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

FERNANDA PEREIRA CARLI

**Dispersão Raman de um sistema doador-
acceptor em diferentes solventes**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

05/08/2016

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

FERNANDA PEREIRA CARLI

**Dispersão Raman de um sistema doador-aceptor em
diferentes solventes**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química*

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

São Paulo

2016

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Carli, Fernanda Pereira
C282d Dispersão Raman de um sistema doador-aceptor em diferentes
solventes / Fernanda Pereira Carli. -- São Paulo, 2016.
78p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Ando, Rômulo Augusto

1. Estrutura molecular 2. Espectroscopia Raman 3. Espectroscopia
Raman ressonante I. T. II. Ando, Rômulo Augusto, orientador.

CDD 541.22

Às minhas avós Alice e Deolevina (*in memorian*) que
me ensinaram o significado do amor e nunca
deixaram de acreditar em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

A Deus, em primeiro lugar, porque sem ele eu nada seria.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando, pela oportunidade de trabalho, orientação e por me incentivar a nunca aceitar o que posso com facilidade conseguir, mas sempre lutar em me desafiar a ir além.

À minha avó paterna, Deolevina de Souza Carli (*in memorian*) que além de ter me educado, me ensinou sobre o amor e a paciência, nunca se esquecendo de mim, mesmo em seus últimos momentos de vida.

Aos meus avós maternos, Alice e Manoel Pereira, que nunca deixaram de acreditar em mim, me deram o que comer e continuaram pagando minha escola nos tempos difíceis de minha vida.

Aos meus pais, Gilberto e Cida, por sempre me incentivarem a crescer e a nunca depender de nada nem ninguém. Sem meus pais, talvez eu tivesse desistido desse trabalho no começo do mestrado.

A Ana Carolina que mesmo sendo “postiça”, tem até hoje sua posição como minha irmã, escutando minhas lamentações diárias, me oferecendo palavras de carinho e me incentivando a não deixar que a “loucura” tome conta de meu pensamento.

Aos meus tios e primos que sempre me apoiaram e sempre me ajudaram em situações difíceis, além de me ensinarem muitas coisas sobre a vida.

Aos meus amigos da vida Douglas, Deise, Patrícia, Nathan, Paola, Eduardo, Diego, Victor Cavalcante, Thays Lima, Andrews, Lorriene, Amanda, Marcella Monteiro, Mariane Rocha e Augusto por sempre me escutarem, sempre me apoiarem, sempre me ajudarem a dar solução aos meus problemas e sempre me divertirem.

Às amigas Jaciara e Raísa, presentes de Deus durante o mestrado, que me ouviram nas horas mais difíceis e me deram todo apoio e carinho para que eu nunca desistisse e sempre acreditasse que ainda existe amor, carinho e respeito no mundo.

Aos amigos que ganhei durante esse tempo e vou levar para a vida Michele, Jennifer, Vinícius, Clara, Natália Mariana Monezi, Fernando, Rodrigo e Jocasta. Vocês fizeram diferença em minha vida e nesse trabalho!

Aos funcionários do LEM Marcelo, Lupita (Elzita) e Paulinho, por me salvarem inúmeras vezes, pelas horas de conversa e risadas.

Aos professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) Oswaldo Sala, Márcia Temperini, Yoshio Kawano, Mauro Ribeiro e Paola Corio, por manterem o LEM, me darem a oportunidade de crescimento profissional e serem fontes de inspiração.

Ao professor Norberto por me apresentar a beleza da espectroscopia com entusiasmo sempre.

Aos meus colegas de laboratório Larissa, Claudio Hanashiro, Evandro Ivanov, Evandro Silva, Felipe, Isabela, Klester, Mônica, Nathalia, Otávio, Thamires, Vitor e Tatiana.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.

Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.” – Madre Teresa de Calcutá

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.” - Charles

Chaplin

“Fico triste quando alguém me ofende, mas, com certeza, eu ficaria mais triste se fosse eu o ofensor. Magoar alguém é terrível!” – Chico Xavier

RESUMO

Carli, F. P. **Dispersão Raman de um sistema doador-aceptor em diferentes solventes**. 2016. 78 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Sistemas *push-pull* são caracterizados pela presença de uma transição eletrônica de transferência de carga, o que justifica a grande diferença de polaridade entre os estados fundamental e excitado. Isso os torna sondas moleculares promissoras para a obtenção de informações espectroscópicas sobre a fase condensada. Alguns desses sistemas apresentam modos vibracionais cuja frequência depende da energia de excitação nos espectros Raman. Neste estudo, através de uma sonda molecular *push-pull*, objetivou-se analisar as características do meio que definem tal dependência. A sonda utilizada, 4-dimetilamino- β -nitroestireno apresentou deslocamento batocrômico no espectro de absorção eletrônico e a dependência da largura de banda com o solvente, o que mostrou sua sensibilidade ao meio, juntamente com uma dependência do modo de estiramento simétrico do grupo nitro com o solvente. Através do modelo do estado de solvatação seletivo, variando a energia de excitação do laser, foi possível observar a dependência do número de onda do modo de estiramento simétrico do NO₂. Essa dependência foi, no entanto, mais significativa em solventes próticos polares, os quais apresentam os maiores valores de tempo de relaxação do solvente. Alguns solventes polares apróticos também apresentaram, mas com menor deslocamento, o que poderia estar relacionado com o tempo de relaxação. Solventes com dinâmicas de solvatação mais lentas e com forte interação, provocando uma diminuição na energia de transição eletrônica, são os principais fatores para ocorrência da dispersão Raman em sistemas *push-pull*.

Palavras-chave: espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção eletrônica, transferência de carga, *push-pull*, dispersão Raman.

ABSTRACT

Carli, F. P. **Raman dispersion of a donor-acceptor system in different solvents.** 2016. 78 p. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The push-pulls systems are characterized by the presence of a charge transfer electronic transition, it explain the large difference in polarity between the ground and excited states. They are promising molecular probes to obtain spectroscopic information on the condensed phase because of that characteristic. Some of these systems have vibrational modes whose frequency depends on the excitation energy in the resonant Raman spectra. The objective of this study was to analyze the vibrational frequency dependence of the molecular probe caused by environment. The 4-dimethylamino- β -nitrostyrene as a probe was sensitive to the medium showing bathochromic shift on electronic spectrum and bandwidth dependence with the solvent as well as the dependency of the nitro symmetric stretching mode in the vibrational spectrum. Based on the selective solvation state model, the laser excitation energy was varied and the dependence of the wave number of the symmetric stretching mode NO_2 was observed. This dependency is, however, more significant in polar protic solvents which have the highest relaxation time values of the solvent. Some aprotic polar solvents presented that characteristic with less degree, which may be related to the relaxation time. The main factor for the occurrence of Raman scattering in push-pull solvation systems is the slower solvation dynamics and strong interaction that are capable to diminishing the energy electronic transition. The main factors for the occurrence of Raman dispersion in push-pull solvation systems are the slower solvation dynamics and strong probe/solvent interaction that are capable to diminishing the electronic transition energy.

Keywords: Raman spectroscopy, eletronic absortion spectroscopy, charge transfer, push-pulls; Raman dispersion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de energia de um deslocamento solvatocrômico [adaptado de Suppan (1990)] ^[5]	15
Figura 2. Diagrama ternário de classificação de líquidos (adaptado de Bunce <i>et al.</i> 2003) ^[10]	17
Figura 3. Representação qualitativa da curva de energia potencial da ligação Doador-H (adaptado de Jeffrey 1997) ^[13]	21
Figura 4. Representação dos espalhamentos: Rayleigh, Raman e Raman Ressonante.	23
Figura 5. Esquema da obtenção do espectro Raman de uma amostra de tetracloreto de carbono (cortesia de Vitor Hugo Paschoal).	23
Figura 6. Curvas de energia potencial dos modelos do Oscilador Harmônico e Anarmônico [adaptado de Hollas (2004)] ^[4]	25
Figura 7. Estruturas de ressonância do azul de fenol: (A) Neutra, (B) Iônica.	29
Figura 8. Sonda utilizada 4-dimetilamino- β -nitroestireno (DNE).	37
Figura 9. Estruturas de ressonância do grupo nitro.	37
Figura 10. Espectro UV-VIS do DNE em tetracloreto de carbono, etanol e DMSO.	38
Figura 11. Estruturas do DNE predominantes nos estados fundamental (A) e excitado (B).	39
Figura 12. Estrutura de densidade eletrônica do DNE (A), seu HOMO (B) e LUMO (C).	40
Figura 13. Espectro UV-VIS do DNE em diferentes solventes.	42
Figura 14. Relação entre a polaridade de Onsager e o comprimento de onda máximo de absorção e largura de banda no espectro UV-VIS.	45
Figura 15. FT-Raman e FT-Infravermelho do DNE sólido.	46
Figura 16. Espectros Raman do DNE puro (A) e dissolvido em DMSO (B e C) obtidos na radiação de 1064 nm.	50
Figura 17. Espectros Raman em 647 nm do DNE em diferentes solventes.	52
Figura 18. Correlação entre o comprimento de onda do centro da banda de absorção eletrônica e do número de onda do centro de banda Raman.	53

Figura 19. Relação entre as larguras de banda Raman e UV-VIS.....	54
Figura 20. Espectro Raman ressonante do DNE em DMSO nas radiações de 458, 488, 514, 568 e 647 nm.	55
Figura 21. Espectros UV-VIS do DNE dissolvido em diferentes solventes. As linhas pontilhas representam (direita para esquerda) as seguintes linhas de excitação: 647, 568, 514, 488, 458, 364 nm.	56
Figura 22. Espectros Raman ressonante do DNE em metanol.	59
Figura 23. Espectros Raman ressonante do DNE em etanol.	60
Figura 24. Espectros Raman ressonante do DNE em etileno glicol.....	61
Figura 25. Espectros Raman ressonante do DNE em propanol.....	62
Figura 26. Espectros Raman ressonante do DNE em diclorometano.	63
Figura 27. Espectros Raman ressonante do DNE em acetona.	64
Figura 28. Espectros Raman ressonante do DNE em acetonitrila.	65
Figura 29. Espectros Raman ressonante do DNE em DMSO.	66
Figura 30. Espectros Raman ressonante do DNE em tetracloreto de carbono.....	68
Figura 31. Relação entre o α de Kamlet-Taft e o deslocamento observado entre as radiações de 514 e 364 nm de todos os solventes.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grupos elétron-doadores e elétron-aceptores e suas propriedades eletrônicas. ..	31
Tabela 2. Posição do centro de banda e largura à meia altura das bandas dos espectros de absorção UV-VIS do DNE em diferentes solventes.....	43
Tabela 3. Atribuição das bandas aos modos vibracionais dos espectros no infravermelho e Raman do DNE sólido puro.	47

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Espectroscopia UV-VIS e o solvatocromismo	14
1.2 Solvatação e interações intermoleculares.....	16
1.3 Espectroscopia Raman e Raman Ressonante.....	21
1.4 Dispersão Raman.....	28
1.5 Sonda molecular utilizada: compostos <i>push-pulls</i>	31
2. OBJETIVOS	33
2.1 Objetivo Geral.....	33
2.2 Objetivos específicos.....	33
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	34
3.1 Materiais e Reagentes.....	34
3.2 Espectros Vibracionais	34
3.2.1 Espectroscopia no infravermelho.....	34
3.2.2 Espectroscopia Raman.....	34
3.3 Espectros UV-VIS.....	35
3.4 Cálculo Computacional.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 Espectroscopia UV-VIS	38
4.2 Espectroscopia Vibracional.....	45
4.2.1 Espectro do DNE sólido.....	45
4.2.2 Espectro do DNE em solução.....	48
4.2.3 Dispersão Raman.....	56
4.2.3.1 Solventes próticos polares	58
4.2.3.2 Solventes Apróticos	63
4.2.4 Discussão sobre a dispersão.....	68
5. CONCLUSÃO	72
5.1 Considerações finais	73
6. REFERÊNCIAS	74

1. Introdução

1.1 Espectroscopia de absorção UV-VIS e o solvatocromismo

As características de cada solvente são a chave para determinar como ele interagirá com os solutos. Isso é comumente definido como polaridade do líquido e, em geral, está erroneamente associado com sua constante dielétrica. Na verdade, a “polaridade do solvente” não pode ser definida quantitativamente pela constante dielétrica, uma vez que a caracterização quantitativa da “polaridade do solvente” é um problema não conhecido completamente, mesmo para solventes moleculares convencionais ^[1]. Uma definição para “polaridade do solvente” foi coerentemente dada por Reichardt e se refere ao poder de solvatação que, por sua vez, depende de todas as interações intermoleculares possíveis, específicas e não específicas, excluindo interações que conduzem a reações químicas ^[2].

Uma técnica amplamente adotada para o estudo de soluções, dentre inúmeras outras aplicações, é a espectroscopia de absorção UV-VIS. Os espectros são obtidos devido à absorção da radiação de frequência ν atribuída à diferença de energia entre níveis eletrônicos quânticos ^[3]. Entretanto, nem todas as transições eletrônicas são permitidas, considerando as regras de seleção, o que justifica o aparecimento ou não de algumas transições ^[4].

O termo solvatocromismo está associado com um deslocamento das bandas do espectro eletrônico que acompanha uma mudança na polaridade do solvente. Isso está relacionado com as mudanças induzidas pelo solvente, nas energias eletrônicas do estado fundamental e excitado ^{[2][5]}. A **Figura 1** ilustra um diagrama de energia representando os estados eletrônicos, comparando as energias de transição do composto isolado e dissolvido em diferentes solventes ^[5], em que o eixo das

ordenadas é a função $f(\epsilon)=2(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ de polaridade de Onsager da constante dielétrica estática ϵ . Há, no entanto, dois tipos de solvatocromismo: o positivo e o negativo ^[2]. O solvatocromismo positivo se refere ao deslocamento batocrômico, para menor energia, com o aumento da polaridade. Esse caso ocorre quando há um aumento no momento de dipolo da molécula do estado fundamental para o estado excitado, resultando em uma maior estabilização, por parte do solvente, do estado excitado e, por fim, uma menor energia de transição eletrônica em solventes mais polares. O solvatocromismo negativo se refere ao deslocamento hipsocrômico, para maior energia, com o aumento da polaridade. Nesse caso o estado fundamental tem maior momento de dipolo e é mais estabilizado por solventes polares ^[6].

Figura 1. Diagrama de energia de um deslocamento solvatocrômico [adaptado de Suppan (1990)] ^[5]

Uma sonda molecular será capaz de mostrar significativo solvatocromismo se possuir características que as façam extremamente sensíveis a pequenas mudanças no meio em que está dissolvida. Um exemplo de sonda molecular que apresenta tais características são os compostos que possuem transferência de carga

intramolecular, os quais serão mais bem definidos adiante. Se a sonda com transferência de carga possuir sítios capazes de receber ligações de hidrogênio, as propriedades espectroscópicas serão muito sensíveis aos solventes com tal característica ^[7]. No meio em que o solvente tem a possibilidade de realizar ligações de hidrogênio, a energia do estado eletrônico é menor devido à interação eletrostática de um átomo de hidrogênio, polarizado positivamente, com pares de elétrons isolados em um átomo básico do soluto. Com o processo de excitação, se a densidade de carga migrar para o lado oposto ao átomo básico do soluto, a ligação de hidrogênio se opõe a essa migração e o deslocamento para o azul é observado conforme aumenta a capacidade de doação de hidrogênio do solvente. Caso a migração da carga ocorra em direção ao átomo básico, com ligação de hidrogênio, ocorrerá deslocamento para o vermelho com aumento da capacidade de ligação de hidrogênio do solvente ^[6].

1.2 Solvatação e interações intermoleculares

Na química, um tema explorado desde os primórdios da alquimia, quando houve a busca do solvente universal denominado “*Menstruum universale*”, se refere à solvatação^[2]. É quase impossível fazer uma completa discussão sobre teorias de solvatação considerando não apenas o número de estudos, mas principalmente, devido à falta de conhecimento e de concordância sobre a natureza fundamental do fenômeno^[8]. Isso juntamente com a demanda em escala industrial de novos solventes com características peculiares a cada novo processo e, sobretudo, respeitando os princípios da química verde torna o desenvolvimento de novos estudos embasados em novas ferramentas uma importante estratégia para a ampliação do conhecimento do fenômeno.

Ressalta-se a importância dos solventes na química através da dependência de velocidade e posição de equilíbrio de reações químicas, da posição e da intensidade de bandas na espectroscopia eletrônica (UV/VIS/NIR), na espectroscopia vibracional (Raman e Infravermelho), nas espectroscopias RMN e EPR ^[9], entre várias outras utilizações práticas. Isso se deve, principalmente, a solvatação diferencial de reagentes e produtos, reagentes e complexos ativados ou moléculas em diferentes estados quânticos ^[9].

Segundo Buncel *et al.* os solventes podem ser classificados de acordo com suas propriedades físico-químicas com várias características ^[10]. Considerando as mais notáveis diferenças entre líquidos que podem ser utilizados como solventes, existem três tipos extremos: líquidos moleculares, líquidos iônicos e metais ^[10]. Considerando que há solventes com característica intermediárias a esses extremos, todos podem ser alocados em um diagrama ternário de classificação de líquidos, como o esquematizado na **Figura 2**.

Figura 2. Diagrama ternário de classificação de líquidos (adaptado de Buncel *et al.* 2003)^[10].

Considerando o número de solventes com diversas propriedades, bem como o de solutos, a dimensão da solvatação diferencial entre esses componentes está diretamente ligada às forças intermoleculares entre ambos ^{[9][10]}, as quais podem ser divididas em duas categorias, segundo Reichardt, 2003 ^[2]: forças não específicas e específicas. As forças não específicas compreendem as puramente eletrostáticas, decorrentes de forças Coulombicas entre íons e moléculas dipolares (íon-íon, íon-dipolo, dipolo-dipolo), e as de polarização, decorrentes do momento de dipolo induzido em moléculas pela proximidade com íons ou moléculas polares (íon-dipolo induzido, dipolo-dipolo induzido, dipolo induzido-dipolo induzido) ^{[2][9]}. As forças específicas compreendem as de ligações de hidrogênio e as de transferência de carga ^[2].

Quando um soluto, em forma de íon, é dissolvido em um solvente com momento de dipolo formando interações íon-dipolo, o campo associado à carga exerce uma força orientando os dipolos. Essa orientação coloca cargas opostas mais próximas e, para um dipolo cuja orientação é fixada no espaço, a energia potencial da interação varia com o inverso do quadrado da distância íon-dipolo ^{[2][11]}.

No caso de interações do tipo dipolo-dipolo, assim como as interações do tipo íon-dipolo, podem ser atrativas ou repulsivas. Nesse caso, há uma grande sensibilidade com relação à distância entre dipolos que, elevada à terceira potência, é inversamente proporcional à energia potencial de interação ^{[2][11]}.

Quando ocorrem interações do tipo íon-dipolo induzido, geralmente em solventes que são facilmente polarizáveis, há uma redistribuição eletrônica que cria uma interação favorável com o íon. Essa interação, mais fraca que a íon-dipolo, é inversamente proporcional a quarta potência da distância íon-dipolo induzido ^{[2][11]}.

Em interações dipolo-dipolo induzido, primeiramente, ocorre a formação de um dipolo induzido em uma molécula polarizável em resposta à aproximação da molécula com dipolo permanente. Nesse caso, a energia potencial de interação é extremamente sensível a distância dipolo-dipolo induzido, pois é inversamente proporcional a sexta potência desta ^{[2][11]}.

As interações dipolo induzido-dipolo induzido são geradas quando há formação de uma rede de atração, pela formação instantânea do dipolo induzido, em um grupo de moléculas. A força dessas interações é bem menor que interações do tipo dipolo-dipolo e de ligações de hidrogênio e é conhecida como força de van der Waals, ou de dispersão de London ^{[2][11]}.

Com relação às interações de transferência de carga, estas estão associadas com a formação de complexos constituídos de compostos doadores e aceptores de pares de elétrons. Entretanto, uma condição necessária para haver uma interação de ligação adicional, entre duas moléculas de valência saturada, é a presença de um composto elétron doador, com orbital molecular ocupado de alta energia, e outro composto elétron aceptor com orbital molecular desocupado de baixa energia. A entalpia envolvida para a formação de tais complexos varia de -10 a -45 kcal mol⁻¹. Um exemplo é o sistema Et₂O-BF₃ com entalpia de formação de -11,9 kcal mol⁻¹ ^[2].

Considerando as ligações de hidrogênio, essas ocorrem quando o meio possui hidrogênio ligado a um átomo bastante eletronegativo e, no caso do meio líquido, verifica-se pontos de ebulição anormais. Isso se deve a uma segunda interação próxima a uma ligação, por parte do hidrogênio já ligado covalentemente, a um segundo átomo, a qual caracteriza a ligação de hidrogênio ^[2].

Considerando que as ligações de hidrogênio são interações Coulombicas que envolvem um grupo próton-doador e outro próton-aceptor, são caracterizados como HBD (*hydrogen-bond donor*) e HBA (*hydrogen-bond acceptor*) solventes que podem doar e receber prótons. Como exemplos de solventes HBD têm-se: água, amônia, álcoois, ácidos carboxílicos e amidas primárias. Como exemplo de solventes HBA: aminas, éteres, cetonas e sulfóxidos ^[2].

Um exemplo clássico em que ocorrem as ligações de hidrogênio é o caso da água. Neste caso, as ligações O-H são inerentemente polares com cargas parciais atômicas em torno de 0,4 no átomo de hidrogênio e -0,8 nos átomos de oxigênio. Como a interação O-H...O resulta em uma distância entre os átomos menor que 1 Å (soma dos raios de van der Waals), há uma sobreposição de orbitais que formam essa interação que é predominantemente eletrostática e possui energia de dissociação próxima a 3-5 kcal mol⁻¹ ^[12]. Entretanto, considerando as várias possibilidades desse tipo de interação, pode-se dividir grosseiramente em três categorias: muito forte (15-40 kcal mol⁻¹), moderada (5-14 kcal mol⁻¹) e fraca (0-4 kcal mol⁻¹) ^[11]. Estas são as mais comuns.

Para informações espectroscópicas: com a formação da ligação de hidrogênio, haverá uma restrição ao movimento vibracional da ligação Doador-H, além de um alargamento da curva de energia potencial, com o desenvolvimento de um segundo mínimo e uma aproximação dos níveis vibracionais dos modos ^{[11][13]}. Este segundo mínimo descreve a formação da interação H...Aceptor, como observado na **Figura 3**. Considerando o enfraquecimento da ligação Doador-H, haverá um deslocamento para menor frequência do modo de estiramento e, no caso da espectroscopia no infravermelho, ocorrerá um aumento na intensidade e na largura da banda.

Figura 3. Representação qualitativa da curva de energia potencial da ligação Doador-H (adaptado de Jeffrey 1997) ^[13].

1.3 Espectroscopia de espalhamento Raman e Raman Ressonante

O efeito Raman foi previsto teoricamente, em 1923, por Smekal ^[14]. Em 1928, a detecção experimental do espalhamento foi publicada, pela primeira vez, pelo indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) ^{[15][16]}. Os primeiros experimentos utilizaram a luz solar captada por um telescópio, a qual passava por um conjunto de filtros tornando-a monocromática. As amostras, de início, eram constituídas de líquidos purificados e vapores. A detecção da luz espalhada fora, num primeiro momento, denominada de uma “fraca fluorescência” e relacionada ao efeito Compton, descoberto recentemente na época. Entretanto, a prova definitiva para Raman, sobre ocorrência de um espalhamento inelástico, foi utilizando uma lâmpada de mercúrio com filtro, isolando a linha de 435,9 nm e uma amostra de benzeno. O espalhamento foi posteriormente denominado Raman por seus alunos ^{[15][16][17]}.

Se uma molécula é irradiada com uma luz monocromática de frequência ν , luz de frequência ν , bem como de frequências $\nu \pm \nu_i$, as quais ν_i representa a frequência vibracional, serão espalhadas. A luz espalhada de frequência ν é referente ao espalhamento elástico da luz incidente denominado espalhamento Rayleigh. No caso da luz espalhada com frequências $\nu \pm \nu_i$, em que ocorreu um espalhamento inelástico, esse é denominado de espalhamento Raman. Como o espalhamento Raman é muito mais fraco que o espalhamento Rayleigh, é necessária a utilização de alta energia de excitação, que são geradas pela utilização de lasers em sua maioria ^{[14][18]}. O espalhamento Raman anti-Stokes, $\nu + \nu_i$, ocorre quando a radiação espalhada tem maior energia que a incidente. Enquanto que o espalhamento Raman Stokes, $\nu - \nu_i$, ocorre quando a radiação espalhada tem menor energia que a incidente ^[18]. Em uma aproximação quântica, no caso do espalhamento Raman Stokes a energia incidente interage com a molécula, no estado vibracional fundamental ($\nu=0$), levando a um estado intermediário e, em seguida, espalha a radiação com uma energia menor, deixando a molécula no estado excitado ($\nu=1$). No caso do espalhamento anti-Stokes, a radiação incidente interage com a molécula no estado vibracional excitado ($\nu=1$) levando a um estado intermediário e, em seguida, espalhando uma radiação com uma energia maior, levando a molécula para o estado vibracional fundamental ($\nu=0$).

A **Figura 4** é uma representação pictórica dos espalhamentos mencionados, evidenciando, a priori, a não dependência da energia da radiação excitante no deslocamento Raman. A **Figura 5** esquematiza como ocorre a obtenção do espectro Raman, observando o espectro do tetracloreto de carbono, é evidente que o lado Stokes as bandas são mais intensas que o lado anti-Stokes, isso se deve pela maior

quantidade de moléculas que se encontram no estado fundamental, seguindo a distribuição de Boltzmann ^{[14][18]}.

Figura 4. Representação dos espalhamentos: Rayleigh, Raman e Raman Ressonante.

Figura 5. Esquema da obtenção do espectro Raman de uma amostra de tetracloreto de carbono (cortesia de Vitor Hugo Paschoal).

Para ligações homo e heteronucleares, a variação da polarizabilidade durante o movimento vibracional possibilita o efeito Raman vibracional. Inicialmente, considera-se a aproximação clássica para a variação com o tempo, t , do momento de dipolo, P , induzido por uma radiação monocromática intensa através da **Equação 1**, em que $\alpha_{0,v}$ é a polarizabilidade média no equilíbrio, durante a vibração, $\alpha_{1,v}$ é a amplitude de mudança da polarizabilidade durante a vibração, A é a amplitude da oscilação do campo elétrico da radiação incidente, $\tilde{\nu}$ o número de onda da radiação monocromática e ν_i é o número de onda vibracional ^[4].

$$P = \alpha_{0,v} A \sin 2\pi c \tilde{\nu} t - \frac{1}{2} \alpha_{1,v} A \cos 2\pi c (\tilde{\nu} + \nu_i) t + \frac{1}{2} \alpha_{1,v} A \cos 2\pi c (\tilde{\nu} - \nu_i) t \quad \text{Eq. 1}$$

Nessa equação, correspondem ao espalhamento Raman o segundo e terceiro membros, os quais $(\tilde{\nu} + \nu_i)$ corresponde ao espalhamento Raman anti-Stokes e $(\tilde{\nu} - \nu_i)$ ao Raman Stokes.

Para uma aproximação quântica, faz-se necessário a utilização do modelo do oscilador harmônico para o estudo das vibrações moleculares, o qual tem os níveis de energia descritos pela **Equação 2** e considera a frequência de vibração classicamente descrita pela **Equação 3** ^{[14][18][4]}.

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 3}$$

Em que h é a constante de Planck, ν o número quântico vibracional, k a constante de força de ligação e μ a massa reduzida das moléculas envolvidas. A energia potencial para esse modelo pode ser descrita em termos de uma expansão em série de Taylor, representada pela **Equação 4** ^[14].

$$V = V_0 + \left(\frac{dV}{dq} \right)_0 q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dq^2} \right)_0 q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dq^3} \right)_0 q^3 + \dots \quad \text{Eq. 4}$$

Entretanto, no oscilador harmônico a expansão só é considerada até o termo quadrado. A anarmonicidade mecânica surge quando os termos de maior ordem são considerados, nesse caso a curva de energia potencial não será mais simétrica, como é possível observar na **Figura 6** ^[4].

Figura 6. Curvas de energia potencial dos modelos do Oscilador Harmônico e Anarmônico [adaptado de Hollas (2004)] ^[4]

Um efeito da anarmonicidade mecânica é a quebra da regra de seleção nas espectroscopias no infravermelho e Raman de $\Delta\nu = \pm 1$, aproximação do oscilador harmônico, para $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm \dots$. Em ambos os casos o número de onda de cada banda é definido considerando a diferença de energia entre os níveis vibracionais. No caso da aproximação do oscilador anarmônico, uma expressão para o número de onda para qualquer banda se encontra na **Equação 5**, em que νx_e corresponde a constante de anarmonicidade e ν a frequência vibracional clássica [19].

$$E_\nu - E_0 = \nu\nu - \nu x_e(\nu^2 + \nu) \quad \text{Eq. 5}$$

Outra condição necessária para se observar uma banda no espectro Raman, é a necessidade da variação de pelo menos um dos componentes do tensor de polarizabilidade com a vibração em torno da posição de equilíbrio, como representado na **Equação 6** [14].

$$\left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \neq 0 \quad \text{Eq. 6}$$

Uma particularidade na espectroscopia Raman é a espectroscopia Raman Ressonante. Nesse caso ocorre uma intensificação seletiva do espalhamento Raman quando a radiação incidente entra em “ressonância” com uma transição eletrônica. Os modos vibracionais que estão relacionados com a transição eletrônica do cromóforo apresentam uma banda com intensificação até seis ordens de magnitude. Isso permite informações mais detalhadas de soluções diluídas contendo espécies cromofóricas, inclusive a natureza das transições eletrônicas. Na **Figura 4**,

observam-se os diferentes espalhamentos e, no caso do Raman Ressonante, a energia da radiação incidente próxima à transição eletrônica ^[20].

Sob o ponto de vista teórico, a **Equação 7** representa a polarizabilidade de transição geral introduzida, inicialmente, por Kramers-Heisenberg-Dirac ^[21]. Albrecht formalizou a teoria da espectroscopia Raman ressonante a partir dessa equação introduzindo os termos A, B, C e D ^{[22][23]}.

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \frac{2\pi}{h} \sum_{r \neq i,f} \left\{ \frac{\langle f|\hat{p}|r\rangle\langle r|\hat{p}|i\rangle}{\omega_{ri} - \omega_1 - i\Gamma_r} + \frac{\langle f|\hat{p}|r\rangle\langle r|\hat{p}|i\rangle}{\omega_{rf} + \omega_1 + i\Gamma_r} \right\} \quad \text{Eq. 7}$$

Nessa equação, foram representados o estado inicial i , o estado final f e um estado r com energia intermediária aos estados inicial e final, sendo o somatório sobre todos os estados vibrônicos. $\hat{p}$ representa o operador momento de dipolo elétrico, ω_1 é a frequência da radiação excitante e ω_{ri} representa a diferença de frequência dos estados r e i . Γ_r representa o fator de amortecimento.

A intensidade do espalhamento Raman ressonante é ordens de magnitude maior que o espalhamento Raman normal porque o denominador do primeiro termo da **Equação 7** se torna muito pequeno quando $\omega_1 \approx \omega_{ri}$, tornando o segundo termo da equação desprezível ^[23].

Expandindo-se o momento de dipolo de transição em função das coordenadas normais e introduzindo a aproximação de Condon na **Equação 7**, obtém-se o termo A da abordagem de Albrecht (**Equação 8**) ^{[23][21]}.

$$A = \frac{2\pi}{\hbar} (p_\rho)_{e^g e^r}^0 (p_\sigma)_{e^r e^g}^0 \sum_{v_k^r} \frac{\langle v_k^{f(g)} | v_k^{r(r)} \rangle \langle v_k^{r(r)} | v_k^{i(g)} \rangle}{\omega_{e^r v_k^r : e^g v_k^i} - \omega_1 - i\Gamma_{e^r v_k^r}} \quad \text{Eq. 8}$$

Se considerarmos a aproximação em que apenas um estado eletrônico excitado e eliminarmos o somatório para os estados eletrônicos na **Equação 7**, a intensificação será significativa através do termo A se o momento de transição $(p_\rho)_{e^g e^r}^0$ apresentar valor significativo e se, pelo menos uma das integrais de recobrimento de Franck-Condon, $\langle v_k^{f(g)} | v_k^{r(r)} \rangle$ e $\langle v_k^{r(r)} | v_k^{i(g)} \rangle$, apresentar valor diferente de zero. Nesse último caso, com a aproximação, deve-se esperar que apenas modos totalmente simétricos sejam intensificados através do termo A ^[21].

O termo B está associado com a intensificação de modos não-totalmente simétricos e é numericamente menor que o termo A . Além disso, esse termo representa um mecanismo de intensificação Raman ressonante devido ao acoplamento vibrônico ^{[23][21]}. Os termos C e D também estão associados a acoplamentos vibrônicos, entretanto, por terem valores muito baixos, podem ser negligenciados ^[23].

1.4 Dispersão Raman

O termo dispersão está associado com propriedades dependentes da frequência da radiação incidente. Na espectroscopia, no entanto, está associado frequentemente a equação de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac, apresentada da secção anterior, e em um contexto diferente o qual será apresentado nesta ^[23].

Em um estudo publicado por Yamaguchi *et al.* (1997) com o azul de fenol (**Figura 7**) em solução, foi anunciada uma dependência do deslocamento Raman Stokes com a energia de excitação nos espectros Raman ressonante ^[24]. Fato esse não convencional, já que o deslocamento Stokes é determinado, em princípio, pelo estado eletrônico fundamental e não da energia de excitação. Casos similares de sistemas diferentes tinham sido reportados até então, como o caso do poliacetileno, que a distribuição de comprimentos de cadeia foi descrita como a responsável pela dependência da energia de excitação ^{[25][26]}. Outro caso reportado refere-se ao fenômeno ocorrendo em amostras de nanotubos de carbono, sendo explicado pela distribuição de diâmetros dos tubos ^[27]. Nesses dois casos a inomogeneidade química foi determinante para a ocorrência do fenômeno denominado de dispersão Raman, que ocorre quando há variação do número de onda da banda de determinado modo vibracional com a variação da energia de excitação.

Figura 7. Estruturas de ressonância do azul de fenol: (A) Neutra, (B) Iônica.

No caso reportado por Yamaguchi *et al.* (1997) ^[24], entretanto, foi proposto um mecanismo de excitação seletiva do estado de solvatação ^[28]. Quando a distribuição de carga intramolecular é diferente nas espécies predominantes nos estados

fundamental e eletrônico, como o caso do azul de fenol (**Figura 7**) em que as duas estruturas possuem energia próxima, ocorre um alargamento da banda de absorção. Esse alargamento, geralmente denominado inomogêneo, é devido à presença de moléculas no meio que possuem diferentes energias de transição eletrônicas e o formato da banda eletrônica corresponde a distribuição dessas energias ^[28]. No caso da espectroscopia Raman, há uma “seleção” por parte da energia de excitação de diferentes estados de solvatação ^[28], o que gera a dispersão nesse sistema.

É importante enfatizar que nesses trabalhos a ligação analisada em que ocorreu o maior deslocamento foi a C=N que se localiza entre os anéis aromáticos. Foi também observado deslocamento, porém menor, do modo relacionado a ligação C=O ^{[28][29]}. Outro ponto é que a ocorrência da dispersão foi observada em solventes próticos polares, como o metanol em que foi observado um aumento no número de onda do modo de estiramento C=N de 1471 cm^{-1} a 1497 cm^{-1} , usando radiações entre 647 nm e 458 nm ^[28].

A inomogeneidade de solvatação, entretanto, nem sempre conduz a dispersão Raman em solução. Alguns fatores citados por Yamaguchi *et al.* (1998) podem prever ou não a ocorrência ^[28]. Dentre eles está a correlação entre as energias de transição eletrônica e vibracional e o tempo de relaxação do solvente ser maior que o tempo para ocorrer o efeito Raman ^[29], entretanto, o que não foram elucidadas nos trabalhos foram as propriedades do solvente que influenciam diretamente a dispersão. O que serviria como base e possível protocolo para o estudo de propriedades de solventes.

1.5 Sonda molecular utilizada: compostos *push-pull*

As sondas moleculares empregadas no presente trabalho são cromóforos do tipo *push-pull*. Esses são compostos orgânicos com um grupo elétron-doador ligado, por meio da conjugação- π , ao grupo elétron-aceptor ^[30]. A interação D-A propicia a formação de um orbital molecular de baixa energia, resultando em transferências de carga internas na região do visível e muitas propriedades ópticas distintas, pois possuem respostas opticamente não lineares de segunda ordem ^[31]. Essas propriedades fazem com que as *push-pull* sejam alvo de vários estudos teóricos e experimentais ^[32]. A **Tabela 1** contém alguns grupos elétron-doadores e elétron-aceptores utilizados em cromóforos *push-pull*, podendo-se comparar a capacidade doadora e aceptora de elétrons, respectivamente, por meio das constantes de Hammet (σ_P) e Pytela (σ^i) ^[31].

Tabela 1. Grupos elétron-doadores e elétron-aceptores e suas propriedades eletrônicas.

Aceptores			Doadores		
Substituente	σ_P	σ^i	Substituente	σ_P	σ^i
NO ₂	0,78	0,606	N(CH ₃) ₂	-0,83	0,089
CN	0,66	0,525	NHCH ₃	-0,70	0,094
CHO	0,42	0,385	NH ₂	-0,66	0,089
COCH ₃	0,50	0,286	OH	-0,37	0,157

A estrutura eletrônica desses compostos pode ser descrita com base em duas estruturas, uma totalmente neutra e outra com separação de carga, as quais correspondem às estruturas de ressonância neutra e zwitteriônica, respectivamente, da molécula ^[33]. Sua não linearidade está associada a presença de estados eletrônicos excitados de baixa energia, o que explica a facilidade com que a presença de um campo elétrico externo misture esses estados ao fundamental ^[30].

A não linearidade com base nas interações soluto-solvente são originárias, aparentemente, da não linearidade do deslocamento Stokes com a polaridade do solvente, da dependência com o solvente dos formatos de banda dos espectros de absorção e emissão e da não semelhança entre as bandas dos espectros de absorção e emissão ^[33]. Considerando que cromóforos *push-pull* são altamente polarizáveis, isso explica as respostas não lineares também às interações com o solvente.

A alta polarizabilidade, que dá origem aos efeitos óticos não lineares, é evidenciada pelos altos valores de hiperpolarizabilidade (β) gerados quando o sistema é exposto a um campo elétrico E . A **Equação 9** apresenta a polarização que ocorre quando isso acontece. Os valores de β são tipicamente menores que α , no entanto, em sistemas com eficiente transferência de carga, os valores de β são elevados ^[34].

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \frac{1}{2!} \beta E^2 + \frac{1}{3!} \gamma E^3 + \dots \quad \text{Eq. 9}$$

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Através de sondas moleculares com transferência de carga intramolecular, com sensibilidade ao meio, analisar os fatores que associam o alargamento inhomogêneo à dependência do número de onda de bandas de certos modos vibracionais ativos no Raman, com as diferentes energias de excitação.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito do solvente nos espectros de absorção eletrônica e espectros vibracionais de sondas moleculares com características *push-pull*;
- Analisar os efeitos de solventes com determinadas características de tempo de solvatação e interação intermolecular para compreender os fatores preponderantes à dispersão Raman;

3. Parte Experimental

3.1 Materiais e Reagentes

Para as soluções com solventes moleculares convencionais, foram utilizados os seguintes solventes: metanol (Aldrich, P. A.), 1-propanol (Merck, P. A.), etanol (Aldrich, P. A.), tetracloreto de carbono (Merck, P. A.), dimetil sulfóxido (Aldrich, P. A.), diclorometano (Aldrich, P. A.), acetona (Aldrich, P. A.) e acetonitrila (Aldrich, P. A.).

Das sondas moleculares estudadas, apenas o 4-dimetilamino- β -nitroestireno (DNE), apresentou dispersão Raman. Este composto foi doado pelo professor Dr. Rodrigo L. O. R. Cunha (UFABC) e sua síntese é relatada por Ando et al. 2008 ^[32].

3.2 Espectros Vibracionais

3.2.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros no infravermelho das amostras sólidas e líquidas foram obtidos utilizando-se o espectrômetro Bruker Alpha (FTIR). No caso da amostra de DNE sólido, o espectro foi obtido com a amostra em pastilha de KBr.

3.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros Raman Ressonante foram obtidos através do espectrômetro Horiba Jobin-Yvon T64000, com laser da Coherent (Ar^+/Kr^+) nas radiações 647,1, 568,2, 514,5, 488,0 e 457,9 nm e com laser da Coherent (Ar^+) na radiação de 363,8 nm. O equipamento foi configurado para utilização do triplo monocromador com detector CCD e modo *backscattering*, com a coleta da luz espalhada a 180° da luz incidente. A resolução, determinada pelo diâmetro da fenda mecânica, foi mantida

em torno de 3,5-4,0 cm^{-1} para todas as radiações utilizadas. A potência do laser variou de 4 a 40 mW.

As soluções foram condicionadas em tubos de vidro, que propiciavam a obtenção dos espectros Raman, e todas estavam em concentrações na ordem de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, o que foi determinante para observação das bandas em diferentes radiações disponíveis, independentemente do efeito de ressonância.

O espectro Raman do DNE sólido foi obtido no espectrômetro Bruker (FT-Raman RFS 100, laser Nd/YAG $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$) com potência de 20 mW e resolução de 2 cm^{-1} para o sólido e 300 mW e 2 cm^{-1} para líquido.

3.3 Espectros de absorção UV-VIS

Os espectros de absorção eletrônicos foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-PC 3010 (UV-VIS-NIR) utilizando-se cubetas de quartzo de 0,1 cm de espessura. As soluções medidas tinham concentrações na ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

3.4 Cálculo Computacional

Os cálculos *ab initio*, baseados na teoria do funcional de densidade (DFT), foram obtidos através do programa Gaussian 09, instalado na central de trabalho localizada no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) ^[35]. Os cálculos foram realizados principalmente para corroborar a atribuição dos espectros vibracionais. Utilizou-se o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de bases 6-311++g(d,p) para se obter a geometria otimizada e os números de onda vibracionais dos 3N-6 modos vibracionais de cada composto, além dos espectros Raman e IR calculados. Com o protocolo TDDFT (*Time Dependent Density Functional Theory*) pôde-se obter as

energias dos estados eletrônicos fundamental e excitado e as estruturas da densidade eletrônica dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas. Com o método PCM (*Polarizable Continuum Model*) foi possível obter os espectros eletrônicos calculados em diferentes solventes.

4. Resultados e Discussão

Sonda molecular utilizada

Previamente a seção, serão abordadas características sobre a sonda molecular utilizada, a 4-dimetilamino- β -nitroestireno, (DNE) representado na **Figura 8**, constituída por um grupo elétron doador, grupo amino, e outro grupo elétron aceptor, grupo nitro.

Figura 8. Sonda utilizada 4-dimetilamino- β -nitroestireno (DNE).

Com relação ao grupo nitro, **Figura 9**, ele apresenta duas formas degeneradas que estão em ressonância. A carga formalmente positiva no átomo de nitrogênio explica o forte poder em atrair elétrons nesse grupo.

Figura 9. Estruturas de ressonância do grupo nitro.

A presença do grupo amino, doador de elétrons, em posição *para* gera a possibilidade de que seu espectro eletrônico possa conter bandas atribuídas a

transições no visível, o que o torna possível um estudo Raman ressonante do composto ^[36].

4.1 Espectroscopia de absorção UV-VIS

Para uma análise prévia dos efeitos do solvente na distribuição eletrônica do composto, foram obtidos espectros UV-VIS do DNE dissolvido em solventes de diferentes polaridades, como pode ser visto no espectro contido na **Figura 10**. Um dado importante sobre as soluções preparadas é que todas obedeceram a Lei de Beer-Lambert, o que evidencia que não houve partículas sólidas não solubilizadas. Os espectros da **Figura 10** contêm a banda mais intensa do espectro eletrônico do DNE, atribuída à transição $\pi-\pi^*$, em diferentes solventes. Nota-se que há um deslocamento para maior comprimento de onda da banda a partir do tetracloreto de carbono ao DMSO. Isso pode estar relacionado com a maior estabilização do estado excitado feita pelo DMSO, diminuindo a diferença de energia da transição eletrônica, levando à absorção a menores energias nesses solventes. A melhor estabilização do estado eletrônico excitado, em comparação com o fundamental, com o aumento da polaridade do solvente, resulta em um deslocamento batocrômico ^[2], como o observado no espectro da **Figura 10**.

Figura 10. Espectro UV-VIS do DNE em tetracloreto de carbono, etanol e DMSO.

Para uma melhor compreensão, podemos fazer a aproximação quântica proposta por Mülliken para compostos de transferência de carga, entretanto, neste caso será considerada a transferência de carga intramolecular. O estado fundamental pode ser descrito pela **Eq. 10**, enquanto que o estado excitado pode ser descrito pela **Eq. 11**. Nessas equações a e b são constantes e $\Psi(A)$ e $\Psi(B)$ correspondem às funções de onda que descrevem as estruturas A e B , respectivamente. O estado fundamental é composto majoritariamente pela estrutura neutra (A , **Figura 11**), enquanto que o estado excitado é composto majoritariamente pela estrutura zwitteriônica (B , **Figura 11**).

Figura 11. Estruturas do DNE predominantes nos estados fundamental (A) e excitado (B).

$$\Psi_N = a\Psi(A) + b\Psi(B) \quad \text{Eq. 10}$$

$$\Psi_E = -b\Psi(A) + a\Psi(B) \quad \text{Eq. 11}$$

Ao ser dissolvido em solvente, os meios polares e polarizáveis contidos na solução podem reduzir a energia da forma zwitteriônica, em relação à forma neutra, reduzindo a energia de transição de transferência de carga e aumentando a

contribuição da forma zwitteriônica no estado fundamental. O deslocamento solvatocrômico observado na **Figura 10** pode ser então explicado para esse sistema *push-pull*. Além disso, com a mistura entre os dois estados das estruturas de ressonância, há um aumento de similaridade entre as geometrias de equilíbrio de ambos os estados. Isso, além de contribuir para mudanças de frequências vibracionais, contribui para o formato de banda, os quais serão discutidos posteriormente.

Para um melhor entendimento sobre as estruturas eletrônicas, foram realizados cálculos TD-DFT, o qual foi possível observar a diferença de distribuição eletrônica, causada pela transferência de carga entre os orbitais HOMO e LUMO. Na **Figura 12** é possível observar claramente a densidade de carga mais concentrada no grupo nitro do LUMO, em comparação com o grupo amino. Empregando-se o método PCM ao TD-DFT, foi possível obter as energias HOMO-LUMO em tetracloreto de carbono e DMSO, que correspondem a 3,11 eV e 2,84 eV, respectivamente. Esses resultados comprovam o esperado deslocamento solvatocrômico para menor energia.

Figura 12. Estrutura de densidade eletrônica do DNE (A), seu HOMO (B) e LUMO (C).

Outro ponto a ser considerado é a intensidade da banda de transição $\pi-\pi^*$ em cada solvente. Como é observada na **Figura 10**, a banda em tetracloreto de carbono é mais intensa que em DMSO e etanol, respectivamente. A intensidade das transições eletrônicas está relacionada com a variação do momento de dipolo elétrico de transição, o que reflete os valores de absortividade molar. Entretanto, deve-se levar em consideração a variação do formato de banda com a variação do solvente para entender seus efeitos.

Para um melhor entendimento desses efeitos, foram obtidos espectros UV-VIS em outros solventes, contidos na **Figura 13**. Nesses espectros, observa-se o deslocamento solvatocrômico, além da variação na largura e formatos da banda de absorção que estão quantificados na **Tabela 2**. Sobre a variação na largura e formato de banda, podem ser atribuídos a alguns fatores internos e externos à sonda. Comparando-se os espectros do mesmo composto em estado gasoso e em solução, geralmente, não se observam as progressões vibracionais bem resolvidas, denominadas progressões de Franck-Condon, pelo aparecimento de uma banda única alargada. Isso ocorre porque, em solução, as moléculas de solvente, já orientadas em torno da molécula de soluto, após a transição eletrônica, buscam outra configuração de menor energia em torno da molécula de soluto. A relaxação do solvente causa flutuação das energias vibracionais, o que impede o aparecimento da resolução das bandas vibracionais ^[37]. Outra questão relacionada com as progressões vibrônicas está associada com a mudança de geometria do estado eletrônico fundamental em comparação com o estado excitado. Nesse caso, as transições eletrônicas envolvem orbitais linearmente combinados, o que influencia na intensidade das transições vibrônicas e, portanto, no formato da banda eletrônica ^[38]. Vale ressaltar que o espectro eletrônico de materiais cristalinos, geralmente,

possui bandas mais finas se comparado com os espectros da mesma substância dissolvida em solução. Isso sugere que, em solução, o espectro eletrônico surge de cromóforos com diferentes ambientes locais, relacionados à solvatação, conduzindo a uma distribuição de diferentes energias de transição eletrônicas e um espectro gerado pela média desses valores. Isso é denominado alargamento inomogêneo. Esses ambientes locais se diferem na configuração dos átomos do solvente sobre o cromóforo ^[39].

Figura 13. Espectro UV-VIS do DNE em diferentes solventes.

Tabela 2. Posição do centro de banda e largura à meia altura das bandas dos espectros de absorção UV-VIS do DNE em diferentes solventes.

Solvente	Comprimento de onda (nm)	Largura à meia altura (nm)	Constante Dielétrica (ϵ) [*]	Polaridade de Onsager	τ (ps) ^{**}
Tetracloro de Carbono	408	66	2,24	0,453	-
Acetona	431	80	20,56	0,929	0,58
Propanol	431	87	20,45	0,928	26
Etanol	432	84	24,55	0,940	16
Metanol	435	89	32,66	0,955	5,0
Acetonitrila	437	84	35,94	0,959	0,26
Clorofórmio	438	77	4,89	0,722	2,8
Diclorometano	440	81	8,93	0,841	0,56
DMSO	454	88	46,45	0,968	2,0
Etileno Glicol	455	96	37,70	0,961	15,3

(^{*}) Obtido da referência [2]. (^{**}) Obtido da referência [40].

Entretanto, o formato de banda do espectro de absorção também pode ser analisado considerando a dinâmica de solvatação. Nesse caso, enquanto interações que variam rapidamente, geralmente, conduzem a uma banda do tipo Lorentziana, as interações que variam lentamente conduzem a um formato de banda próximo a uma Gaussiana [39]. Sondas moleculares sensíveis ao meio, como a coumarina 153,

podem estimar tempos de relaxação do solvente através da análise do formato de banda da transição eletrônica. Na **Tabela 2**, os valores atribuídos aos tempos de relaxação, τ , foram obtidos de Maroncelli *et al.* (1995) através do espectro de fluorescência da coumarina 153 ^[40]. Esses valores serão utilizados posteriormente nessa seção.

Para uma associação tentativa entre o comprimento de onda de absorção máximo e a polaridade dos solventes, descrita apenas com as constantes dielétricas de cada solvente, utilizou-se a polaridade de Onsager descrita na **equação 12**. Essa é usada para uma simples descrição das interações eletrostáticas, soluto-solvente, levando em conta interações do tipo dipolo-dipolo ^[5].

$$f(\varepsilon) = \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)} \quad \text{Eq. 12}$$

Além do comprimento de onda máximo, outra análise foi com referência à largura de banda de absorção e a polaridade de Onsager, ambas contidas na **Figura 14**. Observa-se nessas análises que não há uma correlação linear entre os parâmetros, o que sugere que um melhor entendimento tanto para a largura de banda, quanto para o comprimento de onda máximo não possa ser completo utilizando apenas um parâmetro macroscópico como a constante dielétrica.

Figura 14. Relação entre a polaridade de Onsager e o comprimento de onda máximo de absorção e largura de banda no espectro UV-VIS.

4.2 Espectroscopia Vibracional

4.2.1 Espectro do DNE sólido

Com os espectros eletrônicos obtidos, foi possível observar que a sonda é sensível ao meio a que se encontra, o que a torna uma ferramenta de análise do meio. Entretanto, as informações obtidas com os espectros de absorção podem ser mais exploradas através da espectroscopia Raman, considerando que no

alargamento inhomogêneo há obtenção de uma banda resultante da distribuição de configurações de solvatação. Antes de adentrarmos na relação soluto-solvente do espectro vibracional, uma análise prévia sobre os espectros vibracionais Raman e no infravermelho caracterizando o sólido puro, juntamente com as atribuições tentativas realizadas com os resultados dos cálculos DFT são apresentadas na **Figura 15** e na **Tabela 3**. As diferenças nos espectros Raman e no infravermelho do sólido podem ser atribuídas à formação de cristais centrossimétricos que geralmente ocorre com a *p*-nitroanilina, por exemplo.

Figura 15. FT-Raman e FT-Infravermelho do DNE sólido.

Para a atribuição tentativa da **Tabela 3**, foram feitas atribuições aos modos vibracionais que mais contribuem para a referida banda. A banda mais

frequentemente abordada no trabalho no espectro Raman, 1309 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico do grupo NO_2 é predominante, será frequentemente abordada como banda do modo de estiramento NO_2 .

Tabela 3 Atribuição das bandas aos modos vibracionais dos espectros no infravermelho e Raman do DNE sólido puro.

Cálculo DFT	Experimental		Atribuição tentativa
	FT-Infravermelho	FT-Raman	
768	752	753	$\delta(\text{CC}) + \delta(\text{NO}_2) + \nu(\text{CN})$
807	798		$\tau(\text{CH})$
827	809		$\omega(\text{CH})$
873	821		$\delta(\text{CC}_{\text{anel}})$
961	943		$\nu_s(\text{CNC}) + \delta(\text{CC}_{\text{anel}})$
995	969	976	$\nu(\text{CN}_{\text{nitro}})$
1008	978		$\omega(\text{CH})$
1079	1068		$\delta(\text{NCH})$
1137	1123	1124	$\rho(\text{CH}_{\text{amino}})$
1209	1185	1168	$\delta(\text{CH})$
1266	1237		$\nu_{\text{as}}(\text{CC}_{\text{anel}}) + \nu_{\text{as}}(\text{CN}_{\text{amino}})$
1294	1267	1254	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH}_{\text{vinil}})$
1324	1296	1293	—
1345	1324	1309	$\nu_s(\text{NO}_2) + \nu(\text{CN}) + \rho(\text{CH})$
1396	1382		$\nu(\text{CN}) + \rho(\text{CH})$
1448		1388	$\rho(\text{CH})$
1472	1417	1417	$\nu(\text{CC}) + \rho(\text{CH})$
1494	1438	1438	$\delta(\text{CH}_{\text{amino}})$
1545	1484	1481	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) + \delta(\text{CH})$
1563	1535	1543	$\delta(\text{CH}_{\text{amino}}) + \delta(\text{HCC}) + \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
1644	1598	1590	$\nu_{\text{as}}(\text{CC})$
1673		1626	$\nu(\text{CC}) + \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$

As bandas mais intensas no espectro Raman e no infravermelho são 1254 e 1598 cm^{-1} . Ressalta-se que as bandas mais intensas no espectro Raman estão relacionadas com a maior variação de polarizabilidade, com a vibração do modo, em torno da posição de equilíbrio, enquanto que no espectro no infravermelho os modos mais intensos são aqueles que apresentam maior variação do momento de dipolo com a vibração em torno da posição de equilíbrio. Entretanto, deve-se considerar que o espectro de um composto sólido pode ser muito diferente do espectro do composto dissolvido. Isso se deve, principalmente, as perturbações sofridas pela molécula devido ao campo elétrico gerado pelas moléculas de solvente que é diferente da perturbação recebida, pela mesma, quando em fase sólida.

4.2.2 Espectro do DNE em solução

Para uma análise sobre os efeitos do solvente sobre o composto, refletidos no espectro Raman, foram comparados os espectros Raman do composto puro e em DMSO, contidos na **Figura 16**, ambos obtidos na linha de excitação de 1064 nm. Como uma convenção, as bandas sinalizadas com asteriscos são do solvente. A região em que é possível observar as maiores diferenças encontra-se entre as linhas pontilhadas e é mais bem visualizada comparando-se o espectro A ao espectro C, sendo este uma amplificação com ênfase nas bandas atribuídas ao DNE.

Inicialmente, a primeira impressão sobre as principais diferenças está associada à variação de intensidade de algumas bandas, além do aparente deslocamento. As bandas de 1293 e 1254 cm^{-1} do espectro do DNE sólido (A, da **Figura 16**) se deslocam para maior número de onda, correspondendo aos números de onda 1296 e 1271 cm^{-1} , sendo a banda de 1296 cm^{-1} tão próxima a banda de 1314 cm^{-1} que aparece como um “ombro”. Essa banda ainda não tem uma

atribuição bem definida na literatura considerando os estudos sobre a *p*-nitroanilina, pois pode ser o resultado de uma ressonância de Fermi entre o estiramento totalmente simétrico do NO₂ e uma banda de combinação ^[41]. Uma discussão sobre esse modo será transcorrida posteriormente.

A banda de 1254 cm⁻¹ é atribuída ao modo de deformação angular $\delta(\text{CH}_{\text{vinil}})$, com contribuição da estiramento $\nu(\text{CC})$. Considerando a intensidade relativa dessas bandas, no espectro em estado sólido a banda de 1254 cm⁻¹ é 1,77 vezes mais intensa que a banda de 1293 cm⁻¹. Essa relação se mantém no espectro do DNE em solução de DMSO (B e C da **Figura 16**). Contudo, observa-se que a banda de 1309 cm⁻¹, além de se deslocar para 1314 cm⁻¹, aumentou de intensidade em comparação com essas. Como essa banda é atribuída, principalmente, ao modo de estiramento $\nu_s(\text{NO}_2)$, mas tem uma menor contribuição do estiramento $\nu(\text{CN})$ e da deformação angular $\rho(\text{CH})$, a intensificação pode estar relacionada com o aumento da polarização como resultado da interação com o solvente. Outro modo em que ocorre o mesmo é o de 1124 cm⁻¹, o qual se desloca para 1171 cm⁻¹ e é atribuída à deformação angular $\rho(\text{CH}_{\text{amino}})$. Esses modos contendo ligações constituídas pelos átomos de hidrogênio e oxigênio podem sofrer mudanças maiores com relação à intensidade, considerando que o solvente utilizado é bastante polar, o que pode influenciar na polarizabilidade. Uma vez que a banda Raman depende da polarizabilidade do modo, modos que são susceptíveis aos efeitos do meio, podem ter a intensidade relativa alterada.

Figura 16. Espectros Raman do DNE puro (A) e dissolvido em DMSO (B e C) obtidos na radiação de 1064 nm.

Com relação ao deslocamento da banda, um entendimento mais claro sobre os efeitos do solvente refletido no espectro vibracional pode ser obtido pela comparação da banda mais intensa do composto, $\nu(\text{NO}_2)$, em diferentes solventes, nos espectros obtidos em 647 nm fora da condição de ressonância. Na **Figura 17**, é possível observar um deslocamento para maior número de onda do DMSO ao tetracloreto de carbono do mesmo modo, além da variação na largura de banda. O deslocamento para maior número de onda não pode ser definido por escalas de polaridade que consideram a constante dielétrica do solvente, considerando que o

diclorometano possui número de onda próximo a solventes bastantes polares. Nesse caso, considerando que em solução têm-se estruturas com diferentes geometrias de equilíbrio devido à variação da distribuição de carga nos dois estados eletrônicos, como já mencionados, os modos vibracionais se diferenciarão também. Considerando a **Figura 12**, em que é possível ver a densidade eletrônica distribuída nos orbitais HOMO e LUMO, provando a migração de densidade de carga para os orbitais do grupo NO_2 , ocorre a ocupação de orbitais antiligantes. Essa ocupação faz com que a ordem de ligação NO diminua do grupo NO_2 na estrutura zwitteriônica, em comparação com a estrutura neutra, ocorrendo o deslocamento da banda para menores frequências no espectro vibracional. Considerando, também, que alguns solventes podem aumentar ou diminuir a contribuição da estrutura zwitteriônica no estado eletrônico fundamental, o deslocamento para maior número de onda do DMSO ao tetracloreto de carbono da **Figura 17** (de cima para baixo) pode se relacionar a isso. É importante ressaltar que a variação da banda observada nos espectros em diferentes solventes da **Figura 17**, também foi observada em outras linhas de excitação, inclusive em 1064 nm.

Considerando essa possibilidade, foi analisada a relação entre o comprimento de onda de máxima absorção do espectro UV-VIS e o deslocamento do modo em questão na **Figura 18**. Observa-se nessa figura uma relação aparentemente próxima a linearidade ($R^2=0,87$) com relação a energia de transição eletrônica e o número de onda da banda, pode-se afirmar que quanto menor a energia de transição eletrônica, maior o comprimento de onda, maior a contribuição da estrutura zwitteriônica no estado fundamental, menor a constante de força de ligação e, portanto, menor o número de onda atribuída ao modo de estiramento NO_2 . A pouca variação dos comprimentos de onda de absorção no espectro UV-VIS, observando-se o

deslocamento batocrômico, entre alguns solventes pode ser a causa da baixa ou nenhuma variação da banda comparando alguns solventes da **Figura 17**.

Figura 17. Espectros Raman em 647 nm do DNE em diferentes solventes.

Figura 18. Correlação entre o comprimento de onda do centro da banda de absorção eletrônica e do número de onda do centro de banda Raman.

Com relação à largura de banda do espectro vibracional, ela pode estar associada a vários fatores, assim como o espectro eletrônico. Alargamentos de banda podem ser classificados como homogêneos e inhomogêneos. Geralmente, o alargamento inhomogêneo é atribuído às várias energias de transição que encobrem a largura de banda homogênea. Enquanto que no espectro eletrônico o alargamento homogêneo está associado, principalmente, com as progressões de Franck-Condon, no espectro Raman ele está associado, principalmente, a acoplamentos anarmônicos e flutuações rápidas do ambiente ^[42]. Mas um fator importante que diferencia esses dois fenômenos, está associado ao formato da banda, é o tempo em que ocorrem: o alargamento homogêneo, que contribui para o formato de Lorentzianas às bandas, está associado às dinâmicas de solvatação rápidas, enquanto que o inhomogêneo está associado, principalmente, as dinâmicas de solvatação lentas.

A **Figura 19** contém uma análise sobre a relação de largura de banda eletrônica e vibracional do DNE dissolvido em vários solventes. A partir dos dados do gráfico, observa-se uma tendência de aumento de largura de banda tanto eletrônica, quanto vibracional, o que sugere que os fatores que modulam a frequência vibracional, também afetam a energia de transição eletrônica e a energia de reorganização intramolecular.

Figura 19. Relação entre as larguras de banda Raman e UV-VIS.

Um aspecto importante pertinente ao trabalho correlaciona a transição eletrônica com o modo de estiramento simétrico NO₂, 1314 cm⁻¹, do espectro do DNE em DMSO. A **Figura 20** contém os espectros Raman ressonante de tal solução em diferentes linhas de excitação no visível. Observando na **Figura 10** que a solução começa absorver próxima a região de 550 nm, as radiações de 647 e 568 nm estão fora da região de ressonância, enquanto que as outras se localizam em diferentes posições da banda de absorção. No caso da região de pré-ressonância, a qual se

localizam as radiações de 647 e 568 nm, observa-se que a banda mais intensa do espectro se refere ao estiramento simétrico do DMSO. Em 514 nm, já na região de ressonância, as bandas do composto começam a se intensificar, em comparação com as bandas do solvente. Do espectro em 514 nm ao espectro de 458 nm, observa-se uma maior intensificação por parte do modo de estiramento simétrico do NO_2 em comparação com as bandas do solvente. Isso está relacionado com a participação desse modo no cromóforo envolvido na transição eletrônica. Nesse caso, ocorre uma transição vibrônica a qual é bastante intensificada no espectro Raman, em comparação com os outros modos que não participam do cromóforo principal. Esse resultado se deve, considerando a equação de Kramers-Heisenberg-Dirac (**Eq. 7**), porque o denominador do primeiro termo se torna tão pequeno com a frequência da radiação incidente se aproximando da frequência de transição eletrônica do cromóforo, fazendo o segundo termo desprezível ^[22].

Figura 20. Espectro Raman ressonante do DNE em DMSO nas radiações de 458, 488, 514, 568 e 647 nm.

4.2.3 Dispersão Raman

No alargamento inhomogêneo do espectro de absorção, como visto, ocorre a formação de uma banda larga não resolvida que ocorre, principalmente, por causa das flutuações tanto das energias eletrônicas quanto vibracionais. Uma forma para a obtenção de informações vibracionais dessas estruturas é através da espectroscopia Raman Ressonante, como publicado em alguns estudos utilizando o azul de fenol como sonda molecular dissolvida em vários solventes [28][43].

No estudo Raman ressonante do DNE dissolvido em diferentes solventes, foram utilizadas diferentes radiações de excitação. Essas, como se observa na **Figura 21**, se encontram na região de pré-ressonância e ressonância no espectro de absorção do DNE em várias soluções.

Figura 21. Espectros UV-VIS do DNE dissolvido em diferentes solventes. As linhas pontilhadas representam (direita para esquerda) as seguintes linhas de excitação: 647, 568, 514, 488, 458, 364 nm.

Com a obtenção dos espectros Raman ressonante, foi possível observar a banda de estiramento NO_2 variar sua posição com a energia de excitação. Para uma melhor compreensão, esses resultados foram organizados nessa seção pela comparação de alguns parâmetros dos solventes. Uma característica importante do alargamento inhomogêneo, já mencionada anteriormente, é que ele está associado com ambientes espectroscopicamente distintos que persistem por uma maior escala de tempo, se comparada com o alargamento homogêneo. Um embasamento sobre o tempo de relaxação do solvente, com valores experimentais retirados de um estudo sobre a dinâmica de solvatação analisada pelo espectro de emissão da coumarina 153, será levado em consideração na análise de alguns espectros. Esses valores, que se encontram na **Tabela 2**, são considerados apenas uma aproximação ao sistema em que é comparado.

Dentre os modos analisados, os que mais sofreram variação no deslocamento foram os modos atribuídos ao estiramento NO_2 e o modo de deformação angular, 1309 cm^{-1} e 1254 cm^{-1} do espectro do sólido puro, os quais são os mais intensos e sofreram maior intensificação no Raman ressonante. A baixa variação das outras que também se intensificam 753 cm^{-1} , 1024 e 1168 cm^{-1} , está dentro do erro de medida, o que justifica a omissão de sua análise.

É importante enfatizar que os espectros foram obtidos com resolução próxima, ou seja, a resolução não foi determinante, nesse caso, para a diferença no formato das bandas vibracionais entre os espectros.

4.2.3.1 Solventes próticos polares

Dentre os solventes analisados os que apresentaram uma maior variação do número de onda, comparando os diferentes solventes utilizados, foram os próticos polares.

No caso da solução em metanol, a qual o espectro Raman ressonante se encontra na **Figura 22**, as linhas que se situaram na banda de absorção estão entre a 514 e 364 nm, como observado na **Figura 21**. A única banda que se deslocara, significativamente, foi atribuída ao modo de estiramento NO_2 , $1317\text{-}1325\text{ cm}^{-1}$, enquanto que a banda em 1298 cm^{-1} não foi intensificada. Nesse caso, a variação no número de onda está associada a diferentes estados de solvatação. Esses diferentes estados de solvatação estão associados a diversas posições das moléculas de solvente em torno das moléculas de soluto, gerando a inomogeneidade de solvatação. Como resultado, cada configuração de solvente estabiliza uma estrutura de ressonância diferente. Aquelas que estabilizam as estruturas com maior separação de carga, com maior densidade eletrônica no grupo nitro, estão deslocadas para menor número de onda. Já configurações que estabilizam as estruturas mais neutras, estão associadas com deslocamentos do modo para maior número de onda. Em termos mais rigorosos, considerando que em solução há diferentes estruturas de ressonância, não ocorre um deslocamento do modo, mas sim uma intensificação seletiva. Como se cada energia de excitação selecionasse uma determinada estrutura e intensificasse seu modo de estiramento NO_2 .

Figura 22. Espectros Raman ressonante do DNE em metanol.

Entretanto a solução que apresentou maior valor no deslocamento do modo de estiramento do NO_2 é em etanol, $1316\text{-}1326\text{ cm}^{-1}$, apresentado na **Figura 23**. Nesse caso, observou-se um padrão de intensificação, em que ocorre uma diminuição no número de onda entre as excitações de 647 a 514 nm e um aumento entre 514 e 364 nm.

Figura 23. Espectros Raman ressonante do DNE em etanol.

No caso do espectro Raman ressonante do DNE em etileno glicol (**Figura 24**), observa-se que houve um deslocamento da banda de 1315 a 1322 cm⁻¹, ou seja, menos pronunciado que metanol e etanol. Entretanto, o padrão de deslocamento continua o mesmo que nesses solventes.

Figura 24. Espectros Raman ressonante do DNE em etileno glicol.

Em propanol, observa-se que o padrão de intensificação continuou semelhante aos outros solventes, com relação ao estiramento NO_2 , e a variação de número de onda foi entre 1318 e 1325 cm^{-1} (**Figura 25**).

Figura 25. Espectros Raman ressonante do DNE em propanol.

Dentre os solventes analisados, o que possui maior capacidade de doação de ligação de hidrogênio, através do α de Kamlet e Taft, é o metanol ($\alpha=0,98$)^[2]. Comparando os espectros do metanol e do etanol, solvente que ocorreu maior efeito de dispersão e α de Kamlet e Taft igual a 0,86, isso pode indicar que não apenas a capacidade de ligação de hidrogênio está associada com a ocorrência da dispersão Raman nesse sistema. Outros fatores também podem estar associados, como o tempo de relaxação do solvente.

4.2.3.2 Solventes Apróticos

Para uma análise mais detalhada, foram utilizados solventes com diferentes tempos de relaxação e polaridade, com pouca possibilidade de ligação de hidrogênio.

A **Figura 26** apresenta os espectros Raman ressonante do DNE em diclorometano. Observa-se que o modo de estiramento NO_2 não teve muita variação do número de onda.

Figura 26. Espectros Raman ressonante do DNE em diclorometano.

Em acetona, observa-se, também, a pouca variação no número de onda do estiramento NO_2 , apresentada do espectro Raman ressonante da **Figura 27**.

Figura 27. Espectros Raman ressonante do DNE em acetona.

Com relação a esses dois solventes, o tempo de relaxação de ambos é bem próximo: 0,56 ps para o diclorometano e 0,58 ps para a acetona. O que elimina o fator tempo na comparação desse caso. Entretanto, a constante dielétrica de ambos é muito diferente, como é possível observar na **Tabela 2**. A acetona é bastante polar em comparação com o diclorometano, entretanto, como o tempo de relaxação do solvente é muito pequeno, em comparação com os solventes próticos apresentados

anteriormente, como observado na **Tabela 2**, esse pode ser o fator determinante para a ocorrência da dispersão.

Comparando com o espectro Raman ressonante obtido em acetonitrila (**Figura 28**) que, segundo os parâmetros na **Tabela 2**, é bastante polar, mas possui tempo de relaxação mais baixo que acetona e diclorometano, fica evidente a pouca variação do número de onda com a energia de excitação. Isso pode explicar a dependência da dispersão, sobretudo, com o tempo de relaxação. Mesmo em solventes muito polares, o tempo foi determinante para a observação da variação no número de onda do estiramento NO_2 .

Figura 28. Espectros Raman ressonante do DNE em acetonitrila.

No caso do DMSO, solvente mais polar utilizado, observa-se que a máxima variação do número de onda no espectro Raman ressonante (**Figura 29**) é de 3 cm^{-1} .¹ Mesmo com tempo maior de relaxação que a acetonitrila, não houve variação significativa no número de onda da banda do estiramento NO_2 .

Figura 29. Espectros Raman ressonante do DNE em DMSO.

Em tetracloreto de carbono (**Figura 30**), como abordado no trabalho de Yamaguchi *et al.* (1998), era de se esperar que não houvesse nenhuma variação significativa do número de onda da banda do modo de estiramento NO_2 , principalmente, por causa da baixa polaridade desse solvente. Entretanto, como se

observa nas radiações de 458, 404 e 364 nm, ocorreu um alargamento da banda. Isso pode ser explicado pela fotodecomposição que ocorreu nesse sistema quando era exposto a essas radiações durante as medidas. Entretanto, observando-se as bandas obtidas com as radiações de 647 a 488 nm, a banda permaneceu quase que invariável na posição de 1329 cm^{-1} .

Observa-se na **Figura 30** que não apareceu a banda de 1293 cm^{-1} do sólido, que ocorre como um ombro nos demais solventes. Em outros solventes, a banda não é intensificada pelo efeito de ressonância como se observa no modo de estiramento NO_2 . Na literatura é possível encontrar a atribuição dessa banda como resultado de formas de solvatação diferentes sobre o grupo nitro, o que pode ser negado segundo os resultados aqui apresentados, juntamente com os resultados apresentados por Kelley (2001) ^[41], considerando que não houve intensificação em conjunto com a banda principal no espectro Raman ressonante. Uma interpretação particular de Kelley (2001) é uma ressonância de Fermi no infravermelho ^[41]. Considerando as diferentes perturbações que uma molécula pode sofrer pelo meio, as quais podem variar os espectros vibracionais como reflexo de alterações nos modos vibracionais, um solvente de baixa polaridade e momento de dipolo pode fazer com que as interações entre as próprias moléculas de DNE se atenuem e diminua a perturbação do sistema. A mesma ideia é válida comparando as soluções com solventes mais polares.

Outro ponto a ser considerado é a largura de banda. A banda é a mais fina, se comparada a mesma nos espectros dos outros solventes. Isso sugere que a dinâmica de solvatação do tetracloreto de carbono seja muito rápida, o que não influencia no formato da banda.

Figura 30. Espectros Raman ressonante do DNE em tetracloreto de carbono.

4.2.4 Discussão sobre a dispersão

O primeiro ponto que valida o efeito de dispersão sobre o sistema analisado está relacionado com a largura de banda ser invariável, em um mesmo solvente, comparando-se as diferentes energias de excitação. Isso demonstra que a banda não é constituída de um conjunto de bandas e esse não é o fator responsável pela variação no número de onda. Entretanto, a exceção é o caso do tetracloreto de carbono em que houve fotodegradação da amostra nas três radiações de maior energia.

Comparando os solventes próticos com os apróticos, observou-se maior efeito de dispersão Raman em solventes próticos. Considerando que o modo em que esse efeito foi observado tem predominância do estiramento NO_2 e que esse grupo tem uma forte tendência em ser aceptor de ligações de hidrogênio, existe a possibilidade de interações intermoleculares relativamente fortes, como ligações de hidrogênio, serem um fator decisivo para que alguns modos, susceptíveis a esse tipo de interação, apresentarem o efeito de dispersão. Entretanto, deve-se levar em consideração que esses solventes também possuem tempo de relaxação maior se comparado com os apróticos.

Yamaguchi *et al.* (1998) relata ter observado a dispersão, apenas, em solventes próticos na banda do modo de estiramento CN do azul de fenol ^{[28][43]}. Para uma noção sobre a influência de ligações de hidrogênio sobre a dispersão do DNE, na **Figura 31**, observa-se a relação entre o α de Kamlet-Taft, a qual é uma aproximação sobre a capacidade de doação de ligação de hidrogênio, com a diferença de número de onda entre as radiações de 514 e 364 nm, que estão em região de ressonância, de todos os solventes utilizados. Observa-se que com a maior capacidade de doação de ligação de hidrogênio, maior a variação de número de onda entre as bandas de estiramento NO_2 dessas linhas. Isso pode indicar que quanto mais fortes as interações entre o soluto e o grupo NO_2 , maior a possibilidade para o efeito de dispersão no espectro Raman.

Figura 31. Relação entre o α de Kamlet-Taft e o deslocamento observado entre as radiações de 514 e 364 nm de todos os solventes.

Sobre os solventes apróticos, apesar de solventes como acetonitrila e DMSO apresentarem possibilidade de interação do tipo dipolo-dipolo com o grupo nitro, o tempo de relaxação deles é pequeno se comparado com os solventes próticos. Mesmo em DMSO, com o maior tempo (2 ps) ^[2], a dispersão ficou próxima a dos outros solventes apróticos. Esses resultados podem estar associados com a fraca interação, se comparados com solventes próticos, e ao menor tempo de relaxação do solvente.

Com relação ao padrão de número de onda observado, em diferentes radiações de excitação, um trabalho publicado por Fujisawa *et al.* com a dimetil-*p*-nitroanilina obteve o mesmo padrão em metanol ^[44]. Esse caso também foi atribuído à excitação seletiva dos estados de solvatação. O fato das radiações de 568 e 647 nm não possuírem variação significativa entre si, deve estar associado com o fato

delas não estarem na região de ressonância, como é possível observar na **Figura 21**.

Para um melhor entendimento das causas que intensificam o efeito de dispersão no espectro Raman, ressalta-se que nem todo sistema que apresenta alargamento inomogêneo no espectro de absorção, apresenta dispersão Raman. Um processo importante, para que seja observado, relaciona o tempo necessário para ocorrer o efeito Raman, ou tempo de defasagem vibracional, e o tempo de correlação finita do solvente. Geralmente, o tempo de defasagem óptica é mais curto que o tempo de correlação do solvente quando a distribuição de carga do soluto é muito diferente entre os estados fundamental e excitado, e esse é dos principais fatores que corroboram para o efeito de dispersão no espectro Raman. Se a relaxação do solvente é muito mais rápida que o tempo de defasagem vibracional, a distribuição de energia das transições vibracionais será uma média. Considera-se que o tempo de defasagem vibracional previsto do acoplamento entre a energia de transição eletrônica e a frequência vibracional é na ordem de picossegundos.

5. Conclusão

Através dos resultados obtidos com os espectros eletrônicos, tais como o alargamento de bandas em certos solventes e o deslocamento solvatocrômico, foi possível observar quão sensível é o 4-dimetilamino- β -nitroestireno ao meio. Além de informações sobre os estados eletrônicos, fundamental e excitado, pode-se concluir que o estado eletrônico excitado é mais polar que o fundamental. Essa grande separação de carga entre os dois estados faz com que determinados solventes, por diminuírem bastante a diferença de energia entre ambos os estados, influenciem na contribuição da estrutura zwitteriônica no estado fundamental. Esse é o fator determinante para a variação da banda do modo de estiramento NO_2 , no espectro Raman, em diferentes solventes, pois em solventes mais polares, maior a contribuição da estrutura zwitteriônica e menor o número de onda da banda do modo $\nu_s(\text{NO}_2)$.

Com relação aos espectros Raman ressonante, os deslocamentos observados são resultados da inomogeneidade de solvatação contida em uma solução, acarretando o fenômeno denominado dispersão Raman. Como foi observada variação no número de onda em radiações de excitação na região da banda de absorção, cada linha de excitação intensificava uma configuração de solvatação, considerando que cada configuração de solvatação estabiliza uma estrutura de ressonância do composto com determinada energia de transição eletrônica e vibracional. Como a banda de transição eletrônica oculta a inomogeneidade contida na solução, o espectro vibracional informa as estruturas estabilizadas para cada estado de solvatação.

O efeito de dispersão se intensifica em solventes com tempo de relaxação maiores, principalmente os que têm capacidade de realizar ligação de hidrogênio. O padrão de dispersão fora parecido com o observado na dimetil-*p*-nitroanilina, o que indica que a origem do fenômeno seja a mesma em ambos os casos.

5.1 Considerações finais

Através do trabalho realizado, foi possível compreender e comprovar a inomogeneidade presente em um líquido, principalmente em solução. Essa inomogeneidade fora por muito tempo inexplorada, principalmente quando relacionava-se parâmetros empíricos como propriedades de um meio contínuo, o que de certa forma criou caminhos para o conhecimento de sistemas de solvatação por muito tempo. Por outro lado, com a evolução de técnicas espectroscópicas, ficou cada vez maior a possibilidade de detalhamento de tais sistemas. Nesse contexto, a espectroscopia Raman foi uma importante ferramenta, em complemento com a espectroscopia UV-VIS, para uma informação mais detalhada do sistema. Sistemas como esse, se bem explorados, poderão dar importantes informações sobre a fase condensada.

6. Referências

1. Chiappe C, Pieraccini D. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *J Phys Org Chem* 2005;18(4):275–97.
2. Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2003. 629 p.
3. Perkampus HH. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. 1st ed. Berlin: Springer Verlag; 1992. 244 p.
4. Hollas JM. *Modern Spectroscopy*. 4th ed. West Sussex: John Wiley & Sons; 2004. 482p.
5. Suppan P. Invited review solvatochromic shifts: The influence of the medium on the energy of electronic states. *J Photochem Photobiol A Chem* 1990;50:293–330.
6. Nigam S, Rutan S. Principles and applications of solvatochromism. *Appl Spectrosc* 2001;55(11):362–70A.
7. Marini A, Munnoz-Losa A, Biancardi A, Mennucci B. What is Solvatochromism? *J Phys Chem B* 2010;114(51):17128–35.
8. Amis, ES.; Hilton JR. *Solvent effects on chemical phenomena*. 1st ed. Fayetteville: Academic Press; 1973.
9. Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chem Rev* 1994;94:2319–58.
10. Bunce E, A. Stairs R, Wilson H. *The Role of the Solvent in Chemical Reactions*. 1st ed. Oxford University Press: New York; 2003. 176 p.
11. Schmuck C. *Modern Physical Organic Chemistry*. By Eric V. Anslyn and Dennis A. Dougherty. *Angew Chemie Int Ed* 2006;45(7):1019–20.
12. Steiner T. The whole palette of hydrogen bonds **REVIEWS** The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew Chemie Int Ed* 2002;41(1):48–76.
13. Jeffrey GA. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. New York: Oxford University Press; 1997. 303 p.
14. Sala O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2nd ed. São Paulo: UNESP; 2008. 276 p.
15. Raman CV. A new radiation (Reprinted from *Indian J Phys*, vol 2, pg 387-398, 1928). *Curr Sci*. [Reprint]. 1998 Feb;74(4):382-6.
16. Raman C V., Krishnan KS. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* 1928;121(3048):501–2.
17. During, J.R. Sullivan JF. *Raman Spectroscopy Sixty Years On*. 17a ed. New York: Elsevier Science Publishing Company; 1989. 630 p.

18. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 4a ed. Nova York: John Wiley & Sons; 1986. 484 p.
19. Sala O. I2: uma molécula didática. Quim Nova 2008; 31(4):914–20.
20. Browne WR, McGarvey JJ. The Raman effect and its application to electronic spectroscopies in metal-centered species: Techniques and investigations in ground and excited states. Coord Chem Rev 2007;251(3-4):454–73.
21. Albrecht AC. On the Theory of Raman Intensities. J Chem Phys 1961;34(5):1476–84.
22. Long DA. The Raman effect. Bradford: John Wiley & Sons: 2002. 597 p.
23. Ribeiro MCC, Santos PS. Espectro Eletrônico de Absorção e Perfil de Excitação Raman. Duas Fazes de uma Mesma Questão. I. Quim Nova 1992;15(4):317–22.
24. Yamaguchi T, Kimura Y, Hirota N. The excitation energy dependence of the Raman–Stokes shift: The resonance Raman spectra of phenol blue in methanol. J Chem Phys 1997;107(11):4436–8.
25. Siebrand W, Zgierski MZ. Analysis of Raman excitation profiles for cis-(CH)_x and-(CD)_x polymers. J Chem Phys 1984;81(1):185.
26. Millen RP, de Faria DLA, Temperini MLA. Raman dispersion in a substituted polyacetylene. Synth Met 2002;126(2-3):277–81.
27. Rao A. M. Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes. Science (80-) 1997;275(5297):187–91.
28. Yamaguchi T, Kimura Y, Hirota N. Solvation state selective excitation in resonance Raman spectroscopy. I. Experimental study on the C[Double Bond]N and the C[Double Bond]O stretching modes of phenol blue. J Chem Phys 1998;109(20):9075.
29. Yamaguchi T, Kimura Y, Hirota N. Solvation state selective excitation in resonance Raman spectroscopy. II. Theoretical calculation. J Chem Phys 1998;109(20):9084.
30. Painelli A, Terenziani F. A non-perturbative approach to solvatochromic shifts of push–pull chromophores. Chem Phys Let 1999;(October):211–20.
31. Bureš F. Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules. RSC Adv 2014;4(102):58826–51.
32. Ando RA, Cunha RLOR, Juliano L, Borin AC, Santos PS. The electronic delocalization in para-substituted β -nitrostyrenes probed by resonance Raman spectroscopy and quantum-chemical calculations. J Raman Spectrosc 2008;39(4):453–9.
33. Painelli A, Terenziani F. Optical Spectra of Push-Pull Chromophores in Solution: A Simple Model. J Phys Chem A 2000;104(47):11041–8.
34. Prasad PN, Williams DJ. Introduction to nonlinear optical effects in molecules

and polymers. New York: John Wiley & Sons: Wiley; 1991.

35. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian 09. Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc.; 2009.
36. Oxner O, Krygowski TM. The Nitro Group. *Chem Soc Rev* 1996;25(1):71–5.
37. Suzuki H. *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*. 1st ed. Tokyo: ACADEMIC PRESS: 1967.
38. McHale JL. Subpicosecond solvent dynamics in charge-transfer transitions: Challenges and opportunities in resonance Raman spectroscopy. *Acc Chem Res* 2001;34(4):265–72.
39. Myers AB. Molecular Electronic Spectral Broadening in Liquids and Glasses. *Annu Rev Phys Chem* 1998;49(1):267–95.
40. Papazyan MH, Maroncelli M. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics - Coumarin-153 Revisited. *J Phys Chem* 1995;99(48):17337.
41. Moran AM, Kelley AM. Solvent effects on ground and excited electronic state structures of p-nitroaniline. *J Chem Phys* 2001;115(2):912–24.
42. Artur C, Le Ru EC, Etchegoin PG. Temperature dependence of the homogeneous broadening of resonant Raman peaks measured by single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy. *J Phys Chem Lett* 2011;2(23):3002–5.
43. Yamaguchi T, Kimura Y, Hirota N. Solvation state selective excitation in resonance Raman spectroscopy. II. Theoretical calculation. *J Chem Phys* 1998;109(20):9084.
44. Fujisawa T, Terazima M, Kimura Y. Excitation wavelength dependence of the Raman-Stokes shift of N,N-dimethyl-p-nitroaniline. *J Chem Phys* 2006;124(18):184503.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Fernanda Pereira Carli

Local e data de nascimento: São Paulo-SP, 12 de dezembro de 1991.

EDUCAÇÃO

Escola Nossa Senhora das Mercês – São Paulo - SP
Ensino Fundamental. Período 1999-2002.

Colégio Objetivo de Dracena – Dracena - SP
Ensino Fundamental. Período 2003-2006.
Ensino Médio. Período 2007-2009.

Universidade Federal de São Paulo – Diadema - SP
Graduação com obtenção do título de Bacharela em Química.
Período 2009-2014.

OCUPAÇÃO

Bolsista CNPq
Modalidade: Iniciação Científica/PIBIC
Período: 01/08/2011 a 31/07/2012
Título do Projeto: Gases traço na Amazônia: variabilidade sazonal e temporal das concentrações de CO₂, CH₄ e CO em uma região de floresta preservada
Orientadora: Luciana Varanda Rizzo
Instituição: Universidade Federal de São Paulo
Local: Diadema - SP

Bolsista CNPq
Modalidade: Iniciação Científica/PIBIC
Período: 01/09/2012 a 31/07/2013
Título do Projeto: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO O LIGANTE 1,10-FENANTROLINA-5,6-DIOXIMA (PHEN-DXM)
Orientador: Norberto Sanches Gonçalves
Instituição: Universidade Federal de São Paulo
Local: Diadema - SP

Bolsista CNPq
Modalidade: Iniciação Científica/PIBIT
Período: 01/10/2013 a 02/2014

Título do Projeto: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO O LIGANTE 1,10-FENANTROLINA-5,6-DIOXIMA (PHEN-DXM)

Orientador: Norberto Sanches Gonçalves

Instituição: Universidade Federal de São Paulo

Local: Diadema – SP

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

Resumos em congressos

1. **CARLI, F.P.**; ANDO, R. A. Solvatação de sistemas doadores-aceptores investigada por Espectroscopia Raman Ressonante. IV EnBraER – Encontro Brasileiro de espectroscopia Raman, 2015, Juiz de Fora – MG.