimental

A TSC (99%), Aldrich, foi recristalizada de solução 2:1 de metanol:água antes da utilização. Utilizou-se água desionizada ($R = 18,2 \text{ M}\Omega$) no preparo das soluções eletrolíticas. O sal KCl foi adquirido da Fluka e utilizado como recebido. Para o preparo das soluções eletrolíticas em meio ácido de diferentes pHs utilizou-se HCl fumegante (Merck).

Os espectros Raman normal e SERS foram obtidos no espectrômetro Renishaw Raman System 3000 equipado com microscópio metalúrgico Olympus BH2-UMA com magnificação de 50X. A radiação excitante utilizada foi a linha em 632,8 nm de um laser de He/Ne Spectra Physics modelo 127-35.

As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato/galvanostato EG&G modelo PAR-263 interfaciado a um registrador ECB modelo RC400. O eletrodo de trabalho consistiu de um tarugo de prata policristalina de pureza 99,99%, com área exposta de 0,13 cm². O contra-eletrodo era um fio de platina e o eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl.

Os experimentos de eletroforese capilar foram realizados no equipamento Agilent CE. As condições utilizadas foram: adição de tampão fosfato (10 mmol.L⁻¹), para ajustar o pH da solução para 2,5. Pressão de injeção: 50 mbar; tempo de injeção 5 seg.; Potencial aplicado: 25 kV; comprimento do capilar: 60 cm, para a obtenção dos padrões. A detecção foi realizada pela absorbância da solução no comprimento de onda de 240 nm.

Os cálculos das frequências vibracionais da TSC foram realizados utilizando o pacote de cálculo comercial PC Spartan Pro. A abordagem utilizada foi a da teoria do funcional de densidade (DFT), considerando o funcional mixto pBP e utilizando a função-base DN**, com tamanho equivalente à função-base 6-31G**. Os valores de frequência calculados foram corrigidos por um fator de ajustes que foi determinado segundo o método proposto por Wong [12], dado pela equação:

$$\lambda = \frac{\sum_i^N \omega_i^t \omega_i^e}{\sum_i^N (\omega_i^t)^2}$$

Onde: λ = fator de ajuste; ω_i^t = frequência calculada; ω_i^e = frequência experimental; N = número total de frequências

3 - Resultados e Discussão

I – Espectro Raman e no infravermelho da TSC e da tiossemicarbazida protonada (H⁺TSC) no estado sólido

A - TSC

A figura II-2 apresenta o espectro Raman da TSC sólida, excitado com radiação excitante 632,8 nm.

Na tabela II-1 são apresentadas as frequências das bandas observadas nos dois espectros e as frequências vibracionais obtidas para a TSC através do cálculo utilizando a teoria do

funcional de densidade (DFT), uma atribuição de frequências baseada neste cálculo e a atribuição de trabalhos da literatura [1, 5-8].

Figura II-2: Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) e no infravermelho (dispersão em KBr) da TSC no estado sólido.

Discussão da atribuição das bandas que apresentam contribuição de $\nu(\text{CS})$

No cálculo da distribuição de energia potencial da TSC, Keresztury & Marzocchi [5] e Sathyanarayana *et al.* [6] atribuíram a banda observada em 805 cm^{-1} a $\nu(\text{CS}) + \omega(\text{NH}_2) + \delta(\text{NCN})$, com maior contribuição do estiramento $\text{C}=\text{S}$. Nos dois trabalhos os autores também atribuem uma contribuição do $\nu(\text{CS})$ para a banda em 508 cm^{-1} . Os cálculos realizados nesta dissertação sugerem que a banda em 569 cm^{-1} do espectro Raman da TSC tem contribuição de $\nu(\text{CS})$ e não a banda em 508 cm^{-1} .

Vijay e Sathyanarayana [7] em trabalho mais recente, após realizarem cálculos *ab initio* utilizando o método Hartree-Fock para a TSC, propuseram modificação para esta atribuição. Segundo esta proposta, a vibração com maior participação do *wagging* do grupo NH_2 hidrazínico [$\omega(\text{NH}_2)$] seria a banda em 805 cm^{-1} . Os autores propõem que o modo normal com maior contribuição do estiramento $\text{C}=\text{S}$ é a banda em 508 cm^{-1} . Os cálculos realizados nesta dissertação utilizando método da DFT, tanto com funcionais locais como com funcionais mistos, sugerem que a maior contribuição para o modo normal que origina a banda em 806 cm^{-1} é do $\nu(\text{CS})$. Segundo estes resultados, a atribuição desta banda é $\nu(\text{CS}) + \omega(\text{NH}_2) + \delta(\text{NCN})$, concordando com a proposta anterior de Keresztury e Marzocchi [5] e Sathyanarayana *et al.* [6].

Nos trabalhos de Sathyanarayana *et al.* [6], e Keresztury e Marzocchi [5] são apresentados os espectros da tiossemicarbazida deuterada (TSC- d_5). Nestes espectros, observam-se os deslocamentos das bandas em 806 , 724 e 508 cm^{-1} para 788 , 710 e 485 cm^{-1} , respectivamente. Os deslocamentos observados, de -18 , -15 e -22 cm^{-1} respectivamente indicam que há contribuição de vibrações dos grupos NH ou NH_2 nesses modos normais. A proporção entre o deslocamento de frequência observado e a frequência vibracional para estas três bandas é de 2,23; 2,07 e 4,34% respectivamente, o que indica que a maior contribuição de vibrações dos grupos NH e NH_2 ocorre para a banda em 508 cm^{-1} , concordando com o trabalho de Sathyanarayana *et al.* e Keresztury e Marzocchi e difere do apresentado em trabalho mais recente de Vijay e Sathyanarayana [7]. Não é possível, entretanto, somente através dos deslocamentos de frequências vibracionais devidos à substituição isotópica no espectro da TSC, inferir qual dos modos normais apresenta maior contribuição de vibrações do grupo NH . Nos cálculos realizados nesta dissertação, por outro lado, o modo em 508 cm^{-1} apresenta maior contribuição de deformações angulares que envolvem os grupos NH_2 e NH , dando suporte à atribuição de Sathyanarayana *et al.* [6] e Keresztury e Marzocchi [5].

Tabela II-1 - Frequências observadas nos espectros Raman e no infravermelho da TSC no estado sólido, frequências vibracionais calculadas e atribuição.

Raman normal / cm ⁻¹	Infraver- melho / cm ⁻¹	SERS -0,8 V / cm ⁻¹	Freq. calcul.* / cm ⁻¹	Atribuição [1, 5, 6, 8]**	Atribuição [7]	Atribuição (este trabalho)
288(25,5)			301	$\beta(\text{CS})$	$\delta(\text{CS}) + \delta(\text{CNN}) + \delta(\text{NCN})$	$\delta(\text{NCN}) + \omega(\text{N}^4\text{H}_2)$
346(4,7)			385		$\tau(\text{NN}) + \tau(\text{CN}^2)$	$\delta(\text{NCN}) + \delta(\text{NNC}) + \tau(\text{NN})$
405(24,5)	407(w)	403(14,8)	402	$\beta(\text{CNN})$	$\delta(\text{CS}) + \delta(\text{NCN}) \delta(\text{CNN})$	$\omega(\text{N}^4\text{H}_2) + \tau(\text{NN}) + \beta(\text{CN}^2\text{H})$
507(27,4)	505(mw)	495(51,8)	503	$\delta(\text{NCN}) + \nu(\text{CS}) + \delta(\text{CS})$	$\nu(\text{CS}) + \delta(\text{CNN}) + \delta(\text{NCN})$	$\omega(\text{N}^1\text{H}_2) + \beta(\text{N}^4\text{H}_2) + \beta(\text{CN}^2\text{H})$
569(2)	570(m)		529	$2 \cdot \gamma(\text{CS})$		$\beta(\text{CN}^2\text{H}) + \beta(\text{CN}^4\text{H}) + \nu(\text{CS})$
620(sh)	601(m)	603(33,3)	613	$\beta(\text{CS}) + \tau(\text{NH}_2) + \tau(\text{CN})$	$\beta(\text{CS}) + \tau(\text{N}^4\text{H}_2) + \tau(\text{CN}^2)$	$\omega(\text{N}^1\text{H}_2) + \delta(\text{CN}^2\text{H}) + \beta(\text{NCN})$
634(8,5)	657(m)		628	$\tau(\text{NH}_2) + \beta(\text{CS})$	$\beta(\text{N}^2\text{H}) + \tau(\text{CN}) + \beta(\text{CS}) + \omega(\text{N}^4\text{H}_2) + \rho(\text{N}^1\text{H}_2)$	$\omega(\text{N}^1\text{H}_2) + \beta(\text{NCN}) + \tau(\text{CN}^4)$
726(13,2)		693(14,8)	676	$\beta(\text{NH}_2) + \nu(\text{CS})$	$\tau(\text{N}^4\text{H}_2) + \omega(\text{N}^4\text{H}_2)$	$\delta(\text{CNH}) + \tau(\text{NN}) + \nu(\text{CS})$
806(100)	802(ms)	794(100)	867	$\nu(\text{CS}) + \omega(\text{NH}_2) + \delta(\text{NCN})$	$\omega(\text{N}^4\text{H}_2) + \nu(\text{CS}) + \delta(\text{NCN})$	$\nu(\text{CS}) + \delta(\text{NCN}) + \rho(\text{N}^4\text{H}_2)$
1008(46,2)	1002(m)	1006(51,8)	1043	$\beta(\text{NH}_2) + \nu(\text{NN}) + \nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NN}) + \nu(\text{CN}^2) + \rho(\text{N}^4\text{H}_2)$	$\nu_s(\text{CN}) + \rho(\text{N}^4\text{H}_2) + \nu(\text{NN})$
1171(20,7)	1166(w)	1155(14,8)	1230	$\nu(\text{NN}) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NN}) + \rho(\text{N}^4\text{H}_2)$	$\nu(\text{NN}) + \rho(\text{N}^4\text{H}_2) + \nu(\text{CS})$
1273(21,7)	1286(w)	12xx(29,6)	1283	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{NN}) + \beta(\text{NH}_2)$	$\rho(\text{N}^1\text{H}_2)$	$\rho(\text{N}^1\text{H}_2) + \beta(\text{NNH})$
1300(sh)	1293(sh)	1293(25,9)	1303	$\beta(\text{NH}_2) + \delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{NCN})$	$\rho(\text{N}^4\text{H}_2) + \delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{NCN}) + \nu(\text{CS})$	$\delta(\text{CN}^2\text{H}) + \nu(\text{CN}^4) + \nu(\text{CS})$
1497(9,4)	1484(m)	1462(14,8)	1455	$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN}^4) + \nu(\text{CN}^2) + \delta(\text{N}^4\text{H}) + \delta(\text{N}^4\text{H}_2)$	$\nu_a(\text{CN}) + \delta(\text{CN}^2\text{H}) + \delta(\text{N}^4\text{H}_2)$
1530(3,8)	1533(s)	1507(29,6)	1516	$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$	$\delta(\text{N}^2\text{H}) + \nu(\text{CN}^2)$	$\nu(\text{CN}^2) + \nu(\text{NN}) + \delta(\text{CN}^2\text{H})$
	1620(vs)	1592(29,6)	1591	$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$	$\delta(\text{N}^4\text{H}_2) + \nu(\text{CN}^2)$	$\nu(\text{CN}^4) + \delta(\text{N}^4\text{H}_2)$
1640(5,7)	1645(vs)		1648	$\delta(\text{NH}) + \omega(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{N}^1\text{H}_2) + \omega(\text{N}^1\text{H}_2)$	$\delta(\text{N}^1\text{H}_2) + \nu(\text{NN})$

* - As frequências calculadas foram multiplicadas por um fator de ajuste, $\lambda = 1,0305$, calculado segundo o método proposto por Wong [12]; ** - ν = stretching; δ = in-plane bending; β = out-of-plane bending; ω = wagging; ρ = rocking; τ = torsion; Raman normal: () intensidade relativa das bandas, assumindo a banda em 807 cm⁻¹ como possuindo intensidade 100; Infravermelho: () Intensidade das bandas: vw – muito fraca; w – fraca; m – média; s – forte; vs – muito forte

B – H⁺TSC

Neste trabalho foram realizados experimentos para determinar a conformação de adsorção e o comportamento faradáico da TSC em eletrodo de prata em meio sem adição de ácido (o pH desta solução é aproximadamente 5,5) e com 0,1 mol.L⁻¹ de HCl.

Para auxiliar no estudo da adsorção da TSC em meio ácido foi realizada a protonação da TSC, segundo procedimento da literatura [13, 14] e seus espectros Raman e no infravermelho (Figura II-3) foram obtidos.

Figura II-3: Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) e no infravermelho (dispersão em KBr) da H⁺TSC no estado sólido.

Discussão da atribuição das bandas dos espectros Raman e no infravermelho da H⁺TSC

A atribuição apresentada na tabela II-2, baseada nos resultados obtidos através de cálculos utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT), concorda com a atribuição de Manogaran *et al.* [13] e Loo *et al.* [1], diferindo em alguns pontos da atribuição de Sarukhanov *et al.* [14].

No espectro Raman da TSC protonada observa-se a banda mais intensa do espectro em 705 cm^{-1} , atribuída a $\nu(\text{CS})$. Esta banda está deslocada 101 cm^{-1} para menor frequência em relação à banda atribuída ao estiramento CS na TSC neutra.

Na literatura é conhecido, a partir de dados de difração de raios-X, que a configuração da H^+TSC no estado sólido é *cis*, diferente da configuração da TSC neutra [15, 16]. Esta mudança na configuração causa uma mudança nas ligações de hidrogênio do composto, o que pode ser responsável em parte pelo deslocamento de frequência do $\nu(\text{CS})$. Pode-se também sugerir que este deslocamento é devido, em parte, à mudança na composição do modo normal de vibração devida à protonação do grupo N^+H_2 (ver figura II-1) [11].

A tabela II-2 apresenta as frequências e uma atribuição das bandas observadas nos espectros Raman, SERS e no infravermelho da H^+TSC e as frequências calculadas através do método da DFT.

No espectro Raman da H^+TSC reportado por Loo *et al.* observa-se uma banda de intensidade média em 643 cm^{-1} , atribuída a $\rho(\text{NH}_2)$. Esta banda não foi observada no espectro Raman da fig. II-3, mas no espectro no infravermelho observa-se uma banda em 631 cm^{-1} cuja atribuição obtida pelos cálculos realizados é a mesma sugerida por Loo *et al.*

A banda em 1199 cm^{-1} observada no espectro no infravermelho da H^+TSC (fig II-3) não foi reportada pelos autores que realizaram trabalhos de atribuição vibracional deste composto. Utilizando os resultados dos cálculos realizados, a atribuição desta banda é $\nu_s(\text{CN}) + \nu(\text{NN}) + \delta(\text{NCN})$.

Manogaran *et al.* sugerem que a banda em 1182 cm^{-1} seja atribuída a $\nu(\text{NN}) + \rho(\text{NH}_2)$, enquanto Sarukhanov *et al.* sugerem que esta banda seja atribuída a $\rho(\text{N}^+\text{H}_3)$. Os resultados do cálculo utilizando o método da DFT para a H^+TSC sugerem que esta banda seja atribuída a $\nu(\text{NN}) + \omega(\text{N}^+\text{H}_3)$.

Tabela II-2: Frequências observadas nos espectros Raman e no infravermelho da H⁺TSC no estado sólido, frequências vibracionais calculadas e atribuição.

Raman normal / cm ⁻¹	Infra- vermelho / cm ⁻¹	SERS E = -0,4 V / cm ⁻¹	Freq. calcul.* / cm ⁻¹	Atribuição [14]**	Atribuição [1, 13]**	Atribuição (este trabalho)**
248(14,8)			317	$\delta(\text{SCN}^2)$	$\tau(\text{NH}_3) + \beta(\text{CS})$	$\delta(\text{NCS}) + \rho(\text{N}^4\text{H}_2)$
282(27,3)			328	$\tau(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NCN})$	$\delta(\text{NCN})$
445(41,8)	438(vw)	462(22,6)	368	$\delta(\text{NCN})$	$\delta(\text{CS}) + \delta(\text{NCN})$	$\tau(\text{NN}) + \tau(\text{N}^4\text{C}) + \beta(\text{NCN})$
	558(vs)		422	$\delta(\text{CNN})$		$\delta(\text{NCN}) + \tau(\text{NN}) + \tau(\text{CN})$
	599(sh)		464		$\tau(\text{NH}_2)$	$\tau(\text{N}^4\text{C}) + \beta(\text{CNH}) + \delta(\text{NCN})$
	631(sh)	602(12,3)	557	$\beta(\text{CS})$	$\nu(\text{CS})$	$\rho(\text{N}^4\text{H}_2)$
705(100)	705(ms)	697(9,5)	605	$\nu(\text{CS})$	$\beta(\text{NH})$	$\delta(\text{CNN}) + \nu(\text{CS}) + \rho(\text{N}^4\text{H}_2)$
	750(w)		715	$\beta(\text{NH})$	$\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS}) + \beta(\text{CNH}) \delta(\text{NCN})$
1003(4,5)	993(m)	998(sh)	804	$\rho(\text{NH}_2)$		$\beta(\text{CNH}) + \beta(\text{NCN})$
	1090(m)	1097(78,6)	1093		$\omega(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{CN}^2) + \nu(\text{CS}) + \omega(\text{N}^4\text{H}_2)$
	1117(sh)		1216		$\rho(\text{NH}_3) + \delta(\text{NH}_3) + \rho(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NN}) + \omega(\text{N}^4\text{H}_2) + \delta(\text{NCN})$
1150(6,3)			1232	$\omega(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{NN}) + \rho(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{NN}) + \nu(\text{CN}^2) + \rho(\text{N}^4\text{H}_3)$
1181(7,3)	1176(sh)	1176(7,5)	1279	$\rho(\text{NH}_3)$		$\nu(\text{NN}) + \omega(\text{N}^4\text{H}_3) + \delta(\text{CNH})$
	1199(s)		1325		$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{CS}) + \delta(\text{NCN})$	$\nu_s(\text{CN}) + \nu(\text{NN}) + \nu(\text{CS})$
1369(10,9)	1368(vs)	1319(sh)	1388	$\delta(\text{NN}^1\text{H})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu_a(\text{CN}) + \delta(\text{CNS})$
1393(10)	1400(vs)	1401(10,5)	1521	$\nu_{as}(\text{CNN})$	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{N}^4\text{H}_3) + \nu(\text{CN}^2) \delta(\text{CNH})$
	1496(sh)	1485(12,6)	1591	$\nu(\text{CN}^4)$	$\delta(\text{NH}_3) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$	$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{N}^4\text{H}_3) + \nu(\text{CN}^2)$
1509(12,7)	1508(s)		1679	$\delta(\text{NH}_3)$	$\delta(\text{NH}_3) + \delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{N}^4\text{H}_3)$
1530(sh)	1537(s)	1549(sh)	1686	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$	$\delta(\text{NH}_3) + \delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{NN})$
	1555(sh)	1574(sh)	1754	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta_a(\text{N}^4\text{H}_3) + \delta(\text{NNH})$

* - As frequências calculadas foram multiplicadas por um fator de ajuste, $\lambda = 1,10115$, calculado segundo o método proposto por Wong [12]; ** - ν = stretching; δ = in-plane bending; β = out-of-plane bending; ω = wagging; ρ = rocking; τ = torsion; Raman normal: () intensidade relativa das bandas, assumindo a banda em 807 cm⁻¹ como possuindo intensidade 100; Infravermelho: () Intensidade das bandas: vw – muito fraca; w – fraca; m – média; s – forte; vs – muito forte

II – Espectros SERS da TSC adsorvida em eletrodo de prata em diferentes soluções eletrolíticas

Nesta seção serão discutidos os espectros SERS da TSC em eletrodo de prata em duas soluções eletrolíticas: 0,1 mol.L⁻¹ de KCl, e 1 mol.L⁻¹ HCl. Os espectros SERS em solução 0,1 mol.L⁻¹ de KCl visavam determinar quais as variações espectrais que ocorrem com a adsorção do composto em superfície de prata em função do potencial aplicado. Os espectros obtidos utilizando soluções eletrolíticas contendo HCl visavam identificar os produtos de redução da TSC.

A – Solução eletrolítica: 0,1 mol.L⁻¹ de KCl em água

A figura II-4 apresenta os espectros SERS da TSC em eletrodos de prata, em 0,1 mol.L⁻¹ de KCl. Estes espectros foram obtidos após a ativação do eletrodo de Ag na presença de TSC. Utilizou-se a ativação na presença do composto pois não se observou variação na intensidades relativas entre os espectros com ativação na presença e na ausência do composto, mas a relação sinal/ruído obtida com ativação na presença do composto foi muito maior.

Os espectros SERS para potenciais entre 0,0 e -0,6 V são diferentes do espectro Raman da TSC no estado sólido, pois as bandas na região entre 1000 e 1650 cm⁻¹ estão intensificadas. Nos espectros para potenciais entre 0,0 e -0,8 V as bandas mais intensas ocorrem em 1018, 1293, 1462, 1516 e 1591 cm⁻¹. Estas bandas são atribuídas a modos dos grupos NH₂ e NH, como pode ser visto na tabela II-1, indicando que existe interação eletrônica entre os grupos NH₂ e/ou NH e a superfície metálica. As intensidades dessas bandas podem indicar que durante a adsorção a ligação NN e uma das ligações CN possui configuração próxima à normal em relação à superfície metálica. Loo *et al.* [1] não observaram os espectros nesses potenciais devido à baixa relação sinal/ruído. Outra evidência experimental que ocorre adsorção pelo grupo NH-NH₂ é a observação das bandas em 1155 e 1086 cm⁻¹ nos espectros nesses potenciais. A primeira delas é atribuída ao $\nu(\text{NN}) + \rho(\text{N}^4\text{H}_2) + \nu(\text{CS})$, observada no sólido em 1171 cm⁻¹. A segunda banda, observada como um ombro da primeira, não pôde por enquanto ser atribuída com certeza a nenhum modo vibracional. A atribuição tentativa para esta banda é $\nu(\text{NN}) + \delta(\text{N}^4\text{H}_2) + \nu(\text{CS})$, correspondente no espectro da TSC sólida também à banda em 1171 cm⁻¹.

Figura II-4: A – Espectro Raman da TSC no estado sólido; B - Espectros SERS da TSC em eletrodo de Ag. Solução eletrolítica: $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl. Ativação do eletrodo realizada com o composto em solução. Os potenciais aplicados, versus Ag/AgCl, estão indicados na figura. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$

Nos espectros obtidos nestes potenciais ocorrem também diversas mudanças na intensidade relativa entre as bandas mais intensas, indicando que ocorrem mudanças de orientação da molécula à medida que o potencial é variado. Estas bandas estão em frequências deslocadas em relação ao espectro da TSC sólida, o que indica que ocorre interação entre os átomos de N da TSC e a superfície metálica. A banda em 230 cm^{-1} , atribuída ao AgCl presente na superfície de prata, diminui de intensidade para potenciais mais negativos, da mesma forma que as bandas atribuídas a modos envolvendo os átomos de N da TSC. Este resultado indica que ocorre interação entre os grupos NH e/ou NH_2 com a superfície metálica através de interação eletrostática do tipo $\text{N-H}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^-$.

A banda em 805 cm^{-1} observada no espectro da TSC sólida é observada com menor intensidade relativa e deslocada para 798 cm^{-1} no espectro SERS obtido em $-0,2\text{ V}$. É importante notar que a banda em 798 cm^{-1} não sofre deslocamento de frequência com a variação do potencial, mas sua intensidade relativa aumenta à medida que o potencial vai se tornando mais negativo. Esta banda é atribuída a $\nu(\text{C}=\text{S}) + \delta(\text{NCN}) + \rho(\text{NH}_2)$ e este deslocamento de frequência indica que o átomo de enxofre está adsorvido quimicamente à superfície de prata, pois os deslocamentos observados são da mesma ordem de grandeza dos deslocamentos obtidos para os complexos da TSC com prata [1]. A adsorção do átomo de enxofre implica que o átomo de N mais favorecido para a adsorção é o N^1 , ou N hidrazínico. A adsorção destes dois grupos, implica que a TSC assume uma configuração *cis* nestes potenciais. Para os potenciais mais negativos que $-0,8\text{ V}$, os espectros SERS apresentam a banda em 798 cm^{-1} como a mais intensa, sendo que as bandas envolvendo as vibrações dos grupos $(\text{NH}-\text{NH}_2)$ e $(\text{NH}-\text{C})$ quase desaparecem. Isto pode ser explicado considerando que para potenciais mais negativos, quando os íons Cl^- deixam a superfície metálica devido à repulsão pela superfície, cessa a interação $\text{N-H}\cdots\text{Cl}^-$, permitindo a reorientação da TSC na superfície de forma que reste somente a interação entre o átomo de enxofre e a superfície, caracterizando a configuração *trans* para o composto.

Essa configuração *trans* é discutida no trabalho de Loo *et al.*[1]. Estes autores, atribuem o deslocamento das bandas em 1009 e 1293 cm^{-1} no espectro Raman da TSC sólida para 1013 e 1303 cm^{-1} no espectro SERS como um indicativo da interação apenas do átomo de S da TSC com a superfície metálica, pois deslocamentos de frequência equivalentes foram observadas no espectro Raman da TSC com prata. Neste complexo, segundo resultados de difratometria de raios-X [15], a TSC liga-se ao metal apenas pelo átomo de enxofre. Estas bandas são atribuídas a modos vibracionais que envolvem $\nu(\text{CN})$, mas a atribuição dos deslocamentos observados à

adsorção pelo átomo de enxofre é justificada pelo acoplamento vibracional entre os modos envolvidos com o estiramento CS. Baseados nas observações nos espectros SERS em potenciais mais negativos que $-0,8$ V os autores, portanto, afirmam que a conformação da TSC na superfície de prata seria *trans* (figura II-1A), ou seja, com os átomos de N¹ e S orientados em direções opostas em relação à ligação CN², com a molécula ligada apenas pelo átomo de enxofre à superfície metálica.

Os nossos resultados indicam que entre os potenciais 0,0 e $-0,8$ V a configuração preferencial da TSC na superfície de Ag é *cis* (figura II-1B), com os átomos de N¹ e S orientados na mesma direção em relação à ligação CN². A configuração *trans* seria observada em potenciais mais negativos que $-1,0$ V. Os resultados obtidos nesta dissertação, portanto, complementam os dados obtidos por Loo *et al.* As propostas de configurações da TSC em eletrodo de prata para potenciais de 0,0 e $-1,0$ V são apresentadas na figura II-5.

Nas séries de espectros obtidas, a evolução de H₂ do eletrodo devido à redução da solução eletrolítica começa a ocorrer quando o potencial aplicado é de $-1,1$ V, mas o sinal da TSC permanece intenso até $-1,3$ V. Nestas condições experimentais não foi possível observar processo faradaico da TSC mesmo quando o potencial aplicado foi de $-1,5$ V. Estes resultados concordam com o reportado por Loo *et al* [1].

Entre 0,0 e $-0,8$ V

A partir de $-1,0$ V

Figura II-5 - Propostas para a configuração preferencial da TSC em eletrodo de prata para diferentes potenciais, como indicado na figura.

B - Soluções eletrolíticas ácidas

Na figura II-6 são apresentados os espectros SERS da TSC adsorvida no eletrodo de prata em função do potencial aplicado. A solução eletrolítica utilizada foi 1 mol.L^{-1} de HCl em água.

A maioria das bandas observadas nestes espectros é atribuída à H⁺TSC adsorvida [1]. Bandas atribuídas à TSC não-protonada são também observadas nestes espectros, em 505, 798

e 1006 cm^{-1} , com pequena intensidade em relação às bandas do composto protonado, mas indicando que a TSC neutra adsorve no eletrodo metálico mesmo na presença de 1 mol.L^{-1} de HCl em solução. Neste sistema, há maior concentração de íons Cl^- e a intensidade relativa das bandas envolvendo os átomos de N é maior que das bandas envolvendo o grupo CS, confirmando a influência dos íons cloreto no processo de adsorção da TSC tanto neutra como protonada.

Figura II-6: Espectros SERS da TSC em eletrodo de Ag. Solução aquosa 1 mol.L^{-1} de HCl. Potenciais aplicados indicados na figura. $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$

Variações nas intensidades relativas das bandas ocorrem à medida que o potencial aplicado se torna mais negativo, e as bandas atribuídas a modos vibracionais que envolvem o grupo ($\text{NH}_3^+ \text{-NH-C}$), inicialmente as mais intensas do espectro, perdem intensidade ao mesmo tempo que as bandas atribuídas a modos envolvendo o estiramento CS intensificaram. Estas observações são equivalentes ao que foi descrito para os espectros SERS da TSC em meio neutro.

Nenhuma das bandas da H^+TSC ou da TSC sofre deslocamento de frequência apreciável à medida que o potencial torna-se mais negativo. Este comportamento é diferente do reportado por Loo *et al.* [1] que verificaram o aparecimento de novas bandas, atribuídas à formação de tiouréia na superfície do eletrodo. As bandas atribuídas por Loo *et al.* à tiouréia adsorvida no eletrodo de prata, entretanto, estão muito próximas às da TSC protonada, que sofreram intensificação para potenciais mais negativos.

Na figura II-7 são apresentados para comparação os espectros SERS da TSC em meio aquoso 1 mol.L^{-1} de HCl para os potenciais de $-0,1$ e $-0,8 \text{ V}$ e da tiouréia em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl para potencial de $-0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl.

Figura II-7: Espectros SERS da TSC em solução aquosa 1 mol.L^{-1} de HCl e da tiouréia em solução aquosa $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl em eletrodo de Ag. Região de baixas frequências. TSC: espectros para os potenciais: A, $-0,1$ e B, $-0,8 \text{ V}$; C - tiouréia. Solução aquosa. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$.

A banda em 703 cm^{-1} é observada nos três espectros SERS desta figura. Esta banda foi atribuída por Loo et al. à formação de tiouréia no eletrodo de prata, entretanto, ela é observada no espectro em $-0,1\text{ V}$, potencial em que é pouco provável que já tenha ocorrido a redução da TSC, como pode ser visto no voltamograma apresentado pelos autores. Os resultados indicam, portanto, que não ocorre redução como proposto por Loo *et al.*. Talvez um dos motivos que levou os autores a atribuir a ocorrência de redução é que não obtiveram os espectros em potenciais menos negativos devido à baixa relação sinal/ruído dos seus espectros nesta região de potenciais

Para verificar se os nossos resultados SERS eram corretos foram realizados experimentos utilizando a técnica de eletroforese capilar. Tentativas de utilizar a técnica de absorção eletrônica no UV-visível *in-situ* falharam porque os dois compostos, tiouréia e TSC, apresentam espectros de absorção no UV-visível equivalentes, com a única banda de absorção em 240 nm . Devido ao espectro de absorção equivalente para os dois compostos, por outro lado, é possível detectar os dois compostos através da eletroforese capilar utilizando-se apenas a absortividade da solução problema em $\lambda = 240\text{ nm}$.

A carga dos dois compostos protonados é a mesma e, portanto, a separação da TSC da tiouréia deve ocorrer devido à maior massa molar da primeira, que terá menor velocidade de migração no campo aplicado. Na figura II-8 são apresentados os resultados de eletroforese capilar de soluções-padrão de tiouréia, TSC e de solução com uma mistura equimolar dos dois compostos.

Figura II-8: Eletroferogramas da tiouréia (10 mmol.L^{-1}), TSC (10 mmol.L^{-1}) e de uma mistura de tiouréia e TSC em solução aquosa 1 mol.L^{-1} de HCl. Tampão fosfato ($\text{pH} \approx 2,5$)

A TSC tem maior tempo de retenção do que a tiouréia, como pode ser verificado na figura acima. Verifica-se também que é possível separar os dois compostos através de eletroforese capilar nestas condições. O tempo de retenção maior da TSC na mistura com tiouréia em relação à solução com TSC pura pode ser entendida considerando que a tiouréia possui maior basicidade. Dessa forma, a protonação da tiouréia pode levar à menor carga média da TSC, aumentando o tempo de retenção deste composto.

Na figura II-9 são apresentados os resultados de eletroforese capilar de uma solução de TSC em solução aquosa 1mol.L^{-1} de HCl após eletrólise em potencial de $-0,8\text{ V}$ por 40 min. Neste potencial, segundo Loo *et al.*, ocorreria a formação de tiouréia. Como a solução tem alta concentração de íons H_3O^+ , ocorre evolução de $\text{H}_2(\text{g})$ do eletrodo neste potencial, diminuindo a concentração deste íon em relação à solução não eletrolisada.

Figura II-9: Eletroferogramas da solução-padrão de TSC (10 mmol.L^{-1}) com 1 mol.L^{-1} de HCl e após eletrólise por 40 min com potencial aplicado de $-0,8\text{ V}$.

Nesta figura observa-se o pico correspondente à TSC em 4,1 min no eletroferograma da TSC eletrolisada por 40 min em $-0,8\text{ V}$, mas não se observa a presença de nenhum pico que possa ser atribuído à tiouréia, o que indica que este composto também não se forma nestas condições, confirmando os resultados obtidos através da técnica SERS. No eletroferograma da solução eletrolisada observa-se também que o pico da TSC está deslocado em relação à solução com TSC pura não-eletrolisada. Este deslocamento pode ser entendido considerando-se que

durante a eletrólise há desprendimento de grande quantidade de $H_2(g)$, o que leva à diminuição da concentração de íons H_3O^+ em solução. Essa diminuição desloca o equilíbrio de protonação da TSC, diminuindo a carga média em solução e a relação carga/massa do composto e, de forma equivalente ao observado para a mistura TSC/tiouréia, consequentemente aumentando o tempo de retenção da H^+TSC .

4 - Conclusões

Neste capítulo determinaram-se as mudanças na configuração de adsorção da TSC em solução neutra em eletrodo de prata em função do potencial aplicado ao eletrodo através da técnica SERS. Para potenciais próximos de 0,0 V, quando há grande concentração de íons cloreto no eletrodo metálico, verificou-se a interação entre o grupo N^1H_2 e o eletrodo através de interações do tipo $N-H \cdots Cl^-$, além da interação do átomo de enxofre com a superfície metálica. Desta forma a TSC assume uma configuração *cis* em relação à ligação $C-N^{2'}$. Para potenciais mais negativos que -0,8 V, quando a concentração de Cl^- é bem menor, a interação entre o grupo N^1H_2 e a superfície diminui e a TSC passa a interagir principalmente através dos átomos de S com a superfície de prata, assumindo uma configuração *trans*.

Em meio ácido foi caracterizada a adsorção na superfície de prata da H^+TSC , mas verificou a presença em pequena proporção da espécie neutra. A interação do grupo N^1H_3 com a superfície é maior do que para a espécie neutra devido à maior concentração de Cl nesta solução. Não foi verificada a redução da TSC, como proposto por Loo *et al.* [1]. A não ocorrência de redução foi confirmada por experimentos de eletroforese capilar.

5 - Referências Bibliográficas

1. B.H. Loo, J. Leahey e Y.G. Lee, *Surf. Sci.*, **226** (1990) 119.
2. M.M.B. Pessôa, G.F.S. Andrade, M.R. dos Santos, M.L.A. Temperini, *J. Electroanal. Chem.*, **545** (2003) 117.
3. E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, B.I. Ita, O.E. Offiong, U.J. Ibok, *Mat. Chem. Phys.*, **60** (1999) 79.
4. A.S. Fouda, L.H. Madkour, A.A. El-Shafei, A.H. El-Askany, *Mat. Wis. Werk.*, **26** (1995) 342.
5. G. Keresztury e M.P. Marzocchi, *Spectrochim. Acta*, **31A** (1975) 275.
6. D.N. Sathyanarayana, K. Volka e K. Geetharani, *Spectrochim. Acta*, **33A** (1977) 517.

7. A. Vijay e D.N. Sathyanarayana, *Spectrochim. Acta*, **48A** (1992) 1601.
8. M.A. Sarukhanov, Zh.K. Kamalov, S.A. Slivko, *Rus. J. Inorg. Chem.*, **36** (1991) 1505, traduzido de *Zh. Neorg. Kh.*, **36** (1991) 2682.
9. J.M. Campbell, *Coord. Chem. Rev.*, **15** (1975) 279.
10. C. Chieh, D. Cowell, *Can. J. Chem.*, **55** (1977) 3898.
11. K. Geetharani, D. Sathyanarayana, *Aust. J. Chem.*, **30** (1977) 1617.
12. M.W. Wong, *Chem. Phys. Lett.*, **256** (1996) 391.
13. S. Manogaran, D.N. Sathyanarayana e K. Volka, *Can J. Spectrosc.*, **27** (1982) 62.
14. M.A. Sarukhanov, S.A. Slivko, Zh. K. Kamalov, *Rus. J. Inorg. Chem.*, **42** (1997) 237; traduzido de *Zh. Neorg. Kh.*, **42** (1997) 292.
15. G.D. Andretti, P. Domiano, G. Fava Gasparri, M. Nardelli, P. Sgarabotto, *Acta Cryst. B*, **26** (1970) 1005.
16. L. Coghi, A.M.M. Lanfredi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1976) 1808.

Capítulo III

Análise vibracional da tiossemicarbazona do formilferroceno (TFF)

I - Introdução

Antes de iniciarmos a discussão do estudo do processo de adsorção da TFF (figura III-1) nos experimentos SERS e estudar a interferência dos grupos cromóforos através do efeito Raman ressonante é necessário discutir uma atribuição das bandas dos espectros vibracionais Raman e no infravermelho do composto. A atribuição proposta nesta dissertação foi obtida utilizando-se o método teórico da teoria do funcional de densidade (DFT) e das atribuições do espectro vibracional para o ferroceno [1-7], dos derivados de tiossemicarbazonas [8-12] e da TSC [13] existentes na literatura.

Figura III-1 - Estrutura da TFF.

A - Espectro vibracional do ferroceno

Diversos trabalhos da literatura discutem o espectro vibracional do ferroceno [1-7], inclusive um trabalho do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Prof. H. Stammreich [2].

O primeiro trabalho de atribuição completo deste composto foi realizado por Lippincott e Nelson [1], que inclui medidas de polarização. Neste trabalho foi utilizada como radiação excitante a linha em 546,1 nm de uma lâmpada de Hg, visto que esta radiação não é absorvida pelo ferroceno pois em solução o espectro eletrônico apresenta um máximo de absorção em 441 nm. Os autores atribuíram o estiramento simétrico CC do anel ciclopentadienílico à banda em 1105 cm⁻¹, a banda em 303 cm⁻¹ ao estiramento simétrico Fe-Cp (Cp = anel ciclopentadienílico) e a banda em 1560 cm⁻¹ ao estiramento CC do Cp.

Stammreich e Forneris [2] verificaram, no entanto, que com o tempo de exposição à radiação em 546,1 nm observava-se o turvamento da solução com ferroceno. Contornando dificuldade quanto à radiação excitante, obtiveram o espectro do ferroceno utilizando radiação excitante de uma lâmpada de hélio, com radiação excitante em 667,8 nm, observando nesta radiação um número maior de bandas e realizando uma atribuição das frequências. Neste trabalho, foi observada uma banda intensa e polarizada em 1390 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico do anel ciclopentadienílico (respiração do anel). Todas as outras atribuições das bandas concordam com as atribuições realizadas por Lippincott e Nelson.

O primeiro espectro Raman do ferroceno excitado com radiação laser foi obtido por Long e Huege [3], utilizando a linha em 632,8 nm de um laser de He/Ne, obtendo espectros do composto em solução de tetracloreto de carbono e no estado sólido. Neste trabalho, a banda em 1105 cm^{-1} foi atribuída à respiração do anel ciclopentadienílico e, por outro lado, apenas uma banda pouco intensa em 1356 cm^{-1} foi observada e atribuída ao estiramento CC do Cp, diferindo da atribuição proposta por Lippincott e Nelson [1] e por Stammreich e Forneris [2]. A atribuição realizada por Long e Huege [3] foi confirmada por Bodenheimer *et al.* [4], Bailey [5] e Hyams [6].

Recentemente, Diana *et al.* [7] reportaram o espectro FT-Raman do ferroceno e diversos outros metalocenos no estado sólido. A vantagem da obtenção dos espectros FT-Raman no caso do ferroceno é que a radiação excitante (a linha em 1064 nm de um laser de Nd/YAG) tem energia bastante baixa evitando a fotodecomposição dos metalocenos, permitindo maior número de acumulações e utilização de maior potência incidente, obtendo-se, assim, espectros com melhor relação sinal/ruído. A atribuição realizada neste artigo concorda em grande parte com a atribuição realizada por Long e Huege [3], exceto que a banda atribuída ao estiramento CC do Cp foi observada em 1410 cm^{-1} .

Neste trabalho de mestrado foram obtidos os espectros Raman do ferroceno e não foi observada a banda intensa em 1390 cm^{-1} , reportada por Stammreich e Forneris, e a atribuição das bandas utilizada para este composto foi a reportada por Diana *et al.* [7].

B - Espectros vibracionais de tiossemicarbazonas

O Laboratório de Espectroscopia Molecular tem caracterizado o comportamento da tiossemicarbazona do 2-formilferroceno (PATS2) e seus derivados metilados em superfícies metálicas, sua isomerização em solução de diferentes solventes e a competição entre a adsorção e complexação com metais alcalino-terrosos e a redução faradáica [8-12] através das técnicas espectroscópicas Raman e SERS. Estes trabalhos utilizaram uma atribuição tentativa do

espectro Raman deste composto [8-10]. Nesta atribuição vibracional verifica-se que os modos vibracionais do grupo tiossemicarbazona apresentam-se acoplados aos modos do grupo piridinil, devido à deslocalização eletrônica que estes compostos apresentam.

No espectro Raman do PATS2, verifica-se que as bandas mais intensas, em 1550, 1585 e 1600 cm^{-1} , apresentam considerável contribuição de $\nu(\text{C}=\text{N}^{1'})$ e $\delta(\text{N}^{4'}\text{H}_2)$ e do grupo $\text{C}\dots\text{C}$ do anel piridinil. As bandas que apresentam maior contribuição do grupo tiossemicarbazona são observadas em 1080, 1350, 1430 e 1470 cm^{-1} , que também podem ser observadas nos espectros Raman da TFF. Para realizar a atribuição das bandas dos espectros Raman e no infravermelho da TFF, foram também utilizados a atribuição do espectro Raman e no infravermelho da TSC, apresentada no capítulo II desta dissertação e um trabalho da literatura com a atribuição vibracional para este composto [13].

2 - Parte Experimental

A TFF foi sintetizada segundo procedimento descrito na literatura [14]: a uma solução aquosa de TSC (recém recristalizada) foi adicionada uma solução equimolar de formilferroceno em etanol. A solução resultante foi aquecida, sob agitação, por 15 minutos. O sólido laranja que precipitou foi filtrado e lavado com solução gelada de água: etanol 1:1 (v/v). Utilizou-se água desionizada ($R = 18,2 \text{ M}\Omega$) e etanol absoluto (Merck) como recebido. A pureza do compostos foi verificada através de análise elementar, realizada na Central Analítica do IQ-USP.

O espectro Raman foi obtido no espectrômetro Renishaw Raman System 3000 equipado com microscópio metalúrgico Olympus BH2-UMA, utilizando uma objetiva com magnificação de 50 vezes. A radiação excitante foi a linha em 632,8 nm de um laser de He/Ne Spectra-Physics modelo 127-35. A potência do laser foi de cerca de 1 mW para evitar decomposição da amostra.

O espectro no infravermelho foi obtido no espectrômetro FT-IR Bomem Michelson Series. Utilizou-se dispersão em KBr, na proporção em massa de 1:100 de TFF:KBr.

A atribuição das frequências da TFF foi obtida através dos cálculos teóricos do espectro vibracional do composto, utilizando a metodologia da teoria do funcional de densidade (DFT). Foi considerado um funcional misto, B3-LYP, a função-base 3-21G* e utilizou-se o Gaussian 98 [15] para os cálculos. As frequências vibracionais calculadas por este método foram multiplicadas por um fator de ajuste calculado segundo um método proposto por Wong [16], descrito no capítulo II desta dissertação.

3 - Resultados e discussão

A figura III-2 apresenta o espectro Raman e no infravermelho da TFF no estado sólido, obtido na radiação excitante 632,8 nm.

Figura III-2 – Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) e de absorção no infravermelho da TFF no estado sólido.

Na tabela III-2 têm-se os valores de frequências experimental e teórico e uma tentativa de atribuição das bandas baseado no cálculo pela DFT. Para esta atribuição das bandas foram também considerados os trabalhos anteriores do grupo [8-12] da tiossemicarbazona do 2-piridinacarbaldéido (PATs2) e seus derivados metilados, e os trabalhos vibracionais sobre o ferroceno [1-7], discutidos na introdução deste capítulo.

Os valores para as frequências vibracionais da TFF calculados utilizando a DFT apresentam boa correlação com os valores experimentais, como já havia sido observado para a tiossemicarbazida, no capítulo anterior desta dissertação, o que indica novamente que este método é bastante eficiente para o cálculo de frequências vibracionais para outros compostos da família das tiossemicarbazonas e compostos relacionados.

Tabela III-2 – Frequências e atribuição vibracional das bandas dos espectro Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) e no infravermelho (pastilha de KBr) da TFF no estado sólido

Raman - Frequência / cm^{-1}	Infravermelho - Frequência / cm^{-1}	Frequências calculadas* / cm^{-1}	Atribuição** [2-11]
307(58,1)		329	$\nu_s(\text{FeCp})$
354(8,5)		358, 359	$\pi(\text{FeCp}) + \beta(\text{NCN}) + \delta(\text{C}^{11}\text{NN})$
383(6,8)		405	$\pi(\text{FeCp}) + \delta(\text{C}^{11}\text{NN}) + \delta(\text{CCC}^{11})$
414(5,1)	412(w)	417	$\pi(\text{FeCp}) + \beta(\text{CNN}) + \delta(\text{NNC}^{3'})$
442(6,0)	442(m)	451	$\delta(\text{NCN})$
	483(s)	501	$\nu_a(\text{FeCp})$
	492(sh)	513	$\omega(\text{NH}_2) + \beta(\text{CN}^2\text{H})$
553(6,8)	555(w)	522, 526	$\pi(\text{FeCp})$
593(6,0)	596(w)	544, 553, 554	$\beta(\text{CCC}) [\text{Cp}(2)] + \nu(\text{FeCp})$
	609(vw)	564, 571	$\beta(\text{CCC}) [\text{Cp}(2)] + \beta(\text{CN}^2\text{H}) + \tau(\text{NH}_2)$
625(12,0)		627	$\delta(\text{NNC}^{3'})$
635(12,0)		660	$\beta(\text{NCN}) + \nu(\text{CN}^{2'})$
	696(w)	707	$\nu(\text{CS}) + \delta(\text{NNC}^{3'})$
	773(w)	795, 784, 806	$\beta(\text{CCH}) [\text{Cp}]$
820(sh)	815(s)	813	$\delta(\text{C}^{11}\text{NN}) + \rho(\text{NH}_2)$
835(8,5)	827(sh)	826, 834, 842	$\delta(\text{CH}) [\text{Cp}]$
	839(mw)	844, 853, 863	$\beta(\text{CH}) [\text{Cp}]$
	866(vw)	865, 868, 879	$\delta(\text{CCC})$
933(29,9)	935(m)	954, 940	$\nu(\text{CC}) [\text{Cp}(1)] + \beta(\text{C}^{11}\text{H})$
	999(w)	994	$\nu(\text{NN}) + \rho(\text{N}^4\text{H}_2)$
	1024(mw)	1007, 1010	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}) [\text{Cp}]$
1041(sh)	1040(w)	1040, 1048	$\nu_s(\text{CC}) [\text{Cp}(1)] + \delta(\text{CCH})$
1059(18,8)	1052(w)	1075, 1082, 1086	$\delta(\text{CCH})$
1103(51,3)	1104(m)	1105	$\nu_s(\text{CC}) [\text{Cp}(2)]$
	1206(w)	1224	$\nu_s(\text{CC}) [\text{Cp}(1)]$
1248(22,2)	1248(w)	1263	$\nu_s(\text{CC}) [\text{Cp}(1)] + \delta(\text{CC}^{11}\text{H})$
1290(5,1)	1294(mw)	1285	$\nu(\text{CN}^{4'}) + \delta(\text{CN}^2\text{H}) + \delta(\text{CC}^{11}\text{H})$
	1332(mw)	1297	$\delta_s(\text{CH}) [\text{Cp}(2)]$
1363(8,5)	1364(w)	1314, 1337	$\nu_a(\text{CC}) [\text{Cp}(1)]$
1388(6,0)	1381(w)	1342	$\nu_a(\text{CC}) [\text{Cp}(2)] + \delta(\text{CCH}) [\text{Cp}(2)]$
	1392(w)	1368, 1358	$\nu(\text{CN}^{2'}) + \delta(\text{CN}^2\text{H}) + \delta(\text{CCH}) [\text{Cp}]$
	1409(vw)	1402	$\delta(\text{CCH}) [\text{Cp}] + \delta(\text{CC}^{11}\text{H})$
	1453(mw)	1422, 1423	$\delta(\text{CCH}) [\text{Cp}]$
1465(11,9)	1465(sh)	1471	$\nu(\text{CC}^{11}) + \nu_a(\text{CC}) [\text{Cp}(1)] + \beta(\text{CCH})$
1534(8,5)	1531(vs)	1535	$\delta(\text{N}^{2'}\text{H})$
1593(78,6)	1599(vs)	1614	$\nu(\text{C}=\text{N}^{1'})$
1611(100)	1610(sh)	1657	$\delta(\text{NH}^4\text{H}_2) + \nu(\text{C}=\text{N}^{1'})$

* Corrigidas por um fator de ajuste, $\lambda = 0,9879$, segundo o método proposto em [16]; ** ν = stretching; δ = in-plane bending; β = out-of-plane bending; γ = rocking; ω = wagging; τ = torsion; π = tilt; Cp= anel ciclopentadienílico; Raman normal: () intensidade relativa das bandas, assumindo a banda em 807 cm^{-1} como possuindo intensidade 100; Infravermelho: () Intensidade das bandas: vw – muito fraca; w – fraca; m – média; s – forte; vs – muito forte

As bandas do grupo ferrocenil podem ser identificadas nos espectros Raman e no infravermelho da TFF quando comparadas com os espectros Raman e no infravermelho do ferroceno, por possuírem meia-largura menor do que as bandas do grupo tiossemicarbazona, sendo as mais intensas em 307, 933, 1105, 1248 cm^{-1} , o que concorda com a atribuição obtida através do cálculo teórico do espectro vibracional. As bandas em 307 e 1105 cm^{-1} apresentam-se pouco deslocadas em relação às bandas em 303 e 1104 cm^{-1} do espectro Raman do ferroceno [1-7] e são atribuídas ao estiramento simétrico das ligações Fe-Cp [$\nu_s(\text{FeCp})$], onde Cp = anel ciclopentadienílico e ao estiramento simétrico (respiração do anel) do Cp (2), ou seja, o anel ciclopentadienílico não ligado ao grupo tiossemicarbazona. As bandas em 933 e 1248 cm^{-1} também não são observadas no espectro do ferroceno e são atribuídas a $\nu(\text{CC}) [\text{Cp}(1)] + \delta(\text{CC}^{11}\text{H})$ e $\nu(\text{CC}) [\text{Cp}(1)] + \delta(\text{CC}^{11}\text{H})$, ou seja, são bandas atribuídas a modos vibracionais do anel ciclopentadienílico ligado ao grupo tiossemicarbazona.

O deslocamento de frequências da respiração do anel ciclopentadienílico de 1104 cm^{-1} no ferroceno para 1248 cm^{-1} no anel substituído na TFF pode ser explicado tendo em vista que este anel aromático está ligado ao grupo tiossemicarbazona, que possui alta deslocalização eletrônica, o que provoca grande interação entre os movimentos dos átomos deste grupo com o grupo Cp. Com efeito, o modo vibracional em 1248 cm^{-1} tem significativa contribuição da deformação angular no plano CC^{11}H , ou seja, uma coordenada normal de vibração pertencente ao grupo tiossemicarbazona.

As bandas mais intensas do espectro Raman da TFF são atribuídas a modos vibracionais do grupo tiossemicarbazona em 1593 e 1611 cm^{-1} , atribuídas a $\nu(\text{C}=\text{N}^{1'})$ e $\delta(\text{N}^{4'}\text{H}_2) + \nu(\text{C}=\text{N}^{1'})$, respectivamente. Existem bandas nos espectros Raman e no infravermelho da TFF que envolvem movimentos dos grupos tiossemicarbazona e ferrocenil, não sendo possível atribuí-las a nenhum dos grupos e caracterizando um acoplamento dos movimentos vibracionais dos dois grupos, como as bandas em 354, 383, 414, 609, 1392 cm^{-1} .

4 - Conclusões

Neste capítulo foi apresentada uma análise vibracional da TFF que será utilizada nos próximos capítulos dessa dissertação para interpretar os resultados obtidos pelas técnicas SERS e Raman ressonante. Os cálculos teóricos com a DFT apresentaram boa correlação com os valores experimentais, permitindo uma atribuição vibracional baseada nestes resultados para a TFF. Nos espectros SERS, serão analisadas as bandas em 307, 1105, 1594 e 1611 cm^{-1} , para se

caracterizar a configuração de adsorção da TFF em eletrodos metálicos. Nos espectros Raman ressonante, por outro lado, serão estudadas as bandas em 307, 933, 1105, 1594 e 1611 cm^{-1} para caracterizar a interferência entre os dois cromóforos.

5 - Referências bibliográficas

1. E.R. Lippincott, R.D. Nelson, *Spectrochim. Acta*, **10** (1958) 307.
2. H. Stammreich, R. Forneris; in A. Sado, R West, H.P. Fritz, L. Schafer; *Spectrochim. Acta*, **22** (1966) 509.
3. T.V. Long Jr., F.R. Huege, *Chem. Commun.*; (1968) 1239.
4. J. Bodenheimer, E. Loewenthal, W. Low, *Chem. Phys. Lett.*, **3** (1969) 509.
5. R.T. Bailey, *Spectrochim. Acta*, **27A** (1971) 199.
6. I.J. Hyams, *Chem. Phys. Lett.*, **18** (1973) 399.
7. E. Diana, R. Rossetti, P.L. Stanghellini, S.F.A. Kettle, *Inorg. Chem.*, **36** (1997) 382.
8. L.S. Pinheiro, M.L.A. Temperini, *J. Electroanal. Chem.*, **295** (1990) 169.
9. M.L.A. Temperini, M.R. dos Santos, V.R. Paoli Monteiro, *Spectrochim. Acta*, **51A** (1995) 1577.
10. M.M.B. Pessôa, G.F.S. Andrade, V.R. Paoli Monteiro, M.L.A. Temperini, *Polyhedron*, **20** (2001) 3133.
11. M.M.B. Pessôa, M.L.A. Temperini, *J. Raman Spectrosc.* **33** (2002) 50.
12. M.M.B. Pessoa, G.F.S. Andrade, M.R. dos Santos, M.L.A. Temperini, *J. Electroanal. Chem.*, **545** (2003) 117.
13. B.H. Loo, J. Leahey e Y.G. Lee, *Surf. Sci.*, **226** (1990) 119.
14. D.M. Wiles, T. Suprunchuk, *Can. J. Chem.*, **46** (1968) 1865.
15. Gaussian 98 (Revision A.7) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millan, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gompertz, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburg PA, 1998.
16. M.W. Wong, *Chem. Phys. Lett.*, **256** (1996) 391.

Capítulo IV

Monitoramento do comportamento faradáico da tiossemicarbazona do formilferroceno

1 – Introdução

A utilização de derivados de ferroceno na construção de sensores eletroquímicos amperométricos de glicose [1, 2], motiva a caracterização das modificações espectrais ocorridas devido processo redox do ferroceno e de seus derivados, a fim de entender os fenômenos que ocorrem neste tipo de dispositivo e assim, caracterizar a relação estrutura/propriedade dos compostos utilizados para este fim. A oxidação $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ no ferroceno é um processo eletroquimicamente reversível bem caracterizado em muitos trabalhos de literatura, sendo este par redox utilizado como eletrodo de referência pois o potencial redox é igual em diversos solventes [3].

Por outro lado, são vários os trabalhos eletroquímicos de redução de derivados de tiossemicarbazonas, que levaram a uma proposta geral para o mecanismo de redução [5]. Este seria um processo envolvendo quatro elétrons, levando à quebra da ligação N-N, gerando como produtos uma amina primária e o derivado de tiouréia correspondente. Como não existe na literatura nenhum trabalho espectroscópico de monitoramento do processo de redução da TFF, decidiu-se verificar se o mecanismo proposto ocorre para a redução deste composto.

O comportamento faradáico da TFF e alguns de seus derivados foi estudado por Graúdo *et al.* [4] na região de potenciais da oxidação/redução (redox) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ através de voltametria cíclica, e o processo foi considerado reversível para os compostos estudados. O potencial de meia onda ($E_{1/2}$) reportado para a TFF foi de 0,56 V vs. ECS.

Os processos faradáicos da TFF foram estudados nesta dissertação através das técnica SERS e de absorção no UV-visível *in-situ*. A técnica SERS tem sido utilizada com sucesso na caracterização de processos faradáicos em trabalhos deste grupo [6, 7] e de outros grupos de pesquisa [8, 9]. Em um trabalho recente foi caracterizada a redução da tiossemicarbazona do piridinacarbaldéido (PATs2) [6] através da técnica SERS, complementada pela espectroscopia de absorção no UV-visível *in-situ*, permitindo resolver uma dúvida existente na literatura sobre propostas conflitantes quanto ao caminho de redução deste composto [10-12]. Neste trabalho verificou-se que o caminho de redução do PATs2 proposto por Lund e Kitaev *et al.* é o correto

para este composto [6]. Os produtos dessa reação são: 2-picolilamina (ou 2-aminometilpiridina) e tiouréia. Estes resultados mostram a potencialidade da técnica SERS para determinação de processos faradáicos.

2 - Experimental

A TFF foi sintetizada como descrito no capítulo III.

Utilizou-se água desionizada ($R = 18,2 \text{ M}\Omega$) e acetonitrila (Aldrich) recém-distilada para a preparação das soluções eletrolíticas. Os sais KCl (Fluka) e NaClO_4 (Merck) com alto grau de pureza (P.A.) foram utilizados como recebidos.

Os eletrodos metálicos foram submetidos a ciclos de oxidação-redução para gerar a rugosidade necessária à obtenção dos espectros SERS.

O eletrodo de prata foi ativado na solução eletrolítica em que os espectros foram obtidos. A ativação foi realizada na presença de TFF em solução para melhorar a relação sinal/ruído dos espectros obtidos. Os ciclos de oxidação-redução consistiram em: (i) - solução aquosa $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl saturada de TFF, e aplicação de 3 ciclos de potencial entre -0,2 e 0,2 V vs Ag/AgCl, com velocidade de varredura (v) de 50 mV.s^{-1} ; (ii) - solução de acetonitrila $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 e 20 mM de TFF e aplicação de 7 ciclos de potencial entre -0,4 e 0,6 V vs Ag (eletrodo de quasi-referência [13]), com $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Os espectros obtidos com a ativação na presença do composto (ativação *in-situ*) não apresentaram diferenças significativas em relação aos espectros obtidos após ativação na ausência do composto (ativação *ex-situ*) e, como a relação sinal/ruído é maior quando se realiza a ativação *in-situ* devido à inclusão do composto nos *clusters* metálicos formados durante o processo de ativação, os espectros SERS em eletrodo de prata foram sempre obtidos utilizando este procedimento de ativação.

No caso do eletrodo de Au, os ciclos de oxidação-redução foram realizados *ex-situ* pois não se observa sinal do composto após ativação *in-situ*, talvez devido à decomposição do composto com o potencial de 1,2 V aplicado ao eletrodo de Au nos ciclos de oxidação-redução. A ativação consistiu de 25 ciclos de oxidação-redução entre -0,3 e 1,2 V vs Ag/AgCl em solução aquosa $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl, com $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ mesmo para os experimentos realizados em acetonitrila porque verificou-se que a ativação em acetonitrila não é efetiva para a obtenção dos espectros SERS. Após a ativação, o eletrodo foi lavado com a solução eletrolítica utilizada para obter os espectros SERS e imerso em solução do composto em estudo. O eletrodo ficou imerso por 24 h, para a adsorção do composto.

Os eletrodos de trabalho [Ag (99,9%) e Au (99,9%)] consistem de tarugos dos metais inseridos em Teflon^(R). A limpeza destes consistiu no polimento com uma lixa d'água com granulação de 600 mesh, lavagem com água desionizada e novo polimento com lixa d'água de 1000 mesh. Após esse procedimento, os eletrodos foram sonicados por 15 min em etanol absoluto e depois lavados abundantemente com água desionizada.

O contra-eletródo utilizado foi um fio de platina. O eletródo de referência em meio aquoso foi Ag/AgCl. Em meio de acetonitrila utilizou-se um eletródo de *quasi*-referência de Ag. Este tipo de eletródo é utilizado com sucesso em sistemas que não exijam potenciais altamente reprodutíveis [13], como é o caso deste trabalho. A figura IV-1 apresenta o esquema da célula espectroeletroquímica utilizada para obter os espectros SERS.

Figura IV-1 - Célula espectroeletroquímica utilizada para obter os espectros SERS.

Os espectros SERS foram obtidos no espectrômetro Renishaw Raman System 3000, equipado com um microscópio metalúrgico Olympus BH2-UMA com magnificação de 50X e detetor multicanal do tipo CCD (*Charge Coupled Display*). A radiação excitante foi a linha em 632,8 nm de um laser de He/Ne da Spectra Physics modelo 127-35. A potência na amostra foi sempre inferior a 2 mW para evitar decomposição. As medidas eletroquímicas para os espectros SERS foram realizadas em um potenciostato/galvanostato EG&G modelo PAR-263.

Para a obtenção dos voltamogramas cíclicos foi utilizada a mesma cela eletroquímica das medidas SERS. Os voltamogramas foram obtidos utilizando um potenciostato/galvanostato EG&G PAR-273 com registrador ECB modelo RC-400.

Os espectros de absorção no UV-visível *in-situ* foram obtidos em um espectrofotômetro HP-8453. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato EG&G modelo PAR-362. A concentração de TFF utilizada foi $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ na mesma solução eletrolítica dos espectros SERS. O esquema da célula espectroeletroquímica utilizada nestas medidas é apresentado na figura IV-2.

Figura IV-2 - Esquema da célula espectroeletroquímica utilizada para obter os espectros no UV-visível.

A cela utilizada foi uma cela comercial de quartzo com 10 mm de espessura, com uma tampa de Teflon com três furos, onde foram inseridos: eletrodo de referência (prata), eletrodo de trabalho (ouro), e contra-eletrodo (platina).

Como as dimensões reduzidas desta célula não permitiram a utilização de agitação, as medidas em cada potencial aplicado foram realizadas após um tempo de aplicação do potencial de 5 min para que houvesse difusão das espécies eventualmente formadas.

Como não foi possível preparar o composto aminometilferroceno foi realizado um cálculo teórico do seu espectro vibracional utilizando a mesma metodologia utilizada para a TFF, apresentado no capítulo III.

3 - Resultados e Discussão

A - Voltametria cíclica da TFF

Na figura IV-3 são mostrados os voltamogramas cíclicos de uma solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de TFF em acetonitrila $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 .

Figura IV-3 – Voltamogramas cíclicos da TFF em eletrodo de ouro, solução eletrolítica: acetonitrila/ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaClO_4 . (A) 0,0 a 0,7 V vs. Ag. Velocidades de varredura: a: 10; b: 20; c: 30; d: 50; e: 100 e f: 200 mV.s^{-1} ; (B) 0,0 a -1,5 V vs. Ag. Velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} . Nesta figura é também apresentado o voltamograma obtido para a solução eletrolítica pura.

Nos voltamogramas mostrados na figura IV-3A, obtidos na região de potenciais de 0,0 a 0,7 V vs Ag, com velocidade de varredura variando de 10 a 200 mV.s^{-1} observa-se um pico de corrente anódica em 0,55 V e o pico correspondente de corrente catódica em 0,5 V. Esse picos são atribuídos ao par redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ do grupo ferrocenil da TFF [4]. O alto valor do coeficiente de correlação para a relação linear (R^2) entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura neste intervalo de velocidades, figura IV-4, indica que o processo redox é reversível, como esperado para o grupo ferrocenil.

Na figura IV-3B é apresentado o voltamograma da TFF em eletrodo de ouro, em acetonitrila $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 . Este voltamograma foi realizado no intervalo de potenciais 0,0 a -1,6 V vs. Ag/AgCl. É também apresentado nesta figura o voltamograma da solução eletrolítica na ausência da TFF, utilizado como padrão de comparação com o voltamograma da

solução problema. Neste voltamograma é possível observar mudanças em relação ao da solução eletrolítica sem TFF, verificando-se a existência de corrente catódica em potenciais mais negativos que $-1,0$ V. Essa corrente pode ser atribuída a um processo faradáico envolvendo a TFF. Soucaze-Guillous e Lund [7] propuseram que este caminho de reação se aplique genericamente para as tiossemicarbazonas, resultando em uma amina primária, derivada da quebra da ligação NN do grupo tiossemicarbazona e o derivado de tiouréia correspondente.

Figura IV-4: Gráfico da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para uma solução de acetonitrila $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaClO_4 , $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de TFF. R^2 : coeficiente de correlação linear.

B - Espectros SERS da TFF – estudo da orientação molecular e processos faradâicos em eletrodos metálicos

I - Espectros SERS ex-situ

Na figura IV-5 são apresentados os espectros SERS *ex-situ* da TFF em eletrodo de ouro e prata, após adsorção do composto a partir de soluções aquosa $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl ou de acetonitrila $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaClO_4 obtidos após 20 horas de imersão do eletrodo para formação da monocamada do composto. O espectro Raman da TFF no estado sólido também é apresentado para fins de comparação.

Figura IV-5 – Espectro Raman da TFF no estado sólido e espectros SERS *ex-situ* da TFF adsorvida em eletrodo de ouro e prata, em diferentes soluções eletrolíticas, conforme indicado. $\lambda_0 = 632,8$ nm. * = bandas da acetonitrila

Nos espectros SERS *ex-situ* da TFF verifica-se que as bandas em 306, 1105 cm^{-1} , atribuídas ao grupo ferrocenil, têm intensidade relativa menor do que no espectro Raman do composto sólido, indicando que a adsorção do composto ocorre através do grupo tiossemicarbazona.

O espectro Raman normal de TFF no estado sólido apresenta bandas intensas em 1593 e 1611 cm^{-1} , atribuídas respectivamente a $\nu(\text{C}=\text{N}^{\text{I}'})$ e $\delta(\text{N}^{\text{4}'}\text{H}_2) + \nu(\text{C}=\text{N}^{\text{I}'})$. No espectro SERS

observa-se uma banda intensa em 1599 cm^{-1} . A banda em 1290 cm^{-1} observada no espectro Raman da TFF sólida, atribuída $\nu(\text{CN}^{4'}) + \delta(\text{N}^{2'}\text{H}) + \delta(\text{C}^{11}\text{H})$, encontra-se deslocada para 1294 cm^{-1} e com maior intensidade relativa no espectro SERS em eletrodo de prata. Todas as bandas citadas acima são atribuídas a modos normais que envolvem o grupo $\text{C}^{11}=\text{N}^{1'}-\text{N}^{2'}$, e sua intensificação indica que ocorre interação da TFF com o eletrodo metálico através do átomo de $\text{N}^{1'}$ do grupo tiossemicarbazona.

Observam-se no espectro SERS bandas em 1004 e 1500 cm^{-1} que não aparecem no espectro Raman da TFF sólida. No espectro no infravermelho da TFF, no entanto, está presente uma banda em 1001 cm^{-1} . Estas bandas são observadas no espectro SERS da tiossemicarbazida (TSC) (observadas em 1018 e 1513 cm^{-1} , respectivamente) em eletrodo de prata, como já discutido no capítulo II desta dissertação. Para a TSC estas bandas foram atribuídas a $\beta(\text{NH}_2) + \nu(\text{C}=\text{S})$ (1018 cm^{-1}) e $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{NH}_2)$ (1513 cm^{-1}) [14-16].

A banda em 1361 cm^{-1} , atribuída a $\nu_a(\text{CC})$ do anel ciclopentadienílico ligado ao grupo tiossemicarbazona [Cp(1)], sofreu intensificação no espectro SERS em relação ao sólido, indicando que o anel ciclopentadienílico está próximo à superfície metálica. Além disso, observa-se que a banda em 1105 cm^{-1} , atribuída a $\nu_s(\text{CC})$ [Cp(2)] apresenta-se com maior intensidade relativa do que a banda em 306 cm^{-1} , atribuída a $\nu_s(\text{FeCp})$. Os modelos para as regras de seleção do efeito SERS, discutidos na introdução desta dissertação sugerem que as bandas que apresentem maior intensificação nos espectros SERS sejam de modos vibracionais que possuam momento de dipolo de transição com a componente perpendicular à superfície. Uma vez que as bandas dos estiramentos simétricos dos anéis ciclopentadienílicos encontram-se intensificadas em relação à banda do estiramento Fe-Cp, tem-se uma indicação de que o anel ciclopentadienílico possui configuração normal à superfície metálica e, conseqüentemente, a ligação Fe-Cp possuiria configuração paralela à superfície com a adsorção da TFF. A figura IV-6 apresenta uma proposta para a conformação da TFF adsorvida sobre uma superfície metálica de acordo com as indicações apresentadas acima.

Figura IV-6 – Esquema com a proposta para a geometria de adsorção da TFF sobre superfícies metálicas.

Não são observadas diferenças consideráveis entre os espectros obtidos nos diferentes eletrodos metálicos. Da mesma maneira, não se observam diferenças marcantes quando se muda o solvente de água para acetonitrila. Estes resultados são uma indicação de que nem o substrato metálico nem o solvente utilizado interferem fortemente na geometria de adsorção da TFF. A discussão feita acima, portanto, é válida para todos os espectros.

II - Espectros SERS *in-situ* - Estudo dos processos faradâicos da TFF

A - Redução faradáica

Na figura IV-7 são apresentados os espectros SERS da TFF em eletrodo de prata com solução eletrolítica acetonitrila 0,1 mol.L⁻¹ de NaClO₄.

A relação sinal/ruído dos espectros SERS *in-situ* em potenciais negativos é baixa. Pode-se afirmar que a adsorção é a mesma proposta a partir dos espectros *ex-situ*. Para os potenciais onde ocorre redução do composto (-1,0 a -1,2 V) são observadas somente bandas atribuídas à acetonitrila. Nos espectros para potenciais mais negativos não são observadas mudanças significativas nas frequências observadas.

Para obter o espectro SERS da espécie reduzida aplicou-se potencial de -1,4 V por 40 minutos ao eletrodo e obteve-se o espectro SERS para este potencial após este período. O espectro obtido é apresentado na figura IV-8, com os espectros obtidos da TFF adsorvida. Após permanecer neste potencial, o eletrodo apresenta algumas regiões com manchas mais amareladas. Os espectros obtidos nestas regiões são equivalentes aos obtidos em diversas outras regiões mais claras do eletrodo, mas é diferente do espectro SERS da TFF.

Figura IV-7 – Espectros SERS da TFF adsorvida em eletrodo de prata com solução eletrolítica acetonitrila 0,1 mol.L⁻¹ NaClO₄. Os potenciais aplicados são indicados na figura. $\lambda_0 = 632,8$ nm; * = bandas do solvente.

O espectro SERS obtido após aplicação do potencial de $-1,4$ V por 40 min apresenta uma relação sinal/ruído muito superior às dos espectros SERS da TFF *in-situ*. Este fato, aliado ao longo tempo de aplicação do potencial de $-1,4$ V, potencial em que a TFF sofre redução de acordo com os resultados obtidos por voltametria cíclica, sugerem que o espectro obtido pode ser do produto de redução adsorvido ou deste composto depositado no eletrodo.

Figura IV-8 – Espectros SERS da TFF em eletrodo de ouro. Solução eletrolítica: acetonitrila / 0,1 mol.L⁻¹ NaClO₄. Potenciais aplicados indicados na figura. $\lambda_0 = 632,8$ nm; * = bandas do solvente.

Neste espectro são observadas bandas do grupo ferrocenil em 307, 425, 636, 1103 e 1460 cm⁻¹, e bandas na região de 1000 e 1600 cm⁻¹. Se este composto for o produto de redução da TFF, ele deve ser o aminometilferroceno, que apresenta o grupo amino, que por sua vez, apresenta bandas fortes na região de 1600 e 1000 cm⁻¹ [17]. Como não foi possível sintetizar este composto para comparar seu espectro com o espectro do produto de redução da TFF, foram realizados cálculos das frequências vibracionais utilizando o mesmo procedimento adotado para a TFF. Os resultados obtidos nestes cálculos, considerando apenas as bandas observadas no espectro SERS também são apresentados na tabela IV-1.

Tabela IV-1 - Bandas observadas no espectro SERS da TFF em -1,4 V e uma atribuição deste espectro

Frequências observada / cm ⁻¹	Frequências características do grupo CH ₂ -NH ₂ [17]	Frequências calculadas - aminometilferroceno* / cm ⁻¹	Atribuição [17-19]**
307		329	$\nu(\text{FeCp}_2)$
425		425	$\delta(\text{CC}^{11}\text{N}^{11}) + \beta(\text{CCC})$
636		667	$\beta(\text{CCC}) + \beta(\text{NH})$
827	750-850	853	$\omega(\text{NH}_2)$
991	1035-1045	1012	$\nu(\text{C-N})$
1103		1060	$\nu_s(\text{CC}) \text{ Cp (2)}$
1199		1105	$\nu_s(\text{CC}) \text{ anel Cp (1)} + \nu(\text{CN})$
1236		1232	$\nu_s(\text{CC}) \text{ Cp (1)} + \nu(\text{CC}^{11}) + \delta(\text{CH})$
1292		1314	$\tau(\text{NH}_2)$
1460		1429	$\nu_a(\text{CC}) \text{ do Cp (1)}$
1592	1590-1650	1695	$\delta(\text{NH}_2)$

* - Frequências calculadas multiplicadas por um fator de ajuste $\lambda = 0,9879$ [21], valor utilizado para a TFF (ver tabela III-1); ** ν = estiramento; δ = deformação angular no plano; β = def. ang. fora-do-plano; ρ = rocking; ω = wagging; Cp (1) = anel ciclopentadienílico ligado ao substituinte.

As frequências obtidas através deste cálculo foram multiplicadas por um fator de ajuste, λ , utilizando o procedimento sugerido por Wong. Como não está disponível o espectro vibracional da aminometilferroceno para que o fator de ajuste fosse calculado, para obter o valor de λ , foi utilizado o mesmo valor obtido para a TFF e compararam-se os valores finais obtidos com os valores experimentais. Os cálculos teóricos foram realizados para a molécula livre, um sistema diferente da molécula adsorvida numa superfície metálica, entretanto, estes cálculos corroboram uma atribuição do espectro obtido à presença de aminometilferroceno no eletrodo metálico.

Para comprovar a redução da TFF foram obtidos os espectros no UV-visível *in-situ* do composto nas mesmas condições experimentais dos espectros SERS. Na figura IV-9 são apresentados os espectros no UV-vis *in-situ* da TFF na mesma solução eletrolítica utilizada nos espectros SERS.

O espectro eletrônico da TFF em solução para potencial de 0,0 V apresenta a banda em 312 nm muito mais intensa do que no espectro da TFF no estado sólido, apresentado na figura V-1. Esta variação de intensidade é provavelmente devida a interações com o solvente. Nestes espectros observa-se, para potenciais mais negativos que -0,8 V a diminuição desta banda, atribuída à transição $n-\pi^*$ do orbital molecular centrado principalmente nas ligações $\text{C}=\text{N}^{11}$ e $\text{C}=\text{S}$ do grupo tiossemicarbazona [20]. A diminuição dessa banda indica que o grupo $\text{C}=\text{N}^{11}$ foi afetado pelo processo faradáico. Observa-se também que as bandas em 220 e 255 nm

coalescem neste mesmo intervalo de potenciais. Na figura IV-10 são apresentados os espectros no UV-visível deste sistema no potencial de -1,4 V para diferentes tempos de obtenção dos espectros.

Figura IV-9 - Espectros no UV-visível in-situ da TFF ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) em acetonitrila $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 . Potenciais indicados na figura.

Figura IV-10 - Espectros no UV-visível in-situ da TFF em acetonitrila $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 com potencial aplicado de -1,4 V em função do tempo de aplicação do potencial.

Nestes espectros observa-se que a banda em 312 nm sofre diminuição significativa de intensidade e deslocamento para menor comprimento de onda, concomitante com o aumento de intensidade de uma nova banda em 243 nm. Esta nova banda é atribuída à formação de tiouréia em solução ($\lambda_{\text{max}}(\text{tiouréia}) = 240 \text{ nm}$ [7]) pela redução da TFF para potenciais mais negativos que -0,8 V.

Os resultados obtidos pelas técnicas SERS e UV-visível *in-situ* indicam como produtos de redução da TFF em solução de acetonitrila $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 os compostos aminometilferroceno e tiouréia, como representado na figura IV-11. Estes resultados estão de acordo com o caminho de reação proposto por Soucaze-Guillous e Lund para a redução de tiosemicarbazonas [5].

Figura IV-11: Proposta dos produtos de redução da TFF em eletrodos de Au e Ag obtida a partir de dados espectroscópicos

B - Oxidação

Para caracterizar as mudanças espectrais durante este processo de oxidação foram obtidos os espectros SERS da TFF em eletrodo de ouro em solução de acetonitrila $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 para potenciais positivos, apresentados na figura IV-12.

Nestes espectros observa-se que para potenciais positivos a intensidade das bandas da TFF e a relação sinal/ruído se mantêm praticamente inalteradas até 0,5 V, diminuindo para potenciais mais positivos. A perda do sinal SERS para potenciais positivos apresentado na figura IV-12, pode ser devida à espécie oxidada deixar o eletrodo ou à decomposição do composto (química ou causada pela incidência do laser), já que a espécie oxidada do ferroceno, chamada ferriceno, é em geral mais reativa do que a reduzida [21].

Para comprovar se ocorre decomposição da TFF na forma oxidada, o espectro para potencial de 0,0 V após a oxidação em 0,7 V foi obtido instantaneamente e após a aplicação do potencial de 0,0 V por 4 horas, conforme apresentado na figura IV-13.

Figura IV-12 - Espectros SERS da TFF em eletrodo de ouro em acetonitrila 0,1 mol.L⁻¹ de NaClO₄. Potenciais indicados na figura. $\lambda_0 = 632,8$ nm; * = bandas do solvente.

Nesta figura observa-se que o espectro obtido após aplicação de 0,0 V por 40 min depois da oxidação da TFF é equivalente ao espectro em 0,0 V antes da oxidação do composto, exceto pela variação na intensidade relativa de algumas bandas e pela menor relação sinal/ruído. Essa relação sinal/ruído menor após a oxidação pode ser explicada pela observação experimental de que, em geral, o eletrodo de ouro perde a ativação quando se aplica potencial próximo da oxidação do metal. Esse resultado é uma indicação de que o produto de oxidação da TFF deixa o eletrodo após o processo de oxidação e, quando o potencial volta para 0,0 V, não se observa o composto reduzido instantaneamente porque a adsorção da TFF é lenta. É

interessante lembrar que para o processo de *self-assembly* da TFF em eletrodo de ouro tornar-se eficiente para a obtenção de espectros SERS de boa qualidade é necessário um período de 24 h, indicando que a espécie oxidada deixa a superfície do eletrodo, provavelmente devido à maior repulsão eletrostática do grupo ferrocenil oxidado, e após nova redução, o processo de adsorção é lento, da mesma forma que o observado para o processo de *self-assembly*.

Figura IV-13 - Espectros SERS da TFF em acetonitrila 0,1 mol.L⁻¹ de NaClO₄. Potencial aplicado de 0,0 V: A - antes da oxidação da TFF; B - depois da oxidação da TFF instantâneo e C - após 40 min de aplicação de 0,0 V. $\lambda_0 = 632,8$ nm. * = bandas do solvente.

Foram obtidos também os espectro de absorção no UV-visível *in-situ* da TFF para caracterizar as mudanças nestes espectros devido à oxidação do grupo ferrocenil. Estes espectros são apresentados na figura IV-14.

Figura IV-14 - Espectros de absorção no UV-visível *in-situ* da TFF em acetonitrila 0,1 mol.L⁻¹ de NaClO₄.

Não se observa qualquer mudança significativa nos espectros UV-visível da TFF em função do potencial nesta série de espectros, mesmo para potenciais tão positivos quanto 1,0 V. Na literatura [21] reporta-se a mudança de cor de laranja para verde quando o ferroceno é oxidado em solução, o que significa o deslocamento da banda de absorção no visível para maiores comprimentos de onda. Este processo, no entanto, não é observado para a TFF. A deslocalização eletrônica existente no composto devido à presença de uma extensa nuvem de elétrons π pode ser responsável por essa propriedade do composto.

4 - Conclusões

Através da técnica SERS foram caracterizados os processos de adsorção e, em conjunto com a espectroscopia de absorção no UV-visível *in-situ*, os processos faradáicos da TFF, em eletrodos de prata e ouro.

Verificou-se através da técnica SERS que a adsorção da TFF ocorre através dos átomos de enxofre e do átomo de N^{1'}, e o composto tem uma configuração de adsorção que apresenta o grupo ferrocenil próximo à superfície metálica, com a ligação Cp-Fe-Cp paralela à superfície.

Verificou-se que os produtos da redução faradáica da TFF são aminometilferroceno, detectado no espectro SERS após aplicação de potencial de -1,4 V por 40 min, e tiouréia, detectado no espectro no UV-visível para potenciais mais negativos que -0,8 V.

No processo de oxidação observa-se a perda do sinal SERS para potenciais mais positivos que 0,4 V, e no potencial de oxidação da TFF (0,55 V), não se observa sinal do composto. Nos espectros no UV-visível não foram observadas variações significativas no espectro mesmo para potenciais tão positivos quanto 1,0 V.

5 - Referências bibliográficas

1. A.E.G. Cass, G. Davis, G.D. Francis, H.A.O. Hill, W.J. Aston, I.J. Higgins, E.V. Plotkin, L.D.L. Scott, A.P.F. Turner, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 667.
2. A. Badia, R. Carlini, A. Fernandez, F. Battaglini, S.R. Mikkelsen, A.M. English, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 7053.
3. F. Foerster, *Elektrochemie Wasseriger Iosugen*, 3^a ed., Johann Ambrosius Barth, Leipzig (1972) pg. 175.
4. J.E.J.C. Graúdo, C.A.L. Filgueiras, A. Marques-Netto, A.A. Batista, *J. Braz. Chem. Soc.*, **11** (2000) 237.
5. B. Soucaze-Guillous, H. Lund, *J. Electroanal. Chem.*, **423** (1997) 109.
6. P. Corio, M.L.A. Temperini, P.S. Santos, J.C. Rubim, *Langmuir*, **15** (1999) 169.
7. M.M.B. Pessôa, G.F.S. Andrade, M.R. dos Santos, M.L.A. Temperini, *J. Electroanal. Chem.*, **545** (2003) 117.
8. C.D. Tait, T.M. Vess, D.W. Wertz, *Chem. Phys. Lett.*, **142** (1987) 225.
9. Y.H. Zhang, D.M. Chen, T.J. He, F.C. Liu, *Spectrochim. Acta*, **57A** (2001) 2599.
10. A.G. Pozdeeva, E.G. Nonikov, *J. Appl. Chem. USSR*, **39** (1966) 2508.
11. Y.P. Kitaev, G.K. Budnikov, T.V. Troepol'skaya, I.M. Skrevkova, *J. Gen. Chem. USSR*, **37** (1967) 1362.
12. H. Lund, *Acta Chim. Scandin.*, **13** (1959) 249.
13. A.M.O. Brett, C.M.A. Brett, *Electroquímica: princípios, métodos e aplicações*, Almedina, Coimbra (1996) p. 27(?).

14. G. Keresztury, M.P. Marzocchi, *Spectrochim. Acta*, **31A** (1975) 275.
15. D.N. Sathyanarayana, K. Volka, K. Geetharani, *Spectrochim. Acta*, **33A** (1977) 517.
16. B.H. Loo, J. Leahey, Y.G. Lee, *Surf. Sci.*, **226** (1990) 119.
17. F.R. Dollish, W.G. Fateley e F.F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*; John Wiley & Sons, New York (1974) pg. 35-39.
18. J. Bodenheimer, E. Loewenthal, W. Low; *Chem. Phys. Lett.*, **3** (1969) 715.
19. I.J. Hyams, *Chem. Phys. Lett.*, **18** (1973) 399.
20. M.W. Wong, *Chem. Phys. Lett.*, **256** (1996) 169.
21. H. Beraldo, R. Lima, L.R. Teixeira, A.A. Moura, D.X. West, *J. Mol. Struct.*, **559** (2001) 99.
22. A. Togni, T. Hayashi (orgs.), *Ferrocenes: homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science*, VCH, Weinheim (1995).

Capítulo V

Comportamento Raman ressonante da TFF e do ferroceno

1 - Introdução

Desde a descoberta acidental do ferroceno, em 1951 [1], foram inúmeros os esforços para a elucidação de sua estrutura eletrônica, devido à sua utilização como composto modelo para o estudo de composto organometálicos e as suas propriedades como supressor de fluorescência [2]. Diversos trabalhos da literatura tratam deste assunto, como os trabalhos nas referências 2-7, por exemplo. Nestes trabalhos verificou-se que o ferroceno é um composto diamagnético, apresentando, portanto, configuração de *spin* baixo, com todos os elétrons da configuração d^6 do íon Fe^{2+} emparelhados. Atualmente, o comportamento eletrônico de derivados de ferroceno continua sendo bastante estudado e as propriedades eletrônicas deste composto são utilizadas em grande número de aplicações em fotoquímica e fotobiologia [2].

A espectroscopia Raman ressonante, por outro lado, foi pouco utilizada para a elucidação da estrutura eletrônica do ferroceno devido à fotodecomposição que o composto sofre em solução, mesmo com a utilização de baixa potência de laser. Sassi *et al.* [8] reportaram um trabalho utilizando a espectroscopia Raman ressonante tentando elucidar a estrutura eletrônica do ferroceno em soluções de acetonitrila ou ciclohexano. Neste trabalho, obtiveram o perfil de excitação Raman ressonante das bandas em 305 e 1100 cm^{-1} e identificaram comportamentos diferentes entre os dois perfis, com a banda em 1100 cm^{-1} apresentando o máximo de intensificação para a radiação excitante mais próxima da ressonância com a transição em 440 nm do ferroceno, enquanto a banda em 305 cm^{-1} apresentou um mínimo nesta região. Segundo o modelo proposto pelos autores, o mecanismo de intensificação para a banda em 305 cm^{-1} envolve a participação de um termo não-Condon, ou seja do termo B, enquanto a intensificação da banda em 1105 cm^{-1} envolve apenas o termo A.

Os autores atribuíram este comportamento diferenciado à existência de duas transições eletrônicas d-d na região entre 400 e 500 nm, como proposto por Sohn *et al.* [3], sendo que a primeira envolveria um orbital molecular centrado principalmente nos anéis ciclopentadienílicos e a segunda em um orbital molecular centrado no átomo de Fe. O comportamento do perfil de excitação da banda em 305 cm^{-1} indica que pode estar ocorrendo um efeito de desintensificação

na região da ressonância com a transição em 440 nm. No trabalho de Sassi *et al.*, no entanto, não é possível verificar se ocorre interferência eletrônica porque a radiação de maior energia utilizada foi a linha em 457,9 nm de um laser de Ar⁺.

Neste trabalho, por outro lado, os autores reportam que a solução-mãe utilizada para a obtenção dos espectros apresentava corpo de fundo quando armazenada por períodos longos. Esse fato pode ser devido à maior reatividade do ferroceno em solução. Nesta dissertação foram realizados experimentos utilizando acetonitrila, mesmo solvente de Sassi *et al.* para obter os perfis Raman ressonante da tiossemicarbazona do formilferroceno (TFF) e também foi observada a formação de corpo de fundo para radiações excitantes próximas à ressonância, mesmo com a utilização de cela rotatória vedada e borbulhando N₂(g) na solução por 15 min antes da obtenção de cada espectro. Devido a este problema, os perfis de excitação foram obtidos para as amostras no estado sólido.

A tiossemicarbazona do formilferroceno (TFF) apresenta um espectro eletrônico com três transições na região entre 300 e 500 nm, em 312, 370 e 471 nm no estado sólido. Estas transições são atribuídas, como discutido na seção de resultados e discussão, respectivamente, à transição n- π^* do grupo tiossemicarbazona e a duas transições d-d, centradas no átomo de ferro do grupo ferrocenil. A proximidade em energia e a sobreposição das bandas eletrônicas no espectro experimental entre estas transições é favorável para que ocorra interação entre os diferentes cromóforos da TFF.

O objetivo deste trabalho é caracterizar a estrutura eletrônica da TFF e verificar a interação entre os cromóforos ferrocenil e tiossemicarbazona existentes nesta molécula. Para obter estas informações foram levantados os perfis de excitação Raman ressonante das bandas mais intensas da TFF e foram realizados cálculos dos perfis de excitação através do método da transformada [9, 10]. Como não existe na literatura o perfil Raman ressonante do ferroceno no estado sólido, foram também obtidos os espectros Raman ressonante deste composto para comparação com os resultados obtidos para a TFF.

2 – Parte Experimental

A síntese da tiossemicarbazona do formilferroceno (TFF) foi descrita no capítulo III.

O ferroceno (Aldrich) foi utilizado como recebido.

O espectro de reflectância foi obtido no espectrofotômetro de varredura UV-vis-NIR Shimadzu modelo UV3101PC.

Os espectros Raman ressonante foram obtidos no espectrômetro Raman Jobin Yvon U1000 equipado com duplo monocromador. A detecção do sinal foi realizada utilizando uma fotomultiplicadora. A fenda espectral, que pode ser controlada neste equipamento pelo ajuste de quatro fendas mecânicas, foi mantida em 7 cm^{-1} para todos os espectros obtidos.

Utilizou-se um padrão interno para a quantificação das variações espectrais em função do comprimento de onda da radiação excitante. O padrão escolhido foi Na_2SO_4 (Aldrich - P.A.), utilizado sem purificação. O uso de padrão interno na espectroscopia Raman ressonante visa corrigir as variações espectrais devido à absorção diferenciada das radiações excitantes pelo composto, reabsorção da luz espalhada e a resposta dos componentes do espectrômetro, como a rede de difração e a fotomultiplicadora, nas diferentes radiações excitantes utilizadas.

Para a TFF, a proporção em massa ideal para a obtenção dos espectros Raman TFF: Na_2SO_4 foi 1:7. No caso do ferroceno, a proporção de 1:1 (m/m) ferroceno: Na_2SO_4 foi utilizada para a obtenção dos espectros Raman. Foi utilizada célula rotatória para sólidos construída no laboratório. No caso do ferroceno, a amostra foi mantida em atmosfera de N_2 durante a aquisição dos espectros Raman para evitar a fotodecomposição do composto na presença de oxigênio.

A potência do laser foi mantida em 40 mW no caso da TFF e 20 mW no caso do ferroceno para evitar decomposição das amostras.

As radiações excitantes e os tipos de laser utilizados são apresentados na tabela V-1.

Tabela V-1: Radiações excitantes e tipos de laser utilizados para obter os espectros Raman ressonante

Laser	Radiações excitantes / nm
Kr ⁺ - Coherent série Innova 90	406,7 – 413,1 – 647,1
Ar ⁺ - Coherent série Innova 90	363,8 – 457,9 – 476,5 – 488 – 496,5 – 501,7 – 514,5
Corante (Rodamina 6G) – Coherent modelo 599 Standing Wave Dye Laser	563,4 – 573,5 – 584,5 – 595,2 – 600,3 – 609,6 – 617,1

3 – Resultados e Discussões

1 - Espectro eletrônico de reflectância da TFF e do ferroceno no estado sólido

A figura V-1A apresenta o espectro de reflectância difusa da TFF no estado sólido, juntamente com a transformação deste espectro para escala de absorbância através da transformação de Kubelka-Munk e a figura V-1B apresenta o espectro de reflectância difusa do ferroceno no estado sólido e o espectro após aplicação da transformada de Kubelka-Munk. Para o ferroceno também é apresentado o espectro do composto em solução de acetonitrila, que inclui a região do espectro entre 190 e 220 nm, em que o espectro de reflectância difusa não é confiável, devido a limitações experimentais.

As atribuições das bandas do espectro de reflectância difusa para os dois compostos, baseada em trabalhos da literatura [2-7, 9, 10], são apresentadas na tabela V-2.

Diversos trabalhos da literatura discutem a atribuição do espectro eletrônico do ferroceno (por exemplo, as referências 2-7). O trabalho de Sohn *et al.* [3] apresenta duas bandas na região de 420 a 500 nm. Estas bandas foram identificadas a partir do espectro de um monocristal de ferroceno em temperatura de hélio (He) líquido e foram atribuídas a duas transições d-d. Os trabalhos de Rohmer *et al.*, Haaland, Rühl e Hitchcock, Giordan *et al.* e Fery-Forgues e Delavaux-Nicot [2, 4-7], por outro lado atribuem apenas uma transição na região entre 420 e 500 nm, à transição d-d.

No espectro obtido para o ferroceno no estado sólido, observa-se um ombro na banda com centro em 473 nm, e para efeito de desconvolução considerou-se a existência de duas bandas dentro desta envoltória. No espectro da TFF, por outro lado, observou-se uma banda simétrica nesta região em 471 nm e na desconvolução do espectro eletrônico, considerou-se apenas uma transição nesta região. Observa-se no espectro eletrônico da TFF uma outra banda em 370 nm, que também é observada no espectro do ferroceno e atribuída a outra transição d-d do grupo ferrocenil.

A banda em 312 nm observada no espectro de reflectância da TFF não é observada no espectro eletrônico do ferroceno. Esta banda é atribuída à transição $n-\pi^*$ do grupo tiossemicarbazona [11, 12]. Esta transição eletrônica envolve orbitais moleculares centrados principalmente nos grupos $C=N^I$ e $C=S$.

Figura V-1 - Espectros eletrônicos: (A) da TFF no estado sólido. (B) do ferroceno no estado sólido. São também apresentados os espectros em % Reflectância, linha tracejada, e após uma transformada de Kubelka-Munk, o espectro em unidade de absorvância em linha contínua; (C) da TFF em solução de acetonitrila na região entre 190 e 700 nm; (D) do ferroceno em solução de acetonitrila na mesma região do espectro anterior.

Tabela V-2 - Atribuição das bandas do espectro eletrônico de reflectância da TFF

Comprimento de onda / nm [número de onda / cm^{-1}]		Atribuição
TFF	ferroceno	
212 [47 169] (solução)	198 [50 505] (solução)	π -d (L-M CT)
224 [44 643] (238 - sol.)	243 [41 152] (solução)	π -d (M-L CT)
265 [37 736]	285 [35 088]	π -d (L-M CT)
312 [32 051]		n- π^* (tiossemicarbazona)
370 [27 027] (358 - sol.)	334 [29 940]	d-d
471 [21 231] (456 - sol.)	422 [23 697], 491 [20 366]	d-d

Os dados de entrada para o método da transformada consistem das bandas do espectro eletrônico do composto. Para caracterizar a contribuição de cada transição eletrônica para o perfil calculado é necessário fazer a desconvolução das bandas do espectro eletrônico. Na figura V-2 é apresentada uma desconvolução realizada para o espectro de reflectância da TFF e do ferroceno.

Figura V-2 - Espectro de reflectância difusa e a desconvolução utilizada nos cálculos dos perfis de excitação: (A) da TFF no estado sólido; (B) do ferroceno no estado sólido.

O algoritmo utilizado para a desconvolução do espectro eletrônico pelo programa Grams/32^(R) depende da definição de um valor inicial para o número e a forma das bandas para calcular o melhor ajuste da curva [13]. Este algoritmo determina a melhora do ajuste através da equação:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=0}^n \left(\frac{D_e - D_c}{\text{RMS}} \right)^2}{(n - f)}$$

Onde: χ^2 = chi quadrado reduzido, que atua como o coeficiente para testar a qualidade do ajuste; D_e = pontos dos dados experimentais; D_c = pontos do ajuste calculado; RMS = média da raiz quadrada de uma estimativa do ruído no dado experimental; n = número de pontos no dado experimental; f = número de variáveis considerando todos os picos na região ($n - f$ é, portanto, o número de graus de liberdade para obter o ajuste da curva).

A partir desta equação deduz-se que o coeficiente de ajuste χ^2 é simplesmente uma medida da diferença entre o dado experimental e o ajuste calculado. Este algoritmo pode, portanto, encontrar os melhores valores apenas baseando-se nos dados iniciais, e não pode indicar diretamente qual o melhor número de picos a ser utilizado no cálculo. Na realidade, quanto maior for o número de picos adicionados, menor o número de graus de liberdade para o ajuste e, conseqüentemente, melhor o ajuste obtido. Para os espectros da TFF e do ferroceno foram, por esses motivos, primeiro realizada uma atribuição dos espectros eletrônicos para depois obter-se uma desconvolução do espectro eletrônico. O valor χ^2 obtido para a desconvolução do espectro da TFF foi de 2,33 (o valor considerado satisfatório é $\chi^2 < 3$) e o coeficiente de correlação (R^2) entre o espectro calculado e o experimental foi de 0,998. Com a inclusão de uma segunda banda na região entre 420 e 550 nm para o ajuste do espectro da TFF obtém-se um melhor ajuste do cálculo, mas esta melhora pode ser atribuída ao aumento no número de graus de liberdade para cálculo do parâmetro χ^2 , descrita acima e, para o cálculo dos perfis teóricos foram utilizadas como dados de entrada as curvas obtidas nestas desconvoluções. Para o cálculo dos perfis de intensificação do ferroceno foi também considerada a banda em 198 nm para caracterizar a interferência eletrônica.

Na figura V-2 observa-se também que existe uma extensa região em que ocorre sobreposição entre as bandas eletrônicas nos espectros de reflectância difusa tanto da TFF quanto do ferroceno, o que aponta para a possibilidade de ocorrência de interferência eletrônica entre os estados eletrônicos excitados dos compostos, observada nos espectros Raman ressonante, apresentados na seção seguinte.

2 - Espectros Raman ressonante

A figura V-3A apresenta os espectros Raman ressonante da TFF em diversas radiações excitantes e a figura V-3B os espectros do ferroceno. A partir destes espectros construiu-se o perfil de excitação Raman ressonante para as bandas mais intensas dos espectros Raman dos dois compostos. As relações de intensidade foram calculadas em relação ao padrão interno (Na_2SO_4) que apresenta um banda intensa em 994 cm^{-1} e foram normalizadas pelo valor de intensidade relativa obtido com comprimento de onda em $647,1\text{ nm}$, radiação excitante fora da ressonância da TFF. Os resultados obtidos são apresentados na figura V-4, junto com o espectro de reflectância de cada composto para comparação.

Nos perfis de excitação de todas as bandas apresentados na figura V-4 observa-se que ocorre um mínimo de intensidade nas bandas dos espectros na região de ressonância da radiação excitante com uma transição eletrônica tanto para o ferroceno como para a TFF. Esse comportamento é denominado efeito anti-ressonante [14], pois na região de uma transição eletrônica é observado um mínimo e não um máximo de intensidade. A desintensificação observada ocorre devido a uma interferência entre os estados eletrônicos dos compostos, que surge da sobreposição das funções de onda destes estados eletrônicos.

Figura V-3 - A - Espectros Raman ressonantes da TFF. B - Espectros Raman ressonantes do ferroceno. Radiações excitantes indicadas na figura. * = banda do Na_2SO_4 utilizada como padrão interno.

Figura V-4 - (■)Perfis de excitação Raman ressonante da TFF e do ferroceno conforme indicado em cada figura. Os espectros de absorção dos dois compostos são apresentados para comparação.

A - Ferroceno

I - Banda em 306 cm⁻¹

Os perfis de excitação das bandas em 306 e 1105 cm⁻¹ do espectro Raman do ferroceno apresentam mínimo de intensidade na região de ressonância com a banda eletrônica em 473 nm, e no espectro com radiação excitante em 363,8 nm, ocorre um novo aumento na intensidade das bandas, em maior proporção para a banda em 306 cm⁻¹, como pode ser verificado na figura V-4.

Para o cálculo dos perfis de intensificação do ferroceno foram utilizadas 3 bandas do espectro eletrônico, em 198 (observada no espectro em solução), 422 e 491 nm. A banda em 198 nm foi incluída no cálculo dos perfis através de uma equação aproximada, equação (1), para a intensidade Raman [15], pois as radiações excitantes estão distantes da ressonância com esta banda.

$$I_R = \left(\frac{\bar{\nu}_e - \bar{\nu}_0}{(\bar{\nu}_e - \bar{\nu}_0)^2 + \Gamma^2} + i \frac{\Gamma}{(\bar{\nu}_e - \bar{\nu}_0)^2 + \Gamma^2} \right) a \quad (1)$$

Nesta equação, os parâmetros de ajuste utilizados são: o fator de amortecimento (Γ) e um termo de ajuste, a , da intensidade da banda aos dados experimentais. Dessa forma, é possível ajustar a largura do perfil calculado, além de sua intensidade, já que Γ é proporcional à largura da banda. A manipulação da largura do perfil calculado para a banda em 198 nm é importante pois esta banda foi observada no espectro do ferroceno em solução, e espera-se que no espectro do composto sólido esta banda seja mais larga, devido às interações intermoleculares mais intensas no estado sólido.

Os parâmetros que levaram ao melhor ajuste obtido considerando estas bandas do espectro eletrônico para as duas bandas Raman do ferroceno estudadas, juntamente com os valores relativos para o termo de acoplamento Condon (que representam os valores relativos para o fator de acoplamento tipo Condon linear para cada transição, e o fator de amortecimento), Γ , para a banda em 198 nm são apresentados na figura V-5. Nesta figura, como em todas as figuras deste capítulo que apresentam perfis de intensificação, é também apresentado o espectro de absorção da TFF no estado sólido para comparação.

Figura V-5: Ajuste do perfil de excitação calculado (—) com o perfil experimental (■) para as bandas em 306 e 1105 cm⁻¹ do espectro Raman do ferroceno, conforme indicado na figura. São apresentados os valores relativos para os termos de acoplamento Condon para as bandas do espectro eletrônico em 415 e 475 nm e o valor de Γ para a banda em 198 nm. (---) espectro de reflectância difusa do ferroceno no estado sólido.

Na figura V-5 observa-se que os perfis calculados reproduzem o comportamento geral do perfil experimental, mas não apresentam concordância completa com este, principalmente na região de menores números de onda, em que perfil experimental apresenta um patamar que não pôde ser reproduzido pelo perfil calculado. Estes desvios podem ser devido a dois motivos:

(1) o tratamento da banda em 198 nm através de uma equação aproximada. Este tratamento mostrou-se importante, no entanto, pois permitiu que se ajustasse uma largura ideal do perfil desta banda eletrônica a fim de se reproduzir o perfil de excitação experimental; (2) Na região de menores números de onda, a aproximação de que apenas o termo ressonante do tensor de polarizabilidade (capítulo I) pode não ser mais válida, uma vez que nesta região de frequências, o termo ressonante pode não ser muito maior do que o termo não-ressonante. Os resultados obtidos com os perfis calculados, apesar das limitações descritas acima permitem, ainda assim, que se verifiquem algumas características dos perfis de excitação estudados, discutidos abaixo.

O valor de Γ de $10\,000\text{ cm}^{-1}$ foi obtido para a transição em 198 nm para o ajuste dos perfis calculados para as duas bandas vibracionais, indicando que a banda em 198 nm deve ser mais larga no espectro do ferroceno no estado sólido do que o observado no espectro em solução, estendendo-se por uma larga região de frequências.

Os valores relativos dos termos de acoplamento para as transições em 415 e 475 nm, para as bandas vibracionais indica que as duas vibrações apresentam maior deslocamento da curva de energia potencial na transição eletrônica em 415 nm, sendo a diferença mais marcante para a banda em 306 cm^{-1} .

B - TFF

Os perfis de excitação experimentais para as bandas vibracionais da TFF estudadas podem ser agrupados em três tipos, que diferem no comportamento da intensificação na região de maior energia. Um grupo tem desintensificação na região de 360 nm, outro grupo tem intensificação nessa região e o último grupo apresenta comportamento de intensificação suave nesta região.

I - Banda em 306 cm^{-1}

O perfil de excitação para a banda em 306 cm^{-1} do espectro Raman da TFF apresenta diferenças marcantes em relação ao perfil do modo vibracional equivalente do ferroceno, pois neste perfil observa-se um pico de intensificação para as radiações em 406,7 e 413,1 nm, onde para o ferroceno existe um mínimo de intensificação. Na primeira tentativa para obter o perfil de excitação teórico para a banda em 306 cm^{-1} do espectro Raman da TFF foram inicialmente consideradas duas bandas do espectro eletrônico, em 370 e 471 nm, atribuídas a transições d-d, pois diferente do ferroceno, o espectro eletrônico em solução da TFF não apresenta uma banda tão intensa na região de 200 nm. O melhor ajuste entre os dados experimentais e o cálculo

teórico é apresentado na figura V-6, juntamente com o valor relativo dos termos de acoplamento tipo Condon para as duas transições.

Figura V-6 - (—) Perfil de excitação teórico para a banda em 306 cm^{-1} , considerando duas transições eletrônicas (370 e 471 nm); (■) Perfil RR experimental; (.....) espectro de reflectância da TFF no estado sólido

Na figura V-6 observa-se que não se obtém um bom ajuste entre o perfil de excitação calculado e o perfil experimental, especialmente na região de maior número de onda, sugerindo que é necessário considerar mais uma transição eletrônica nesta região para reproduzir o comportamento experimental. Foram utilizadas as bandas em 312, 370 e 471 nm do espectro de reflectância difusa da TFF para obter o ajuste apresentado na figura V-7.

Observa-se que, ao considerar 3 estado eletrônicos (figura V-7), o ajuste obtido do perfil calculado com o perfil experimental é muito mais preciso do que no caso apresentado na figura V-6. Para a obtenção deste resultado foi necessário considerar um valor alto para o termo de acoplamento Condon para a transição eletrônica em 312 nm, atribuída à transição $n-\pi^*$ do grupo tiossemicarbazona, em relação à transição em 471 nm, atribuída à transição $d-d$ centrada no átomo de Fe. A obtenção de uma melhor concordância entre o perfil experimental e teórico utilizando a transição em 312 nm indica que a ligação Cp-Fe-Cp é bastante afetada nesta transição eletrônica.

Figura V-7 - (—) Perfil de excitação Raman teórico para a banda em 306 cm^{-1} , considerando três transições eletrônicas (312, 370 e 471 nm); (■) perfil RR experimental; (.....) espectro de reflectância da TFF no estado sólido

Verifica-se também que a relação entre os termos de acoplamento Condon para as transições em 363 e 471 nm é de 4,3:1, aproximadamente duas vezes maior do que o valor obtido para o ferroceno entre as duas transições d-d (figura V-5), e, portanto, para a TFF a diferença na distorção da ligação Fe-Cp entre as transições d-d é ainda maior do que no caso do ferroceno.

II - Bandas em 1594 e 1611 cm^{-1}

Estas duas bandas são atribuídas a $\nu(\text{C}=\text{N}^{\text{I}'})$ e $\delta(\text{N}^{\text{I}'}\text{H}_2) + \nu(\text{C}=\text{N}^{\text{I}'})$, respectivamente e pertencem, portanto, ao grupo tiossemicarbazona da TFF. Seria de se esperar, caso não ocorra interação entre os cromóforos da TFF, que estas bandas apresentassem intensificação para os espectros com radiações excitantes de menor comprimento de onda devido à pré-ressonância com a transição em 312 nm , observada no caso da tiossemicarbazona da 2-formilpiridina (PATs2) para a transição em 320 nm (figura V-8).

Figura V-8: Perfil de excitação Raman ressonante para o PATS2. As intensidades relativas foram normalizadas em relação à radiação excitante 647,1 nm.

Em nosso laboratório foram obtidos espectros em diversas radiações excitantes [16] na região de pré-ressonância da tiossemicarbazona da 2-formilpiridina (PATS2). Na figura V-8 são apresentados os perfis experimentais para algumas bandas do composto. Observa-se nesta figura que grande parte das bandas do compostos sofre intensificação para radiações excitantes com maior energia, indicando que existe uma pré-ressonância com a transição em 320 nm presente no espectro eletrônico do PATS2. As bandas que apresentam maior intensificação são as bandas em 1610, 1575, 1480 e 1420 cm^{-1} , atribuídas a modos vibracionais do grupo tiossemicarbazona do PATS2, confirmando que ocorre pré-ressonância com uma transição que envolve principalmente este cromóforo do composto.

Figura V-9 - (—) Perfil de excitação Raman teórico para as bandas em 1594 e 1611 cm⁻¹, considerando duas transições eletrônicas (A - 370 e 471 nm, B - 312 e 370 nm; (■) perfil Raman ressonante experimental de cada banda; (.....) espectro de absorção da TFF no estado sólido.

Para o cálculo dos perfis teóricos para as bandas em 1594 e 1611 cm⁻¹ do espectro Raman da TFF foram consideradas, inicialmente, duas transições eletrônicas. São possíveis três conjuntos de transições eletrônicas, e foram utilizadas no cálculo as transições eletrônicas em 471 e 312 nm como primeira tentativa e o conjunto 312 e 370 nm como segunda tentativa, uma vez que a transição em 312 é atribuída ao grupo tiossemicarbazona. As bandas em 471 e 370 nm foram consideradas como uma terceira possibilidade. Os resultados dos ajustes considerando as transições em 312 e 471 e 370 e 471 são apresentados na figura V-9. Os resultados do ajuste considerando as bandas em 312 e 370 nm não são apresentados pois não foi observado comportamento dos perfis calculados semelhantes aos resultados experimentais.

Figura V-10 - (—) Perfil de excitação Raman teórico para as bandas em 1594 e 1611 cm⁻¹, considerando três transições eletrônicas; (■) perfil Raman ressonante experimental de cada banda; (.....) espectro de reflectância da TFF no estado sólido.

Os perfis das bandas em 1594 e 1611 cm⁻¹ calculados considerando apenas duas transições eletrônicas apresentam um mínimo de intensidade na mesma região observada para os dados experimentais, mas o comportamento dos perfis calculados fora dessa região de mínimo apresenta diferenças consideráveis, principalmente em relação aos valores experimentais na região entre 450 e 520 nm. Os resultados destes cálculos indicam que no caso destas duas bandas vibracionais também é necessário considerar a influência de três transições

eletrônicas. Este resultado indica que nas transições d-d, em princípio centradas no grupo ferrocenil, há um considerável rearranjo de cargas no grupo tiossemicarbazona, causando distorção nas ligações deste grupo, mostrando que existe intensa deslocalização eletrônica neste composto. A figura V-10 apresenta o melhor ajuste obtido ao se considerar três transições eletrônicas para o cálculo do perfil de intensificação Raman ressonante das bandas em 1594 e 1611 cm^{-1} .

Os ajustes obtidos para estas duas bandas apresentam os mesmos valores relativos para o termo A, uma vez que o perfil de excitação das duas bandas tem comportamento equivalente. Para as duas bandas o valor relativo deste termo de acoplamento tipo Condon foi o mesmo. O valor relativo de 4:1 para as transições eletrônicas em 312 e 471 nm indica que a deslocalização eletrônica da TFF causa a interação entre os estados eletrônicos da TFF de modo que ocorrem variações equivalentes nos dois grupos nas transições em 312 e 471 nm. Por outro lado, o valor relativo entre os termos A para as transições em 370 e 471 nm é de 1:1 para o perfil das bandas em 1594 e 1611 cm^{-1} , enquanto para a banda em 306 cm^{-1} esta relação é de 4,3:1, o que indica que o grupo tiossemicarbazona sofre menor variação na transição em 370 nm em relação ao grupo ferrocenil.

O ajuste obtido no caso das duas bandas é apenas satisfatório, mas isso pode ser explicado considerando-se que o método da transformada não apresenta uma forma explícita para que sejam considerados os alargamentos dos perfis devido a efeitos de estado sólido. O tratamento do método da transformada deixa implícito que estes efeitos são levados em consideração, pois a forma da linha do espectro de absorção seria suficiente para considerar todos os efeitos de alargamento, o que não foi observado para o caso dos perfis de excitação das bandas em 1594 e 1611 cm^{-1} da TFF.

V - Bandas em 933 e 1105 cm^{-1}

As bandas em 933 e 1105 cm^{-1} são atribuídas a $\beta(\text{CH}) [\text{Cp}] + \nu_a(\text{CC})$ e $\nu_s(\text{CC})$ (respiração do anel ciclopentadienílico), respectivamente, sendo, portanto, bandas de modos vibracionais do grupo ferrocenil que envolvem principalmente os átomos de C dos anéis ciclopentadienílicos. O comportamento do perfil de excitação Raman da banda em 1105 cm^{-1} do espectro da TFF é equivalente ao observado para a mesma banda equivalente no espectro Raman do ferroceno, também observada em 1105 cm^{-1} .

Para a TFF as bandas em 933 e 1105 cm^{-1} apresentam perfis de excitação Raman ressonante também com comportamentos equivalentes, exceto pela intensificação um pouco maior da banda em 933 cm^{-1} no espectro para $\lambda_0 = 363,8 \text{ nm}$, como pode ser observado na figura V-4.

Figura V-11 - (—) Perfil de excitação Raman teórico, considerando duas transições eletrônicas (A - 370 e 471 nm e B - 312 e 471 nm) para as bandas vibracionais indicadas; (■) perfil Raman ressonante experimental de cada banda; (.....) espectro de reflectância da TFF no estado sólido.

Seguindo o mesmo procedimento utilizado para as outras bandas da TFF, foram realizados cálculos considerando a interação de duas transições eletrônicas, neste caso decidiu-se realizar os cálculos considerando duas transições em 370 e 471 nm e 312 e 470 nm, cujos melhores ajustes são apresentados na figura V-11.

Nos dois casos, observa-se que o mínimo do perfil calculado está em região próxima à observada experimentalmente, quando foram consideradas tanto as combinações entre as bandas 312 e 471 como entre 370 e 471 nm no cálculo. Os comportamentos dos perfis calculados nos pontos distantes do mínimo observado, no entanto, diferem de forma marcante do obtido experimentalmente para números de onda maiores do que o ponto de mínimo. Esse comportamento do perfil calculado indica que o cálculo deve ser realizado considerando a

interação eletrônica entre três bandas eletrônicas para as bandas vibracionais em 933 e 1105 cm^{-1} , atribuídas ao grupo ferrocenil, como já observado para as outros perfis estudadas neste capítulo, tanto do grupo ferrocenil (banda em 306 cm^{-1}) quanto do grupo tiossemicarbazona (bandas em 1594 e 1611 cm^{-1}), o que por sua vez indica a ocorrência de uma deslocalização eletrônica nas transições consideradas para o cálculo dos perfis. O melhor ajuste obtido é apresentado na figura V-12.

Figura V-12 - (—) Perfil de excitação Raman teórico, considerando três transições eletrônicas para as bandas vibracionais indicadas; (■) perfil Raman ressonante experimental de cada banda; (.....) espectro de reflectância da TFF no estado sólido.

Obteve-se o ajuste para a banda em 1105 cm^{-1} , atribuída a um modo do grupo ferrocenil da TFF utilizando-se a transição em 312 nm, atribuída ao grupo tiossemicarbazona, com valor do termo de acoplamento Condon 5 vezes maior do que para a transição em 471 nm, atribuída ao grupo ferroceno. Um comportamento equivalente é observado para a banda em 933 cm^{-1} . Estes resultados indicam que existe interação eletrônica entre os dois cromóforos também refletida nos perfis destas duas bandas, diferente do que se poderia pensar comparando-se simplesmente os perfis de excitação experimental destas bandas com a banda em 1105 cm^{-1} do espectro do ferroceno, já que os perfis de excitação para a banda em 1105 cm^{-1} para os dois compostos são praticamente equivalentes. Para o ferroceno, no entanto, foi necessário considerar a influência da banda de transferência de carga em 198 nm, enquanto para a TFF foi necessário considerar no cálculo dos perfis a banda em 312 nm, atribuída ao grupo tiossemicarbazona, uma vez a TFF não apresenta uma banda tão intensa na região de 200 nm como o ferroceno.

O comportamento Raman ressonante das duas bandas da TFF, atribuídas a modos que envolvem vibrações do anel ciclopentadienílico, é diferente do observado para a banda em 306 cm^{-1} , atribuída a $\nu(\text{Cp-Fe-Cp})$, quando consideram-se os valores relativos de acoplamento tipo Condon (termo A) entre as transições em 370 e 471 nm para os dois grupos de bandas. Para a banda em 306 cm^{-1} , a relação é de 4,3:1, enquanto para as bandas em 933 e 1105 cm^{-1} esta relação é de 1:1 nos dois casos, indicando que a ligação Fe-Cp apresenta maior mudança na posição de equilíbrio na transição em 370 nm do que o anel ciclopentadienílico.

4 - Conclusões

Os perfis de excitação Raman obtidos para as bandas em 306 e 1105 cm^{-1} do espectro do ferroceno no estado sólido e os perfis calculados para estas bandas permitem verificar que existe interferência eletrônica entre as transições em 415 e 475 nm do espectro eletrônico do ferroceno. Os valores para os termos de acoplamento Condon indicam que os dois modos vibracionais apresentam maior deslocamento do mínimo das curvas de energia potencial na transição em 415 nm em relação à transição em 475 nm. O valor para o deslocamento na transição em 415 nm para a banda em 306 cm^{-1} é maior do que para a banda em 1105 cm^{-1} , indicando que a ligação Fe-Cp sofre maior distorção no estado excitado do que as ligações CC do Cp, uma vez que a banda em 306 cm^{-1} é atribuída ao $\nu(\text{FeCp}_2)$ e a banda em 1105 cm^{-1} é

atribuída à respiração do Cp. Até a presente etapa do cálculo não foi possível ajustar os pontos experimentais e o comportamento do perfil teórico na região de baixas energias, devido a limitações do modelo para regiões fora da ressonância da radiação excitante com uma transição eletrônica da molécula.

A discussão realizada para os perfis de excitação de diversas bandas do espectro Raman da tiossemicarbazona do formilferroceno (TFF) permite criar um panorama do comportamento Raman ressonante da TFF, e compará-lo com os resultados obtidos para o ferroceno. O ajuste do perfil de excitação Raman ressonante de todas as bandas vibracionais foi obtido apenas quando foram consideradas três transições eletrônicas pertencentes aos dois grupos cromóforos existentes na molécula, o grupo ferrocenil e o grupo tiossemicarbazona, indicando que existe sobreposição destes estados eletrônicos em extensão considerável. Outra consequência desta sobreposição das funções de onda eletrônicas é que as bandas vibracionais em 306, 933 e 1105 cm^{-1} apresentam um valor alto do fator de intensificação tipo Condon (termo A de Albrecht) para a banda em 312 nm, atribuída ao grupo tiossemicarbazona, em relação ao valor para a transição em 471 nm, atribuída ao grupo ferrocenil

O alto fator de intensificação da banda em 306 cm^{-1} , atribuída ao $\nu_s(\text{FeCp})$, nos espectros com $\lambda_0 = 413,1$ e 406,7 nm (não observado para as outras bandas estudadas) e o ajuste do perfil calculado indicam que a ligação Fe-Cp apresenta uma distorção na transição em 370 nm proporcionalmente maior do que o observado para o ferroceno, enquanto os outros grupos têm distorções menos expressivas nesta transição, uma vez que o valor do acoplamento tipo Condon para esta transição é bem maior para a banda em 306 cm^{-1} do que para as outras bandas estudadas.

As outras bandas estudadas atribuídas ao grupo ferrocenil, em 933 e 1105 cm^{-1} , apresentam um comportamento diverso do observado para a banda em 306 cm^{-1} , pois não apresentam intensificação nos espectros com $\lambda_0 = 413,1$ e 406,7 nm e apresentam pequena intensificação no espectro obtido com $\lambda_0 = 363,8$ nm, resultado equivalente ao obtidos para o ferroceno.

As duas bandas estudadas atribuídas ao grupo tiossemicarbazona, em 1594 e 1611 cm^{-1} apresentam alto fator de intensificação no espectro com $\lambda_0 = 363,8$ nm, radiação em que se espera que haja pré-ressonância do grupo tiossemicarbazona em relação à transição em 312 nm. O valor relativo do termo A de Albrecht para a transição em 312 nm para estas bandas, no entanto, tem o mesmo valor obtido para a banda vibracional em 306 cm^{-1} , atribuída ao grupo ferrocenil, confirmando que existe uma grande interação eletrônica neste composto.

5 – Referências Bibliográficas

17. T.J. Kealy, P.L. Paulson, *Nature*, **168** (1951) 1039.
18. S. Fery-Forgues, B. Delavaux-Nicot, *J. Photochem. Photobiol A*, **132** (2000) 137.
19. Y.S. Sohn, D.N. Hendrickson, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 3603.
20. M.M. Rohmer, A. Veillard, M.H. Wood, *Chem. Phys. Lett.*, **29** (1974) 466.
21. A. Haaland, *Acc. Chem. Res.*, **12** (1979) 415.
22. J.C. Giordan, J.H. Moore, J.A. Tossell, J. Weber, *J. Am Chem. Soc.*, **105** (1983) 3431.
23. E. Rühl, A.P. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 5069.
24. M.L. Ceccarani, P. Sassi, R.S. Cataliotti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994) 1397.
25. M.C.C. Ribeiro, P.S. Santos, *Quím. Nova*, **15** (1992) 317.
26. M.C.C. Ribeiro, P.S. Santos, *Quím. Nova*, **16** (1993) 113.
27. I.C. Moreira, L.R. Teixeira, R. Lima, H. Beraldo, N.L. Speziali, D.X. West, *J. Mol. Struct.*, **559** (2001) 355.
28. D.X. West, C.S. Carlson, K.J. Bouck, A.E. Liberta, *Trans. Met. Chem.*, **16** (1991) 271.
29. Galactic Ind. Corp., *Grams/32 User's Guide*, (1997) Salem, E.U.A.
30. P.S. Santos, M.L.A. Temperini, O. Sala, *J. Mol. Struct.*, **53** (1979) 31.
31. J. Tang, A.C. Albrecht, in *Raman Spectroscopy*, editado por H. Szymanski, Vol. 2, p. 33. Plenum Press (1970) Nova Iorque.
32. M.L.A. Temperini, *resultados não publicados*.

Capítulo VI

Considerações Finais

Nesta dissertação algumas propriedades da tiossemicarbazona do formilferroceno (TFF) foram investigadas através das espectroscopia vibracional Raman, utilizando os efeitos de intensificação Raman ressonante e SERS, e da espectroscopia eletrônica de absorção no UV-visível.

É apresentada uma atribuição de frequência para o TFF baseada em cálculos utilizando a teoria DFT (Density Functional Theory) que é consistente com as atribuições de frequências para compostos semelhantes encontradas na literatura.

Os processos de adsorção do TFF em superfícies metálicas de prata e ouro foram monitorados pela técnica SERS. Determinou-se que os sítios de adsorção da TFF são o nitrogênio imínico (N^1) e o enxofre do grupo tiocarbonílico ($C=S$), o que obriga o grupo ferrocenil a permanecer próximo à superfície metálica.

A proximidade deste grupo ferrocenil da superfície, devido ao seu grande volume, pode ser o principal motivo pelo qual o sinal dos espectros SERS da TFF é consideravelmente menor do que o observado para outros compostos da família das tiossemicarbazonas, como a tiossemicarbazona da 2-formilpiridina (PATs2) ou como do 2-formilpirrol (já estudados no laboratório).

O monitoramento espectroscópico do comportamento de redução eletrolítica do TFF resultou na identificação dos produtos de redução. Foi caracterizado através da técnica SERS, que um dos produtos de redução do TFF é o aminometilferroceno. Essa identificação teve como base a observação de bandas característica do grupo amino e na simulação do espectro vibracional desse composto. Tentativas de síntese desse composto não foram bem sucedidas. Através da espectroscopia de absorção no UV-visível, foi identificado outro produto de redução do TFF, como sendo a tiouréia. Este resultado indica que o mecanismo geral de redução de derivados de tiossemicarbazonas proposto na literatura se aplica também para a TFF.

O monitoramento da adsorção e redução da tiossemicarbazida (TSC) permitiu o acompanhamento da variação conformacional dessa espécie com o potencial aplicado ao eletrodo. Foi possível mostrar o papel importante do ânion eletrolítico na determinação da

conformação de adsorção da TSC. Não foi observada, através da técnica SERS, a redução da TSC em potenciais negativos. A ausência do processo faradáico do TSC foi confirmada pelos resultados de eletroforese capilar obtidos. Esses resultados são importantes pois mostram que a interpretação dos espectros SERS da TSC presente na literatura precisa ser corrigida. Mesmo os resultados obtidos em meio neutro complementam os resultados da literatura uma vez que foi possível obter espectros SERS da TSC no intervalo de potenciais entre 0,0 e -0,6. Neste intervalo de potenciais verificou-se que a TSC adsorve na superfície do eletrodo de prata através da formação de ligação entre o átomo de enxofre e a superfície metálica e da formação de pares iônicos entre os átomos de H ligados ao N¹ e os ânions Cl⁻ adsorvido na superfície metálica, com uma configuração *cis* em relação à ligação CN². Para potenciais mais negativos que -0,6 V os ânions Cl⁻ deixam a superfície metálica devido a repulsão eletrostática e a TSC sofre reorientação, assumindo uma configuração *trans*.

Nesta dissertação foi estudado o comportamento Raman ressonante do TFF e para auxiliar na interpretação desses resultados foram obtidos os espectros Raman ressonante do ferroceno, pois não foi encontrado estudo de Raman ressonante deste composto na literatura.

Foi observado que para ambos os compostos ocorre um mínimo no perfil de intensificação das bandas Raman numa região espectral onde se observa uma banda eletrônica no espectro de absorção. Este efeito é conhecido como efeito anti-ressonante e surge devido a interferência destrutiva entre as transições eletrônicas das espécies. Ambos os compostos apresentam um mínimo no perfil de excitação por volta de 470 nm. Os perfis de excitação teóricos, entretanto, mostraram que no caso do TFF as transições eletrônicas em 312 (n- π^* do grupo tiossemicarbazona), 370 e 471 nm (atribuídas a transição d-d do grupo ferrocenil) são responsáveis pelo comportamento experimental observado enquanto que para o ferroceno são as transições em 198 (π do grupo ciclopentadienil-d do ferro(II)), 415 e 485 nm (atribuídas à transição d-d).

As variações observadas no perfil de excitação das bandas atribuídas ao grupo ferrocenil no composto ferroceno e no TFF indicam que a incorporação do grupo tiossemicarbazona afetou a estrutura eletrônica do ferroceno.

Os resultados apresentados nesta dissertação de mestrado fazem parte de uma linha de pesquisa do Laboratório de Espectroscopia Molecular, que visa determinar a relação entre *estrutura e propriedades* de derivados de tiossemicarbazonas, iniciada com o estudo das tiossemicarbazonas da n-formilpiridina. Neste sentido, foi possível nesta dissertação

caracterizar o comportamento redox da TFF e verificar a deslocalização eletrônica e interação entre os diferentes cromóforos presentes nesta molécula. Foi também possível caracterizar o processo de adsorção da tiossemicarbazida, um composto que pode ser utilizado como modelo para estudar a interação de tiossemicarbazonas com superfícies metálicas.

Esta linha de pesquisa ainda apresenta diversas potencialidades, como o estudo de derivados de tiossemicarbazonas substituídas na posição dois de anéis N-heterocíclicos, que têm sido muito estudados na literatura como modificadores de superfície de eletrodos e com potenciais aplicações farmacológicas como antitumorais e outras. As técnicas Raman ressonante e SERS têm mostrado serem convenientes para investigar importantes propriedades desses compostos.