UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

NATÁLIA MARIANA MONEZI

**ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE E
CÁLCULOS DFT DE SISTEMAS MODELO DE
TRANSFERÊNCIA DE CARGA**

Versão original da Tese Corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
27/04/2018

NATÁLIA MARIANA MONEZI

**ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE E
CÁLCULOS DFT DE SISTEMAS MODELO DE
TRANSFERÊNCIA DE CARGA**

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutora em Química*

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

M742e	Monezi, Natália Mariana Espectroscopia Raman ressonante e cálculos DFT de sistemas modelo de transferência de carga / Natália Mariana Monezi. - São Paulo, 2018. 149 p.
	Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Ando, Romulo Augusto
	1. Espectroscopia Raman. 2. Complexos de Transferência de carga. 3. DFT. 4. Espectroscopia Vibracional . I. T. II. Ando, Romulo Augusto, orientador.

À Lena

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando pela orientação, amizade, confiança e respeito ao longo de todos esses anos.

Aos professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP.

Aos queridos amigos e colegas do LEM.

Aos funcionários do laboratório e do Instituto de Química.

À minha mãe, Marilena, pelo amor, carinho, amizade e compreensão.

À minha família, em especial à minha avó Rita (*in memoriam*).

Ao Vitor pelo amor, cumplicidade, amizade e ajuda, sempre.

À CAPES pela bolsa concedida. À FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

“Aprendi com as primaveras a me deixar cortar, e a voltar sempre inteira.”

Cecília Meireles

RESUMO

Monezi, N. M. **Espectroscopia Raman Ressonante e cálculos DFT de sistemas modelo de transferência de carga**. 2018. 149p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho foram estudados os complexos de transferência de carga resultantes da interação entre as espécies aceptoras de elétrons tetracianoetileno (TCNE) e 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ), com aminas mono, bi e tri aromáticas, como espécies doadoras de elétrons, em solução. Também foram estudadas as reações de substituição eletrofílica aromática que ocorre entre o TCNE e aminas. Para tal estudo, foram utilizadas as técnicas espectroscópicas de absorção UV-VIS e Raman, o que permitiu a caracterização dos complexos de transferência de carga, assim como das espécies participantes da reação de tricianovinilação que ocorre entre aminas e TCNE. Para dar suporte aos dados experimentais, cálculos DFT (Teoria do Funcional da Densidade) e TDDFT (Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo) foram realizados, o que permitiu a obtenção das geometrias otimizadas, valores de frequência Raman e energias de transição dessas espécies. Os espectros eletrônicos dos complexos formados entre TCNE e aminas monoaromáticas mostraram que suas energias de transição são proporcionais à capacidade de doação de elétrons da amina. De fato, as energias de transição puderam ser correlacionadas com os valores de potencial de ionização das aminas, apresentando uma correlação linear de acordo com a regra Mulliken. Os espectros Raman permitiram verificar que os modos vibracionais do TCNE envolvidos no processo de transferência de carga apresentam deslocamento para menores números de onda com a diminuição do potencial de ionização da amina, e analogamente, pôde-se obter uma correlação linear entre esses dois parâmetros. No caso das aminas bi e tri aromáticas, a tendência linear entre energia de transição e potencial de ionização foi observada, mas não para os deslocamentos Raman das bandas do TCNE. Na reação de tricianovinilação, os espectros eletrônicos possibilitaram a identificação das espécies participantes da reação, assim como sua caracterização vibracional por espectroscopia Raman ressonante. Através da espectroscopia Raman ressonante, pôde-se, pela primeira vez, caracterizar as espécies intermediárias da reação de tricianovinilação entre TCNE e aminas aromáticas. Os complexos envolvendo TCNQ e aminas monoaromáticas apresentou tendência semelhante à observada em complexos com o TCNE. As energias de transição desses complexos diminuem linearmente, assim como, os modos vibracionais do TCNQ, que apresentam deslocamentos para menores frequências Raman com a diminuição do potencial de ionização da amina. Por outro lado, complexos formados pelo TCNQ e aminas com mais de um anel aromático em sua estrutura, não apresentam correlação entre potencial de ionização do doador e energia de transição e deslocamentos Raman. Os cálculos dos espectros eletrônicos e vibracionais apresentaram boa concordância com os obtidos experimentalmente, porém algumas limitações ficam evidentes na descrição das interações π nesses sistemas modelo.

Palavras-chave: TCNE, TCNQ, tricianovinilação, complexos de transferência de carga, espectroscopia vibracional, TDDFT

ABSTRACT

Monezi, N. M. **Resonance Raman spectroscopy and DFT calculation of charge transfer model systems.** 2018. 149p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work the charge transfer complexes resulting from the interaction between tetracyanoethylene (TCNE) and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ), as electron accepting species and mono, bi and tri aromatic amines, as electron donating species, were studied in solution. Also the electrophilic aromatic substitution that occurs between the TCNE and amines has been studied. For this study, the spectroscopic techniques of UV-VIS absorption and Raman were used, which allowed the characterization of the charge transfer complexes, as well as of the species involved in the reaction of tricyanovinylolation that occurs between amines and TCNE. In order to support the experimental data, DFT (Density Functional Theory) and TDDFT (Time-dependent Density Functional Theory) calculations were performed, to obtain the optimized geometries, Raman frequency values and theoretical transition energies of such species. The electronic spectra of the complexes formed between TCNE and monoaromatic amines showed that their transition energies are proportional to the amine electron donation capacity. In fact it could be linearly correlated with the ionization potential values of the amines, following the Mulliken's rule. The Raman spectra allowed to verify that the vibrational modes of the TCNE involved in the process of charge transfer, were displaced to lower wavenumbers with the reduction of the ionization potential of the amine, and analogously, a linear correlation between these two parameters could be obtained. In the case of bi and tri aromatic amines, the linear trend between transition energy and ionization potential was observed, but not for the Raman shifts of the TCNE bands. In the reaction of tricyanovinylolation, the electronic spectra enabled the identification of the participating species in the reaction, and their vibrational characterization by resonance Raman. Using resonance Raman spectroscopy, it was possible to characterize the intermediate species of the tricyanovinylolation reaction between TCNE and aromatic amines for the first time. The complexes involving TCNQ and monoaromatic amines showed a similar trend to that observed in complexes with TCNE. The transition energies of these complexes decrease linearly, as well as the vibrational modes of the TCNQ, which present shifts to lower Raman frequencies with the decrease of the ionization potential of the amine. On the other hand, complexes formed by TCNQ and amines with more than one aromatic ring in their structure do not present correlation between donor ionization potential and transition energy and Raman displacements. The calculations of the electronic and vibrational spectra presented good agreement with those obtained experimentally, however some limitations were evidenced in the description of the π interactions in these model systems.

Keywords: TCNE, TCNQ, tricyanovinylolation, charge transfer complexes, vibrational spectroscopy, TDDFT

SUMÁRIO

Apresentação da Tese.....	11
I-INTRODUÇÃO.....	15
1.1-Complexos de transferência de carga – Um breve histórico.....	15
1.2-Complexos de Transferência de carga - A teoria de Mulliken.....	17
1.3-Energia de Transição ($h\nu$) e potencial de ionização do doador.....	20
1.4-Efeito do solvente e energia de transição dos complexos.....	20
1.5-Reações químicas envolvendo complexos de transferência de carga.....	21
1.6-Espectroscopia Raman.....	22
1.7-Metodologia Teórica.....	27
1.7.1-Teoria do funcional da densidade (DFT).....	27
1.7.2- Teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT).....	31
1.7.3-SMD (<i>Solvation Method based on Density</i>).....	33
1.8-TCNE.....	36
1.9-TCNQ.....	41
II-OBJETIVOS.....	45
III-MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1-Reagentes.....	46
3.2-Preparação dos complexos TCNE e aminas aromáticas.....	46
3.3-Reações de tricianovinilação entre TCNE e aminas aromáticas.....	47
3.4-Preparação dos complexos de TCNQ e aminas aromáticas.....	48
3.5-Obtenção dos espectros	48
3.6-Cálculos DFT e TDDFT.....	49
IV-RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1-Characterização espectroscópica do TCNE.....	53
4.2-Complexos de transferência de carga TCNE e aminas monoaromáticas.....	57
4.3-Complexos de transferência de carga TCNE e aminas bi e tri aromáticas.....	68

4.4-Reação de tricianovinilação TCNE e anilina.....	76
4.5-Reação de tricianovinilação TCNE e DMA.....	83
4.6- Reação de tricianovinilação TCNE e NMPA.....	92
4.7-TCNQ - caracterização espectroscópica	110
4.8- Complexos de transferência de carga TCNQ e aminas monoaromáticas....	114
4.9- Complexos de transferência de carga TCNQ e aminas bi e triaromáticas.	124
V-CONCLUSÕES.....	129
VI-REFERÊNCIAS.....	132
Apêndices.....	137
Súmula Curricular.....	147

APRESENTAÇÃO DA TESE

A capacidade em aceitar elétrons das espécies tetracianoetileno (TCNE) e 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ) são conhecidos de longa data e juntamente com espécies com alta capacidade de doar elétrons, como o tetratiofulvaleno (TTF), formam sistemas modelos de transferência de carga, conhecidos por suas propriedades condutoras e são geralmente chamados de metais orgânicos. A ideia inicial deste estudo se baseava na investigação do efeito de solvente nesses complexos, contudo, tal estudo não foi possível, devido a grande interação entre as espécies doadora e aceptora, o que acarreta na formação de espécies distintas como, por exemplo, espécies radicalares estáveis em solução.

Sendo assim, o principal objetivo desta tese foi a obtenção de condições favoráveis à caracterização espectroscópica dos complexos de transferência de carga formados entre TCNE e TCNQ, espécies aceptoras de elétrons e aminas aromáticas, doadoras de elétrons, empregando as técnicas de espectroscopia eletrônica (UV-VIS) e espectroscopia Raman. As espécies aceptoras, TCNE e TCNQ são ácidos de Lewis muito eficazes e possuem grande capacidade sacadora de elétrons, e frente a aminas aromáticas, formam complexos de transferência de carga coloridos em solução. No caso dos complexos envolvendo o TCNE e aminas aromáticas, tais compostos atuam como passo inicial de reações de substituição eletrofílica aromática, denominadas de tricianovinilação.

Sistemas envolvendo TCNE e aminas aromáticas foram amplamente investigados na década de 60, baseando-se em estudos cinéticos. Tais estudos possibilitaram a determinação de velocidades e mecanismos de reação, propostas de espécies participantes de reação, etc. Contudo, sua caracterização

espectroscópica eletrônica e vibracional não foi satisfatoriamente explorada para o completo entendimento desses sistemas. Por exemplo, na reação de tricianovinilação entre o TCNE e uma determinada amina aromática, existia a dúvida se a espécie intermediária de reação seria uma espécie neutra ou do tipo zwitteriônica, uma vez que nunca foi possível a caracterização da mesma no ambiente reacional, ou seja, em solução. Outro aspecto que demandava de investigação mais aprofundada era a descrição teórica de tais complexos, e também da própria reação. Já no caso do TCNQ, mesmo sendo uma das espécies elétron aceptoras mais estudada, sua interação com aminas aromáticas não conta com muitos registros na literatura, havendo assim a grande necessidade de estudos empregando tanto as espectroscopias UV-VIS e Raman com cálculos teóricos.

A abordagem experimental se deu, basicamente, na análise dos espectros UV-VIS e Raman dos sistemas contendo TCNE e TCNQ juntamente com aminas aromáticas. As energias de transição dos complexos foram correlacionadas com os valores de potencial de ionização das aminas. Assim como, o deslocamento dos números de ondas dos modos vibracionais do TCNE e TCNQ. No caso das reações de tricianovinilação entre o TCNE e as aminas, o processo reacional foi seguido por UV-VIS e Raman, podendo assim, caracterizar espectroscopicamente as espécies participantes da reação. Os cálculos DFT e TDDFT simularam os espectros teóricos de absorção e vibracional de cada complexo de transferência de carga e também das demais espécies envolvidas no processo reacional. Para tanto, foram escolhidos três funcionais diferentes, que atendiam a necessidade específica de cada sistema estudado; B3LYP que descreve de forma satisfatória as frequências

Raman, e o CAM-B3LYP e o B97D para cálculos dos estados excitados dos complexos.

A tese se divide em introdução, materiais e métodos, resultados e discussão e conclusão. Na introdução serão abordados o histórico, tratamento teórico e características dos complexos de transferência de carga, metodologia teórica da espectroscopia Raman e dos métodos de cálculos utilizados no trabalho. Também é feito um histórico e aplicações do TCNE e TCNQ. A metodologia experimental mostra os detalhes da preparação dos complexos e das reações, os equipamentos utilizados e também como foi o procedimento para a obtenção dos dados teóricos. A parte de resultados e discussão foi dividida basicamente entre complexos de aminas aromáticas e TCNE, reações de tricianovinilação e por fim complexos de aminas e TCNQ. Tal divisão foi escolhida para o melhor entendimento do leitor; inicialmente a processo de transferência de carga entre o TCNE e aminas aromáticas, estes complexos por sua vez, levam à reação de substituição eletrofílica aromática. E por fim, os complexos de transferência de carga formados a partir de aminas aromáticas e TCNQ, que nas condições utilizadas neste trabalho, não formam produtos de reação. Os complexos de transferência de carga formados por TCNE e aminas mono aromáticas, assim como os formados por TCNQ apresentaram tendência linear entre energia de transição e valores de potencial de ionização das aminas, seguindo a Regra de Mulliken. No caso de complexos envolvendo aminas bi e tri aromáticas, tal tendência não é observada. Comportamento semelhante pode ser observado para os valores de números de onda dos modos do TCNE e TCNQ que se deslocam para valores menores com a diminuição do potencial de ionização das espécies doadoras. No caso das reações de tricianovinilação, as espécies participantes do processo foram caracterizadas

experimental mente por espectroscopia eletrônica e vibracional, assim como por cálculos DFT e TDDFT.

I- INTRODUÇÃO

1.1- Complexos de Transferência de Carga – Um breve histórico

A união de um sistema molecular doador e um aceptor de elétrons para formar um complexo de transferência de carga, geralmente colorido, sempre despertou interesse e no passado foi alvo de muitas teorias e explicações que pudessem descrever o processo de formação dessa “nova molécula”. Em 1844 Friedrich Wöhler preparou a quinidrona, um composto molecular proveniente da mistura da hidroquinona, incolor, com a quinona, de coloração amarela, originando um novo composto cristalino com coloração verde escura.¹ Desde então, as “novas moléculas” responsáveis pela coloração levaram a várias tentativas de se explicar a natureza de sua formação.

Bennett e Willis após uma série de estudos com nitrocompostos e substâncias aromáticas, propuseram em 1929 que a associação entre as duas moléculas seria resultado da ligação covalente entre o átomo de nitrogênio do grupo nitro com o átomo de carbono do anel benzênico.^{2,3} Contudo, a formação do complexo é muito rápida, refletindo na baixa energia de ativação envolvida no processo, muito diferente dos valores de energia envolvidos na formação de ligações covalentes; outra evidência que era a distância de ligação intermolecular esperada. Por outro lado, Briegleb^{4,5} estudando sistemas semelhantes propôs que interação ocorreria por atração eletrostática entre os nitrocompostos, com momento dipolar e os hidrocarbonetos aromáticos polarizados por indução.

Weiss^{6,7} observou que as espécies participantes da formação do complexo partia sempre de um doador de elétrons e um aceptor de elétrons, desta forma descreveu esta interação pela transferência completa de elétrons do doador para o aceptor. Assim, os complexos apresentariam um caráter iônico.

Após observar que os complexos formados por nitrocompostos e hidrocarbonetos aromáticos eram em geral insolúveis e instáveis em água, Brackman^{8,9} sugeriu que o complexo poderia ser descrito por estruturas de ressonância, em que os dois componentes estariam ligados ou não-ligados. O complexo assume um caráter iônico parcial devido ao compartilhamento do par de elétrons do doador com o aceptor, processo muito semelhante à interação ácido-base de Lewis.¹⁰ Brackman foi o primeiro a propor que a coloração é característica do complexo como um todo, e não por uma alteração causada na estrutura de umas das espécies separadamente.

Em 1949 Benesi e Hildebrand¹¹ observaram uma nova banda de absorção na região do ultra-violeta no espectro de absorção de iodo em solventes aromáticos, como benzeno. Como nenhum dos dois componentes apresentava essa banda, eles atribuíram essa transição ao complexo formado pela interação iodo-benzeno como uma interação ácido-base de Lewis. Baseando-se neste trabalho publicado por Benesi e Hildebrand, Mulliken¹² sugeriu que a absorção desses complexos surgiria de uma transição eletrônica originada pela transferência de carga intermolecular. Posteriormente, Mulliken formulou uma descrição teórica baseando-se em mecânica quântica para caracterizar e compreender o processo de interação entre as espécies doadora e aceptora.

Assim, esses tipos de complexos ficaram conhecidos como complexos π , complexos de transferência de carga, complexos moleculares e complexos doador-aceptor.

Definição de Mulliken e Pearson¹³:

“um complexo molecular é uma associação entre duas moléculas, mais forte que as associações de van der Waals e com estequiometria definida. As moléculas

participantes normalmente tem estrutura eletrônica de camada fechada, nos complexos fracos a identidade das moléculas originais é preservada em grande extensão.”

1.2- Complexos de Transferência de Carga – A Teoria de Mulliken

Baseando-se na teoria da ligação de valência, Mulliken¹⁴⁻¹⁷ descreveu os estados eletrônicos fundamental e excitado do complexo 1:1 como uma combinação linear de funções de onda, considerando uma somatória de configurações eletrônicas desses estados.

O estado fundamental pode ser descrito por Ψ_G :

$$\Psi_G = a\psi_0(D,A) + b\psi_1(D^+,A^-) \quad (1)$$

O estado excitado por Ψ_E :

$$\Psi_E = a^*\psi_1(D^+,A^-) - b^*\psi_0(D,A) \quad (2)$$

A função de onda ψ_0 corresponde a estrutura neutra do complexo. A interação entre as espécies doadora e aceptora se dá por forças eletrostáticas e de dispersão como dipolo-dipolo, dipolo-induzido, forças de dispersão de London, ligação de hidrogênio. A função de onda ψ_1 corresponde à ligação iônica e representa a transferência completa de um elétron entre doador e acceptor. O coeficientes a e b , assim como a^* e b^* modulam a maior contribuição de cada estado. As funções de onda Ψ_G e Ψ_E normalizadas:

$$\int \Psi_G^* \Psi_G dv = a^2 + b^2 + 2abs_{01} = 1$$

$$\int \Psi_E^* \Psi_E dv = a^{*2} + b^{*2} - 2a^*b^*s_{01} = 1$$

Onde:

$$s_{01} = \int \psi_0 \psi_1 dv \quad (3)$$

Integrando sobre todo o espaço.

Os coeficientes a^* e b^* são determinados pela imposição de que a função de onda do estado eletrônico excitado seja ortogonal à função de onda do estado eletrônico fundamental:

$$\int \Psi_E \Psi_G dv = 0$$

Assim, $a^* \simeq a$ e $b^* \simeq b$.

Para complexos cuja interação seja fraca, s_{01} é praticamente zero. Então, $a^2 + b^2 \simeq 1$, assim a^2 mede aproximadamente a contribuição do estado não-ligado e b^2 mede a contribuição da estrutura dativa do complexo no estado eletrônico fundamental. Na maioria dos casos, o estado fundamental apresenta caráter majoritariamente neutro ($a^2 \gg b^2$) e o estado excitado, caráter iônico ($a^{*2} \gg b^{*2}$).

No caso de complexos fracos, a interação de transferência de carga pode ser descrita por Teoria de Perturbação de segunda ordem. A seguir um breve tratamento desse problema:

Considerando: E_0 soma de energias das espécies A e D, incluindo as energias atrativas (polarização, iônicas, íon-dipolo, forças de dispersão de London) e repulsivas; E_1 tem significado semelhante a E_0 incluindo as energias de ligação iônica e covalente; H é o operador Hamiltoniano para todos os núcleos e elétrons do complexo. As funções de onda ψ_0 e ψ_1 devem apresentar mesma simetria, pois em caso contrário, s_{01} e H_{01} serão nulos, e a transferência de carga não ocorre.

$$E_0 \equiv \int \psi_0 H \psi_0 dv = H_{00}$$

$$E_1 \equiv \int \psi_1 H \psi_1 dv = H_{11}$$

$$H_{01} \equiv \int \psi_0 H \psi_1 dv$$

A energia do estado eletrônico fundamental pode ser escrita como:

$$E_G = \frac{\int \Psi_G \hat{H} \Psi_G dv}{\int \Psi_G \Psi_G dv} \equiv E_0 - \frac{(H_{01} - SE_{01})^2}{(E_1 - E_0)}$$

A razão entre b e a é:

$$\frac{b}{a} = \frac{-(H_{01} - SE_1)}{(E_1 - E_0)}$$

A energia do estado excitado:

$$E_E = E_1 + \frac{(H_{01} - SE_{01})^2}{(E_1 - E_0)}$$

$$\frac{b^*}{a^*} = \frac{-(H_{01} - SE_1)}{(E_1 - E_0)}$$

A energia de transição entre os estado eletrônicos fundamental e excitado, ou seja, a energia da transferência de carga é:

$$h\nu = E_E - E_G \quad (4)$$

A Teoria de Mulliken é bem aceita pois segue satisfatoriamente as características dos complexos de transferência de carga: i) o máximo de absorção da banda do complexo é observado em comprimento de onda maior que dos componentes individuais, o que indica a diminuição de energia do elétron ligado mais fracamente; ii) calores de formação relativamente pequenos (1-5 kcal mol⁻¹) que está de acordo com a natureza da ligação do complexo; iii) bandas de absorção alargadas; e iv) altos valores de coeficientes de absortividade molar (ϵ) de 10³ a 10⁴ L mol⁻¹cm⁻¹.

1.3- Energia de Transição ($h\nu$) e potencial de ionização do doador

A relação entre a energia de transição do complexo e o potencial de ionização da espécie doadora foi determinada empiricamente através da plotagem de $h\nu$ versus P.I. Para complexos de iodo e espécies doadoras fracas, foi observada a seguinte relação:¹⁸

$$h\nu = PI - EA - \frac{1}{R} \quad (5)$$

onde $\frac{1}{R}$ é a energia de dissociação do estado excitado do complexo de transferência de carga: $\frac{1}{R} = \frac{e^2}{r} - E_0$

Outra relação similar foi determinada, uma equação de reta que responde bem a doadores com potencial de ionização de 7 e 12 eV.^{19,20}

$$h\nu = aPI + b \quad (6)$$

1.4- Efeito do Solvente e a Energia de Transição do Complexo

A influência do solvente na energia da banda de absorção do complexo depende da contribuição de sua estrutura neutra no estado eletrônico fundamental. É esperado que este efeito seja maior para complexos com diferentes distribuições eletrônicas nos seus estado fundamental e excitado. Para complexos que apresentam estado fundamental com natureza iônica, como o complexo piridínio-iodeto,²¹ a absorção máxima é muito dependente do solvente. Uma vez que nesse caso o estado excitado tem caráter iônico, e seguindo o princípio de Franck-Condon, as moléculas de solvente que se orientam no estado fundamental, minimizam sua energia e não se reorientam durante a excitação, fazendo com que a energia do estado excitado aumente. Quanto maior a capacidade de solvatação do

solvente, maior é o deslocamento para maior energia das bandas de absorção dos complexos.^{22,23}

Complexos formados por moléculas neutras de doadores e aceptores apresentam pequena variação em sua banda de absorção com o solvente. Portanto, na grande maioria dos casos a relação entre constante dielétrica do solvente e energia da banda do complexo não é direta.^{24,25}

1.5- Reações Químicas envolvendo Complexos de Transferência de Carga

Existem diversos estudos de complexos de transferência de carga em sistemas orgânicos, mas poucas evidências em sua participação em reações subsequentes. A presença de complexos π não significa necessariamente que estes sejam um passo da reação química.²⁶

Por outro lado, os complexos de transferência de carga têm um papel importante em reações de substituição eletrofílica aromáticas. Dewar²⁷ propôs que a velocidade de formação e a estabilidade de complexos π são passos determinantes da velocidade global desse tipo de reação. Ross and Kuntz²⁸ realizaram estudos da reação entre anilina e 2,4-dinitroclorobenzeno, que forma como produto final 2,4-dinitrocloro-difenilamina e ácido hidrocloreico. Foi observado que a velocidade para reação bimolecular diminui com o aumento da concentração da anilina. Isto foi atribuído à formação do complexo π entre os dois reagentes. Contudo, não foi possível distinguir se a alteração na velocidade reação corresponde à formação do complexo ou a sua decomposição.

Rappoport^{29,30} realizou estudos cinéticos de reações de tricianovinilação envolvendo N-metilanilina (NMA) e N,N-dimetilanilina (DMA) com tetracianoetileno (TCNE), e de forma conclusiva mostrou que o complexo π

formado no início da reação é sim um intermediário essencial na formação do produto de reação. Tal constatação pode ser observada macroscopicamente, pois ao se misturar NMA ou DMA com TCNE, a solução é azul, correspondente ao complexo de transferência de carga, e posteriormente muda de cor, até chegar a coloração vermelha, associada ao produto final de reação.

1.6- Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento da luz pela matéria. Este fenômeno foi demonstrado experimentalmente pela primeira vez por C. V. Raman em 1928.^{31,32}

Quando a radiação monocromática incide sobre a amostra, ocorre a interação dos fótons incidentes com a nuvem eletrônica, que por sua vez é modulada pelas vibrações moleculares ou fônons de cristais, o que induz a pequenos deslocamentos de comprimentos de onda dos fótons espalhados. O espalhamento de luz pode acontecer com mudanças nas energias vibracional, rotacional ou eletrônica da espécie. Se os fótons incidentes possuem a mesma energia dos fótons espalhados, o espalhamento é elástico e é conhecido como espalhamento Rayleigh. Se os fótons espalhados possuem energia diferente dos fótons incidentes, o espalhamento é inelástico ou conhecido como espalhamento Raman. Se o fóton espalhado tem número de onda menor que o incidente, o espalhamento é denominado Stokes e se o fóton espalhado tem número de onda maior, anti-Stokes. A Figura 1 mostra esquematicamente o fenômeno de espalhamento Rayleigh e Raman.

Figura 1: Representação esquemática do espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes).

O espalhamento Raman somente ocorre se houver variação da polarizabilidade (α) com as vibrações moleculares em torno da posição de equilíbrio. A polarizabilidade pode ser descrita como uma medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica frente a uma perturbação, que no caso do espalhamento Raman consiste no campo elétrico ($\vec{E}$) da radiação incidente, levando a um momento de dipolo induzido ($\vec{P}$). Classicamente, o momento de dipolo induzido é escrito como:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (7)$$

Assim, para um modo vibracional ser ativo no Raman, a polarizabilidade (α) deve variar com a coordenada vibracional, ou normal da molécula (Q_i) em torno da posição de equilíbrio.

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right) \neq 0$$

Como α é um tensor, este pode ser escrito em relação aos seus componentes x, y e z do campo elétrico, e assim levando aos componentes do momento de dipolo induzido nesses eixos:

$$\alpha_i = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_i}\right)_0 & \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_i}\right)_0 & \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_i}\right)_0 \\ \left(\frac{\partial \alpha_{yx}}{\partial Q_i}\right)_0 & \left(\frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial Q_i}\right)_0 & \left(\frac{\partial \alpha_{yz}}{\partial Q_i}\right)_0 \\ \left(\frac{\partial \alpha_{zx}}{\partial Q_i}\right)_0 & \left(\frac{\partial \alpha_{zy}}{\partial Q_i}\right)_0 & \left(\frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial Q_i}\right)_0 \end{bmatrix}$$

A variação dessa propriedade com as coordenadas normais de vibração ($Q_i Q_j$) pode ser escrita como uma expansão em série de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i}\right)_0 + \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_i \partial Q_j}\right)_0 Q_i Q_j + \dots \quad (8)$$

Considerando que uma dada coordenada normal, Q_i , tenha variação com uma determinada frequência, ν' e uma frequência incidente ν_0 , do campo elétrico, é possível escrever as expressões para a coordenada normal e para o campo elétrico da radiação incidente, dependentes do tempo:

$$Q_i = Q_{i0} \cos(2\pi\nu' t)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Truncando a expansão da polarizabilidade em série no segundo termo e considerando apenas a coordenada normal Q_i e substituindo as equações acima, a expressão para a o dipolo induzido resulta em:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i}\right) Q_{i0} \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu')t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu')t] \} \quad (9)$$

O primeiro termo do lado direito da expressão corresponde ao espalhamento elástico, Rayleigh. O segundo termo representa o espalhamento

inelástico, onde $\nu_0 - \nu'$ corresponde ao espalhamento Stokes e $\nu_0 + \nu'$ ao espalhamento anti-Stokes.

O modelo clássico é satisfatório para o entendimento do efeito Raman, contudo no caso de um modo ser ativo, ou seja, ocorrer transição vibracional entre dois estados n e m , considera-se a integral do momento de transição:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau \quad (10)$$

Considerando a expansão em série de Taylor para a polarizabilidade:

$$(\alpha_{ij}) = (\alpha_{ij})_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_i} \right) \int \psi_m Q_i \psi_n d\tau \quad (11)$$

Assim, para que haja a transição entre os estados vibracionais n e m , a integral $\int \psi_m Q_i \psi_n d\tau \neq 0$

A intensidade da banda Raman é dependente da probabilidade de transição, isto é, do quadrado da polarizabilidade e frequência da radiação espelhada em quarta potência.^{33,34}

$$I_{mn} \propto (\nu_0 \pm \nu')^4 I_0 \sum_{\rho, \sigma} |(\alpha_{\rho, \sigma})_{mn}|^2 \quad (12)$$

Onde I_0 é a intensidade da radiação excitante, $(\alpha_{\rho, \sigma})_{mn}$ correspondem ao tensor de polarizabilidade, em que ρ e σ corresponde aos eixos x , y e z . Geralmente, ν_0 é muito maior que ν' ($\nu_0 \gg \nu'$), considera-se que a intensidade Raman é proporcional a frequência da radiação incidente, ν_0^4 . A equação de Kramers-Heisenberg-Dirac obtida por Teoria de perturbação dependente do tempo possibilita o cálculo dos componentes do tensor de polarizabilidade.

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_{r \neq m, n} \left(\frac{\langle \psi_n | \mu_\rho | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mu_\sigma | \psi_m \rangle}{\nu_{rm} - \nu_0 + i\Gamma_r} + \frac{\langle \psi_n | \mu_\sigma | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mu_\rho | \psi_m \rangle}{\nu_{rm} + \nu_0 + i\Gamma_r} \right) \quad (13)$$

Onde h é a constante de Planck, $\langle \psi_f | \mu_{\rho \text{ ou } \sigma} | \psi_i \rangle$ os momentos de transição de dipolo elétrico, para os estados $i, f = n, m, r$, Γ_r fator de amortecimento que é inversamente proporcional ao tempo de vida do estado intermediário, ν_{rm} energia de transição para o estado intermediário. A somatória sobre todos os estados intermediários r , resultando no estado virtual. Tal estado não pode ser considerado como um estado estacionário da molécula, mas sim um auto-estado do sistema molécula+radiação, pois quando o fóton é incidido sobre a molécula, este é aniquilado e a molécula é perturbada em todos seus níveis de energia.

No caso em que é utilizada uma radiação excitante com energia próxima da energia de uma transição eletrônica da molécula, $\nu_0 \sim \nu_{rm}$, o denominador do primeiro termo da equação tende a zero e $(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}$ tenderia ao infinito, se não fosse o fator de amortecimento Γ_r , ou seja, atinge um valor bastante grande. Neste caso o segundo termo é desprezado. Essa aproximação corresponde ao termo A de Albrecht, ou termo de Franck-Condon, onde se considera que o momento de transição é independente da posição nuclear.

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = (\mu_{\rho})_{ge}^0 (\mu_{\sigma})_{eg}^0 \sum_l \left[\frac{\langle n|m \rangle \langle l|m \rangle}{\nu_{el,gm} - \nu_0 + i\Gamma_r} \right]$$

Sendo g e e os estados eletrônicos fundamental e excitado, n, m e l estados vibracionais, $\langle n|m \rangle \langle l|m \rangle$ integrais de recobrimento de Franck-Condon, contendo o termo A.

Pela aproximação de Born-Oppenheimer, as funções de onda dos estados vibrônicos podem ser escritas como um produto das funções de onda vibracionais e eletrônicas. A intensificação Raman será significativa se o momento de transição $(\mu_{\rho})_{ge}^0$ apresentar valor alto, ou seja, a transição eletrônica deve ser permitida; e pelo menos uma das integrais de recobrimento de Franck-Condon não for nula. Pelo princípio de Franck-Condon esses valores serão significativos se houver um

deslocamento na coordenada de equilíbrio entre os estados eletrônicos fundamental e excitado, levando a um maior recobrimento das funções de onda vibracionais. De acordo com o modelo do oscilador harmônico, as funções de onda se tornam cada vez menos ortogonais a medida que aumenta a variação da coordenada nuclear de equilíbrio.³⁵⁻³⁷

A espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta no estudo e caracterização de complexos de transferência de carga. Uma vez que os modos vibracionais envolvidos no processo apresentam deslocamento do número de onda e intensificação. No caso do Raman ressonante, tal estudo é mais eficiente, pois a utilização de uma radiação excitante coincidente com a banda de absorção do complexo permite a obtenção do perfil de excitação Raman por meio da intensificação de modos vibracionais envolvidos na transferência de carga. Sem contar que a magnitude da transferência de carga da espécie doadora para a aceptora pode ser mensurada pelo deslocamento dos modos vibracionais, pois com a maior densidade de carga na espécie aceptora, há uma maior deslocalização de carga, levando geralmente à diminuição do número de onda dos modos vibracionais.

1.7- Metodologia Teórica

1.7.1- Teoria do funcional da densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade foi desenvolvida na década de 60 por Hohenberg e Kohn³⁸ e Kohn e Sham.³⁹ É uma teoria que descreve o estado fundamental de um sistema e calcula propriedades como energia, dipolo, comprimentos de ligação, etc.

De maneira bastante simplificada, a teoria de Hohenberg e Kohn considera que a densidade eletrônica contém toda informação que pode ser obtida através de uma função de onda de muitos elétrons. Conhecendo-se a densidade eletrônica do estado fundamental, é possível deduzir o potencial externo no qual se encontram os elétrons.

Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer em que a velocidade de movimentação dos elétrons é muito maior que a velocidade dos núcleos, a energia cinética é proveniente dos elétrons, enquanto que as energias potenciais envolvidas são devido às interações elétron-elétron e dos núcleos. Assim, o hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$$

onde $\hat{T}_e$ corresponde à energia cinética dos elétrons, $\hat{V}_{ne}$ energia potencial de interação elétron-núcleo e $\hat{V}_{ee}$ ao potencial de interação elétron-elétron.

Como a grandeza fundamental do sistema é a densidade eletrônica, a energia do sistema pode ser escrita como função da densidade:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (14)$$

nesta equação $T[\rho]$ é a energia cinética, $V[\rho]$ o potencial de interação elétron-núcleo e $V_{ee}[\rho]$ potencial elétron-elétron.

Os teoremas de Hohenberg e Kohn mostram que a partir da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental é possível se obter a energia do estado fundamental. O primeiro teorema estabelece que a densidade de carga do estado fundamental do sistema é determinada a partir do potencial externo, $\hat{V}_{ext}$. Considerando-se dois potenciais externos $v(r)$ e $v'(r)$ resultam na mesma densidade eletrônica para o estado fundamental, dois hamiltonianos H e H'

definidos para os dois potenciais externos e associando-se duas funções de onda a eles, φ e φ' , tem-se:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E_0 < \langle \varphi' | H | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | H' - V' + V | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | H' + V - V' | \varphi' \rangle$$

$$E_0 < \langle \varphi' | H' + V - V' | \varphi' \rangle = E'_0 + \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr$$

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr$$

Analogamente:

$$\langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle = E'_0 < \langle \varphi | H' | \varphi \rangle = \langle \varphi | H - V + V' | \varphi \rangle = \langle \varphi | H - (V - V') | \varphi \rangle$$

$$E'_0 < \langle \varphi | H - (V - V') | \varphi \rangle = E_0 + \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr$$

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr$$

Somando-se as duas equações envolvendo as energias:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

Assim, os dois potenciais externos não resultam na mesma densidade eletrônica.

Desta forma, existe uma única correspondência entre densidade $\rho(r)$ e potencial externo v_{ext} .

O segundo teorema propões que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia $E_0[\rho_0(r)]$, que é obtido a partir da densidade exata do estado fundamental $\rho_0(r)$. Sendo assim, qualquer densidade diferente leva à uma energia maior que a energia do estado fundamental. O valor da densidade eletrônica é obtida através do princípio variacional, e ao se encontrar o valor mínimo da energia, a densidade é encontrada.

A equação de Kohn-Sham pode ser entendida como a equação de Schrödinger para um sistema fictício composto por partículas não interagentes, contudo a densidade eletrônica proveniente dessa equação seja a mesma do

sistema real, em que as partículas são interagentes. A equação de Kohn-Sham é definida por um potencial externo efetivo $v_{eff}(r)$:

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (15)$$

Onde as funções $\psi_i(r)$ são as autofunções da equação de Kohn-Sham e o potencial externo efetivo é $v_{eff}(r)$:

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (16)$$

A solução proposta para a densidade de carga é:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$$

A energia total do estado fundamental pode ser escrita:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (17)$$

Considera-se por aproximação que a energia cinética da densidade, $T[\rho]$, é separada em duas componentes; um dos componentes corresponde à energia cinética para partículas não interagentes $T_s[\rho]$, e a outra componente inclui as interações eletrônicas e a correção da energia cinética no termo de troca e correlação $E_{xc}(\rho)$ e pode ser escrito como:

$$E_{ex} = T[\rho] - T_s[\rho] + V_e[\rho] - \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (18)$$

E a equação da energia se torna:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}(\rho) \quad (19)$$

Isolando $v(r)$ da equação (16) e substituindo na equação (19), tem-se:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r)v_{eff}(r)dr - \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}(\rho) \quad (20)$$

O somatório dos autovalores ε_i corresponde aos sois primeiros termos da equação (20):

$$\sum_i \varepsilon_i = T_s[\rho] + \int \rho(r) v_{eff}(r) dr$$

Assim, a forma final para energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham é dada por:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i T_s - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho'(r)}{|r-r'|} dr dr' - \int \rho(r) v_{xc}(r) dr + E_{xc}(\rho)$$

Onde $v_{xc}(r)$ é potencial de troca e correlação e sua definição formal vem da seguinte derivada funcional:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho(r)}$$

1.7.2-Teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT)

A teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT), possibilita o tratamento de sistemas que se considera seu estado eletrônico excitado e permite cálculos de propriedades como energia de excitação, força de oscilador, geometria do sistema, entre outras.

O tratamento temporal do funcional da densidade foi desenvolvido por Runge e Gross em 1984⁴⁰ a partir dos teoremas de Kohn-Sham. No método TDDFT a energia do sistema não é estabelecida por um princípio variacional, mas sim por uma grandeza conhecida como ação:

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Phi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Phi(t) \rangle \quad (21)$$

A ação pode ser definida em um princípio de ação estacionária e as soluções de $\Phi(r, t)$ são soluções da equação de Schrödinger dependente do tempo.

Segundo o teorema de Runge-Gross, os potenciais podem ser escrito como um somatório de potenciais em função de t_0 :

$$v(r, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{v_k(r)}{k!} (t - t_0)^k$$

E para esse potencial existe a correspondência entre densidade:

$$v(r, t) = v[\rho, \Psi_0](r, t)$$

Assim, no caso do TDDFT, considera-se todo o formalismo da DFT, teoremas de Khon-Sham, mas agora dependente do tempo. O potencial de troca e correlação depende da densidade, do estado inicial do sistema Ψ_0 e também da condição inicial de Khom-Sham Φ_0 . Contudo, pelo próprio teorema de Khom-Sham, que considera que funcional do estado fundamental e estados iniciais são funcionais da densidade, então $v_{xc}[\rho](r, t)$. A expressão para o potencial pode ser escrito de forma aproximada:

$$v_{xc}^A(r, t) = v_{xc}^{gs}[\rho](r)|_{\rho_0(r)=\rho(r,t)} \quad (22)$$

Sendo que v_{xc}^{gs} é o potencial de troca-correlação para o estado fundamental.

No caso específico da transferência de carga, considerando-se a transferência de um elétron da espécie doadora para a espécie aceptora, a energia envolvida neste processo é dada pela regra de Mulliken, como visto anteriormente.

$$E_{CT} = PI - EA - \frac{1}{R}$$

Para o TDDFT é preciso considerar dois níveis:

$$E_{CT} = \varepsilon_L^a - \varepsilon_H^d + 2 \int d^3r \int d^3r' \varphi_L^a(r) \varphi_H^d(r) x f_{Hxc}(r, r^1, \omega) \varphi_L^a(r^1) \varphi_H^d(r')$$

Sendo que $\varphi_H^d(r)$ e $\varphi_L^a(r)$ são os orbitais HOMO e LUMO das espécies doadora e aceptora, que apresentam sobreposição, tornando-se nula, a integral dupla é zerada, em distâncias intermoleculares grandes. Para o TDDFT é considerado apenas a energia da transferência de carga como a subtração entre ε_L^a e ε_H^d . Desta forma, a energia obtida pelo método TDDFT subestima a energia quando se utiliza funcionais de troca e correlação convencionais. Assim, é importante a utilização de funcionais contendo termos de longo alcance e dispersão, como o CAM-B3LYP e o B97D.

1.7.3- SMD (Solvation Method based on Density)

De maneira geral o modelo se baseia no solvente como um meio contínuo e isotrópico, em que o modelo generalizado pode ser representado por PCM (polarizable Continuum Model),⁴¹ onde a energia livre da molécula de soluto é:

$$G_{(M)} = G_{(Cav)} + G_{(Ele)} + G_{(Dis)} + G_{(Rep)} + G_{(tm)} \quad (23)$$

Onde se considera a soma das energias da cavidade, eletrostática, de dispersão, de repulsão e a flutuação térmica.

No caso do solvente como meio isotrópico, o movimento termal é randômico e o campo elétrico médio é zero para qualquer ponto. Com a inclusão do soluto, ocorre a mudança na orientação e consequentemente uma mudança na orientação do campo, pois cada molécula de soluto possui sua própria cavidade e onde ocorre interações Coulômbicas. Desta forma, as moléculas do soluto provocam a polarização do solvente, criando assim o chamado campo de reação.⁴²

O campo elétrico do contínuo é um gradiente de potencial eletrostático, em que a interação da densidade de carga do soluto ρ com o potencial eletrostático ϕ é dado por:

$$G = \frac{1}{2} \int \rho(r) \phi(r) dr \quad (24)$$

O método PCM⁴³ pode ser aplicado utilizando dois modelos; equação de Poisson-Boltzmann e a equação generalizada de Born.

A equação de Poisson é escrita na forma:

$$\nabla^2 \phi(r) = e \frac{4\pi \rho(r)}{\varepsilon} \quad (25)$$

E é válida para sistemas não-iônico. Em soluções reais, em que há a formação de eletrólitos, esta equação é expandida, dando origem à equação de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla \varepsilon(r) \phi(r) - \varepsilon(r) \lambda(r) \frac{8\pi q^2 I k_B T}{\varepsilon k_B T q} \sinh \left[\frac{q \phi(r)}{k_B T} \right] = i\pi \rho(r) \quad (26)$$

Esta equação considera a magnitude da carga iônica do eletrólito (q), $\lambda(r)$ é uma função igual a zero para áreas inacessíveis do eletrólito e igual a 1 em áreas acessíveis. E a força iônica do sistema (I).

O modelo de Poisson-Boltzmann é utilizado no cálculo de potenciais eletrostáticos de sistemas que a cavidade é quase esférica ou elipsoidal. O método de cálculo é SCRF (*self-consistent reaction field*).

O modelo generalizado de Born, se aplica a sistemas em que cavidades arbitrárias devem ser consideradas, e para a construção dessa cavidade ao redor da molécula de soluto, assume-se a forma que esse soluto preenche no espaço, e o formato dessa cavidade se dá pela sobreposição de esferas atômicas em volumes representando os raios de van der Waals.

Figura 2: Representação da cavidade em que se é considerado os raios de van der Waals para sua construção.

Alternativamente ao método SCRF, a aproximação da equação de Poisson pode ser resolvida, é conhecida como Equação generalizada de Born.

Uma esfera condutora com carga q representando um íon monoatômico, e a distribuição de carga nessa esfera é dada por:

$$\rho(s) = \frac{q}{4\pi a^2}$$

s é um ponto na superfície dessa esfera, a é seu raio. Integrando sobre toda a superfície externa e adicionando o termo de potencial eletrostático, a energia G é:

$$G = -\frac{1}{2} \int \left(\frac{q}{4\pi a^2} \right) \left(-\frac{q}{\epsilon a} \right) ds = \frac{q^2}{2\epsilon a} \quad (27)$$

No caso de moléculas poliatômicas, a energia de polarização é escrita como:

$$G_P = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \sum_{k,k'}^{\text{átomos}} q_k q_{k'} \gamma_{kk'}$$

sendo que γ representa o inverso da integral Coulômbica.

Um método mais abrangente para solutos carregados e neutros inseridos em diferentes contínuos dielétricos foi proposto por Cramer e Truhlar⁴⁴ considerando a tensão superficial entre as moléculas de soluto e solvente na região

de fronteira da cavidade e do contínuo. A esse método de inclusão de solvente foi dado o nome de SMD (*Solvation Model based on Density*), que leva em consideração dois pontos importantes: a contribuição eletrostática do contínuo devido ao tratamento SCRF e por fim, são consideradas as interação de curto alcance entre o soluto e o solvente devido a primeira camada de solvatação.

Em seu formalismo, é empregada a equação de Poisson-Boltzmann não homogênea e a resolução é efetuada pelo método IEF-PCM, formalismo da equação integral do método PCM.⁴⁵

1.8- TCNE

O tetracianoetileno, conhecido como TCNE foi sintetizado pela primeira vez em 1957 por E. I. du Pont é um sólido cristalino incolor que se funde a 198-200°C, possui alta estabilidade térmica.⁴⁶ O TCNE apresenta grupo de alta simetria, D_{2h} ⁴⁷, refletindo em espectros Raman com bandas bastante intensas. Possui alto valor de afinidade eletrônica de 2,3 eV^{48,49}, o que permite a formação de espécies radicalares estáveis e até mesmo a associação em dímeros com carga 2-. Sua alta afinidade eletrônica se dá pela presença de quatro grupos ciano ($C\equiv N$) altamente eletronegativos na estrutura do TCNE faz com que a densidade eletrônica ao redor do grupo etilênico diminua, tornando-o um acceptor de elétrons muito eficaz.⁵⁰ Na presença de espécies doadoras de elétrons, como sistemas aromáticos contendo elétrons- π leva a formação de complexos de transferência de carga, usualmente coloridos em solução.¹⁶

O TCNE é um reagente bastante versátil em diversos processos químicos como adição, substituição e ciclização.⁵¹ Em reação de adição pode reagir com hidrogênio, cetonas, ácido sulfúrico, radicais livres, peróxido de hidrogênio ⁵²,

cloro⁵³, dienos⁵⁴. Reage com aminas alifáticas e aromáticas em reações de substituição⁵⁵, e por fim, reações de ciclização: sulfeto de hidrogênio, mercaptanas⁵⁶, hidrazina⁵⁷ etc.

Figura 3: Fórmula estrutural do tetracianoetileno.

Os complexos de transferência de carga do TCNE apresentam uma estrutura tipo sanduiche, na qual as moléculas doadora e aceptora se encontram paralelas umas às outras a fim de permitir a máxima sobreposição dos orbitais π .⁵⁰ Contudo, efeitos estéricos podem impedir que a interação seja suficientemente próxima das duas espécies, levando à instabilidade do complexo.⁵⁸ Os complexos formados por TCNE e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos podem se encontrar na forma sólida e apresentar propriedades semicondutoras.⁵⁹⁻⁶³ O TCNE também pode ser reduzido à radical ânion $[\text{TCNE}]^{\bullet-}$ e se manter estável⁶⁴ e assim se associar a metallocenos $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]$ formar cadeias lineares em sólidos organometálicos organizados $\text{D}^{\bullet+}\text{A}^{\bullet-}\text{D}^{\bullet+}\text{A}^{\bullet-}$ exibindo comportamento ferromagnético.^{65,66} Com o tetratiofulvaleno (TTF) que por sua vez é uma base de Lewis muito eficaz e possui potencial de ionização de 6,95 eV⁶⁷, o TCNE forma complexos π com alta resistividade devido ao próprio arranjo das espécies doadoras e aceptoras DDAADDAA.⁶⁸

No caso específico de aminas aromáticas, que são bases de Lewis características⁶⁹ cujos valores de potencial de ionização são relativamente baixos,

entre 7,5 a 7,0 eV,⁷⁰⁻⁷² na presença do TCNE formam de complexos de transferência de carga π . Geralmente esses complexos apresentam coloração bastante intensa associada a uma banda de absorção característica na região do visível.¹⁶

E geralmente os complexos de transferência de carga entre TCNE e aminas aromáticas levam a reação de substituição eletrofílica aromática. Esta reação e suas variáveis vêm sendo estudadas ao longo dos anos. Inicialmente Rappoport realizou o estudo cinético e espectrofotométrico da reação entre N,N-dimetilanilina e tetracianoetileno em clorofórmio.²⁹ Neste trabalho sugeriu que a reação acontece pelo ataque nucleofílico a ligação dupla C=C por substituição eletrofílica aromática e pela primeira vez um mecanismo para esta reação foi proposto. A reação de tricianovinilação entre a DMA e o TCNE acontece por três passos elementares: i) a formação de um complexo de transferência de carga π ; ii) o ataque eletrofílico do TCNE a DMA formando um complexo do tipo σ , chamado também de "Wheland intermediate" ⁷³ e por fim iii) a formação do produto final N,N-dimetil-p-tricianovinilanilina e HCN.

Os estudos espectrofotométricos realizados por Rappoport e colaboradores sugeriram a ocorrência da formação muito rápida do complexo π e a formação lenta do produto final de reação. O complexo σ , segundo passo da reação seria uma espécie intermediária carregada, zwitteriônica, e a sua formação a etapa determinante da tricianovinilação.^{74,75}

Posteriormente, Farrel et al. ⁷⁶ isolaram uma espécie intermediária em fase sólida realizando a reação em dioxano, um solvente mais apolar que o clorofórmio e recristalização em benzeno. Essa espécie intermediária apresentou uma estrutura neutra. Assim, foi proposto que este intermediário neutro, chamado de

aduto neutro, seria formado pelo rearranjo do complexo π ou então, diretamente dos reagentes DMA e TCNE.^{76,77}

Anos mais tarde, Nogami⁷⁸ propôs que a espécie intermediária com estrutura neutra é formada por um rápido rearranjo do complexo e não é, de fato, um passo da reação sendo esta uma substituição eletrofílica aromática.⁷⁹ Desta forma, existem dúvidas acerca da real estrutura da espécie intermediária da reação entre a DMA e o TCNE.

Figura 4: Esquema da reação de tricianovinilação entre o TCNE e uma amina secundária ou terciária.

Além dos estudos envolvendo a N,N-dimetilanilina e TCNE foram realizados estudos das reações de tricianovinilação com a anilina e N-metilanilina. A N-metilanilina (NMA), uma amina aromática secundária reage com o TCNE via substituição eletrofílica aromática e segue o mesmo mecanismo proposto para a DMA.^{30,80,81} No caso da anilina, como se trata de uma amina aromática primária, a

reação com o TCNE leva à substituição do grupo tricianovinil no átomo de nitrogênio.⁷⁵ A maior nucleofilicidade do nitrogênio leva a uma reação mais rápida para a N-tricianovinilação da anilina. O mecanismo proposto por Farrell⁸² sugere que ocorra a formação de um complexo π (I) entre a amina e o TCNE⁸³, posteriormente haja o ataque da amina sobre esse complexo levando a formação de uma espécie zwitteriônica (II) como intermediário em que o próton é retirado por uma segunda amina que atua como catalisador desse passo da reação. A eliminação do íon cianeto resulta na formação do produto final (V).

Figura 5: Esquema do mecanismo de reação de N-tricianovinilação da anilina e o TCNE.

No caso de aminas biaromáticas, como por exemplo, N-metildifenilamina o TCNE também reage por substituição eletrofílica aromática, contudo a presença de um segundo anel benzênico provoca uma diminuição na densidade eletrônica na posição *para* do anel, o que leva a reação ser muito mais lenta que em aminas monoaromáticas. No caso de aminas triaromáticas a reação não acontece devido a baixa densidade de carga na posição *para* dos anéis aromáticos.⁸⁴

1.9- TCNQ

7,7,8,8-Tetracianoquinodimetano (TCNQ) faz parte da classe das polinitrilas insaturadas, foi sintetizado pela primeira vez em 1960 por Acker⁸⁵. É um sólido cristalino colorido tendendo ao marrom e seu ponto de fusão entre 293-296°C a pressão atmosférica.⁸⁵ Possui simetria planar D_{2h} ⁸⁶ e uma afinidade eletrônica extremamente alta, aproximadamente 3,0 eV devido a presença dos quatro grupos ciano ($C\equiv N$), aceptores de elétrons.^{87,88} Tal característica confere uma grande eficiência na aceitação de elétrons, o que promove a formação de espécies aniônicas radicalares. O TCNQ quando associado à espécies doadoras de elétrons por transferência de carga forma sólidos condutores.⁸⁸ Durante os anos 1960 diversos sais metálicos de TCNQ apresentaram propriedades condutoras.⁸⁹

Figura 6: Fórmula estrutural do 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano.

Em 1973 o complexo formado pelo TCNQ e pelo tetratiofulvaleno (TTF) com estequiometria de 1:1 apresentou propriedades condutoras da ordem de $\sigma = 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ ^{90,91}, muito próxima das observadas para metais como Cobre $\sigma = 10^5 \text{ S cm}^{-1}$, Platina $\sigma = 10^4 \text{ S cm}^{-1}$.^{92,93} A alta condutividade dessa classe de compostos pode ser entendida pela transferência de elétrons do orbital HOMO do TTF para o LUMO do TCNQ⁹⁴ e pelo próprio arranjo extremamente organizado das espécies doadoras eceptoras⁹⁵, o que contribui para a condutividade.⁹⁶ Assim, ao longo dos anos, diversos trabalhos abordando este tipo de sistema vem sendo desenvolvidos,^{88,97-102} com grande aplicação tecnológica.^{103,104}

Figura 7: Esquema da interação entre TCNQ e TTF e o possível arranjo da estrutura do complexo. *Adaptado de Nature, doi: 10.1038/news.2008.890.*

O TCNQ possui a capacidade em formar espécies radiculares estáveis, [TCNQ]^{•-},¹⁰⁵ que pode ser gerada quimicamente, eletroquimicamente, fotoquimicamente e por reações redox.¹⁰⁶ A espécie radical ânion [TCNQ]^{•-}

também é estável em solução e também pode se associar entre si levando à formação do dímero $[\text{TCNQ}]_2^{2-}$.¹⁰⁷ O TCNQ possui três estados de oxidação.¹⁰⁶

Os valores de potencial da redução do TCNQ a $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ é de +0,172 V e a TCNQ^{2-} de -0,362 V, contra eletrodo SCE e taxa de variação de potencial de 100 mV s⁻¹ e concentração de tetracianoquinodimentano de $0,66 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila.¹⁰⁶

No caso de aminas aromáticas, espécies doadoras de elétrons, a transferência de elétrons para o TCNQ usualmente ocorre espontaneamente¹⁰⁸ pode formar complexos de transferência de carga em solução.¹⁰⁹ Com o aumento da força de doação, ou seja, diminuição do potencial de ionização, o caráter iônico do complexo aumenta.¹⁰⁹ No caso de espécies doadoras moderadas, como mono aminas aromáticas, que possuem valores de potencial de ionização por volta de 7,0-7,5 eV,⁷⁰⁻⁷² a interação entre as espécies confere estabilidade ao complexo, que pode ser constatada pela presença da banda de absorção característica de complexos de transferência de carga.

Complexos envolvendo aceptores π e espécies doadoras, como aminas apresentam propriedades físicas como condutividade¹¹⁰, aplicação em células solares¹¹¹, apresentam importante papel em sistemas biológicos.¹¹² O TCNQ também é utilizado na determinação de moléculas elétron doadoras como norfloxacin, agentes β -adrenérgicos e demais compostos nitrogenados.¹¹³⁻¹¹⁵

A formação dos complexos entre o TCNQ e aminas aromáticas ocorre pela interação entre o orbital π da espécie aceptora e o orbital π da espécie doadora.¹¹⁶⁻

¹¹⁹ Tal interação resulta em estruturas do tipo sanduiche, mesmo em solução.¹¹⁶ Complexos formados entre espécies doadoras e o TCNQ apresentam forte interação e podem ser formados a partir das espécies doadoras e aceptoras neutras^{80,120}, ou partir de espécies radicalares¹²¹, que após a associação entre as duas espécies leva a formação de complexos neutros no estado excitado.

II-OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho é:

- Estudar a interação entre as espécies aceptoras de elétrons TCNE (tetracianoetileno) e TCNQ (7,7,8,8-tetracianoquinodimetano) e espécies doadoras de elétrons, em particular aminas aromáticas, empregando as técnicas espectroscópicas UV-VIS e Raman, associadas a cálculos DFT e TDDFT.

Os objetivos específicos são:

- Realizar a caracterização espectroscópica dos complexos de transferência de carga formados entre TCNE e TCNQ frente a aminas aromáticas pelas técnicas UV-VIS e Raman ressonante e avaliar a relação existente entre a energia de transição dos complexos em função dos valores de potencial de ionização das aminas, assim como os valores de números de onda dos modos Raman associados aos complexos.
- Investigar a reação de tricianovinilação que ocorre entre o tetracianoetileno e aminas aromáticas utilizando as espectroscopias UV-VIS e Raman ressonante, caracterizando as espécies participantes dos passos reacionais.
- Utilizar os métodos baseados na teoria do funcional da densidade, DFT e TDDFT para descrever a geometria dos complexos de transferência de carga e espécies participantes da reação de tricianovinilação, obtenção dos seus respectivos espectros teóricos UV-VIS e Raman.

III- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Reagentes:

Os reagentes e solventes usados neste estudo estão listados abaixo.

Tetracianoetileno (TCNE), 98%, MM 128,09 g mol⁻¹, SigmaAldrich; 7,7,8,8-tetracianoquinodimentano (TCNQ), 98%, MM 204,19 g mol⁻¹, SigmaAldrich; Anilina (ANI), 99,5%, MM 93,13 g mol⁻¹, SigmaAldrich; N-metilanilina (NMA), 99%, MM 107,15 g mol⁻¹, SigmaAldrich; N,N-dimetilanilina (DMA), 99%, MM 121,18 g mol⁻¹, SigmaAldrich; N,N-dietilanilina (DEA), 99%, MM 149,23 g mol⁻¹, SigmaAldrich; 4,N,N-trimetilanilina (TMA), 98%, MM 135,21 g mol⁻¹, SigmaAldrich; Difenilamina (DPA), 96%, MM 169,22 g mol⁻¹, SigmaAldrich; N-metildifenilamina (NMPA), 96%, MM 183,25 g mol⁻¹, SigmaAldrich; Trifenilamina (TPA), 95%, MM 245,32 g mol⁻¹, SigmaAldrich; Diclorometano (CH₂Cl₂), 99,9%, MM 84,93 g mol⁻¹, SigmaAldrich; Acetonitrila (CH₃CN), 99,9%, MM 119,14 g mol⁻¹, SigmaAldrich.

3.2- Preparação dos complexos TCNE e aminas aromáticas:

Os complexos formados entre TCNE e aminas monoaromáticas, anilina (ANI), N-metilanilina (NMA), N,N-dimetilanilina (DMA) e 4,N,N-trimetilanilina (TMA) foram preparados a temperatura ambiente (~22°C) partir de soluções individuais de tetracianoetileno e da amina com concentrações de 3,0x10⁻³ mol L⁻¹ em diclorometano. Posteriormente, as soluções individuais de acceptor e de doador eram misturadas em volumes específicos, resultando na proporção de 1:1 amina/TCNE.

Os complexos de TCNE e aminas biaromáticas, difenilaminas (DPA) e N-metildifenilaminas (NMPA) e aminas triaromática, trifenilamina (TPA) foram

preparadas em concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diclorometano. Posteriormente, as soluções individuais de aceptor e de doador eram misturadas em volumes específicos, resultando na proporção de 1:1 amina/TCNE.

3.3- Reação de tricianovinilação entre TCNE e aminas aromáticas

A reação entre TCNE e anilina foi realizada em diclorometano utilizando-se concentração de $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de anilina e $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de TCNE. Após a preparação das soluções iniciais de TCNE e de anilina, as soluções foram misturadas originando a formação do complexo de transferência de carga de proporção 1:1 ANI/TCNE de coloração azul. Após alguns minutos, aproximadamente 20 min, foi formado o produto final de reação N-tricianovinilamina de coloração amarela. Todo o processo reacional foi realizado à temperatura ambiente, $\sim 22^\circ\text{C}$.

A reação entre N,N-dimetilanilina (DMA) e TCNE foi realizada de forma semelhante. As soluções de TCNE ($3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e DMA ($3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) em diclorometano são misturadas, levando à formação inicial do complexo p DMA/TCNE 1:1 com coloração azul, que posteriormente se torna vermelho, indicando a formação do produto *p*-tricianovinil-N, N-dimetilanilina.

No caso do processo reacional da N-metildifenilamina (NMPA) e TCNE, as soluções das espécies doadora e aceptora foram preparadas em concentrações de $3,0 \times 10^{-3}$ a $3,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de TCNE e de $3,0 \times 10^{-2}$ a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NMPA, resultando nas proporções de 1:1, 100:1 e 1000:1 de NMPA/TCNE. Os solventes utilizados foram diclorometano e acetonitrila. Processo também realizado à temperatura ambiente.

3.4- Preparação dos complexos TCNQ e aminas aromáticas:

Os complexos formados entre TCNQ e aminas aromáticas foram realizados em acetonitrila, a temperatura ambiente, $\sim 22^{\circ}\text{C}$. As soluções de TCNQ foram preparadas na concentração de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ das aminas monoaromáticas, anilina (ANI), N-metilanilina (NMA), N,N-dimetilanilina (DMA) e N,N-dietilanilina (DEA) em concentração equivalente, $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, assim como as soluções das aminas biaromáticas, difenilamina (DPA) e N-metildifenilamina (NMPA) e triaromáticas (TPA).

O processo de formação dos complexos de transferência entre TCNQ e aminas aromáticas foi acompanhado por espectroscopia UV-VIS. A solução de TCNQ em acetonitrila mostrou por espectroscopia UV-VIS que o TCNQ se encontra em sua forma neutra, bandas de absorção na região do ultravioleta. Após o preparo das soluções de TCNQ e aminas aromáticas, essas soluções iniciais foram misturadas, e os espectros eletrônicos mostraram que, após a misturas dessas soluções, ocorre a formação da espécie radical ânion $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ gerada pela amina, que por sua vez, se encontra em sua forma radicalar, perfil espectral característico na região do infravermelho. Posteriormente, ocorre a formação da espécie TCNQ^{2-} e por fim a associação das espécies TCNQ^{2-} e de duas aminas como radicais cátion, levando a formação do complexo de transferência de carga.

3.5- Obtenção dos espectros

Os espectros UV-VIS dos complexos e das demais espécies participantes das reações (intermediários e produtos) foram obtidos no espectrômetro Shimadzu UV-3101PC e Shimadzu MultiSpec-1501 utilizando-se de cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 mm.

Os espectros Raman dos reagentes puros, em fase líquida e sólida foram obtidos no espectrômetro Bruker (FT-Raman RFS 100) com radiação excitante em 1064 nm (laser Nd/YAG). As amostras foram colocadas em discos de metal com 5mm de diâmetro. Os espectros Raman ressonante dos complexos de transferência de carga formados por TCNE e TCNQ com aminas aromáticas, espécies intermediárias e produtos de reação em fase líquida foram registrados no espectrômetro Renishaw InVia Reflex refrigerado termoeletricamente acoplado a um microscópio Leica DM2500, utilizando radiação laser em 785 nm (laser Renishaw laser diode). Os espectros Raman obtidos em radiações excitantes de 457,9; 488; 514,5; 568,2 e 647,1 nm (laser misto Coherent Innova 70CAr⁺/Kr⁺) e radiação em 363,8 nm (laser Coherent Innova 70C de Ar⁺) no espectrômetro Jobin Yvon (T64000 – triplo monocromador com detector CCD refrigerado por nitrogênio líquido). As amostras foram acondicionadas em tubos de vidro com tampa utilizando-se de cela rotatória para evitar o aquecimento local da amostra provocado pelo laser.

3.6- Cálculos DFT e TDDFT

A otimização das geometrias e o cálculo dos valores de frequência Raman foram obtidos empregando o método computacional DFT (*Density Functional Theory*) utilizando-se o funcional híbrido B3LYP e funcional puro B97D. Para a plotagem de tais espectros foi utilizada largura de banda de 5 cm⁻¹ e fator de correção de anarmonicidade para B3LYP de 0,9679 e B97D de 0,9876. Os espectros eletrônicos teóricos foram obtidos pelo método TDDFT (*Time-dependent Density Functional Theory*) empregando os funcionais B3LYP, B97D e CAMB3LYP. Os conjuntos de bases atômicas utilizadas foram 6-311++G(d,p) e 6-

311++G(3df,3pd). Em todas as simulações foi empregado o método de inclusão implícita de solvente SMD (*Solvation Model based on Density*) utilizando o valor de constante dielétrica de solvente e todos os cálculos foram realizados utilizando-se o software Gaussian09.¹²² Para os complexos de transferência de carga formados entre TCNE e aminas mono aromáticas foram calculados os valores de PED (*Potential Energy Distribution*) utilizando o software VEDA¹²³ (*Vibrational Energy Distribution Analysis*).

Os três funcionais empregados nesta tese são melhor detalhado a seguir: o funcional B3LYP é um funcional híbrido que conta em uma combinação de funcionais puros com termos de troca HF. Assim, Becke¹²⁴ propôs o funcional B3LYP, que mescla a aproximação GGA (troca B88¹²⁵ e correlação LYP¹²⁶), aproximação LDA (SVWN) e HF em três parâmetros:

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_x^{HF} + (1 - a_0) E_x^{Slater} + a_x E_x^{B88} + a_c E_x^{LYP} + (1 - a_c) E_c^{VWN}$$

onde $a_0 = 0,2$; $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$, obtidos a partir de ajustes experimentais.

Este funcional é sem dúvida o mais comumente usado em cálculos de química quântica, e fornece propriedades como geometria de equilíbrio, termoquímica, frequências vibracionais, etc.

A série de funcionais que incluem termo de correção de dispersão são empregados no cálculo de sistemas que contam com interações intermoleculares. O funcional B97D¹²⁷ é uma re-parametrização do funcional de Becke B97.¹²⁸ No funcional B97D é considerada a correção para efeitos de dispersão a longas distâncias pela soma dos potenciais interatômicos amortecidos, em que o fator de $C_6 R^{-6}$ é adicionado a energia usual do funcional DFT.

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} - s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij})$$

onde N_{at} é o número de átomos do sistema, C_6^{ij} é o coeficiente de dispersão para o par atômico ij , s_6 (geralmente 1,25)¹²⁹ e é o fator de escala global e R_{ij} é a distância interatômica.

A função de amortecimento é dada por:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r-1)}}$$

em que R_r é a soma dos raios atômicos.

Na maioria dos casos, os funcionais híbridos falham na descrição teórica de algumas propriedades, por exemplo, excitações de transferência de carga. Desta forma, é necessário utilizar funcionais que contam com uma correção de longo alcance (LC).¹³⁰

A principal característica desses funcionais é separação do termo $1/r_{12}$ em duas partes, de curto alcance (E_x de DFT) e outra de longo alcance (E_x de HF) e suas contribuições são moduladas por uma função gaussiana de $er f(\mu r_{12})$:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - er f(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{er f(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

μ é o parâmetro de determina a contribuição de HF, e é proporcional ao aumento da distância 1 2.

O CAM-B3LYP^{131,132} é um dos funcionais contendo LC mais empregados e o termo CAM significa *Coulomb Attenuating Method* e tem a adição de dois parâmetros α e β .

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot er f(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot er f(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

Para este funcional, $\alpha = 0,19$, $\alpha + \beta = 0,65$ e $\mu = 0,55$.

As funções base utilizadas forma as bases de Pople,¹³³ que são do tipo SV (*split-valence*) e são amplamente empregadas em cálculos DFT. Este conjunto de bases considera bases mínimas (STO ou GTO) para os orbitais do caroço e bases duplas para os orbitais da valência. De um modo geral segue: K-NLMG, onde K significa o número de funções primitivas para os orbitais do caroço, NLM o número de funções de valência e quantas primitivas forma empregadas, G as funções *s* e *p* na base.

As funções de polarização são utilizadas na descrição da deformação dos orbitais que participam da ligação química e pode ser representado por * ou (d), por exemplo, e indicam que funções do tipo d foram consideradas para átomos pesados. As funções difusas são representadas por +, e significam a melhora na descrição da densidade eletrônica em regiões afastadas do núcleo.

Neste trabalho foram usadas as funções base:

Base Atômica	Significado
6-311++G(d,p)	-Contração de 6 primitivas (core) -Contração de 3 primitivas+contração de 1 primitiva+contração de 1 primitiva (valência) -2 funções de polarização (d e p) -2funções difusas (1 átomos pesados e 1 para hidrogênio)
6-311++G(3df, 3pd)	-Contração de 6 primitivas (core) -Contração de 3 primitivas+contração de 1 primitiva+contração de 1 primitiva (valência) -6 funções de polarização (p, d e f) -2 funções difusas (1 átomos pesados e 1 para hidrogênio)

IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização espectroscópica do tetracianoetileno (TCNE)

Nos espectros eletrônicos UV-VIS, o tetracianoetileno em diclorometano e acetonitrila apresenta duas bandas de absorção muito próximas na região do ultravioleta, aproximadamente em 270 nm. A diferença na energia de absorção se deve à diferença na polaridade do solvente, diclorometano ($\epsilon = 8,93$) e acetonitrila ($\epsilon = 35,69$).

Os cálculos TDDFT empregados mostraram uma boa correlação com os valores de transição experimentais, inclusive até o deslocamento hipsocrômico causado pela polaridade do solvente, considerada no cálculo por ϵ , como podem ser observados na Figura 8.

Figura 8: Espectros UV-VIS experimentais do TCNE em diclorometano e acetonitrila $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (a) e os respectivos espectros eletrônicos teóricos obtidos por DFT utilizando B3LYP como funcional e 6-311++G(d, p) como conjunto de bases.

A partir da otimização da geometria do TCNE para obtenção dos cálculos teóricos, foram obtidos os comprimentos de ligação em diclorometano e

acetonitrila. Tais valores são interessantes para se comparar com a variação do tamanho da ligação quando o TCNE é complexado ou reagido com aminas aromáticas. Os comprimentos de ligação do TCNE são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Comprimentos de ligação calculados para TCNE em diclorometano e acetonitrila, considerados por SMD.

Ligação	Comprimento de Ligação (Å)	
	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN
C1-C2	1,365	1,365
C1-C3	1,427	1,427
C2-C4	1,427	1,427
C2-C5	1,427	1,427
C1-C6	1,427	1,427
C3-N8	1,153	1,154
C4-N7	1,153	1,154
C5-N10	1,153	1,154
C6-N9	1,153	1,154

Os cálculos DFT da geometria otimizada do TCNE não mostraram diferenças significativas entre ambos os solventes.

O tetracianoetileno (TCNE) em fase sólida foi caracterizado via espectroscopia Raman utilizando como radiação excitante o laser em 1064 nm como mostra o espectro contido na Figura 9(a). Em contrapartida, o espectro Raman teórico (vácuo) obtido por DFT utilizando como funcional B3LYP e

conjunto de base 6-311++G(d, p), é mostrado na Figura 9(b). Os espectros vibracionais experimental e teórico do TCNE mostraram boa concordância entre si, e as atribuições para as bandas Raman são mostradas na Tabela 2. De forma geral, os principais modos a serem analisados ao longo desse trabalho são o estiramento C=C e o estiramento simétrico do grupo ciano, $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$, que no espectro Raman experimental são observados em 1567 e 2244 cm^{-1} , respectivamente.

Figura 9: Espectro Raman experimental do TCNE em fase sólida obtido em 1064 nm (a) e espectro Raman teórico obtido por DFT utilizando B3LYP como funcional e 6-311++G(d, p) como conjunto de bases (b).

Tabela 2: Valores de frequência Raman experimental e teórico e suas respectivas atribuições de modos vibracionais para o TCNE.

Experimental	Calculado	Atribuição
501	537	$\delta(\text{C}\equiv\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$
678	725	$\delta(\text{C}-\text{C})$
1275	1295	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{CN})$
1567	1579	$\nu(\text{C}=\text{C})$
2232	-	$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$
2244	2334	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$

* Valores teóricos de frequência Raman obtidos por DFT, B3LYP/6-311++G(d,p).

**Atribuição dos modos Raman pela notação de Varsanyi.

É importante mencionar que o modo de estiramento simétrico do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ é extremamente sensível ao meio, e responde por exemplo, à aplicação de potencial, como no caso de estudos envolvendo a técnica SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*). O tetracianoetileno absorvido na superfície de cobre com aplicação de potenciais negativos (-0,4 a -1,6 V) e utilizando-se radiação excitante em 647,1 nm apresenta deslocamento do modo $\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$, para valores menores de número de onda quanto mais negativo é o potencial aplicado. Isto indica que quanto maior a transferência de carga entre o eletrodo de cobre para o TCNE, maior o deslocamento da banda associada ao grupo ciano.¹³⁴ O sistema envolvendo a aplicação de potencial em um eletrodo metálico absorvido por TCNE gerando transferência de carga pode ser transposto a um sistema envolvendo a interação de transferência de carga gerada quimicamente através de uma espécie doadora, como aminas aromáticas e tomando-se como parâmetro de potencial suas energias de ionização.

4.2- Complexos de Transferência de Carga TCNE e aminas monoaromáticas

O tetracianoetileno na presença de aminas aromáticas forma complexos de transferência de carga do tipo π , com coloração característica e consequentemente banda de absorção na região do visível. É de suma importância o estudo desses complexos formados entre TCNE e aminas aromáticas, pois a formação deles é o primeiro passo da reação de substituição eletrofílica aromática, denominada tricianovinilação. Tal banda de absorção corresponde à energia associada à transferência de carga envolvida na formação desse complexo.

Para esse estudo foram escolhidas aminas monoaromáticas, primária, secundária e terciárias com diferentes valores de pKb e potencial de ionização (P.I.) que estão descritos na Tabela abaixo.

Tabela 3: Valores de pKb e potencial de ionização das aminas monoaromáticas anilina, N-metilanilina, N,N-metilanilina e 4,N,N-trimetilanilina.

	Anilina	N-metilanilina	N,N-dimetilanilina	4,N,N-trimetilanilina
	ANI	NMA	DMA	TMA

pKb	9,4	9,2	8,9	8,4
P.I. (eV)	7,72	7,34	7,12	6,93

Observando-se os valores de pKb e P.I., como esperado, nota-se que a medida que ocorre o aumento dos grupos metila nas aminas, a basicidade aumenta. Isto indica que quanto mais básica a amina ou com maior capacidade em ceder elétrons, como descreve o potencial de ionização, mais eficiente é a

transferência de carga da amina para o tetracianoetileno. Este fato pode ser constatado via os valores de energia de absorção dos complexos amina-TCNE. A Figura 10 (a) mostra os espectros experimentais de absorção (UV-VIS-NIR) dos complexos de transferência de carga formados entre TCNE e anilina (ANI), N-metilanilina (NMA), N, N-dimetilanilina (DMA) e 4,N,N-trimetilanilina (TMA) em solução de diclorometano.

Figura 10: (a) Espectro UV-VIS-NIR experimental dos complexos de transferência de carga formados entre TCNE e aminas aromáticas em CH_2Cl_2 e concentração de $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; (b) seus respectivos espectros eletrônicos teóricos obtidos por TDDFT utilizando B97D/6-311++G(3df,3pd) considerando CH_2Cl_2 como solvente (SMD). *Unidades de Abs e ϵ foram normalizadas.

É possível observar que existe uma tendência nas energias de transição eletrônica dos complexos com o aumento dos grupos metila presentes nas aminas, como previsto anteriormente. O complexo ANI-TCNE absorve em 587 nm e que o complexo TMA-TCNE, que possui três grupos metil em 707 nm, ou seja, enquanto a basicidade do doador de elétrons aumenta, a energia de transição da transferência de carga diminui. A Figura 10 (b) mostra os espectros de absorção teóricos obtidos por TDDFT em diclorometano considerado por SMD usando o funcional B97D e

conjunto de base 6-311++G(3df,3pd). Neste caso, a mesma tendência de energia de transição é observada, esta decresce com o aumento dos grupos metil substituintes nas aminas.

Esta tendência observada nos complexos TCNE e anilinas com grupos metila substituintes é muito semelhante à tendência observada para complexos formados entre TCNE e benzenos metil substituídos.¹³⁵ É notável a correspondência direta entre a energia de transição dos complexos e o potencial de ionização das espécies doadoras. No caso dos complexos TCNE e aminas mono aromáticas pode-se observar uma correlação linear entre a energia de transição (eV) e os potenciais de ionização das aminas,¹³⁶ onde a relação é $h\nu \text{ (eV)} = 0,452\text{PI} - 1,388$ ($R^2 = 0,9988$).

Figura 11: (a) Energias de transição em cm^{-1} dos complexos de transferência de carga TCNE - aminas aromáticas em função dos potenciais de ionização das aminas; (b) comparação entre valores de energia de transição experimental e calculado (linha pontilhada corresponde à correlação ideal).

A Figura 11(b) apresenta a comparação dos valores experimentais observados para as bandas de transição e os respectivos valores teóricos calculados por TDDFT. Pode-se notar que a inclinação da curva calculada é maior

que uma correlação ideal. Isto pode ser atribuído à deficiência do método computacional utilizado.

A partir dos cálculos realizados para a otimização da geometria dos complexos de transferência de carga formados entre TCNE e aminas monoaromáticas são mostradas que nos quatro diferentes casos, as posições espaciais das moléculas de TCNE e das aminas são bastante parecidas, o que indica que as geometrias espaciais das aminas não é um fator determinante no processo de transferência de carga. As estruturas espaciais otimizadas são mostradas na Figura 12.

Figura 12: Estruturas otimizadas dos complexos de transferência de carga entre TCNE e (a) ANI, (b) NMA, (c) DMA e (d) TMA obtidas por DFT- B97D -6-311++G(3df,3pd).

Outro aspecto que pode ser analisado com base nos cálculos teóricos são as distâncias de ligação observadas para as espécies doadora e aceptora antes e depois da complexação. As distâncias de ligação para a N,N-dimetilanilina e TCNE, assim como o seu respectivos complexo estão contidas na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Comprimentos de ligação (Å) da N,N-dimetilanilina (DMA), tetracianoetileno (TCNE) e do complexo de transferência de carga (DMA-TCNE) obtidos por otimização da geometria por DFT.

	DMA	DMA-TCNE
Ligação	Comprimento de Ligação (Å)	
C1-C2	1,391	1,388
C2-C3	1,388	1,388
C3-C4	1,412	1,414
C4-C5	1,412	1,413
C5-C6	1,388	1,382
C6-C1	1,392	1,396
C1-H7	1,079	1,081
C2-H8	1,083	1,082
C3-H9	1,079	1,078
C4-N12	1,383	1,386
C5-H10	1,079	1,078
C6-H11	1,083	1,082
N12-C23	1,454	1,460
N12-C27	1,454	1,462
C23-H24	1,090	1,087
C23-H25	1,087	1,086
C23-H26	1,090	1,095
C27-H28	1,090	1,086
C27-H29	1,090	1,086
C27-H30	1,097	1,086
TCNE		
C13-C14	1,365	1,379
C14-C15	1,427	1,420
C14-C16	1,427	1,421
C13-C17	1,427	1,422
C13-C18	1,427	1,420
C15-N19	1,153	1,152
C16-N20	1,153	1,152
C17-N21	1,153	1,152
C18-N22	1,153	1,153

As principais variações nas ligações do TCNE antes e depois da complexação com a DMA corresponde ao grupo etilênico, centro da acepção da carga proveniente da amina. Para a DMA não são observados deslocamentos significativos nos comprimentos de ligação.

Ainda do ponto de vista teórico do processo de transferência de carga desses complexos, os contornos dos orbitais HOMO e LUMO mostram que a interação entre as espécies é bastante eficiente, pois mesmo no estado fundamental são se percebe transferência de elétrons da amina para o TCNE, como mostra a Figura 13.

Figura 13: Contornos dos orbitais HOMO e LUMO dos complexos de transferência de carga entre TCNE e (a) ANI, (b) NMA, (c) DMA e (d) TMA obtidas por DFT-B97D -6-311++G(3df,3pd). f é a força de oscilador da transição.

A contribuição na caracterização desses complexos por espectroscopia vibracional é muito relevante no caso do TCNE devido à alta simetria que resulta em modos vibracionais bastante característicos como $C\equiv N$ e $C=C$. Os espectros

Raman dos complexos TCNE e aminas são mostrados na Figura 14 (a) e forma obtidos utilizando as radiações 532, 633 e 785 nm, cujos valores são muito próximos aos valores de λ máximo dos complexos. Os espectros Raman teóricos obtidos por DFT (B97D/6-311++G(3df,3pd)) são apresentados na Figura 14 (b).

Figura 14: (a) Espectros Raman ressonante dos complexos de transferência de carga formados entre TCNE e aminas aromáticas em CH₂Cl₂ na concentração 0,3 mol L⁻¹ obtidos nas radiações 633 e 785 nm; (b) espectros Raman teóricos calculados por DFT utilizando B97D/6-311++G(3df,3dp).

Os espectros Raman ressonante dos complexos de transferência de carga estudados apresentam características similares. Contudo, há algumas variações nos valores de número de onda e nas intensidades relativas. A banda vibracional mais característica é o modo de estiramento simétrico $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ na região de 2220

cm^{-1} . Esse estiramento é observado em 2230 cm^{-1} para o TCNE puro em CH_2Cl_2 . Como esperado, observa-se uma diminuição gradual no valor do número de onda do estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ do TCNE complexado com aminas com maior substituição dos grupos metila. Para o complexo ANI-TCNE essa banda aparece em 2228 cm^{-1} , NMA-TCNE em 2223 cm^{-1} , DMA-TCNE em 2221 cm^{-1} e TMA-TCNE em 2219 cm^{-1} . Os espectros Raman calculados mostraram uma boa concordância e a mesma tendência na diminuição da frequência do estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ é observada e os valores variaram de 2238 a 2231 cm^{-1} para ANI-TCNE e TMA-TCNE, respectivamente. O valor para TCNE em diclorometano (SMD) no espectro Raman calculado foi de 2240 cm^{-1} .

Outro modo Raman importante é $\nu(\text{C}=\text{C})$ do grupo etileno do TCNE, observado em 1550 cm^{-1} também pode ser correlacionado ao grau de carga transferida. Para o complexo ANI-TCNE esta banda é observada em 1554 cm^{-1} , NMA-TCNE em 1548 cm^{-1} , DMA-TCNE e TMA-TCNE em 1545 cm^{-1} . No espectro calculado do TCNE em CH_2Cl_2 (SMD) essa banda é observada em 1455 cm^{-1} , e para os complexos a mesma tendência é observada, ou seja, com o aumento da substituição de grupos metila nas aminas, maior é o valor de número de onda.

No caso do complexo ANI-TCNE, a presença de uma banda Raman muito intensa em 1413 cm^{-1} (*) é atribuída ao modo $\nu(\text{C}-\text{N})$ do produto de tricianovinilação N-tricianovinilanilina. Isto ocorre, pois na proporção de 1ANI:1TCNE em CH_2Cl_2 , a reação é muito mais rápida em comparação com as outras aminas, causando o aparecimento do produto formado no espectro dos complexos de transferência de carga. Esta reação será discutida mais detalhadamente na seção relacionada a reação de tricianovinilação entre TCNE e aminas primárias.

A Tabela 5 apresenta os números de onda Raman (cm^{-1}) experimentais e calculados, atribuições vibracionais e distribuição de energia potencial para os complexos de transferência de carga TCNE - aminas aromáticas.

Tabela 5: Números de onda Raman (cm^{-1}) experimentais e calculados, atribuições vibracionais e distribuição de energia potencial para os complexos de transferência de carga TCNE - aminas aromáticas.

	Experimental	Calculado	Atribuição	PED / %
ANI-TCNE	997	1011	Φ_1	vCC(51)
	1176	1161	ϕ_{9a}	$\delta\text{CH}(76)$
	1274	1284	$\nu(\text{C}-\text{N})+\delta\text{NH}$	vCN(55%)
	1413*		$\nu(\text{C}-\text{N})$ *product	
	1554	1468	$\nu(\text{C}=\text{C})$	vCC(69%)
	1601	1588	Φ_{8a}	vCC(38)
	2228	2238	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	vCN(88)
NMA-TCNE	991	1010	Φ_1	vCC(53)+vCN(10)
	1180	1172	ϕ_{9a}	vCC(10)+ $\delta\text{HCC}(10)+\delta\text{CCC}(25)$
	1259	1272	$\nu(\text{C}-\text{N})+\delta\text{NH}$	vCN(25)+ $\delta\text{HNC}(10)+\delta\text{CCC}(12)$
	1428	1323	$\nu(\text{C}-\text{N})+\delta\text{CH}_3$	vCC(14)+vCN(17)+ $\delta\text{HCC}(32)$
	1518	1422	$\nu(\text{C}=\text{C})+\delta\text{CH}_3$	$\delta\text{HNC}(14\%)+\delta\text{HCC}(23)+\delta\text{HCH}(12)$
	1548	1459	$\nu(\text{C}=\text{C})$	vCC(71%)
	1603	1589	Φ_{8a}	vCC(39)
DMA-TCNE	2223	2234	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	vCN(88)
	991	1023	Φ_1	vCC(58)
	1133	1171	δCH_3	vCC(10)+vCN(12)+ $\delta\text{HCC}(11)+\delta\text{HCN}(14)+\tau\text{HCNC}(12)$
	1194	1203	ϕ_{9a}	$\delta\text{HCC}(65)$
	1440	1332	$\nu(\text{C}-\text{N})+\delta\text{CH}_3$	vCN(21)
	1515	1439	$\nu(\text{C}=\text{C})+\delta\text{CH}_3$	vCC(14)+ $\delta\text{HCH}(38)$
	1545	1454	$\nu(\text{C}=\text{C})$	vCC(43)+ $\delta\text{HCH}(12)$
TMA-TCNE	1607	1588	Φ_{8a}	vCC(42)
	2221	2232	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	vCN(77)
	1133	1179	δCH_3	vCC(13)+ $\delta\text{HCC}(13)$
	1194	1185	ϕ_{9a}	$\delta\text{HCC}(10)+\tau\text{HCNC}(44)$
	1441	1364	$\nu(\text{C}-\text{N})+\delta\text{CH}_3$	vCN(40)
	1514	1441	$\nu(\text{C}=\text{C})+\delta\text{CH}_3$	vCC(16)+ $\delta\text{HCH}(37)$
	1545	1455	$\nu(\text{C}=\text{C})$	vCC(42%)+ $\delta\text{HCH}(25)$
	1609	1600	Φ_{8a}	vCC(39)
	2219	2231	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	vCN(88)

* Valores teóricos de frequência Raman obtidos por DFT, B3LYP/6-311++G(d,p).

**Atribuição dos modos Raman pela notação de Varsanyi.

Os valores de número de onda do modo $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ do TCNE complexado com as aminas foram correlacionados com os valores de potencial de ionização (IP) das aminas, resultando em uma reta; $\nu(\text{cm}^{-1}) = 11,346\text{IP} + 2140,18$ ($R^2 = 0,9899$). A Figura 15 mostra os valores de frequência de $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ em função do potencial de ionização das aminas.

Figura 15: Números de onda de $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ dos complexos TCNE e aminas aromáticas em função dos potenciais de ionização.

Dessa forma, os complexos de transferência de carga formados entre TCNE e aminas aromáticas caracterizados por espectroscopia de absorção, espectroscopia Raman ressonante e cálculos DFT mostraram que o valor de comprimento de onda máximo de absorção, assim como o estiramento simétrico dos grupos ciano ($\text{C}\equiv\text{N}$) podem ser correlacionados com o potencial de ionização das aminas. A tendência observada é que ao aumentar os grupos metila substituintes, a energia de transição diminui assim como o número de onda. A mesma tendência é observada para os espectros vibracionais calculados por DFT e de absorção obtidos por TDDFT.

4.3- Complexos de Transferência de carga TCNE e aminas bi e tri aromáticas

Aminas aromáticas como dois ou mais anéis benzênicos em sua estrutura se mostram bases de Lewis mais fracas quando comparadas com aminas monoaromáticas. Além disso, o impedimento estérico associado aos grupos fenila desfavorece a interação com moléculasceptoras diminuindo a constante de formação dos complexos de transferência de carga. A Tabela 6 mostra as estruturas de duas aminas bi aromáticas, difenilamina e N-metildifenilamina, e uma tri aromática, trifenilamina e seus respectivos valores de pK_b e potencial de ionização.

Tabela 6: Estruturas químicas das aminas difenilamina (DPA), N-metildifenilamina (NMPA) e trifenilamina (TPA) e os seus valores de pK_b e potencial de ionização.

	Difenilamina	N-metildifenilamina	Trifenilamina
	DPA	NMPA	TPA

pK _b	12,2	-	13,2
P.I. (eV)	7,25	7,14	7,11

A Figura 16 mostra os espectros de absorção dos complexos de transferência de carga formados entre TCNE e as aminas bi e tri aromáticas. Analisando os valores de energia de transição de tais complexos, observa-se que o complexo formado com a DPA a absorção se dá em 753 nm, NMPA em 810 nm e TPA em 842 nm, ou seja, à medida que a basicidade diminui, a energia de transição também diminui. Esta constatação experimental é contrária à observada para os complexos TCNE e aminas mono aromáticas. Todavia, a tendência decrescente na energia de transição dos complexos

segue a diminuição dos valores de potencial de ionização das aminas e também o aumento do impedimento estérico das mesmas.

Figura 16: Espectros UV-VIS-NIR dos complexos de transferência de carga formados entre TCNE e aminas poliaromáticas ($3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 .

Traçando uma reta entre energia de transição (cm^{-1}) dos complexos TCNE e aminas poliaromáticas em função dos valores de potencial de ionização das aminas, DPA 7,25, NMPA 7,14 e TPA 7,11, observa-se uma correlação linear com equação de reta: $y = 9608,3x - 56358,4$ ($R^2 = 0,96659$). Esta correlação obtida é mostrada na Figura 17. Tal correlação não expressa uma boa concordância como a observadas para complexos de transferência de carga envolvendo aminas aromáticas. Este fato pode ser explicado quando se leva em conta, além do potencial de ionização das aminas, também seu arranjo espacial, que será discutido posteriormente.

Figura 17: Correlação entre energia da banda de transição dos complexos de transferência de carga formados entre TCNE e aminas poliaromáticas em função dos valores de potencial de ionização das aminas.

No caso do efeito da transferência de carga das aminas bi e tri aromáticas sobre o estiramento $C\equiv N$ do TCNE, a caracterização vibracional dos complexos TCNE e aminas poliaromáticas foi realizada também por Raman ressonante e esses espectros são mostrados na Figura 18.

Os espectros Raman dos complexos aminas poliaromáticas e TCNQ mostram que para o complexo formado com DPA a banda vibracional relacionada com o estiramento $C\equiv N$ é observada em 2225 cm^{-1} , assim como o com NMPA. Já o complexo com TPA é observada em 2227 cm^{-1} . Ou seja, mesmo com a diminuição dos valores de potencial de ionização dessas aminas, 7,25 para DPA e 7,14 para NMPA, o valor da banda $\nu C\equiv N$ é o mesmo; e para a TPA que o potencial de ionização é 7,11 a frequência do estiramento CN é maior em 2 cm^{-1} .

Figura 18: Espectros Raman dos complexos de transferência de carga formados entre TCNE e aminas poliaromáticas ($3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 .

Neste caso, não se pode traçar uma correlação direta entre número de onda do modo $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ com os valores de potencial de ionização como mostra a Figura 19.

Figura 19: Relação entre potencial de ionização das aminas poliaromáticas e $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ do TCNE.

A relação entre $\nu_{C\equiv N}$ versus potencial de ionização não mostra nenhuma correlação, o que indica que o valor de frequência Raman do estiramento $C\equiv N$ independe do potencial de ionização das aminas poliaromáticas. Neste caso, acredita-se que o fator impedimento estérico é preponderante, pois a associação entre o TCNE e compostos aromáticos se dá via sobreposição dos orbitais π de ambas as espécies. Além disso, como a basicidade da TPA é muito menor que das DPA e NMPA, a doação de elétrons acaba sendo menos efetiva, acarretando em um valor de frequência Raman maior.

Considerando os cálculos teóricos, foram obtidos espectros eletrônicos e vibracionais obtidos por DFT. No caso dos espectros de absorção dos complexos TCNE e aminas bi e tri aromáticas, utilizando o funcional CAM-B3LYP, os valores de energia de transição não apresentam a mesma tendência observada nos espectros UV-VIS experimentais. A energia de transição observada para DPA-TCNE é de 772 nm, NMPA-TCNE 735 nm e TPA-TCNE de 738 nm. Ou seja, o valor observado para o complexo TCNE e difenilamina é muito menor que o esperado. Isto, talvez, possa ser explicado pelo menor impedimento estérico da amina no processo de otimização da estrutura e também pela presença de um átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio que possa provocar uma interação intermolecular diferenciada com o TCNE e que seja considerada pelo cálculo. No caso dos complexos com NMPA e TPA as energias seguem a tendência esperada, mas os valores se encontram muito próximos. Portanto, a metodologia utilizada não é precisa para descrever este tipo de processo de interação. Os espectros teóricos dos complexos formados entre tetracianoetileno e bi e tri aminas aromáticas são mostrados na Figura 20.

Figura 20: Espectros eletrônicos teóricos dos complexos formados entre TCNE a DPA, NMPA e TPA obtidos por TDDFT utilizando o funcional CAM-B3LYP, conjunto de base 6-311++G(d,p) e SMD como método de solvatação para o CH_2Cl_2 .

Os espectros vibracionais teóricos também mostram grande discrepância entre o complexo DPA-TCNE e os complexos NMPA-TCNE e TPA-TCNE. Os valores de número de onda associados ao estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ encontrado para o primeiro complexo foi de 2242 cm^{-1} , um valor muito diferente para NMPA-TCNE e TPA-TCNE, ambos 2265 cm^{-1} . Isto indica que a magnitude da transferência de carga da DPA para o TCNE é maior, uma vez que o número de onda do estiramento do grupo ciano é menor. Outro modo vibracional utilizado para medir a transferência de carga é o estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do TCNE. Nos espectros Raman experimentais é possível observá-lo por volta de 1551 cm^{-1} , com variação máxima de $+3\text{ cm}^{-1}$. Os espectros Raman teóricos apresentam valores muito distintos dos esperados, 1480 cm^{-1} para DPA-TCNE, indicando novamente alta magnitude na transferência de carga. Para os complexos NMPA-TCNE e TPA-TCNE valores bastante diferentes, 1536 e 1541 cm^{-1} , respectivamente. Os espectros Raman teóricos são mostrados na Figura 21.

Figura 21: Espectros Raman teóricos dos complexos formados entre TCNE a DPA, NMPA e TPA obtidos por TDDFT utilizando o funcional B3LYP, conjunto de base 6-311++G(d,p) e SMD como método de solvatação para o CH_2Cl_2 .

As geometrias otimizadas dos complexos TCNE e aminas bi e tri aromáticas são mostradas na Figura 22. Analisando as estruturas dos complexos pode-se observar que mesmo para a DPA e NMPA, que possuem estruturas semelhantes, quando complexadas com o tetracianoetileno, o arranjo se dá de forma diferente. O impedimento estérico associado à TPA é muito maior do que nas outras duas aminas. As conformações espaciais desses complexos mostram que o método de cálculo utilizado não é preciso e nem sensível para descrever a interação envolvida entre as aminas bi e tri aromáticas e o TCNE, e novamente, outros fatores estruturais das aminas devem ser levados em consideração no processo de transferência de carga.

Figura 22: Estruturas otimizadas dos complexos formados entre TCNE a DPA, NMPA e TPA obtidos por TDDFT utilizando o funcional B3LYP, conjunto de base 6-311++G(d,p) e SMD como método de solvatação para o CH_2Cl_2 e suas respectivas distâncias intermoleculares médias.

Os contornos dos orbitais HOMO e LUMO desses complexos mostram que a densidade de carga com a excitação é concentrada no orbital LUMO do TCNE, o que sugere a transferência de carga completa, como mostra a Figura 23.

Figura 23: Contornos dos orbitais HOMO e LUMO dos complexos TCNE e aminas bi e tri aromáticas obtidos TDDFT com o funcional CAMB3LYP e conjunto de bases 6-311++G(d,p).

4.4- Reação de Tricianovinilação TCNE e Anilina

A reação entre o TCNE e aminas aromáticas primárias como a anilina, leva à N-tricianovinilação em que há a substituição do grupo tricianovinil ao átomo de nitrogênio da amina. Esta reação segue o mecanismo de substituição eletrofílica aromática.

Os passos da reação entre anilina e tetracianoetileno são: inicialmente ocorre a formação do complexo de transferência de carga - I (CT π), em seguida o ataque do complexo π por outra molécula de amina levando a um intermediário zwitterionico - II proveniente da perda do próton num processo auto-catalisado pela amina. Em seguida, pode ocorrer a eliminação rápida do grupo ciano resultando em um carbânion e em seguida levando ao produto final de reação, N-tricianovinilamina - V.

O esquema do mecanismo da reação de N-tricianovinilação entre anilina e TCNE é apresentado na Figura 24.

Figura 24: Esquema geral para o mecanismo proposto para a reação de N-tricianovinilação entre TCNE e aminas aromáticas primárias.

A reação de N-tricianovinilação entre anilina e TCNE segue o mecanismo proposto na Figura 24, contudo o solvente tem grande influência no processo reacional. Em solventes mais apolares, como o diclorometano ocorre a formação de um complexo de transferência de carga entre a anilina e o TCNE com absorção em 582 nm (coloração azul). No caso do solvente ser a acetonitrila, solvente mais polar, a reação é mais rápida

e não se observa a formação do CTC. O produto formado nos dois casos apresenta absorção em torno de 346 nm e possui tonalidade amarela. Os espectros UV-VIS são mostrados na Figura 25 (a).

Figura 25: Espectros de absorção experimentais (a) e teóricos (b) do complexo de transferência de carga anilina e TCNE e do produto final após a reação de N-tricianovinilação em diclorometano. Espectros teóricos obtidos por TDDFT (B3LYP/6-311++g(3df, 3pd) e SMD como método de solvatação.

A reação entre anilina e o TCNE é muito rápida, mesmo em solventes apolares, como o diclorometano. Sendo assim, não é possível identificar as espécies intermediárias participantes durante o processo reacional. Neste caso, por espectroscopia eletrônica foi possível somente a identificação do complexo de transferência de carga formado entre a amina e o TCNE e do produto final de reação.

Os cálculos TDDFT foram empregados para que se pudesse confirmar a atribuição das bandas de absorção. Os valores de absorção máxima teóricos mostraram energias de transição para o CT- π e o produto de 673 e 377 nm, respectivamente. Como há boa concordância entre os valores experimentais e teóricos as bandas de absorção estão atribuídas adequadamente. Os espectros de absorção teóricos são mostrados na Figura 25(b).

Figura 26: Espectros Raman experimentais do complexo de transferência de carga anilina e TCNE ($\lambda_0 = 568,2 \text{ nm}$) e do produto final ($\lambda_0 = 364 \text{ nm}$) após a reação de N-tricianovinilação em diclorometano (a) e teóricos (b). Espectros teóricos obtidos por TDDFT (B3LYP/6-311++g(3df, 3pd) e SMD como método de solvatação).

A caracterização vibracional dessas espécies foi realizada por espectroscopia Raman ressonante, utilizando-se radiações próximas às energias de absorção das espécies a serem caracterizadas. Para o complexo π os espectros Raman foram obtidos

em 568,2 nm e para o produto em 364 nm. A Figura 26 (a) mostra os espectros Raman experimentais do complexo de transferência de carga e do produto formados entre TCNE e anilina.

No espectro Raman ($\lambda_0 = 568,2$ nm) do complexo π é possível observar bandas em 1524 ($\Phi_{9b} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{TCNE}}$) e 1557 ($\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{N}) + \Phi_{9b}$) cm^{-1} características deste tipo de interação. No caso do espectro Raman do produto ($\lambda_0 = 364$ nm) a principal banda a ser observada é em 1406 cm^{-1} que corresponde à ligação C do TCNE com o N da amina, indicando a formação do produto final, N-tricianovinilân timer. Os espectros teóricos do complexo e do produto final de reação apresentam as bandas vibracionais associadas ao espectro experimental. A Tabela 7 abaixo mostra os valores de número de onda (cm^{-1}) experimentais e teóricos para o complexo de transferência de carga e para o produto de reação entre anilina e TCNE.

Tabela 7: Frequências Raman (cm^{-1}) experimentais e calculadas e suas respectivas atribuições do complexo de transferência de carga anilina e TCNE e do produto final da reação de N-tricianovinilação.

	Experimental	Calculado	Atribuição
CT π	1158	1201	Φ_{8b}
	1279	1291	$\Phi_{9b} + \nu(\text{C}-\text{N})$
	1424	1561	$\Phi_{9b} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{TCNE}}$
	1557	1638	$(\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{N}) + \Phi_{9b})$
	2230	2329	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$
Produto Final	1406	1424	C-N
	1468	1497	Φ_{15}
	1575	1527	Φ_{9b}
	1598	1639	Φ_{8b}
	2224	2305	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$
	2245	2328	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$

* Valores teóricos de frequência Raman obtidos por DFT, B3LYP/6-311++G(d,p).

**Atribuição dos modos Raman pela notação de Varsanyi.

A estrutura otimizada do complexo π ANI-TCNE, assim como o contorno de seus orbitais de fronteira foram discutidos na seção anterior. No caso da estrutura otimizada e dos orbitais HOMO e LUMO do produto final de reação, pode-se observar a transferência de carga intramolecular do anel aromático para o grupo etilênico, como mostra a Figura 27.

Figura 27: Estruturas otimizadas do complexo anilina-TCNE (a) e do produto final da reação entre anilina e TCNE (b), assim como os contornos dos orbitais HOMO e LUMO do CTC- π (c) e do produto N-tricianovinilanilina (d) obtidos por TDDFT (B3LYP/6-311++g(3df, 3pd) e SMD como método de solvatação.

As estruturas otimizadas do complexo e do produto ANI-TCNE fornecem os comprimentos de ligação das duas espécies. As ligações carbono-carbono do anel aromático da amina não sofrem grande variação. No entanto, a ligação C_{ϕ} -N da anilina apresenta um pequeno aumento para o produto, assim como a ligação C=C do TCNE, o que também apresenta uma significativa deslocalização de carga na estrutura da N-tricianovinilanilina. Os valores dos comprimentos de ligação do CT- π e do produto são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Comprimentos de ligação (Å) do complexo de transferência de carga (Anilina-TCNE) e do produto final de reação N-tricianovinilanilina, obtidos por otimização da geometria por DFT.

CTC		Produto

Ligação	Comprimento de Ligação (Å)	Ligação	Comprimento de Ligação (Å)
C1-C2	1,390	C1-C2	1,387
C2-C3	1,389	C2-C3	1,395
C3-C4	1,406	C3-C4	1,393
C4-C5	1,406	C4-C5	1,390
C5-C6	1,383	C5-C6	1,390
C4-N12	1,378	C1-H7	1,081
C1-H7	1,081	C2-H8	1,082
C2-H8	1,082	C4-H9	1,080
C3-H9	1,082	C5-H10	1,081

<i>(continuação)</i>			
Ligação	Comprimento de Ligação (Å)	Ligação	Comprimento de Ligação (Å)
C5-H10	1,082	C6-H11	1,081
C6-H11	1,082	C3-N12	1,421
N12-H13	1,010	N12-H13	1,014
N12-H14	1,010	N12-H14	1,337
C15-C16	1,374	C14-C15	1,391
C16-C17	1,424	C14-C16	1,436
C15-C19	1,424	C15-C17	1,414
C16-C18	1,424	C15-C18	1,415
C15-C20	1,421	C16-N19	1,149
C17-N21	1,151	C17-N20	1,154
C18-N22	1,151	C18-N21	1,154
C19-N23	1,151		
C20-N24	1,152		

4.5- Reação de Tricianovinilação TCNE e DMA

No caso da reação entre o tetracianoetileno e N,N-dimetilanilina (DMA) que é uma amina secundária, a reação entre essas duas espécies também segue o mecanismo de substituição eletrofílica aromática. Devido ao impedimento estérico proveniente dos grupos metila no átomo de nitrogênio da DMA, a substituição do TCNE ocorre na posição para do anel benzênico. O mecanismo da reação de tricianovinilação entre o TCNE e a DMA é mostrado na Figura 28.

Figura 28: Esquema do mecanismo da reação de tricrianovilação entre N,N-dimetilanilina (DMA) e tetracianoetileno (TCNE).

Inicialmente ocorre a formação de um complexo de transferência de carga DMA-TCNE com proporção 1:1, em seguida há o ataque do TCNE à amina e a ligação química entre o C da posição para do anel benzênico com o TCNE, levando à formação de uma espécie zwitteriônica. A partir dessa etapa da reação, existem duas possibilidades de se chegar ao produto final: A espécie zwitteriônica pode sofrer desprotonação e formar o produto final ou então, a espécie zwitteriônica pode se rearranjar e dar origem a uma espécie neutra, chamada de aduto neutro, que por sua vez também pode se rearranjar e originar o *p*-tricianovinil-N, N-dimetilanilina, produto final da reação.

Outro ponto importante a ser mencionado é que a amina auto catalisa a reação, na etapa de desprotonação da espécie zwitteriônica, a retirada do próton é realizada por uma segunda molécula de DMA. Sendo assim, a concentração da amina é determinante na velocidade da reação.

A reação entre a DMA e o TCNE foi realizada em diclorometano, por conta de sua baixa polaridade e também por sua baixa reatividade com o tetracianoetileno. Visualmente, ao se misturar a DMA com o TCNE, observa-se que a solução torna-se azul. Com o passar do tempo, lilás, rosa até atingir a cor vermelha. A reação foi acompanhada por espectroscopia eletrônica e os espectros obtidos em tempos pré-determinados. A Figura 29 mostra os espectros de absorção em função do tempo de reação entre o TCNE e a DMA em diclorometano.

Figura 29: Espectros UV-VIS-NIR em função do tempo da reação de tricianovinilação entre DMA ($3,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) e TCNE ($3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em diclorometano.

Observa-se que inicialmente há uma banda larga na região de maiores comprimentos de onda, por volta de 700 nm e outra na região do ultravioleta, 400 nm com menor intensidade. Com o decorrer da reação, esta banda em 673 nm diminui de intensidade, e após cerca de cinco minutos não é mais observada. Por outro lado, com o passar do tempo ocorre o aparecimento de uma banda em 540 nm a partir de cerca de dois minutos. A primeira banda (673 nm) pode ser atribuída ao complexo de transferência de carga π DMA-TCNE, passo inicial da reação. A banda na região do UV

também pode corresponder a uma transição mais energética do complexo π . Por outro lado, também pode corresponder a espécie neutra que atua como intermediário, como proposta no mecanismo de reação. A banda em 540 nm é atribuída ao produto formado, *p*-tricianovinil-N, N-dimetilanilina.

As atribuições das bandas eletrônicas foram baseadas em estudos essencialmente espectroscópicos, e não por um método teórico. Desta forma, a fim de correlacionar os valores de energia de transição observados nas bandas eletrônicas com as espécies participantes da reação de tricianovinilação entre TCNE e DMA; complexo π , intermediário e produto foram realizados cálculos TDDFT dos possíveis espectros UV-VIS teóricos de tais espécies. A Figura 21 mostra os espectros UV-VIS teóricos dos participantes das espécies

Figura 30: Espectros de absorção teóricos simulados por TDDFT (B3LYP/6-311++G(d, p)) utilizando SMD como método de solvatação das principais espécies participantes da reação de tricianovinilação entre DMA e TCNE, produto final, aduto neutro e complexo de transferência de carga.

Os espectros UV-VIS calculados das espécies participantes da reação entre TCNE e DMA resultaram em perfis muito semelhantes aos observados nos espectros experimentais. Para o produto final, que a transição experimental é observada em 540 nm, no teórico em 481 nm. No caso do complexo π DMA-TCNE, a transição no espectro teórico cai em 673 nm enquanto que no experimental 731 nm. Além de que na região do ultravioleta também há uma banda pouco intensa, por volta de 350 nm que é atribuída a uma transição de maior energia. E por fim, para o aduto neutro, o valor máximo de transição é observado em 359 nm, ou seja, coincidente com a banda eletrônica no UV do complexo σ . Desta forma, a suposição de que qual dos intermediários, zwitterion ou aduto neutro, que participam da reação.

A reação entre a N,N-dimetilanilina e o tetracianoetileno também foi acompanhada por espectroscopia Raman como mostra a Figura 31. Como a reação se inicia com a formação do CT- π DMA-TCNE com absorção em 673 nm, utilizou-se radiação com energia coincidente, 785 nm. Analisando-se os espectros, observa-se que nos tempos de 0, 2 e 4 min, há a presença das bandas em 1136, 1197, 1443, 1521, 1550, 1601 e 2224 cm^{-1} , com maior intensidade em 2 min. Após 4 min de reação, as intensidades dessas bandas diminuem e em 20 min é observado apenas o espectro do solvente. Dessa forma, tais bandas Raman são associadas ao complexo de transferência de carga.

Figura 31: Espectros Raman ressonante obtidos em $\lambda_0 = 785$ nm do complexo de transferência de carga DMA ($3,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹) e TCNE ($3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) em diclorometano.

Na caracterização vibracional do produto final, *p*-tricianovinil-N,N-dimetilanilina, foi utilizada a radiação excitante em 514,5 nm, correspondente à energia de transição do produto, 540 nm. A Figura 32 mostra o espectro Raman ressonante do produto final de reação. As bandas observadas para o produto são 1037, 1302, 1351, 1440, 1497, 1606, 2220 e 2233 cm⁻¹.

Figura 32: Espectros Raman ressonante obtidos em $\lambda_0 = 514,5$ nm do produto final, *p*-tricianovinil-N,N-dimetilanilina, da reação entre DMA ($3,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹) e TCNE ($3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) em diclorometano.

A partir dos cálculos de frequência Raman por DFT, foram obtidos os espectros das espécies participantes da reação entre TCNE e DMA como mostra a Figura 33.

Figura 33: Espectros Raman teóricos obtidos por DFT (B3LYP/6-311++G(d, p)) utilizando SMD como método de solvatação das principais espécies participantes da

reação de tricianovinilação entre DMA e TCNE, produto final, aduto neutro e complexo de transferência de carga.

Observa-se nos espectros vibracionais calculados uma boa correlação com os espectros Raman experimentais. Assim, foram realizadas as atribuições às bandas Raman do complexo π e do produto. No caso do aduto neutro, não foi observada uma boa correlação dos dados teóricos e experimentais. A Tabela 9 mostra os valores de frequência Raman, experimental e teórico e suas respectivas atribuições aos seu modos vibracionais correspondentes.

Tabela 9: Frequências Raman (cm^{-1}) experimentais e calculadas e suas respectivas atribuições do complexo de transferência de carga DMA e TCNE e do produto final da reação de tricianovinilação.

	Experimental	Calculado	Atribuição
TCNE-DMA CT π	993	969	ϕ_{12}
	1035	1015	ϕ_{19a}
	1136	1113	$\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{CH}_3)$
	1197	1173	ϕ_{9a}
	1443	1313	ϕ_3
	1521	1461	$\phi_{9b} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{TCNE}} + \delta(\text{CH}_3)_{\text{umbrella}}$
	1550	1445	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{TCNE}} + \nu(\text{C-N}) + \phi_{9b}$
	1601	1571	ϕ_{8a}
	2229	2242	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
	-	2269	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
*1158 cm^{-1} banda da DMA e 1427 cm^{-1} banda do solvente			
Produto Final	1037	1022	$\phi_3 + \nu(\text{C-CN})_{\text{TCNE}}$
	1302	1318	$\phi_{8b} + \nu(\text{C}_{\text{DMA}}-\text{C}_{\text{TCNE}}) + \delta(\text{C}=\text{C})_{\text{TCNE}}$
	1351	1363	$\nu(\text{C-N})_{\text{DMA}} + \phi_{12}$
	1440	1412	$\phi_{14} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{TCNE}} + \delta(\text{CH})_{\text{umbrella}}$
	1497	1465	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{TCNE}} + \delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}_{\text{TCNE}}-\text{C}_{\text{DMA}})$
	1552	1525	$\phi_{9b} + \nu(\text{C-N})_{\text{DMA}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{TCNE}}$
	1606	1591	ϕ_{9a}
	2220	2216	$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$
	2233	2236	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$

* Valores teóricos de frequência Raman obtidos por DFT, B3LYP/6-311++G(d,p).

**Atribuição dos modos Raman pela notação de Varsanyi.

No caso do complexo π , as principais bandas a serem observadas são 1521 e 1550 cm^{-1} , pois correspondem à interação intermolecular das espécies doadora e aceptora.

No caso do produto, a banda Raman em 1497 cm^{-1} corresponde à ligação química formada entre os átomos de carbono da amina e do TCNE.

A Figura 34 apresenta as geometrias otimizadas e o contornos dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) do complexo π , aduto neutro e produto final da reação entre a

DMA e o TCNE.

Figura 34: Estruturas otimizadas e os contornos do orbitais HOMO e LUMO obtidos por TDDFT (B3LYP/6-311++g(d, p) e SMD como método de solvatação das espécies (a) complexo de transferência de carga DMA-TCNE, (b) do aduto neutro e produto final da reação entre N,N-dimetilanilina e TCNE, p-tricianovinil-N, N-dimetilanilina.

O mecanismo da reação entre TCNE e DMA em diclorometano foi investigado por cálculos DFT utilizando o funcional M06-2X e conjunto de bases 6-31+G(d). Tais cálculos mostraram que a reação segue o mecanismo de substituição eletrofílica aromática, inicialmente formação do complexo π , substituição do tetracianoetileno na posição *para* do anel aromático da amina, desprotonação dessa espécie por uma segunda molécula de amina, sendo que esta atua como catalisador, e por fim, a eliminação tipo *E1cb* do grupo cianeto levando à formação do produto final. Os cálculos mostraram que a etapa de desprotonação é determinante para a velocidade da reação e que a hipótese do intermediário de reação ser uma espécie neutra, aduto neutro, ocorre paralelamente ao caminho de reação considerando o zwitterion e sua formação é favorecida em temperatura ambiente. Também se concluiu que o solvente tem um papel determinante na reação e que sua velocidade é diretamente influenciada pela constante dielétrica do meio, e quanto mais polar o solvente, mais rápida é a velocidade de reação devido a polaridade dos estados de transição envolvidos na reação.¹³⁷

4.6- Reação de Tricianovinilação TCNE e NMPA

A reação de tricianovinilação (I) : a N-metildifenilamina (NMPA) e o tetracianoetileno (TCNE) ocorre em basicamente três etapas: (I) formação de um complexo de transferência de carga π ; em seguida a ligação dupla C=C ataca o anel aromático levando à formação de um intermediário zwitteriônico, conhecido como “*Wheland intermediate*” (IIa), posteriormente pode ocorrer dois caminhos de reação: i) com a abstração do próton por outra molécula de amina levando a formação do produto 4-tricianovinil-N-metil-N,N-difenilamina (III) ou ii) pode ocorrer um rearranjo em sua estrutura e ocorrer a formação do aduto neutro (IIb) como espécie intermediária que

posteriormente também pode levar à formação do produto final (III) pela abstração do próton por outra molécula de NMPA. O mecanismo dessa reação está apresentado na Figura 35.

Figura 35: Esquema de mecanismo proposto da reação de tricianovinilação entre tetracianoetileno (TCNE) e N-metildifenilamina (NMPA).

Para o estudo da reação de tricianovinilação entre NMPA e TCNE foram variados dois parâmetros; concentração da amina e a polaridade do solvente. Sendo assim foram estabelecidas as seguintes proporções NMPA e TCNE: 1000:1, 100:1 e 1:1 e quanto aos solventes foram utilizados acetonitrila ($\epsilon = 35,69$) e diclorometano ($\epsilon = 8,93$).

A reação entre N-metildifenilamina e tetracianoetileno nas condições mencionadas anteriormente foi acompanhada por espectroscopia de absorção. A Figura 36 mostra os espectros UV-VIS durante o curso da reação.

Figura 36: Espectros UV-VIS mostrando o curso da reação entre TCNE e NMPA em diferentes proporções NMPA:TCNE (a) 1000:1, (b) 100:1 (c) 1:1 em acetonitrila e (d) 1000:1, (e) 100:1 (f) 1:1 em diclorometano.

Com base nos espectros UV-VIS é possível observar que em meio de acetonitrila há o aparecimento de uma banda em aproximadamente em 514 nm nas proporções de 1000:1 e 100:1 amina-TCNE, e no caso da proporção amina-TCNE 1:1, observa-se uma banda de absorção em 591 nm. Também é possível notar que nas proporções 1000:1 e 100:1 há a presença de banda de absorção por volta de 760 nm. Esta banda é

correspondente ao complexo de transferência de carga formado entre NMPA e TCNE, que foi discutido na seção anterior. Quando a reação foi realizada em CH_2Cl_2 é possível observar que a banda em 514 nm aparece somente na proporção 1000:1, enquanto que nas proporções 100:1 e 1:1, a banda que aparece é em 592 nm. Como no caso anterior, as bandas em 810 nm são atribuídas ao complexo π amina-TCNE. Para obter mais informações sobre tais bandas observadas por volta de 514 e 592 nm nos espectros UV-VIS, foram registrados os espectros Raman ressonante das soluções com proporções pré-determinadas em CH_3CN e CH_2Cl_2 , utilizando-se as radiações excitantes em 514,5 e 568,2 nm. Os espectros Raman estão apresentados na Figura 37.

Figura 37: Espectros Raman das soluções de NMPA e TCNE em diferentes proporções (a) 1000:1, (b) 100:1 e (c) 1:1 em acetonitrila e diclorometano obtidos com radiações excitantes em 514,5 e 568,2 nm.

Observa-se que os espectros Raman das soluções com proporção 1:1 (a) e 1000:1 (c) são diferentes, ou seja, não correspondem a mesma espécie. Por outro lado, os espectros Raman correspondentes à proporção 100:1 em CH_2Cl_2 se assemelham aos de proporção 1:1 e em CH_3CN aos 1000:1, em concordância com o UV-VIS. Os espectros Raman ressonante das soluções com transição em 514 nm apresentam bandas em 1300, 1348 e 1592 cm^{-1} , características do produto final esperado, 4-tricianovinil-N-metil-N,N-difenilamina e que também são observadas para a reação DMA e TCNE. As principais bandas que indicam a formação do produto são 1300 e 1592 cm^{-1} , que estão relacionadas à formação da ligação C-C entre a amina e o TCNE. Os espectros Raman obtidos com radiação excitante em 568,2 nm para as soluções com absorção em torno de 590 nm apresentam bandas em 1186, 1378, 1433, 1523, 1577 e 1619 cm^{-1} . Essas bandas apresentam frequências semelhantes às bandas vibracionais da amina e não apresentam nenhuma semelhança com os espectros Raman obtidos para as soluções com absorção em 513 nm.

Para esclarecer por que os perfis espectrais são distintos, os espectros eletrônicos e vibracionais das soluções nos dois solventes foram obtidos variando a proporção de amina-TCNE. A Figura 38 mostra os espectros UV-VIS das soluções obtidas ao final de cada reação entre NMPA e TCNE em diferentes proporções (1000:1, 100:1 e 1:1) em CH_2Cl_2 e CH_3CN . Tais soluções resultantes mostraram diferentes máximos de absorção dependendo das condições, como visto anteriormente. Na proporção NMPA1000:TCNE1, ambas as soluções apresentaram máximo em 513 nm. Por outro lado, 1NMPA:1TCNE ambas com máximo de absorção em 592 nm. Contudo, na proporção 100NMPA:1TCNE a solução em acetonitrila tem máximo em 511 nm e em diclorometano em 591 nm.

Figura 38: Espectros UV-VIS experimentais das espécies resultantes da reação entre N-metildifenilamina e tetracianoetileno em acetronitrila e diclorometano nas proporções (a) 1000:1, (b) 100:1 e (c) 1:1.

Sabe-se que a reação entre N-metildifenilamina e TCNE leva a formação do produto final 4-tricianovinil-N-metil-N,N-difenilamina que absorve em 510 nm.⁸¹ É claro observar que quando a amina está em grande excesso, 1000:1, o produto é rapidamente formado independente do solvente no meio reacional. No caso da proporção 100:1, o produto é formado em CH₃CN, mas não em CH₂Cl₂. Em contrapartida, na proporção 1:1 somente a banda em 592 nm pode ser observada.

Desta forma, a principal questão que surge é qual a espécie responsável pela absorção em 592 nm e de acordo com o mecanismo da reação de tricianovinilação da NMPA e TCNE, há duas possibilidades e qual a espécie intermediária que participa da reação. Assim, pelo método TDDFT foram simulados os espectros de absorção teóricos das três espécies participantes da reação; produto final, espécie

zwitterionica e aduto neutro, nos dois solventes utilizados, acetonitrila e diclorometano, que foram incluídos nos cálculos por SMD. A Figura 39 mostra os espectros UV-VIS teóricos das três espécies.

Figura 39: Espectros de absorção teóricos obtidos pelo método TDDFT utilizando B3LYP/6-311G++(d,p) e SMD como método de solvatação para CH_3CN e CH_2Cl_2 para (a) produto final de reação, (b) espécie zwitterionica e (c) aduto neutro.

Os espectros de absorção teóricos mostram que o produto final de reação, tanto em acetonitrila como em diclorometano, absorve em 487 nm. A espécie

zwitteriônica em 587 nm em CH_3CN e em 596 nm em CH_2Cl_2 e no caso do aduto neutro em 352 nm em ambos os solventes.

Com base nos dados obtidos pelos espectros de absorção teóricos, a banda em 514 nm, nos espectros eletrônicos experimentais, de fato correspondem ao produto final de reação. No caso da banda que é observada por volta 592 nm, de acordo com os dados teóricos, correspondem à espécie zwitterionica.

Novamente, é conveniente a utilização da espectroscopia Raman ressonante como ferramenta para caracterizar as espécies envolvidas no processo reacional, já que os espectros UV-VIS apresentam absorções distintas. Assim, foram obtidos os espectros Raman ressonante da solução resultante da reação de tricianovinilação com proporção 100NMPA:1TCNE utilizando radiações excitantes em 515,5 e 568,2 nm. A Figura 40(a) mostra os espectros Raman ressonante experimentais.

Figura 40: Espectro Raman ressonante da solução de NMPA e TCNE na proporção de 100:1 em acetonitrila excitado em 514,5 nm e em diclorometano excitado em 568,2 nm (a) e os espectros Raman teóricos do produto final de reação e da espécie intermediária zwitterionica utilizando B3LYP/6-311G++(d,p).

O espectro Raman da solução com proporção de 100NMPA:1TCNE em acetonitrila obtido em 514,5 nm apresenta as principais bandas Raman em 1036, 1300, 1348, 1497, 1592 e 1611 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao produto 4-tricianovinil-N-metil-N,N-difenilamina. As bandas em 1300 e 1592 cm^{-1} são características da formação da ligação entre o carbono na posição *para* do anel da amina e o carbono do TCNE. Além disso, as bandas em 2235 e 2222 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\text{C}\equiv\text{N}$.

Em contrapartida, o espectro Raman ressonante da solução com proporção de 100NMPA:1TCNE em CH_2Cl_2 excitado em 562,8 nm apresenta perfil espectral bastante distinto em comparação com o espectro obtido em 514,5 nm. Este

espectro Raman mostra bandas em 1186, 1378, 1433, 1523, 1577 e 1619 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à espécie zwitteriônica. Outro fato é que a banda associada ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ não é observada no espectro. Isto sugere que o grupo ciano não faz parte do cromóforo que possui a energia de transição mais baixa. Ainda, a estrutura da espécie zwitteriônica mostra que o fragmento do TCNE não está conjugado com o fragmento da amina. O espectro Raman ressonante indica que o cromóforo está localizado apenas na amina, cuja deslocalização eletrônica é maior devido à estabilização da carga positiva induzida pelo fragmento do TCNE.

A Figura 40(b) mostra os espectros Raman teóricos, obtidos por DFT, do produto final de reação e da espécie zwitteriônica. Comparando os espectros Raman teóricos com os experimentais observa-se uma boa concordância. Contudo, as intensidades relativas observadas em ambos destoam, provavelmente porque os espectros Raman experimentais foram obtidos em condições de ressonância.

Com o intuito de certificar que a solução com máximo de absorção em 592 nm corresponde de fato a uma espécie intermediária, outro experimento foi realizado: excesso de NMPA foi adicionado a solução com proporção 1NMPA:1TCNE em ambos os solventes. A Figura 41 mostra os espectros UV-VIS antes e depois da adição de amina em (a) CH_3CN e (b) CH_2Cl_2 .

Figura 41: Espectro UV-VIS da solução com proporção inicial de 1NMPA:1TCNE em acetonitrila (a) e diclorometano (b) e após a adição de NMPA em excesso.

Os espectros em ambos os solventes na condição inicial mostram que apenas a banda em 592 nm é observada. A medida que a amina é adicionada, observa-se a diminuição da absorvância da banda em 592 nm, enquanto ocorre um aumento de intensidade da banda em 514 nm, confirmando a conversão da espécie intermediária no produto final da tricianovinilação.

O mesmo experimento foi monitorado por espectroscopia Raman ressonante utilizando-se de diversas radiações excitantes, os espectros Raman da solução final com proporção 1NMPA:1TCNE em acetonitrila e diclorometano são mostrados na Figura 42.

Figura 42: Espectros Raman excitados em diferentes radiações das soluções com proporção inicial 1NMPA:1TCNE em (a) acetonitrila e (b) diclorometano após a adição de amina em excesso.

Observa-se que o perfil dos espectros são extremamente semelhantes em ambos os solventes e a medida que o comprimento de onda do laser usado vai diminuindo, o perfil vai se mantendo o mesmo para os espectros em acetonitrila e diclorometano. Nas amostras excitadas com laser em 568,2 nm que está em ressonância com a banda em 592 nm, os espectros são diferentes em comparação aos espectros obtidos em 514,5 nm. Nota-se que nos espectros obtidos em 530,9 nm uma sobreposição dos espectros obtidos com as radiações citadas anteriormente. Além disso, os espectros obtidos em 514,5 nm são idênticos aos espectros das outras soluções contendo diferentes proporções de amina-TCNE e caracterizados como produto. A mesma correlação também é vista para o caso dos

espectros vibracionais referentes à banda de absorção em 592 nm e correlacionada ao zwitterionico.

Dessa forma, foi possível confirmar a transformação do intermediário zwitteriônico no produto final de reação, especialmente pelo aumento de intensidade das bandas em 1300, 1348 e 2222 cm^{-1} após a adição de amina. Esses resultados foram observados para as soluções em ambos os solventes.

Os resultados obtidos através dos espectros UV-VIS e Raman evidenciam que a reação se completa em excesso de amina (1000NMPA:1TCNE), independente do solvente. Isto pode ser explicado pelo fato da NMPA além de ser reagente, também atua como catalisador da reação na etapa de abstração do próton que precede a formação do produto. Considerando a solução de proporção 100NMPA:1TCNE, a reação se encontra em uma situação intermediária, pois em acetonitrila o produto é formado, mas não em diclorometano, sugerindo que a estabilização do complexo ativado em meio polar é favorecida. Neste caso o fator polaridade do meio está de acordo com a regra de Hughes-Ingold,^{138,139} em que o aumento da polaridade é responsável por acelerar a velocidade da reação quando o complexo ativado é carregado. E finalmente, na proporção 1NMPA:1TCNE, apenas a espécie zwitteriônica é formada, independente do solvente, como não há excesso de NMPA para catalisar a reação, mesmo em um meio reacional mais polar como em acetonitrila.

A caracterização de intermediários de Wheland não é convencional, pois esse tipo de estrutura possui tempo de vida muito curto na grande maioria dos casos, e são apenas caracterizadas utilizando técnicas espectroscópicas ultra-rápidas. Contudo, neste caso, o grupo amino da NMPA é responsável por estabilizar a carga positiva induzida pelo grupamento TCNE, permitindo assim a estabilização

do intermediário de Wheland em condições ambiente e mesmo em solventes não polares.

Ainda sobre o mecanismo da reação há mais um ponto a ser discutido; se o aduto neutro também é formado na solução e se o mesmo participa da reação na etapa de formação do produto. A absorção do aduto neutro é prevista por TDDFT em 352 nm. Foram registrados espectros de absorção na região do ultravioleta das soluções de proporção 1NMPA:1TCNE em CH_3CN e CH_2Cl_2 , mostrados na Figura 43.

Figura 43: Espectros de absorção das soluções de proporção 1NMPA:1TCNE em (a) CH_3CN e (b) CH_2Cl_2 .

Comparando-se os espectros obtidos em CH_3CN e CH_2Cl_2 , há a presença da banda em 592 nm e também bandas de absorção por volta de 300 nm. Contudo em diclorometano aparece um ombro em 337 nm que não é observado no espectro da

solução em acetonitrila. Este ombro pode ser diretamente associado ao aduto neutro.

Ainda com o objetivo de verificar se o ombro em 337 nm pertence ao aduto neutro foram obtidos espectros Raman com excitação em 364 nm de ambas as soluções. Tais espectros são apresentados na Figura 44(a). Pode-se observar o aparecimento de uma banda muito intensa em 2220 cm^{-1} apenas na solução de CH_2Cl_2 . Esses resultados indicam que a espécie do aduto neutro está presente na solução de CH_2Cl_2 . Os espectros Raman calculados por DFT do aduto neutro em acetonitrila e diclorometano, Figura 44(b), mostram que existe boa concordância com o espectro Raman experimental da solução 1NMPA:1TCNE em diclorometano.

Figura 44: Espectros Raman experimentais das soluções 1NMPA:1TCNE em acetonitrila e diclorometano obtidos com excitação em 364 nm (a) e os espectros Raman teóricos da espécie intermediária aduto neutro obtidos por B3LYP/6-311G++(d,p) e SMD para incluir os solventes CH_3CN e CH_2Cl_2 (b).

Esses resultados ilustram como a polaridade do solvente é determinante na estabilização de espécies intermediárias e auxilia na compreensão dos diferentes caminhos de reação, neste caso, entre as espécies zwitteriônicas e aduto neutro.

E por fim, com base nos espectros Raman experimentais e teóricos, foi realizada a atribuição dos modos vibracionais corresponde a cada banda Raman. O valores de número de onda vibracional experimentais e calculados, assim como a atribuição para cada um deles para as espécies intermediárias, zwitterion, aduto neutro e para o produto final 4-tricianovinil-N-metil-N,N-difenilamina, são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Número de onda (cm^{-1}) experimentais e calculados e suas respectivas atribuições para as espécies zwitteriônica, intermediário aduto neutro e produto final da reação de tricianovinilação entre NMPA e TCNE.

	Experimental	Calculado	Atribuições
Espécie Zwitteriônica	811	807	$\nu(\Phi-\text{C})$
	918	1006	Φ_{12}
	1186	1212	$\nu_s(\text{N}-\Phi)+\nu(\text{N}-\text{CH}_3)+\Phi_{8b}$
	1378	1292	$\nu(\text{N}-\text{CH}_3)+\Phi_{8a}$
	1433	1366	$\Phi_{18b}+\delta(\text{CH}_3)$
	1523	1454	$\nu_{as}(\text{N}-\Phi)+\delta(\text{CH}_3)+\text{C}=\text{C}$
	1577	1491	Φ_{8b}
	1619	1565	Φ_{8a}
	-	2148	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$
	-	2217	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$
Produto da tricianovinilação	1036	1132	$\Phi_3 + \nu(\text{C}-\text{CN})_{\text{TCNE}}$
	1300	1365	$\Phi_{8b} + \nu(\text{C}_{\text{DMA}}-\text{C}_{\text{TCNE}})+\delta(\text{C}=\text{C})_{\text{TCNE}}$
	1348	-	$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{DMA}} + \Phi_{12}$
	1497	1516	$\Phi_{14} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{TCNE}} + \delta(\text{CH})_{\text{umbrella}}$
	1592	-	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{TCNE}} + \delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}_{\text{TCNE}}-\text{C}_{\text{DMA}})$
	1611	1652	$\Phi_{9b} + \nu(\text{C}-\text{N})_{\text{DMA}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{TCNE}}$
	2222	2324	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$
	2235	2336	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$
Aduto neutro	-	731	$\Phi_{9a} + \Phi_7$
	-	914	$\Phi_{12} + \nu(\text{C}-\text{C})$
	987	984	Φ_{12}
	1182	1135	Φ_{18a}
	1247	1235	$\nu(\text{N}-\Phi) + \nu(\text{N}-\text{C})$

<i>(continuação)</i>		
Experimental	Calculado	Atribuições
1602	1596	Φ_{8a}
2192	2291	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
-	2951	$\nu(\text{C-H})$

* Valores teóricos de frequência Raman obtidos por DFT, B3LYP/6-311++G(d,p).

** Atribuição dos modos Raman pela notação de Varsanyi.

Os valores de comprimentos de ligação (Å) das espécies aduto neutro, zwitterion e produto da reação entre NMPA e TCNE foram obtidos por cálculos DFT e são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Comprimentos de ligação (Å) calculados para as espécies aduto neutro, zwitterion e produto final, considerando pelo método de solvatação SMD os solventes CH_2Cl_2 e CH_3CN .

Aduto Neutro			Zwitterion			Produto		
Ligação	Comprimento de Ligação (Å)		Ligação	Comprimento de Ligação (Å)		Ligação	Comprimento de Ligação (Å)	
	CH_2Cl_2	CH_3CN		CH_2Cl_2	CH_3CN		CH_2Cl_2	CH_3CN
C1-C2	1.3874	1.3877	C1-C2	1.3601	1.3603	C1-C2	1.4169	1.4169
C2-C3	1.4144	1.4115	C2-C3	1.4260	1.4266	C2-C3	1.3757	1.3757
C3-C4	1.4154	1.4154	C3-C4	1.4277	1.4284	C3-C4	1.4174	1.4174
C4-C5	1.3840	1.3842	C4-C5	1.3587	1.3589	C4-C5	1.4178	1.4178
C5-C6	1.4012	1.4011	C5-C6	1.5011	1.5008	C5-C6	1.3787	1.3787
C3-N11	1.3789	1.3794	C3-N11	1.4037	1.4020	C4-N11	1.3711	1.3711
C16-N11	1.4323	1.4308	C16-N11	1.4043	1.4057	N11-C23	1.4643	1.4643
C16-C17	1.3983	1.3989	C16-C17	1.4104	1.4099	C12-N11	1.4370	1.4370
C17-C19	1.3943	1.3943	C17-C19	1.3895	1.3898	C12-C13	1.3968	1.3968
C19-C23	1.3950	1.3953	C19-C23	1.3976	1.3977	C13-C15	1.3932	1.3932
C21-C23	1.3955	1.3957	C21-C23	1.3936	1.3939	C15-C19	1.3943	1.3943
C18-C21	1.3940	1.3940	C18-C21	1.3940	1.3943	C17-C19	1.3940	1.3939
C16-C18	1.3987	1.3993	C16-C18	1.4083	1.4079	C14-C17	1.3937	1.3937
N11-C12	1.4640	1.4647	N11-C12	1.4657	1.4662	C1-C27	1.4523	1.4523
C6-C27	1.5344	1.5352	C6-C27	1.6153	1.6160	C27-C28	1.3859	1.3859
C27-C28	1.6162	1.6152	C27-C28	1.5307	1.5316	C27-C31	1.4378	1.4378
C27-C30	1.4770	1.4773	C27-C29	1.4819	1.4809	C28-C29	1.4266	1.4266
C27-C31	1.4767	1.47687	C27-C30	1.4823	1.4818	C28-C30	1.4233	1.4233
C28-C33	1.4652	1.4650	C28-C33	1.3927	1.3922	C29-N33	1.1563	1.1563
C28-C32	1.4651	1.4650	C28-C34	1.3958	1.3950	C30-N32	1.1570	1.1570
C30-N34	1.1510	1.1509	C29-N31	1.1535	1.1534	C31-N34	1.1547	1.1547
C33-N36	1.1505	1.1505	C30-N32	1.1537	1.1536			
C31-N35	1.1509	1.1508	C33-N35	1.1686	1.1687			
C32-N37	1.1505	1.1505	C34-N37	1.1683	1.1686			
C28-H29	1.0970	1.0971						

4.7- TCNQ – caracterização espectroscópica

O 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano, TCNQ foi primeiramente caracterizado por espectroscopia Raman em sua fase sólida utilizando radiação excitante em 1064 nm. O espectro Raman experimental é apresentado na Figura 45(a), assim como seu espectro teórico calculado por DFT no vácuo, Figura 45 (b).

Figura 45: Espectro Raman experimental do TCNQ em fase sólida obtido em 1064 nm (a) e espectro Raman teórico obtido por DFT utilizando B3LYP como funcional e 6-311++G(d, p) como conjunto de bases (b).

Os espectros Raman experimental e teórico mostram uma boa concordância, o que permitiu a atribuição dos modos vibracionais

correspondentes a cada banda Raman. Os valores de frequências experimentais e calculadas, assim como suas respectivas atribuições são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores de frequência Raman experimental e teórico e suas respectivas atribuições de modos vibracionais para o TCNQ.

Experimental	Calculado	Atribuição
710	724	Φ_{13}
951	972	Φ_1
1186	1204	Φ_{9b}
1206	1232	Φ_{8a}
1453	1490	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \Phi_{19a}$
1600	1665	Φ_{9a}
-	2310	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$
2225	2324	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$

* Valores teóricos de frequência Raman obtidos por DFT, B3LYP/6-311++G(d,p).

**Atribuição dos modos Raman pela notação de Varsanyi.

Sabe-se que o TCNQ é um ácido de Lewis muito eficiente e isto pode ocasionar a formação de complexos com alguns tipos de solvente. Sendo assim, para a realização de experimentos com o TCNQ foi escolhido como solvente a acetonitrila por conta de sua polaridade e por ser inerte em relação ao TCNQ. Além disso, é necessário mencionar a facilidade em que o TCNQ se converte em uma espécie radical ânion, que pode ser gerado quimicamente pela presença de uma espécie doadora no meio.

A Figura 46(a) mostra os espectros de absorção do 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano neutro em solução de acetonitrila mostra uma banda de absorção em 393 nm e um ombro em 373 nm, que corresponde a transição $1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$. Em contra partida, o espectro UV-VIS do TCNQ em sua forma radicalar, Figura 46(b), mostra uma progressão característica de bandas de absorção na região do infravermelho próximo (NIR).

Figura 46: Espectros de absorção do TCNQ ($3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) neutro (a) e radical ânion (b) em acetonitrila.

Os espectros Raman do TCNQ em CH₃CN em sua forma neutra e radicalar também apresentam diferenças nas posições das bandas vibracionais. A Figura 47 (a) apresenta o espectro Raman do TCNQ neutro obtido com radiação excitante em 404 nm, mostra bandas em 1198, 1452, 1602 e 2224 cm⁻¹. No caso do espectro Raman do TCNQ^{•-}, Figura 47 (b), obtido em 785 nm, as bandas observadas são 1195, 1390, 1614 e 2190 cm⁻¹. Desta forma, é possível observar que a transformação do TCNQ de sua forma neutra para sua forma radicalar leva a deslocamentos nos valores de frequência Raman, principalmente dos modos $\nu(\text{C}=\text{C})+\Phi_{19a}$ e $\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$.

Figura 47: Espectros Raman do TCNQ ($3,0 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$) neutro (a) e TCNQ radical ânion (b) em acetonitrila obtidos em $\lambda_0 = 404$ em 785 nm, respectivamente.

As distâncias de ligação do TCNQ em suas formas neutra e radicalar, obtidas por cálculos teóricos empregando DFT, mostram também como a estrutura do TCNQ é alterada pela maior deslocalização de carga. No caso do cálculo da estrutura do TCNQ na forma radicalar foi utilizado o funcional UB3LYP, por conta de se tratar de uma espécie de camada de valência aberta, ou seja, com um elétron desemparelhado. Tais distâncias de ligação são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13: Comprimentos de ligação (Å) para o TCNQ neutro e radical ânion obtidos por B3LYP e UB3LYP, respectivamente, 6-311++G(d,p) como base.

	TCNQ	TCNQ $\cdot^-$
Ligação	Comprimento de Ligação (Å)	
C1-C2	1,353	1,373

Ligação	(continuação)	
	TCNQ	TCNQ $\bullet^-$
	Comprimento de Ligação (Å)	
C2-C3	1,446	1,424
C3-C4	1,446	1,424
C4-C5	1,353	1,373
C5-C6	1,446	1,424
C1-C6	1,446	1,424
C1-H8	1,083	1,084
C2-H7	1,083	1,084
C4-H9	1,083	1,084
C5-H10	1,083	1,084
C3-C11	1,386	1,429
C6-C12	1,386	1,429
C11-C13	1,424	1,412
C11-C14	1,424	1,412
C12-C15	1,424	1,412
C12-C16	1,424	1,412
C13-N19	1,156	1,163
C14-N20	1,156	1,163
C15-N17	1,156	1,163
C16-N18	1,156	1,163

4.8- Complexos de transferência de carga TCNQ e aminas mono aromáticas

Como discutido na seção anterior que o 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano permanece em sua forma neutra em acetonitrila, contudo em algumas condições o radical ânion TCNQ $\bullet^-$ pode ser formado. Um das maneiras em que o TCNQ converte-se em TCNQ $\bullet^-$ é por meio da adição de uma espécie com caráter doador, como, por exemplo, aminas. Em excesso de amina, ocorre a formação de complexos de transferência de carga entre TCNQ $^{2-}$ e duas aminas como radical cátion. A formação do complexo de transferência de carga é verificado através da banda de absorção característica de transferência de carga. A Figura 48 mostra os espectros eletrônicos experimentais e teóricos dos complexos formados entre o TCNQ e aminas aromáticas, anilina (ANI), N-metilanilina (NMA), N,N-dimetilanilina (DMA) e N,N-dietilanilina (DEA) em acetonitrila.

Figura 48: Espectros UV-VIS dos complexos de transferência de carga formados entre TCNQ ($3,0 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$) e aminas mono aromáticas ($3,0 \times 10^{-2}$ mol L $^{-1}$) em acetonitrila (a) e os respectivos espectros de absorção teóricos dos obtidos por TDDFT, funcional CAM-B3LYP e conjunto de bases 6-311++G(d,p) incluindo CH₃CN como solvente por SMD como método de solvatação (b).

Os espectros de absorção experimentais dos complexos formados entre TCNQ e aminas mono aromáticas mostram que para o complexo 2ANI-1TCNQ a energia de transição se dá em 598 nm, NMA 658nm, DMA 685 nm e DEA 706 nm. Esses valores mostram que quanto mais básica a amina, menor a energia de transição do complexo. Tendência semelhante observada para os complexos formados pelo TCNE e aminas mono aromáticas. Como discutido anteriormente, o processo de formação do complexo TCNQ e aminas aromáticas, envolve inicialmente a formação de espécies radiculares que posteriormente se associam, formando complexos de transferência de carga. Desta forma, o valor de potencial de ionização das aminas é um parâmetro de suma importância para este estudo. A Figura 49 mostra a relação entre os valores de potencial de ionização (eV) das aminas e os valores de energia de transição dos complexos formados com o TCNQ.

Figura 49: Relação entre energia (eV) de absorção dos complexos TCNQ e aminas aromáticas e potencial de ionização (eV) da amina.

Observa-se na Figura 49 que a relação entre a energia de transição dos complexos formados entre TCNQ e aminas monoaromáticas é linear ($R^2 = 0,98281$) e tem equação $h\nu$ (eV) = 0,419 PI - 1,72.

Os cálculos TDDFT para esses complexos mostraram que os valores de energia de transição teóricos seguem a mesma tendência observada experimentalmente. A Figura 50 mostra que a relação entre as energias de transição experimentais e teóricas dos complexos TCNQ e aminas monoaromáticas é praticamente linear ($R^2 = 0,8882$), o que indica boa correlação e também a precisão do método utilizado.

Figura 50: Relação entre as energias de transição experimentais e teóricas dos complexos TCNQ e aminas monoaromáticas.

Assim como o TCNE, o tetracianoquinodimetano apresenta alta simetria e modos vibracionais bastante sensíveis ao processo de transferência de carga. Os espectros Raman dos complexos TCNQ e aminas mono aromáticas são mostrados na Figura 51 (a).

Figura 51: Espectros Raman experimentais dos complexos de transferência de carga formados entre TCNQ ($3,0 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$) e aminas aromáticas ($3,0 \times 10^{-2}$ mol L $^{-1}$) em acetonitrila, obtidos com radiação excitante em 647,1 nm (a) e os respectivos espectros teóricos obtidos por DFT utilizando B3LYP/6-311++G(d,p) e SMD como método de solvatação.

Os principais modos vibracionais do TCNQ a serem analisados são $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\phi}$ e $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ que quando puro são observados em 1452, 1602 e 2224 cm $^{-1}$, respectivamente, como mostrado na Figura 49(a). De maneira geral, após a complexação com as aminas, os valores de frequência Raman correspondentes aos modos $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ apresentam um deslocamento para menor número de onda, aproximadamente 1415 e 2212 cm $^{-1}$. Enquanto a banda em 1602 cm $^{-1}$ se desloca para maior número de onda, para cerca de 1615 cm $^{-1}$. Isto mostra que a

transferência de carga ocasiona maior efeito nos modos de estiramento $C=C$ e $C\equiv N$, e o sítio central do TCNQ, o anel quinônico, tem suas ligações $C=C$ enfraquecidas com a maior deslocalização de carga.

Levando-se conta as diferentes aminas mono aromáticas, os espectros Raman mostram que à medida que a basicidade da amina aumenta, e seu valor de potencial de ionização diminui os valores de frequência Raman dos modos $\nu(C=C)$ e $\nu(C\equiv N)$ se deslocam para menores números de onda, chegando a 1410 e 2211 cm^{-1} , respectivamente para o complexo 2DEA-1TCNQ. Isto mostra que quanto menor a energia de transição do complexo, mais eficiente é o processo de transferência de carga. A frequência Raman associada ao modo $\nu(C=C)_\phi$ não sofre variação, no entanto à medida que o potencial de ionização da amina aumenta, maior é a intensidade desta banda, o que indica a mudança na conformação do cromóforo.

Ainda nos espectros Raman dos complexos de transferência de carga entre o TCNQ e aminas monoaromáticas é esperada a observação de bandas associadas às espécies radicalares. A N,N-dimetilanilina na forma de radical cátion apresenta bandas em 1366, 1478 e 1568 cm^{-1} ,¹⁴⁰ e o espectro Raman do complexo 2DMA-1TCNQ mostra bandas em 1353 e 1588 cm^{-1} e tais diferenças nos valores de número de onda podem ser justificadas pelo fato de que a DMA se encontra complexada ao TCNQ.

De maneira semelhante à realizada para a energia de transição dos complexos TCNQ e aminas mono aromáticas, foi avaliada a correlação existente entre valor do número de onda associado aos modos $\nu(C=C)$ e $\nu(C\equiv N)$ em função dos valores de potencial de ionização, como é mostrado na Figura 52.

Figura 52: Relação entre os valores de frequência Raman dos modos $\nu(\text{C}=\text{C})$ (a) e $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (b) dos complexos TCNQ e aminas aromáticas e potencial de ionização das aminas.

As relações encontradas entre potencial de ionização e valor de frequência Raman apresentam linearidade para os dois modos avaliados. No caso do modo de estiramento $\text{C}=\text{C}$ a correlação encontrada é de (R^2) 0,8658 e equação de reta $\nu(\text{cm}^{-1}) = 10,243 \text{ PI} + 1338$ e para o modo de estiramento simétrico $\text{C}\equiv\text{N}$ a correlação é de (R^2) 0,8838 e equação $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3,745 \text{ PI} + 2184,948$. Ou seja, com o aumento da basicidade da amina, diminuição do valor de potencial de ionização, as frequências dos modos vibracionais do TCNQ diminuem, o que mostra maior transferência de carga da espécie doadora para o TCNQ.

Ainda na Figura 51 (b), os espectros Raman teóricos foram calculados utilizando o funcional híbrido B3LYP, e de forma geral, os espectros mostram boa correlação com os espectros Raman experimentais. Os valores de frequência dos modos $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ também são deslocados para valores menores com o aumento da basicidade da amina, assim como o modo $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{as}} \phi$. Também com base nos espectros Raman calculados, pode-se atribuir de forma mais completa as demais bandas desses complexos. As atribuições dos modos vibracionais dos

complexos TCNQ e aminas mono aromáticas e seus valores de frequência Raman, experimentais e teóricos são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14: Valores de número de onda Raman experimental e teórico, e suas respectivas atribuições dos complexos de transferência de carga formados entre TCNQ e aminas aromáticas.

CTC	Frequência Raman / cm^{-1}		Atribuição**
	Experimental	Teórico*	
2ANI-1TCNQ	702	701	$\Phi_{6a} \text{ TCNQ}$
	902	-	$\Phi_1 \text{ TCNQ}$
	1182	1189	$\Phi_{9a} \text{ TCNQ}$
	1200	1258	$\Phi_{12} + \nu\text{C-N}_{\text{ANI}}$
	1375	-	-
	1418	1433	$\nu\text{C}=\text{C}_{\text{TCNQ}}$
	1454	-	$\Phi_{19a} + \nu\text{C-N}_{\text{ANI}}$
	1589	1590	$\Phi_{8a} + \delta\text{NH}_2 \text{ ANI}$
	1615	1607	$\Phi_{8a} \text{ TCNQ}$
	2214	2245	$\nu\text{C}\equiv\text{N}_{\text{TCNQ}}$
2NMA-1TCNQ	705	701	$\Phi_{6a} \text{ TCNQ}$
	902	945	$\Phi_1 \text{ TCNQ}$
	1182	1188	$\Phi_{9a} \text{ TCNQ}$
	1200	1249	$\Phi_{9a} + \delta(\text{CH}_3)_{\text{NMA}}$
	1354	1301	$\nu_s(\text{N-C})_{\text{NMA}} + \delta(\text{CH}_3)_{\text{NMA}}$
	1412	1424	$\nu\text{C}=\text{C}_{\text{TCNQ}}$
	1473	-	$\Phi_{14} \text{ NMA}$
	1588	1588	$\Phi_{8a} + \delta\text{NH}_2 \text{ NMA}$
	1617	1606	$\Phi_{8a} \text{ TCNQ}$
	2212	2243	$\nu\text{C}\equiv\text{N}_{\text{TCNQ}}$
2DMA-1TCNQ	700	701	$\Phi_{6a} \text{ TCNQ}$
	903	-	$\Phi_1 \text{ TCNQ}$
	1036	1112	$\Phi_{18a} \text{ DMA}$
	1188	1185	$\Phi_{9a} \text{ TCNQ} + \Phi_{14} \text{ DMA}$
			$+ \nu_{\text{as}}(\text{N-CH}_3)_{\text{DMA}}$
	1207	-	-
	1269	1319	$\Phi_{18b} \text{ DMA} + \nu\text{C-N}_{\text{DMA}}$
	1353	-	-
	1378	-	-
	1412	1417	-
	1588	1583	$\Phi_{8a} \text{ DMA}$
	1616	1606	$\Phi_{8a} \text{ TCNQ}$
	2212	2242	$\nu\text{C}\equiv\text{N}_{\text{TCNQ}}$
2DEA-1TCNQ	700	701	$\Phi_{6a} \text{ TCNQ}$
	903	939	$\Phi_1 \text{ TCNQ}$
	1038	1063	$\Phi_{18a} \text{ DEA}$
	1078	-	Φ_{19a}
	1190	1181	$\nu(\text{N-C})_{\text{DEA}}$
	1208	-	-

(continuação)

CTC	Frequência Raman / cm^{-1}		Atribuição**
	<i>Experimental</i>	<i>Teórico*</i>	
2DMA-1TCNQ	1268	1251	$\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_3)_{\text{DEA}}$
	1358	1351	$\nu_s(\text{N-}(\text{CH}_3)_2)_{\text{DEA}}+\delta(\text{CH}_3)_{\text{DEA}}$
	1410	1413	$\nu\text{C}=\text{C}_{\text{TCNQ}}$
	1586	1583	$\Phi_{8a\text{DEA}}$
	1615	1606	$\Phi_{8a\text{TCNQ}}$
	2211	2240	$\nu\text{C}\equiv\text{N}_{\text{TCNQ}}$

* Valores teóricos de frequência Raman obtidos por DFT, B3LYP/6-311++G(d,p).

**Atribuição dos modos Raman pela notação de Varsanyi.

Os cálculos teóricos também sugerem as conformações mais estáveis desses complexos TCNQ e aminas mono aromáticas, Figura 53.

Figura 53: Estruturas otimizadas dos complexos de transferência de carga TCNQ e aminas aromáticas, (a) 2ANI-1TCNQ, (b) 2NMA-1TCNQ, (c) 2DMA-1TCNQ e (d) 2DEA-1TCNQ obtidas por DFT utilizando B3LYP/6-311++G(d,p).

Os contornos dos orbitais HOMO e LUMO das espécies doadora e aceptora desses complexos mostram uma grande separação de carga, concentrada na amina, no estado fundamental, e a transferência da densidade de carga para o aceptor no estado excitado. Assim, pode-se deduzir que o processo de transferência de carga é praticamente completo da amina para o TCNQ. A Figura 54 mostra os contornos dos orbitais de fronteira dos complexos TCNQ e aminas ANI, NMA, DMA e DEA.

Figura 54: Contornos dos orbitais HOMO e LUMO dos complexos (a) 2ANI-1TCNQ, (b) 2NMA-1TCNQ, (c) 2DMA-1TCNQ e (d) 2DEA-1TCNQ obtidas por TDDFT utilizando CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) e incluindo acetonitrila como solvente.

O estado fundamental e o estado de transferência de carga dos complexos formados por espécies doadora e aceptora é descrito pelas contribuições de duas estruturas de ressonância, neutra (D-A) e iônica (D⁺-A⁻). No caso dos complexos TCNQ e aminas monoaromáticas, a formação da espécie TCNQ²⁻ é estabilizada por duas aminas na forma radicalar. Com base nos espectros Raman, é possível afirmar

que as bandas vibracionais mostram maior contribuição da estrutura de ressonância neutra no estado eletrônico fundamental. Os espectros de absorção indicam a formação de espécies carregadas, sugerindo que há uma maior contribuição da estrutura iônica no estado eletrônico excitado, como esperado.

4.9- Complexos de transferência de carga TCNQ e com aminas bi e tri aromáticas

Os complexos de transferência de carga formados entre TCNQ e aminas bi e triaromáticas tem o processo de interação idêntico ao verificado para aminas monoaromáticas. Contudo, como discutido anteriormente, as aminas que possuem mais de um anel aromático em sua estrutura são bases de Lewis mais fracas. Os complexos foram investigados em acetonitrila e os seus espectros eletrônicos são apresentados na Figura 55.

figura 55: Espectros UV-VIS dos complexos formados entre TCNQ ($3,0 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$) e aminas bi e tri aromáticas ($3,0 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$), DPA, NMPA e TPA em acetonitrila.

As bandas de absorção dos complexos são: DPA-TCNQ 639 nm, NMPA-TCNQ 651 nm e TPA-TCNQ 647 nm. Levando-se em conta o potencial de ionização da DPA e NMPA, as energias seguem a tendência esperada. Contudo, ocorre uma inversão nos valores de absorção máxima entre os complexos NMPA-TCNQ e TPA-TCNQ, sendo que este último tem energia de transição maior, mesmo sendo valores próximos, diferença de 4 nm. Isto pode ser justificado pelo fato de que a N-metildifenilamina e a trifetilamina possuem potencial de energia próximos, 7,14 e 7,11 eV, respectivamente. Os cálculos TDDFT das energias de excitação desses complexos utilizando o funcional CAM-B3LYP e conjunto de bases 6-311++G(d,p) resultaram 623 nm para 2DPA-1TCNQ, 631 nm para 2NMPA-1TCNQ e em 703 nm para 2TPA-1TCNQ. Tais valores apresentaram discrepância significativa com os valores experimentais obtidos.

A caracterização vibracional desses complexos por espectroscopia Raman foi realizada com radiação em 647,1 nm, e seus espectros experimentais são mostrados na Figura 56 (a). Os espectros Raman mostram que para a DPA e NMPA não se observa o deslocamento dos modos do TCNQ envolvidos diretamente no processo de transferência de carga, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\phi}$ e $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, que para esses dois complexos são observados em 1415, 1600 e 2213 cm^{-1} , respectivamente. Para TPA-TCNQ, os valores de número de onda são 1418, 1601 e 2217 cm^{-1} . Com base nos valores de frequência Raman observados, a transferência de carga é praticamente a mesma para a difetilamina e N-metildifenilamina, e menor para a trifetilamina, por conta dos menores deslocamentos das bandas. Este fato pode ser entendido, uma vez que a DPA e a NMPA possuem estruturas químicas muito parecidas e seus valores de potencial de ionização diferem em 0,1 eV, a interação é praticamente a mesma com o TCNQ. Já no caso da TPA, a menor interação se dá

pelo impedimento estérico causado pela amina no processo de associação com o tetracianoquinodimetano.

Figura 56: (a) Espectros Raman experimentais dos complexos formados entre TCNQ ($3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e aminas bi e tri aromáticas ($3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), DPA, NMPA e TPA em acetonitrila com radiação excitante $\lambda_0 = 647,1$ e (b) os respectivos espectros vibracionais desses complexos.

Os espectros Raman teóricos mostrados na Figura 56 (b) apresentam certa concordância com a tendência experimental observada, exceto no caso do complexo 2TPA-1TCNQ. Contudo, as atribuições dos modos vibracionais verificados para os complexos de transferência de carga nos espectros Raman ressonante puderam ser realizadas, como mostra a Tabela 15 abaixo.

Tabela 15: Valores de número de onda Raman experimental e teórico, e suas respectivas atribuições dos complexos de transferência de carga formados entre TCNQ e aminas bi e tri aromáticas.

CTC	Frequência Raman / cm^{-1}		Atribuição**
	<i>Experimental</i>	<i>Teórico*</i>	
2DPA-1TCNQ	703	-	Φ_{6a} TCNQ
	739	701	Φ_5 DPA
	903	937	Φ_1 TCNQ
	1001	-	Φ_{12} DPA
	1035	-	Φ_{8b} DPA
	1182	1162	Φ_{9a} TCNQ
	1199	1199	$\Phi_{12} + \nu\text{C-N}$ DPA
	1264	-	Φ_{18b} DPA + $\nu\text{C-N}$ DPA
	1296	-	$\nu(\text{C}_\Phi\text{-N})_{\text{DPA}} + \Phi_{9a}$ DPA
	1351	1303	-
	1415	1450	$\nu\text{C}=\text{C}$ TCNQ
	1427	-	$\delta(\text{NH})_{\text{DPA}} + \Phi_{8b}$ DPA
	1583	1588	Φ_{8a} DPA + δNH_2 DPA
	1600	1617	Φ_{9a} DPA
	1615	-	Φ_{8a} TCNQ
	2213	2252	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$ TCNQ
2NMPA-1TCNQ	703	-	Φ_{6a} TCNQ
	739	702	Φ_{12} NMPA
	903	938	Φ_1 TCNQ
	1001	-	Φ_{12} NMPA
	1036	-	Φ_{8b} NMPA
	1182	1164	Φ_{9a} TCNQ + Φ_{14} NMPA
	1199	1203	+ $\nu_{\text{as}}(\text{N-CH}_3)_{\text{NMPA}}$
	1264	-	Φ_{15} NMPA
	1296	-	$\nu(\text{N-CH}_3)_{\text{NMPA}} + \Phi_{15}$
	1351	1303	NMPA
	1415	1446	-
	1429	-	$\nu\text{C}=\text{C}$ TCNQ
	1583	1584	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{NMPA}} + \Phi_{8b}$ NMPA
	1600	1618	Φ_{8a} NMPA + δNH_2 NMPA
	1618	-	Φ_{9a} NMPA
	2213	2249	Φ_{8a} TCNQ
2TPA-1TCNQ	613	697	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$ TCNQ
	696	-	Φ_{7b} TPA
	903	819	Φ_{6b} TPA
	999	974	Φ_1 TCNQ
	1036	-	Φ_{12} TPA
	1189	1186	Φ_{9b} TPA
	1295	-	$\nu(\text{N-}\Phi_3)_{\text{TPA}}$
	1350	1293	Φ_{14} TPA
	1376	-	-

(continuação)

CTC	Frequência Raman / cm^{-1}		Atribuição**
	<i>Experimental</i>	<i>Teórico*</i>	
2TPA-1TCNQ	1418	1421	$\nu\text{C}=\text{C}_{\text{TCNQ}}$
	1442	-	$\Phi_{15} \text{ TPA}$
	1580	1564	$\Phi_{8a} \text{ TPA}$
	1601	1608	$\Phi_{9a} \text{ TPA}$
	1612	-	$\Phi_{8a} \text{ TCNQ}$
	2217	2245	$\nu\text{C}\equiv\text{N}_{\text{TCNQ}}$

* Valores teóricos de frequência Raman obtidos por DFT, B3LYP/6-311++G(d,p).
 **Atribuição dos modos Raman pela notação de Varsanyi.

A Figura 57 mostra as estruturas otimizadas dos complexos formados pelo TCNQ e as aminas bi e tri aromáticas.

Figura 57: Estruturas otimizadas dos complexos formados por bi e tri aminas aromáticas e TCNQ por B3LYP/6-311++G(d,p).

V-CONCLUSÕES

Os complexos de transferência de carga formados entre TCNE e aminas monoaromáticas mostraram que a energia de transição associada à transição HOMO da espécie doadora e o LUMO da espécie aceptora diminui com a diminuição dos valores de potencial de ionização da amina. A correlação energia de transição dos complexos de transferência de carga e potencial de ionização do doador apresenta tendência linear, seguindo a Regra de Mulliken. A investigação por espectroscopia Raman ressonante mostrou que as bandas atribuídas aos modos vibracionais do TCNE envolvidos no processo de transferência de carga apresentam deslocamento para menores números de onda com a diminuição dos valores de potencial de ionização da amina, resultando também em uma tendência linear. Assim, foi possível concluir que em complexos formados entre TCNE e aminas monoaromáticas, quanto menor seu potencial de ionização, mais efetiva é a transferência de carga nos complexos, resultando em menores energias de transição e em deslocamentos Raman para menor frequência. No caso em que as espécies doadoras são aminas bi e tri aromáticas, os complexos com TCNE apresentam comportamento análogo; a energia de transição desses complexos diminui com a diminuição do potencial de ionização, assim como os valores de número de onda associados aos modos vibracionais do TCNE, que também diminuem. Esses resultados indicam que o parâmetro predominante para a eficácia da transferência de carga entre tais aminas aromáticas e TCNE é, de fato, o potencial de ionização das aminas, sendo que o impedimento estérico nessas

aminas não interfere diretamente na tendência de energia de transição ou mesmo nos deslocamentos das bandas Raman desses complexos.

O estudo da reação de tricianovinilação por espectroscopia UV-VIS e Raman ressonante confirmaram que inicialmente é formado um complexo de transferência de carga e posteriormente o produto final de tricianovinilação. Para a reação entre TCNE e DMA não foi possível identificar qual é a espécie que atua como intermediário de reação, aduto neutro ou zwitterion. Para tanto, foi preciso contar com cálculos de mecanismo de reação, onde foi mostrado que o intermediário seria uma espécie zwitteriônica. Contudo, pelos espectros eletrônicos e vibracionais, foi possível identificar e caracterizar o complexo π e o produto final, assim como pelos cálculos DFT e TDDFT, que permitiram pela primeira vez a caracterização teórica dos mesmos. No caso da reação entre TCNE e uma amina biaromática NMPA em acetonitrila, foi possível identificar todas as espécies participantes. A espécie zwitteriônica, que atua como intermediário de reação foi caracterizada, experimental e teoricamente. No caso da reação entre o TCNE e a NMPA em diclorometano, foi identificado que o intermediário pode ser um aduto neutro ou zwitterion. Assim, pode-se constatar que a polaridade do solvente é de grande importância para o mecanismo da reação de tricianovinilação.

Os complexos de transferência de carga entre TCNQ e aminas são formados a partir das espécies radicalares de TCNQ e amina, que são gerados pela transferência de elétrons da espécie doadora para a aceptora. Posteriormente, ocorre a associação das duas aminas na forma de radical cátion e o TCNQ^{2-} em complexos de tipo π . Em sistemas contendo monoaromáticas, a energia de transição dos complexos seguem a regra de Mulliken, ou seja, a energia de transição diminui com a diminuição do valor de potencial de ionização da amina.

Tal correlação entre esses dois parâmetros é linear. Esta tendência linear também é verificada para os modos de vibração do TCNQ participantes do processo de transferência de carga, ou seja, com a diminuição do potencial de ionização da amina, menor é o número de onda correspondente ao modo vibracional do TCNQ. Nos complexos formados entre TCNQ e aminas bi e tri aromáticas a tendência esperada com relação aos potenciais de ionização não é seguida, ou seja, não se observa linearidade entre energia de transição dos complexos e os valores de potencial de ionização das aminas, assim como, deslocamentos para menores números de onda dos modos vibracionais do TCNQ. Isto indica o impedimento estérico no caso de aminas contendo mais de um anel aromático em sua estrutura, desfavorece a interação entre tais aminas e o TCNQ.

VI- REFERÊNCIAS

- (1) Faria, D. L. A.; Santos, P. S. *Química Nova* **1993**, 16.
- (2) Bennett, G. M.; Willis, G. H. *Journal of the Chemical Society* **1929**, 256.
- (3) Bennett, G. M.; Wain, R. L. *Journal of the Chemical Society* **1936**, 1108.
- (4) Briegleb, G. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie* **1932**, 16, 249.
- (5) Briegleb, G.; Schachowskoy, T. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie* **1932**, 19, 255.
- (6) Weiss, J. *Journal of the Chemical Society* **1942**, 245.
- (7) Weiss, J. *Journal of the Chemical Society* **1943**, 462.
- (8) Brackman, W. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **1949**, 68, 147.
- (9) Chesnut, D. B.; Phillips, W. D.; Foster, H. *Journal of Chemical Physics* **1961**, 34, 684.
- (10) Lewis, G. N. *Journal of the American Chemical Society* **1916**, 38, 762.
- (11) Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **1949**, 71, 2703.
- (12) Mulliken, R. S. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 600.
- (13) Mulliken, R. S.; Person, W. B. *Annual Review of Physical Chemistry* **1962**, 13, 107.
- (14) Mulliken, R. S. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 4493.
- (15) Mulliken, R. S. *Journal of Chemical Physics* **1951**, 19, 514.
- (16) Mulliken, R. S. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74, 811.
- (17) Mulliken, R. S. *Journal of Physical Chemistry* **1952**, 56, 801.
- (18) McConnell, H.; Ham, J. S.; Platt, J. R. *Journal of Chemical Physics* **1953**, 21, 66.
- (19) Hastings, S. H.; Franklin, J. L.; Schiller, J. C.; Matsen, F. A. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75, 2900.
- (20) Foster, R.; Morris, J. W. *Journal of the Chemical Society B-Physical Organic* **1970**, 703.
- (21) Kosower, E. M. *Tetrahedron Letters* **1965**, 4481.
- (22) Kosower, E. M. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, 5700.
- (23) Foster, R.; Thomson, T. J. *Transactions of the Faraday Society* **1962**, 58, 860.
- (24) Grundnes, J.; Christian, S. D. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 2239.
- (25) Deperasinska, I.; Prochorow, J. *Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes* **1977**, 11, 51.
- (26) Olah, G. A. *Accounts of Chemical Research* **1971**, 4, 240.
- (27) Dewar, M. J. S. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74, 3357.
- (28) Ross, S. D.; Kuntz, I. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, 3000.
- (29) Rappoport, Z. *Journal of the Chemical Society* **1963**, 4498.
- (30) Rappoport, Z.; Horowitz, A. *Journal of the Chemical Society* **1964**, 1348.
- (31) Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, 121, 501.
- (32) Raman, C. V. *Nature* **1928**, 121, 619.
- (33) Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*; 2 ed.; Editora Unesp: São Paulo, 2008.
- (34) Long, D. A. *The Raman Effect*; Wiley & Sons: New York, 2002.
- (35) Albrecht, A. C. *Journal of Chemical Physics* **1961**, 34, 1476.
- (36) Clark, R. J. H.; Dines, T. J.; Sinclair, T. J. *Analyst* **1986**, 111, 411.
- (37) Ribeiro, M. C. C.; Santos, P. S. *Química Nova* **1992**, 15.
- (38) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review B* **1964**, 136, B864.

- (39) Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, *140*, 1133.
- (40) Runge, E.; Gross, E. K. U. *Physical Review Letters* **1984**, *52*, 997.
- (41) Tomasi, J.; Persico, M. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 2027.
- (42) Skyner, R. E.; McDonagh, J. L.; Groom, C. R.; van Mourik, T.; Mitchell, J. B. O. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 6174.
- (43) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999.
- (44) Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 2161.
- (45) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 4538.
- (46) Dhar, D. N. *Chemical Reviews* **1967**, *67*, 611.
- (47) Miller, F. A.; Sala, O.; Devlin, P.; Overend, J.; Lippert, E.; Luder, W.; Moser, H.; Varchmin, J. *Spectrochimica Acta* **1964**, *20*, 1233.
- (48) Page, F. M. *Transactions of the Faraday Society* **1960**, *56*, 1742.
- (49) Lyons, L. E.; Palmer, L. D. *Australian Journal of Chemistry* **1976**, *29*, 1919.
- (50) Merrifield, R. E.; Phillips, W. D. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2778.
- (51) Cairns, T. L.; Carboni, R. A.; Coffman, D. D.; Engelhardt, V. A.; Heckert, R. E.; Little, E. L.; McGeer, E. G.; McKusick, B. C.; Middleton, W. J.; Scribner, R. M.; Theobald, C. W.; Winberg, H. E. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2775.
- (52) Middleton, W. J.; Heckert, R. E.; Little, E. L.; Krespan, C. G. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2783.
- (53) Dickinson, C. L.; McKusick, B. C. *Journal of Organic Chemistry* **1964**, *29*, 3087.
- (54) Cairns, T. L.; Carboni, R. A.; Coffman, D. D.; Engelhardt, V. A.; Heckert, R. E.; Little, E. L.; McGeer, E. G.; McKusick, B. C.; Middleton, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 2340.
- (55) McKusick, B. C.; Heckert, R. E.; Cairns, T. L.; Coffman, D. D.; Mower, H. F. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2806.
- (56) Middleton, W. J.; Engelhardt, V. A.; Fisher, B. S. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2822.
- (57) Middleton, W. J.; Engelhardt, V. A. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2829.
- (58) Stamires, D. N.; Turkevich, J. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 2557.
- (59) Akamatu, H.; Inokuchi, H.; Matsunaga, Y. *Nature* **1954**, *173*, 168.
- (60) Eley, D. D.; Inokuchi, H.; Willis, M. R. *Discussions of the Faraday Society* **1959**, *54*.
- (61) Kuroda, H.; Takemoto, S.; Kobayashi, M.; Kinoshita, M. *Journal of Chemical Physics* **1962**, *36*, 457.
- (62) Parkyns, N. D.; Ubbelohde, A. R. *Journal of the Chemical Society* **1961**, 2110.
- (63) Kearns, D. R.; Calvin, M. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 2110.
- (64) Phillips, W. D.; Rowell, J. C.; Weissman, S. I. *Journal of Chemical Physics* **1960**, *33*, 626.
- (65) Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1994**, *33*, 385.
- (66) Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1993**, *228*, 99.
- (67) Engler, E. M.; Kaufman, F. B.; Green, D. C.; Klots, C. E.; Compton, R. N. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 2921.
- (68) Clemente, D. A.; Marzotto, A. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, *6*, 941.
- (69) Morrison, R. T. *Química Orgânica*; 12 ed ed.; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1983.
- (70) Watanabe, K. *Journal of Chemical Physics* **1957**, *26*, 542.

- (71) Farrell, P. G.; Newton, J. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, 69, 3506.
- (72) Frey, J. E.; Cole, R. D.; Kitchen, E. C.; Suprenant, L. M.; Sylwestrzak, M. S. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 748.
- (73) Wheland, G. W. *Journal of the American Chemical Society* **1942**, 64, 900.
- (74) Rappoport, Z.; Shohamy, E. *Journal of the Chemical Society B-Physical Organic* **1969**.
- (75) Rappoport, Z.; Shohamy, E. *Israel Journal of Chemistry* **1968**, 6, 865.
- (76) Farrell, P. G.; Newton, J. *Journal of the Chemical Society B-Physical Organic* **1970**, 1630.
- (77) Farrell, P. G.; Wojtowski, R. *Journal of the Chemical Society C-Organic* **1970**, 1390.
- (78) Nogami, T.; Hasegawa, Y.; Shirota, Y.; Mikawa, H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1975**, 48, 3048.
- (79) Nogami, T.; Nakano, Y.; Hasegawa, Y.; Shirota, Y.; Mikawa, H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1979**, 52, 2110.
- (80) Isaacs, N. S. *Journal of the Chemical Society B-Physical Organic* **1966**, 1053.
- (81) Deligeorgiev, T.; Lesev, N.; Kaloyanova, S. *Dyes and Pigments* **2011**, 91, 74.
- (82) Farrell, P. G.; Ngo, P. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1973**, 974.
- (83) Farrell, P. G.; Ngo, P. N. *Journal of Physical Chemistry* **1973**, 77, 2545.
- (84) Sersen, F.; Lacko, I.; Devinsky, F. *Chemical Papers-Chemicke Zvesti* **1995**, 49, 28.
- (85) Acker, D. S.; Hertler, W. R. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84, 3370.
- (86) Kaim, W.; Moscherosch, M. *Coordination Chemistry Reviews* **1994**, 129, 157.
- (87) Klots, C. E.; Compton, R. N.; Raaen, V. F. *Journal of Chemical Physics* **1974**, 60, 1177.
- (88) Zhu, G. Z.; Wang, L. S. *Journal of Chemical Physics* **2015**, 143.
- (89) Melby, L. R.; Mahler, W.; Mochel, W. E.; Harder, R. J.; Hertler, W. R.; Benson, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84, 3374.
- (90) Ferraris, J.; Walatka, V.; Perlstein, J.; Cowan, D. O. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, 95, 948.
- (91) Lin, S. F.; Spicer, W. E.; Schechtman, B. H. *Physical Review B* **1975**, 12, 4184.
- (92) Matula, R. A. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1979**, 8, 1147.
- (93) Serway, R. A. *Principles of Physics*; 2nd ed.; London: Saunders College Pub.: Fort Worth, Texas, 1998.
- (94) Wudl, F.; Smith, G. M.; Hufnagel, E. J. *Journal of the Chemical Society D-Chemical Communications* **1970**, 1453.
- (95) Bryce, M. R. *Chemical Society Reviews* **1991**, 20, 355.
- (96) Jerome, D. *Chemical Reviews* **2004**, 104, 5565.
- (97) Liu, S. G.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B. *Thin Solid Films* **1996**, 280, 271.
- (98) Miller, J. S.; Glatzhofer, D. T.; Vazquez, C.; McLean, R. S.; Calabrese, J. C.; Marshall, W. J.; Raebiger, J. W. *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 2058.
- (99) Ueda, K.; Takahashi, M.; Tomizawa, H.; Miki, E.; Faulmann, C. *Journal of Molecular Structure* **2005**, 751, 12.
- (100) Talham, D. R. *Chemical Reviews* **2004**, 104, 5479.
- (101) Ballester, L.; Gutierrez, A.; Perpina, M. F.; Azcondo, M. T.; Sanchez, A. E. *Synthetic Metals* **2001**, 120, 965.
- (102) Vacher, A.; Auffray, M.; Barriere, F.; Roisnel, T.; Lorcy, D. *Organic Letters* **2017**, 19, 6060.
- (103) Yamaguchi, S.; Potember, R. S. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1995**, 267, 241.
- (104) Yamaguchi, S.; Potember, R. S. *Synthetic Metals* **1996**, 78, 117.

- (105) Ma, L.; Hu, P.; Kloc, C.; Sun, H.; Michel-Beyerle, M. E.; Gurzadyan, G. G. *Chemical Physics Letters* **2014**, *609*, 11.
- (106) Jeanmaire, D. L.; Vanduyne, R. P. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 4029.
- (107) Garcia-Yoldi, I.; Miller, J. S.; Novoa, J. J. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 7124.
- (108) Sergeev, G. B.; Leenson, I. A. *Russian Chemical Reviews* **1972**, *41*.
- (109) Bespalov, B. P.; Titov, V. V. *Uspekhi Khimii* **1975**, *44*, 2249.
- (110) Trotter, P. J.; White, P. A. *Applied Spectroscopy* **1978**, *32*, 323.
- (111) Ai, Q. X.; Getmanenko, Y. A.; Jarolimek, K.; Castaneda, R.; Timofeeva, T. V.; Risko, C. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 4510.
- (112) Gutmann, F.; Keyzer, H. *Agressologie* **1968**, *9*, 27.
- (113) Zhao, F. L.; Xu, B. Z.; Zhang, Z. Q.; Tong, S. Y. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **1999**, *21*, 355.
- (114) Saleh, G. A.; Askal, H. F.; Radwan, M. F.; Omar, M. A. *Talanta* **2001**, *54*, 1205.
- (115) Salem, H. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2002**, *29*, 527.
- (116) Kim, Y. H.; Jung, S. D.; Chung, M. A.; Song, K. D.; Cho, D. W. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2008**, *29*, 948.
- (117) Wu, H.; Du, L. M. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, *67*, 976.
- (118) Girlando, A.; Painelli, A.; Pecile, C. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1984**, *112*, 325.
- (119) Skulason, H.; Frisbie, C. D. *Langmuir* **1998**, *14*, 5834.
- (120) Sato, Y.; Kinoshita, M.; Sano, M.; Akamatsu, H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1970**, *43*, 2370.
- (121) Cozzens, R. F.; Gover, T. A. *Journal of Physical Chemistry* **1970**, *74*, 3003.
- (122) Frisch, M. J. T.; G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; 09 ed.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
- (123) Jamroz, M. H. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2013**, *114*, 220.
- (124) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 1372.
- (125) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648.
- (126) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785.
- (127) Antony, J.; Grimme, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 5287.
- (128) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 8554.
- (129) Burns, L. A.; Vazquez-Mayagoitia, A.; Sumpter, B. G.; Sherrill, C. D. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*.
- (130) Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 3540.
- (131) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chemical Physics Letters* **2004**, *393*, 51.
- (132) Peach, M. J. G.; Helgaker, T.; Salek, P.; Keal, T. W.; Lutnaes, O. B.; Tozer, D. J.; Handy, N. C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 558.

- (133) Huzinaga, S. *Computer Physics Reports* **1985**, 2, 281.
- (134) Chenal, C.; Birke, R. L.; Lombardi, J. R. *Chemphyschem* **2008**, 9, 1617.
- (135) Stires, J. C.; McLaurin, E. J.; Kubiak, C. P. *Chemical Communications* **2005**, 3532.
- (136) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 90th ed.; CRC press: Boca Raton, FL, 2009.
- (137) da Silva, V. H. M.; Monezi, N. M.; Ando, R. A.; Braga, A. A. C. *Journal of Molecular Structure* **2017**, 1142, 58.
- (138) Hughes, E. D.; Ingold, C. K. *Journal of the Chemical Society* **1935**, 244.
- (139) Reichardt, C. W., T. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*; 4th ed ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2011.
- (140) Poizat, O.; Guichard, V.; Buntinx, G. *Journal of Chemical Physics* **1989**, 90, 4697.

APÊNDICE

Apêndice 1 – Caracterização vibracional das aminas aromáticas

A caracterização vibracional das aminas monoaromáticas utilizando a espectroscopia Raman foi realizada utilizando radiação excitante em 1064 nm. Além de que os espectros calculados foram obtidos por cálculos DFT, utilizando-se do funcional híbrido B3LYP e conjunto de base 6-311++G(d,p). A Figura A1 (a) mostra os espectros experimentais da anilina, N-metilanilina, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina e 4,N,N-trimetilanilina, assim como os respectivos espectros Raman teóricos na Figura A1 (b).

Figura A1: Espectros Raman experimentais das aminas aromáticas anilina (ANI), N-metilanilina (NMA), N,N-dimetilanilina (DMA), N,N-dietilanilina (DEA) e 4,N,N-

trimetilanilina (TMA) obtidos com radiação excitante de 1064 nm (a) e os respectivos espectros Raman teóricos obtidos por DFT utilizando B3LYP como funcional e 6-311++G(d, p) como conjunto de bases (b).

Tabela A1: Valores de frequência Raman experimental e teórico (B3LYP-6-311++G(d,p)) e suas respectivas atribuições de modos vibracionais para as aminas mono aromáticas.

Amina	Experimental	Calculado	Atribuição
ANI	531	520	
	621	615	$\delta(\text{NH}_2)$
	814	803	Φ_{11}
	828	-	$\nu(\text{C-N}) + \Phi_{19a}$
	997	973	Φ_{12}
	1028	1015	Φ_{18a}
	1154	1138	Φ_{8b}
	1176	1161	Φ_{8b}
	1278	1253	Φ_{9b}
	1586	1573	
	1602	1666	Φ_{8a}
	1620	1610	
NMA	618	611	Φ_{6a}
	799	781	$\Phi_{6a} + \nu(\text{N}-\Phi)$
	991	974	Φ_{12}
	1026	1008	$\omega(\text{CH}_3) + \Phi_{8a}$
	1153	1135	Φ_{9b}
	1181	1146	$\Phi_{9a} + \delta(\text{CH}_3)$
	1264	1253	-
	1320	1302	-
DMA	1605	1593	Φ_{8a}
	617	611	Φ_{6b}
	740	728	Φ_{11}
	946	924	Φ_{12}
	991	970	Φ_{12}
	1034	1024	Φ_{18a}
	1158	1146	Φ_{18a}
	1192	1174	$\Phi_{14} + \nu_{as}(\text{N}-\text{CH}_3)$
	1346	1324	-
	1414	1403	-
	1445	1453	$\delta(\text{CH}_3)$
	1602	1591	Φ_{8a}
DEA	618	611	Φ_{6b}

(continuação)

Amina	Experimental	Calculado	Atribuição
DEA	717	698	$\Phi_{6a} + \nu_s(\text{N}-(\text{CH}_3)_2)$
	898	879	$\Phi_{1a} + \nu_s(\text{N}-(\text{CH}_3)_2)$
	988	965	$\Phi_{12} + \nu_s(\text{N}-(\text{CH}_3)_2)$
	1015	988	$\Phi_{18b} + \Phi_{12}$
	1037	1022	Φ_{18a}
	1077	1064	Φ_{19a}
	1158	1147	$\nu_{as}(\text{N}-(\text{CH}_3)_2)$
	1194	1181	$\nu(\text{N}-\Phi)$
	1266	1256	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
	1396	1381	$\nu_s(\text{N}-(\text{CH}_3)_2) + \delta(\text{CH}_3)_{um}$
	1449	1453	$\delta(\text{CH}_3)_{sc}$
	1598	1591	Φ_{8a}
TMA	643	636	Φ_{6b}
	687	670	$\Phi_{19a} + \delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$
	710	697	Φ_5
	805	793	Φ_{16a}
	948	928	Φ_{17a}
	1010	978	$\delta(\text{CH}_3)_2 + \Phi_{9b}$
	1132	1102	$\delta(\text{CH}_3)_2$
	1163	1151	$\delta(\text{CH}_3)_2 + \Phi_{8b}$
	1193	1178	Φ_{9a}
	1222	1200	Φ_{12}
	1341	1321	$\text{N}(\text{C}_\Phi-\text{N}) + \delta(\text{CH}_3) + \Phi_{19a}$
	1380	1370	$\delta(\text{CH}_3)$
	1446	1440	$\delta(\text{CH}_3)$
	1619	1608	Φ_{8b}

* Valores teóricos de frequência Raman obtidos por DFT, B3LYP/6-311++G(d,p).

**Atribuição dos modos Raman pela notação de Varsanyi.

As aminas poliaromáticas neste estudo foram difenilamina (DPA), N-metildifenilamina (NMPA) e trifenilamina (TPA). Os espectros Raman dessas aminas em sua forma pura foram realizados utilizando laser em 1064 nm. Os espectros vibracionais experimentais são apresentados na Figura A2 (a), e os espectros Raman calculados por DFT empregando o funcional B3LYP e conjunto de bases 6-311++G(d, p) na Figura A2 (b).

Figura A2: Espectros Raman experimentais das aminas aromáticas difenilamina (DPA), N-metildifenilamina (NMPA) e trifenilamina (TPA) obtidos com radiação excitante de 1064 nm (a) e os respectivos espectros Raman teóricos obtidos por DFT utilizando B3LYP como funcional e 6-311++G(d, p) como conjunto de bases (b).

Os valores de frequência Raman dos modos vibracionais das aminas poliaromáticas, tanto experimentais e teóricos, assim como suas respectivas atribuições são mostrados na Tabela A2 abaixo.

Tabela A2: Valores de frequência Raman experimental e teórico (B3LYP-6-311++G(d,p)) e suas respectivas atribuições de modos vibracionais para as aminas poli aromáticas.

Amina	Experimental	Calculado	Atribuição
DPA	617	603	Φ_{13}
	642	630	Φ_{7b}
	752	731	Φ_5
	803	788	Φ_4
	881	858	Φ_{10a}
	994	973	Φ_{12}
	1030	1015	Φ_{8b}
	1151	1134	Φ_{14}
	1175	1163	Φ_{15}
	1222	1200	Φ_{13}
	1299	1291	$\nu(C_{\Phi}-N)+\Phi_{9a}$
	1419	1401	$\delta(NH)+\Phi_{8b}$
	1458	1443	Φ_{9b}
	1583	1582	Φ_{8a}
	1606	1595	Φ_{9a}
NMPA	596	587	$\delta(N-CH_3)$
	618	612	Φ_{6b}
	722	711	Φ_{12}
	752	733	Φ_5
	841	820	Φ_{10}
	864	860	Φ_4
	993	978	Φ_{12}
	1031	1009	Φ_{8b}
	1156	1097	$\delta(CH_3)+\Phi_{14}$
	1185	1146	Φ_{15}
	1253	1236	$\nu(N-CH_3)+\Phi_{15}$
	1340	1319	$\nu(N-\Phi)+\Phi_{9a}$
	1428	1417	$\delta(CH_3)+\Phi_{8b}$
	1448	1442	$\delta(CH_3)$
	1587	1579	Φ_{8a}
	1604	1592	Φ_{9a}
TPA	613	608	Φ_{7b}
	716	703	Φ_{6b}
	761	743	Φ_5
	840	821	Φ_4
	925	916	$\delta(N-\Phi)$
	998	978	Φ_{12}
	1027	1015	Φ_{9b}
	1154	1150	Φ_{15}
	1171	1172	Φ_{9a}
	1187	1253	$\nu(N-\Phi_3)$

<i>(continuação)</i>			
Amina	Experimental	Calculado	Atribuição
TPA	1279	1294	Φ_{14}
	1313	-	-
	1493	1468	Φ_{15}
	1588	1578	Φ_{8a}
	1602	1592	Φ_{9a}

* Valores teóricos de frequência Raman obtidos por DFT, B3LYP/6-311++G(d,p).

**Atribuição dos modos Raman pela notação de Varsanyi.

Apêndice 2 - Modos normais do benzeno segundo a notação de Varsanyi

Apêndice 3 – Aquisição dos perfis espectrais dos espectros UV-VIS teóricos

Os espectros eletrônicos teóricos dos complexos de transferência de carga, espécies intermediárias e produtos finais de reação foram plotados usando ε em função de λ partindo das energias de excitação e forças de oscilador, calculados para os estados excitados. As bandas de absorção assumem um formato Gaussiano. O formato de banda Gaussiana segue a seguinte equação:

$$\varepsilon_i(\tilde{\nu}) = \varepsilon_i^{max} \exp \left[- \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i}{\sigma} \right)^2 \right]$$

Onde $\tilde{\nu}_i$ é a energia de excitação (número de onda) correspondente a excitação eletrônica; ε_i^{max} é o valor de ε_i no máximo da banda quando a energia da radiação incidente $\tilde{\nu}$ é igual a $\tilde{\nu}_i$; σ é o desvio padrão em número de onda, que está relacionado a largura da banda simulada.

A relação entre ε_i^{max} e força de dipolo (D) pode ser expressa pela seguinte expressão matemática, em um caso especial, o máximo de absorção da banda:

$$D_i = 4 \left[\frac{3.1000 \cdot \ln(10) \cdot h \cdot c}{32 \cdot \pi^2 \cdot N} \right] \varepsilon_i^{max} \sqrt{\pi} \frac{\sigma}{\tilde{\nu}_i}$$

As constantes contidas na equação; N número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), c velocidade da luz ($3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) e h constante de Planck ($6,62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$).

Os espectros eletrônicos calculados não são plotados em função da força de dipolo, mas sim das forças de oscilador de cada transição eletrônica. As forças de dipolo e oscilador são dadas por:

$$f_i = \frac{8\pi^2 \tilde{\nu}_i m_e c}{3he^2} D$$

Onde e é a carga do elétron ($1,60217662 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) e m_e a sua massa ($9,10938356 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$).

O padrão de plotagem para o GaussView de σ é de 0,7 eV.

Apêndice 4 – Valores de força de oscilador nas transições HOMO-LUMO

	λ / nm	λ / eV	Força de oscilador
CTC – TCNE e Aminas Monoaromáticas			
ANI-TCNE	657	1,88	0,1547
NMA-TCNE	654	1,90	0,1726
DMA-TCNE	672	1,85	0,1700
TMA-TCNE	721	1,72	0,1560
CTC - TCNE e Aminas Bi e Triaromáticas			
DPA-TCNE	772	1,61	0,0793
NMPA-TCNE	735	1,69	0,0008
TPA-TCNE	738	1,68	0,0001
Tricianovinilação - TCNE e Anilina			
CTC- π	674	1,84	0,1892
Produto	377	3,29	0,5039
Tricianovinilação - TCNE e DMA			
CTC- π	796	1,56	0,1550
Aduto Neutro	357	3,47	0,1007
Produto	482	2,57	0,7678
CTC - TCNQ e Aminas Monoaromáticas			
2ANI-1TCNQ	605	2,05	0,1337
2NMA-1TCNQ	678	1,83	0,2049
2DMA-1TCNQ	712	1,74	0,2286
2DEA-1TCNQ	809	1,53	0,1835
CTC – TCNQ e Aminas Bi e Triaromáticas			
2DPA-1TCNQ	623	1,99	0,0014
2NMPA-1TCNQ	631	1,96	0,0009
2TPA-1TCNQ	703	1,76	0,0003

Apêndice 5 – Perfis de energia para a reação de tricianovinilação entre TCNE e DMA

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Natália Mariana Monezi

Local e data de nascimento: Cambé-PR – 17 de junho de 1988.

2. EDUCAÇÃO

Colégio Estadual “Érico Veríssimo” – Cambé-PR

Ensino Fundamental e Médio

Ingresso: 1995 – Conclusão: 2005

Universidade Estadual de Londrina – Londrina-PR

Bacharelado em Química – Habilitação em Química Tecnológica

Ingresso: 2007 – Conclusão: 2011

Habilitação em Licenciatura em Química

Ingresso: 2007 – Conclusão: 2012

Universidade de São Paulo – São Paulo-SP

Mestrado em Ciências – Área Química

Título: “Espectroscopia Vibracional de Complexos de Transferência de Carga Aminas-SO₂: Evidências da formação de estruturas associadas”.

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

Ingresso: 2012 – Conclusão: 2014

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Iniciação Científica – CNPq

Universidade Estadual de Londrina – Londrina-PR

Vigência: 2008 a 2009.

Orientadora: Profa. Dra. Keiko Takashima

Bolsista de Iniciação Científica – Fundação Araucária

Universidade Estadual de Londrina

Vigência: 2009 a 2011.

Orientadora: Profa. Dra. Keiko Takashima

Bolsista de Mestrado – CNPq
Universidade de São Paulo
Vigência: Março/2012 a Fevereiro/2014.
Orientador: Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

Bolsista de Doutorado – CAPES
Universidade de São Paulo
Vigência: Março/2014 a Fevereiro/2018.
Orientador: Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

4. ESTÁGIOS

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)
Universidade de São Paulo
Disciplina: Prática de Ensino de Química e Bioquímica - QFL 5925
Química Geral e Inorgânica para a Farmácia - QFL 137
Supervisão: Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)
Universidade de São Paulo
Físico Química I - QFL 4410
Supervisão: Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)
Universidade de São Paulo
Química Geral e Inorgânica para a Farmácia - QFL 137
Supervisão: Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)
Universidade de São Paulo
Química Geral (Física Licenciatura - Noturno) - QFL 0605
Supervisão: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

5. PUBLICAÇÕES

- 1- Monezi, Natália M.; Borin, Antonio C.; Santos, Paulo S.; Ando, Rômulo A.. The thermochromic behavior of aromatic amine-SO₂ charge transfer complexes. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (Print), v. 173, p. 462-467, **2017**.
- 2- Menezes da Silva, Vitor H.; Monezi, Natália M.; Ando, Rômulo A.; Braga, Ataulpa A.C.. New insights into the electrophilic aromatic substitution mechanism of tricyanovinylolation reaction involving tetracyanoethylene and N,N- dimethylaniline: An

interpretation based on density functional theory calculations. *Journal of Molecular Structure*, v. 1142, p. 58-65, **2017**.

- 3- Bär, Jaciara; Monezi, Natália M.; Ando, Rômulo A.. The solvation inhomogeneity of sulfur dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate ionic liquid probed by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 49, p. 230-237, **2017**.
- 4- Monezi, Natália M.; Ando, Rômulo A.. Resonance Raman and UV-VIS spectroscopic investigation of the reaction of tetracyanoethylene and N-methyldiphenylamine. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 48, p. 758-764, **2017**.
- 5- Silva, Wallace; Monezi, Natalia; Leão Neto, Vanildo; Takashima, Keiko. Kinetic behavior of some azo dyes decolorization by variation of zinc oxide and titanium dioxide concentrations. *Quimica Nova*, doi: 10.21577/0100-4042.20170172, **2017**.
- 6- Monezi, Natália; Ando, Rômulo. Spectroscopic Characterization of Charge Transfer Complexes of TCNE with Aromatic Amines - The First Step of Tricyanovinylolation Reaction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, p. 1665-1672, **2016**.
- 7- Yassumoto, Lília; Monezi, N. M.; Takashima, K. . Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H₂O₂ /UV. *Semina. Ciências Exatas e Tecnológicas* (Impresso), v. 30, p. 117-124, **2009**.