UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE: UMA TÉCNICA
DE ESPECTROSCOPIA VIBRÔNICA

PAULO SERGIO SANTOS
Tese de Livre - Docência

São Paulo
1989

Agradecimentos

Ao Prof.Oswaldo Sala pelo incentivo constante,e sobretudo por ter sabido manter no LEM ao longo de todos esses anos a atmosfera necessária para se fazer e discutir Ciência,

Aos colegas Yoshio,Márcia e Joel pelo interesse demonstrado no desenvolvimento de meu trabalho ,

Ao Prof.Henrique E.Toma por inúmeras discussões e sugestões,das quais muito me beneficieei,

Aos estudantes e estagiários do LEM ,e em especial aos meus estudantes ,por me terem confiado suas formações,

apresento meus sinceros agradecimentos.

" a cópia de uma parte de um livro é um plágio,
de duas é um ensaio, de três é uma tese de doutoramento, e de quatro é uma obra de erudição".

1. PREAMBULO

Não me deterei aqui numa análise do que deva ser idealmente um Concurso à Livre-Docência, uma vez que isso já foi feito com bastante propriedade na introdução de uma tese de Livre-Docência apresentada há poucos anos no IQUSP*.

Procurarei neste preâmbulo apenas focalizar os aspectos deste trabalho que refletem de maneira mais direta a minha visão da espectroscopia Raman como técnica de espectroscopia vibrônica.

Durante os últimos 18 anos tive a oportunidade de utilizar a espectroscopia Raman em problemas de diversas naturezas e, em particular nos últimos 15 anos, de empregar a espectroscopia Raman ressonante em uma série de sistemas envolvendo compostos de coordenação, complexos moleculares, sistemas de interesse biológico, etc. Em todos esses sistemas e em muitos outros de relevância química, destaca-se pela sua importância a interação de transferência de carga, que se manifesta tanto através de propriedades do estado fundamental como de propriedades do estado excitado.

Particularmente no caso do efeito Raman ressonante, a presença do espectro ótico de transições de transferência de carga tem consequências notáveis, fazendo da espectroscopia Raman ressonante a técnica ideal de espectroscopia vibrônica para a interpretação da natureza das transições eletrônicas.

Procuro então no presente trabalho, enfatizar alguns resultados que reputo relevantes de algumas investigações que tive a oportunidade de realizar, envolvendo basicamente compostos de coordenação e complexos moleculares. O objetivo dessa retrospectiva de resultados obtidos não é fazer apenas uma revisão de publicações, mas antes de tudo mostrar através da diversidade de sistemas investigados e de informações obtidas, a grande versatilidade da espectroscopia Raman, como técnica de espectroscopia vibrônica.

Mais recentemente nos preocupamos em investigar as propriedades espectroscópicas de uma classe de substâncias conhecidas como oxocarbonos (e seus derivados), dada às suas singulares características estruturais. Incluímos então nesta tese alguns resultados obtidos no estudo de algumas dessas espécies, onde mais uma vez a espectroscopia Raman ressonante teve contribuição decisiva.

Acreditamos que os resultados aqui apresentados demonstrem claramente as potencialidades da espectroscopia Raman como técnica de espectroscopia vibrônica. Por outro lado, acredito que seja aqui o lugar e esta a ocasião adequados para expressar a minha constatação de que a espectroscopia Raman continua sendo muito pouco utilizada no nosso meio. Realmente basta lembrar que após 50 anos da sua introdução no país, contamos apenas com um único laboratório voltado ao seu uso sistemático em problemas de relevância química. Não me parece que o custo ou a sofisticação da instrumentação envolvida seja um fator limitante para sua utilização mais corrente pelos químicos, pois diversas outras técnicas muito mais dispendiosas e sofisticadas são hoje encontradas em Departamentos de Química de nossas Universidades. Além disso, os desenvolvimentos instrumentais dos últimos anos tornaram possível, com equipamentos comerciais, a obtenção de espectros Raman com tempos bastante curtos, inclusive de substâncias intrinsecamente fluorescentes.

A meu ver, um dos fatores limitantes que tem dificultado uma maior utilização e, sobretudo, uma maior compreensão do efeito Raman é o uso de uma linguagem e de um formalismo na descrição dos conceitos básicos envolvidos que, em geral, são muito pouco transparentes. Essa constatação, reforçada após cada curso de graduação ou pós-graduação envolvendo espectroscopia Raman, me levou a acreditar que seria de alguma valia incluir no presente trabalho uma análise dos vários aspectos teóricos do efeito Raman, enfatizando sempre que possível o significado

conceitual envolvido, dentro de uma linguagem que em geral os químicos estão mais familiarizados. Obviamente este capítulo introdutório que procura fazer uma revisão dos aspectos teóricos da espectroscopia Raman pretende ser tudo, menos original, mesmo porque a discussão crítica das diversas teorias do efeito Raman já foi feita com inexcusável maestria por diversos autores. O que se pretende aqui é apenas sistematizar essa discussão numa linguagem mais simples, ainda que menos precisa. Pela composição desta tese (um capítulo de revisão dos aspectos teóricos, um capítulo de revisão de resultados anteriores e um capítulo contendo sistemas recentemente investigados) podemos dizer que a mesma contém bastante de velho e pouco de novo e, ao terminar sua redação, percebi que existe um sério risco de que o que é novo não esteja bem feito e o que esteja bem feito não seja novo. Ainda assim resolvi correr o risco.

* O. Sala, Tese de Livre-Docência, IQUSP, 1986

2. TEORIAS DO EFEITO RAMAN RESSONANTE

1. INTRODUÇÃO

Usualmente o efeito Raman (vibracional) é introduzido no contexto da espectroscopia vibracional, conjuntamente com a absorção no infravermelho, sendo então enfatizado o caráter complementar das duas técnicas, uma vez que as regras de seleção envolvidas são diferentes.

Dentro dessa abordagem dificilmente se dá a devida ênfase para a natureza essencialmente vibrônica do efeito Raman, em contrapartida à natureza essencialmente vibracional da absorção no infravermelho. A razão para isso provém do uso de uma aproximação quase universalmente utilizada no tratamento mecânico-quântico do efeito Raman, conhecida como teoria de Placzek, ou teoria da polarizabilidade. Tal teoria permite tratar o efeito Raman

normal ou ordinário (ou seja, o efeito Raman não ressonante) como um efeito que envolve essencialmente o estado eletrônico fundamental, justificando então que se considere uma transição Raman vibracional nas mesmas bases que se considera uma transição equivalente por absorção no infravermelho. O grande sucesso das previsões feitas a partir da teoria da polarizabilidade indica que as aproximações envolvidas são plenamente justificáveis dentro dos limites impostos para a sua aplicação.

Por outro lado, raramente as aproximações feitas são discutidas, principalmente no que diz respeito ao significado físico envolvido e a natureza vibrônica do efeito acaba ficando encoberta. Isso traz sérias dificuldades conceituais quando se passa do efeito Raman ordinário para o efeito Raman ressonante (ERR), onde uma comparação dos tratamentos teóricos (para efeito Raman normal e ERR) tende mais a confundir do que esclarecer aos não iniciados.

Acreditamos ser conceitualmente muito importante tratar o efeito Raman (normal ou ressonante) como um efeito essencialmente vibrônico e mostrar que o caso mais geral é o do ERR, sendo o efeito Raman ordinário um caso especial, em que certas aproximações muito úteis podem ser feitas, chegando-se então à teoria da polarizabilidade, que nos fornece um modelo bastante simples e útil para o efeito. Dentro dessa visão, nos parece que o contexto mais natural para apresentar o efeito Raman seja o contexto da espectroscopia vibrônica, com a qual o efeito guarda estrita correlação, e não no contexto da espectroscopia no infravermelho, com a qual a correlação é apenas superficial.

Podemos dizer que no efeito RR estamos fazendo uma espectroscopia vibrônica de alta resolução, obtendo informações a respeito da natureza de estados eletrônicos excitados que não seriam possíveis através da espectroscopia vibrônica de absorção ou emissão. No caso do efeito Raman normal podemos dizer que estamos fazendo uma espectroscopia

vibrônica em regiões do espectro de absorção que correspondem às porções finais das "asas" das bandas de absorção e que desse modo, não nos permite extrair diretamente informações a respeito da natureza de estados excitados, uma vez que nesse caso o espectro Raman (mais corretamente as intensidades Raman) refletem a natureza de um número muito grande de estados e não de um único estado excitado, como ocorre no caso do ERR rigoroso.

Acreditamos então que antes de entrarmos na discussão das teorias mais correntemente utilizadas para o ERR, seria útil discutir-se os pontos mais importantes do tratamento de Placzek para o efeito Raman, onde toda a ênfase é colocada no estado fundamental e confrontá-lo com o tratamento vibrônico da Albrecht, onde mesmo para o efeito Raman ordinário, a natureza vibrônica do efeito se torna transparente.

1.1. Polarizabilidade

Um conceito central em todos os tratamentos do efeito Raman é o de polarizabilidade, que é uma propriedade essencialmente eletrônica, e cuja modulação com a vibração (ou rotação) molecular dá origem ao efeito Raman.

É interessante relembrar como o conceito de polarizabilidade é introduzido classicamente ao se estudar a propagação de radiação eletromagnética num meio material.

A análise desse problema, ou seja, entender como o meio material responde à radiação eletromagnética e como esta resposta depende da frequência da radiação, é essencialmente o objeto da chamada teoria de dispersão, cuja versão mecânico-quântica está contida na chamada equação de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac, ponto de partida de praticamente todas as teorias do efeito Raman.

Vamos considerar radiação eletromagnética polarizada na direção x e propagando-se num meio absorptivo na direção z . As duas equações relevantes são a equação de propagação:

$$E(z) = E(0) \cos(2\pi \bar{\nu} z n)$$

onde n é o índice de refração do meio, e a equação de atenuação:

$$I(z) = I(0) \exp(-\epsilon z)$$

onde ϵ é o coeficiente de absorção. Combinando-se ambas as equações e usando-se a forma complexa da equação de propagação temos:

$$E(z) = E(0) \exp\left(i 2\pi \bar{\nu} z \left[n - \frac{i\epsilon}{4\pi \bar{\nu}}\right]\right)$$

e esta equação deve ser comparada com a expressão generalizada para a propagação de uma onda eletromagnética, ou seja :

$$E(z) = E(0) \exp(-i 2\pi \bar{\nu} z n^*)$$

onde n^* é o índice de refração complexo, que incluiu tanto dispersão quanto absorção, ou seja :

$$n^* = n(1 - i\kappa)$$

onde κ é o chamado coeficiente de extinção; $\kappa = \epsilon / 4\pi n \bar{\nu}$. Analogamente, podemos definir uma constante dielétrica complexa dada por $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ e usando a relação entre constante dielétrica e índice de refração teremos:

$$\epsilon^* = (n^*)^2 = n^2(1 - \epsilon^2) - i 2n^2\epsilon$$

Obviamente o uso da forma complexa tanto para a constante dielétrica quanto para o índice de refração é conveniente do ponto de vista formal, pois permite separar a propagação na parte imaginária da atenuação na parte real.

Mas na verdade, essas equações tem um significado físico muito importante, que vai muito além da conveniência matemática e que está contido na conexão entre as partes dispersiva e absorptiva. Esta conexão provém do princípio da causalidade, que diz que nenhum efeito pode ocorrer antes da sua causa aparecer. Podemos usar um exemplo para ilustrar o uso desse princípio dentro do contexto em que estamos interessados. Vamos imaginar um pulso curto aplicado num circuito eletrônico que contém terminais de entrada e saída. O pulso de entrada pode ser resolvido nos seus componentes de Fourier que constituirão um conjunto infinito de ondas senoidais em fase desde $t = -\infty$ até $t = +\infty$ e essas ondas sofrerão interferência destrutiva em todos os tempos, exceto durante o tempo de duração do pulso. Vamos imaginar agora que o circuito introduz uma absorção bem definida na faixa de frequência $\nu_0 \pm \Delta\nu$ e conseqüentemente as ondas nesse intervalo não aparecerão na saída do circuito, e conseqüentemente a interferência destrutiva não pode mais ser perfeita. Assim sendo, observaríamos pequenas oscilações na saída, antes de $t = 0$, ou seja, antes da aplicação do pulso de entrada, o que obviamente viola o princípio da causalidade, apesar de usarmos argumentos matemáticos sólidos. A solução do aparente paradoxo está no fato de que a presença de uma absorção bem definida em ν_0 afeta as fases das ondas com frequências bem afastadas de ν_0 , dessa maneira recuperando o perfeito cancelamento das ondas antes de $t=0$.

Voltando agora para o caso molecular, vemos que a presença de bandas de absorção no espectro molecular necessariamente conduz à dispersão do índice de refração da substância. O índice de refração está intimamente ligado à polarizabilidade, que deve também apresentar dispersão e em particular, grandes variações nas vizinhanças de bandas de absorção. Para compreender a relação entre a polarizabilidade e a resposta de um sistema molecular á passagem de radiação eletromagnética vamos considerar um exemplo simples.

Consideremos uma partícula de massa M e carga e mantida na posição de equilíbrio por uma força restauradora elástica com constante de força k . Então se o campo elétrico E causa um deslocamento x na partícula, temos:

Força restauradora = $-kx = -eE$ e portanto

$$x = eE/k$$

O momento de dipolo induzido ex é portanto e^2E/k e como $\mu = ex = E$, segue-se que a polarizabilidade será igual a e^2/k . Consideremos agora o que ocorre quando E varia cossenoidalmente com o tempo, por exemplo quando uma onda eletromagnética com $\lambda \gg x$, passa através do sistema. O movimento da partícula será descrito pela equação:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = eE$$

onde o segundo termo envolve uma constante de amortecimento γ que foi incluída para levar em conta "efeitos de atrito" e conduz à absorção de energia da onda. Colocando $E = E_0 \exp(i\omega t)$, a equação exponencial conduz a :

$$ex = \mu = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{E}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}, \quad e$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}$$

e a polarizabilidade é portanto uma grandeza complexa que pode ser escrita na forma:

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \left[\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} - \frac{i\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \right]$$

e lembrando a relação entre polarizabilidade e constante dielétrica: $\epsilon = 1 + 4\pi N \alpha$, onde N é o número de osciladores, teremos:

$$\epsilon' = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}$$

$$\epsilon'' = \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\omega \gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}$$

Fig. 1. Variação das partes real e imaginária de ϵ^* perto de uma banda de absorção.

Como podemos ver pela figura, a dispersão sempre acompanha a absorção e os dois componentes de ϵ^* nunca são independentes. Outro ponto muito importante nessas equações é a presença dos chamados denominadores de ressonância, pois se γ não for muito grande, os denominadores se tornam muito pequenos quando $\omega = \omega_0$, fazendo com que os dois componentes de ϵ^* variem muito rapidamente, o que tem consequências muito importantes, entre elas a existência do efeito efeito Raman ressonante.

Resumindo, podemos dizer que a polarizabilidade molecular na região do visível é devido à soma de termos dispersivos devidos à presença de bandas de absorção eletrônicas no visível e ultravioleta, bem como, bandas vibracionais e rotacionais no infravermelho e microondas.

Dessa maneira, usando argumentos clássicos fica claro que a existência de uma banda de absorção na região por exemplo do UV afastado, tem consequências importantes para a interação da matéria com a radiação na região do visível, o que será essencial para a existência do efeito Raman ordinário.

1.2. Dependência da Polarizabilidade com a Vibração

1.2.1. Teoria de Placzek: ênfase no Estado Fundamental

A chamada equação de Kramers-Heisenberg-Dirac (KHD) pode ser escrita como:

$$\alpha_{p\sigma}(n \leftarrow m) = \sum_e' \left\{ \frac{\langle m | R_0 | e \rangle \langle e | R_p | n \rangle}{h(\nu_e - \nu_m - \nu_0) - i\Gamma_e} + \frac{\langle m | R_p | e \rangle \langle e | R_0 | n \rangle}{h(\nu_e - \nu_n + \nu_0) - i\Gamma_e} \right\}$$

onde $\alpha_{p\sigma}(n \leftarrow m)$ é o componente $p\sigma$ ($p, \sigma = x, y, z$) do tensor Raman (ou tensor de espalhamento), ou seja, $\alpha_{p\sigma}(n \leftarrow m)$ é um dos componentes da polarizabilidade de transição envolvendo os estados vibrônicos inicial $|m\rangle$, intermediário $|e\rangle$ e final $|n\rangle$; $h\nu_m$, $h\nu_e$ e $h\nu_n$ representam as energias desses estados e $h\nu_0$ a energia da radiação excitante. A notação $\sum'$ significa que os estados $|m\rangle$ e $|n\rangle$ são excluídos da soma. A equação de dispersão de KHD não tem muita utilidade em espectroscopia se não puder ser expressa numa forma mais tratável. Para tanto, a aproximação adiabática, em geral, a de Born-Oppenheimer é introduzida para expressar os estados vibrônicos inicial, intermediário e final (ver apêndice deste capítulo com relação às aproximações adiabáticas):

$$|m\rangle = |g\rangle |1\rangle$$

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |g\rangle |J\rangle \\ |e\rangle &= |e\rangle |v\rangle \end{aligned}$$

onde $|J\rangle$ e $|v\rangle$ denotam funções de onda (vetores ket) eletrônica e vibracional, respectivamente. Com isso, a expressão de KHD fica:

$$\begin{aligned} \alpha_{\rho\sigma}(j \leftarrow i) = \sum_{e \neq g} \sum_{\sigma} \left\{ \frac{(i| [g] R_{\sigma} | e] | v) (\sigma | [e] R_{\rho} | g] | j)}{h(\nu_{e0, gi} - \nu_0) - i\Gamma_{e\sigma}} \right. \\ \left. + \frac{(i| [g] R_{\rho} | e] | v) (\sigma | [e] R_{\sigma} | g] | j)}{h(\nu_{e0, gi} + \nu_0) - i\Gamma_{e\sigma}} \right\} \end{aligned}$$

Nessa altura Placzek [1], introduzindo duas hipóteses, formulou a chamada teoria da polarizabilidade, que conduz a uma grande simplificação na compreensão da natureza do efeito Raman. As duas hipóteses são:

- (1) O estado eletrônico fundamental é não degenerado.
- (2) A energia da radiação excitante $h\nu_0$ está tão afastada da energia de transição $h\nu_{e0, g0}$, de tal modo que a diferença de energia $h(\nu_{e0, g0} - \nu_0)$ é muito maior que as energias vibracionais (condição de não ressonância).

A condição (2) nos leva às seguintes relações:

$$h(\nu_{e0, gi} - \nu_0) - i\Gamma_{e\sigma} \sim h(\nu_{e0, g0} - \nu_0)$$

$$h(\nu_{e0, gi} + \nu_0) - i\Gamma_{e\sigma} \sim h(\nu_{e0, g0} + \nu_0)$$

Note-se que a constante de amortecimento $\Gamma_{e\sigma}$ é usualmente da ordem das energias vibracionais sendo desprezível quando comparado com $h(\nu_{e0, g0} \mp \nu_0)$. Introduzindo essas aproximações e usando o fato que o conjunto dos $|v\rangle$ formam um conjunto completo no espaço das funções de onda vibracionais, ou seja, usando $\sum_v |v\rangle \langle v| = 1$,

podemos abandonar a soma sobre v e temos a partir da equação de KHD:

$$\alpha_{p\sigma}(j \leftarrow i) \approx (i | \alpha_{p\sigma} | j)$$

onde

$$\alpha_{p\sigma} = \sum_{e \neq g} \left\{ \frac{[g | R_{\sigma} | e][e | R_p | g]}{h(\nu_{e0, g0} - \nu_0)} + \frac{[g | R_p | e][e | R_{\sigma} | g]}{h(\nu_{e0, g0} + \nu_0)} \right\}$$

onde $\alpha_{p\sigma}$ é o componente $p\sigma$ do tensor de polarizabilidade eletrônica e, por sua vez, o componente $\alpha_{p\sigma}(j \leftarrow i)$ do tensor Raman é aproximadamente dado pelo elemento de matriz vibracional de $\alpha_{p\sigma}$, que é expresso em função de funções de onda eletrônicas adiabáticas, que contém as coordenadas vibracionais como parâmetros. O papel do estado intermediário (virtual) não é incorporado explicitamente no formalismo, mas é tratado indiretamente através da dependência da polarizabilidade eletrônica com a coordenada normal. Isso só foi possível após ter sido eliminada a somatória sobre v , que por sua vez só é possível se os denominadores de ressonância não dependerem de v , o que por sua vez só é razoável supor fora da ressonância. Ainda dentro dessa aproximação, podemos ver que o termo $1/\nu$ no denominador pode ser desprezado, fazendo com que o tensor de polarizabilidade (e consequentemente do tensor Raman) possa ser considerado como real. Considerando a condição de não ressonância e de não degenerescência do estado fundamental, chega-se também à conclusão que o tensor Raman deva ser simétrico. Portanto, a teoria da polarizabilidade de Placzek prevê que, dentro das hipóteses (1) e (2), o tensor Raman seja real e simétrico e nos dá as condições para considerarmos o processo Raman envolvendo as transições vibrônicas $|g\rangle |j\rangle \leftarrow |e\rangle |v\rangle \leftarrow |g\rangle |i\rangle$ como uma transição puramente vibracional $|j\rangle \leftarrow |i\rangle$, analogamente à absorção no infravermelho. Ou seja, toda a dependência com estados

excitados é removida e incluída na polarizabilidade eletrônica, agora considerada como propriedade do estado fundamental.

Por outro lado, a dependência da polarizabilidade com as coordenadas vibracionais explica a atividade Raman e indiretamente nos mostra a natureza vibrônica do efeito Raman. Assumindo-se a simetria do tensor Raman, chegamos automaticamente às regras convencionais de polarização para o efeito Raman convencional, ou seja, $0 \leq \rho \leq 0,75$, que só é verdade dentro das aproximações envolvidas na teoria da polarizabilidade. Em outras palavras no caso do ERR, ou de degenerescência do estado eletrônico fundamental, podemos esperar que as regras para o fator de depolarização não sejam mais válidas.

Outro ponto importante que emerge da equação de KHD envolve a somatória sobre todos os estados virtuais. Formalmente nessa expressão temos a soma de um número muito grande de momento de transição eletrônicas, envolvendo transições do estado eletrônico fundamental para estados virtuais. É importante lembrar que nessa soma o estado fundamental é rigorosamente excluído e assim tudo se passa como se tivéssemos expandindo o estado fundamental em função de todos os outros estados da molécula, ou seja, a soma sobre todos os estados, que aparece na expressão de KHD, deve conduzir formalmente a um "estado hipotético" que se assemelha muito ao estado excluído da soma, ou seja, ao estado fundamental. Nesse sentido, a soma de todas as "transições virtuais" que aparece na expressão equivale fisicamente a uma transição eletrônica entre o estado fundamental e um estado hipotético que se assemelha muito ao estado fundamental, tendo portanto um caráter de transição proibida, o que conduz à conclusão de que longe da ressonância o efeito Raman deve intrinsecamente ser extremamente fraco.

1.2.2. Teoria Vibrônica do ER: Ênfase nos Estados Excitados

Albrecht [2] introduziu uma interpretação vibrônica do efeito Raman a partir do fato bem conhecido em espectroscopia vibrônica de que muitas vezes o momento de transição eletrônica apresenta uma dependência notável com a excitação vibracional. Em certos casos uma transição eletrônica proibida se torna ativa quando um modo vibracional de simetria adequada é excitado, quando então a simetria total fica $\Gamma_{tot} = \Gamma_{ele.} \times \Gamma_{vib.}$ e a intensidade da banda é dita se originar de seu caráter proibido. Os mesmos argumentos se aplicam também às transições permitidas, as quais podem ter um "caráter proibido" na sua composição.

Albrecht propôs que a intensidade Raman aparece através da equação de dispersão devido ao caráter proibido, vibronicamente induzido, de transições eletrônicas permitidas.

II. EFEITO RAMAN RESSONANTE

II.1. Teoria de Albrecht

A teoria vibrônica introduzida por Albrecht para o efeito Raman ordinário, se presta particularmente bem para sua extensão ao ERR.

Nesse caso obviamente a condição de não ressonância de Placzek não se aplica e a contribuição de cada estado intermediário $|e\rangle|v\rangle$ deve ser levado em consideração. No tratamento de Albrecht [2], que é o que tem sido mais utilizado, o Hamiltoniano total H é expandido numa série de Taylor nas coordenadas normais Q_m do estado eletrônico fundamental e somente os termos lineares são retidos:

$$H = H_{el.} + H_{vib.} + \sum_a h_a Q_a$$

onde $H_{e,1}$ é o Hamiltoniano eletrônico na posição de equilíbrio ($Q_m = 0$) do estado eletrônico fundamental, $H_{v,1}$ é o Hamiltoniano vibracional, h_m é o operador de acoplamento vibrônico, dado por $h_m = (\partial H_{e,0} / \partial Q_a)_0$ ou seja, dado pela derivada do Hamiltoniano de interação $H_{e,v}$ com relação a Q_m , avaliada para $Q_m = 0$. O Hamiltoniano vibracional contém o termo potencial da forma $\sum_r U_r(Q) |r_0\rangle \langle r_0|$, onde $U_r(Q)$ é a função potencial adiabática do estado $|r\rangle$ e a soma sobre r é tomada para todos os autoestados de $H_{e,1}$. Na teoria de Albrecht a expansão perturbacional de primeira ordem (expansão de Herzberg-Teller) é usada para os estados $|e\rangle$:

$$(1) |e\rangle = |e_0\rangle + \sum_a \sum_{s \neq e} \frac{\langle e_0 | h_a | s_0 \rangle}{h(\nu_{e_0} - \nu_{s_0})} Q_a |s_0\rangle$$

onde os estados de ordem zero são os autoestados de $H_{e,1}$:

$$\begin{aligned} H_{e,1} |e_0\rangle &= h\nu_{e_0} |e_0\rangle \\ H_{e,1} |s_0\rangle &= h\nu_{s_0} |s_0\rangle \\ H_{e,1} |g_0\rangle &= h\nu_{g_0} |g_0\rangle \end{aligned}$$

Introduzindo a equação (1) na expressão do tensor Raman de KHD, temos:

$$\alpha_{\rho\sigma}(j \leftarrow i) = A + B$$

$$A = \sum_{e \neq g} \sum_{\sigma} \frac{\langle g_0 | R_{\sigma} | e_0 \rangle \langle e_0 | R_{\rho} | g_0 \rangle (i | \sigma) (\sigma | j)}{h(\nu_{e\sigma, g} - \nu_{e_0}) - i\Gamma_{e\sigma}}$$

$$B = \sum_{e \neq g} \sum_{\sigma} \sum_{s \neq e} \sum_a \left\{ \frac{[g_0 | R_e | e_0] [e_0 | h_a | s_0] [s_0 | R_p | g_0] (i | \sigma) (\sigma | Q_a | j)}{h(\nu_{e\sigma, g_i} - \nu_0) - i\Gamma_{e\sigma}} \frac{(i | Q_a | \sigma) (\sigma | j)}{h(\nu_{e\sigma} - \nu_{s_0})} \right. \\ \left. + \frac{[g_0 | R_p | e_0] [e_0 | h_a | s_0] [s_0 | R_e | g_0] (i | Q_a | \sigma) (\sigma | j)}{h(\nu_{e\sigma, g_i} - \nu_0) - i\Gamma_{e\sigma}} \frac{(i | Q_a | \sigma) (\sigma | j)}{h(\nu_{e\sigma} - \nu_{s_0})} \right\}$$

onde somente os termos ressonantes são mantidos. Se fizermos uma expansão de Herzberg-Teller do estado $|g\rangle$, obtem-se um outro termo (C), analogamente ao termo (B). Este termo (C) só é importante quando existe um estado intermediário de baixa energia.

O termo A provém de transições eletrônicas permitidas de ordem zero e se torna importante se as integrais de recobrimento de Franck-Condon $\langle i | v \rangle$ e $\langle v | j \rangle$ são simultaneamente diferentes de zero, com valores significativos. Este será usualmente o caso de transições envolvendo um modo vibracional totalmente simétrico, ao longo do qual o mínimo do potencial adiabático é deslocado entre os estados $|g\rangle$ e $|e\rangle$. Em casos onde esse deslocamento for suficientemente grande, as integrais de recobrimento permitem transições envolvendo a variação de mais de um quantum vibracional e portanto o termo A dá origem à intensidade Raman de modos totalmente simétricos, bem como de harmônicas e bandas de combinação. É muito menos provável que ocorra um deslocamento significativo do mínimo da curva de potencial durante um modo não totalmente simétrico, a menos que variações significativas de geometria com o abaixamento de simetria, ocorram na passagem de $|g\rangle$ para $|e\rangle$. Principalmente no caso de moléculas poliatômicas, a excitação de um elétron representa em geral uma perturbação pequena, para poder causar tal mudança de geometria, sendo portanto uma boa aproximação supor que a simetria molecular seja a mesma nos dois estados. A intensificação Raman ressonante através do termo A tem sido

quase que universalmente observada na grande maioria dos estudos sobre o ERR.

O termo B é a contribuição da chamada "intensidade roubada" ou caráter proibido da transição $|e\rangle \leftarrow |g\rangle$, a grandeza da qual é proporcional ao quadrado de $[g_0|R_p|s_0][s_0|h_a|e_0]/h(\nu_{e_0}-\nu_{s_0})$. Portanto o termo B requer a existência de um segundo estado eletrônico $|s\rangle$, para o qual a transição a partir do estado eletrônico fundamental seja permitida, pois $[g_0|R_p|s_0]$ deve ser diferente de zero e para o qual o acoplamento vibrônico com o estado $|e\rangle$ seja significativo, pois $[s_0|h_a|e_0]/h(\nu_{e_0}-\nu_{s_0})$ deve ser também diferente de zero. A parte vibracional de B contém as integrais $(i|Q_a|\sigma)$ e $(\sigma|Q_a|j)$ e pode conduzir a uma transição envolvendo uma variação unitária do número quântico vibracional do a -ésimo modo normal, mesmo se o mínimo do potencial não for deslocado ao longo desse modo, entre os estados $|e\rangle$ e $|g\rangle$. Portanto, o termo B pode dar origem à intensidade de modos não-totalmente simétricos e, contrariamente ao caso do termo A, não se espera transições envolvendo mais de um quantum vibracional através do termo B.

Atualmente se aceita que a intensidade Raman de transições envolvendo modos totalmente simétricos geralmente se originam do termo A, enquanto que para modos não totalmente simétricos, a intensidade se origina do termo B.

11.2. Novos Avanços na Teoria do ERR

Durante as últimas duas décadas, grande atividade tem sido verificada no estudo do ERR, tanto do ponto de vista teórico como experimental. No que diz respeito aos avanços teóricos ocorridos nos últimos anos, merece especial atenção o problema que passou a ser conhecido como o problema multimodo do ERR [3], ou seja, no caso de moléculas poliatômicas de tamanho médio ou grande temos, em geral, vários modos vibracionais acoplados às transições

eletrônicas, o que fica evidente pela complexa estrutura vibracional, que em alguns casos é possível observar nos espectros vibrônicos.

No entanto, todos os tratamentos teóricos do ERR consideram apenas um modo vibracional, pois a inclusão do problema multimodo nas teorias existentes tornariam os mesmos inviáveis.

Desse modo, uma grande riqueza de informações contida na banda de absorção é ignorada nos tratamentos teóricos do ERR. Recentemente as chamadas técnicas de transformadas foram redescobertas pelos teóricos do ERR tornando possível correlacionar explicitamente a banda de absorção com as informações multimodos que contém, com o perfil de excitação Raman ressonante correspondente à transição eletrônica em questão.

Uma consequência séria das teorias correntes do ERR que não levam em conta o problema multimodo é que os perfis de excitação Raman (e as correspondentes bandas de absorção) que em geral são largas devido aos efeitos de multimodos, são analisadas em termos de fatores de amortecimento artificialmente altos e, como consequência, tempos de relaxação excepcionalmente curtos são erroneamente atribuídos aos estados moleculares excitados ressonantes.

Embora seja sabido há muitos anos que existe uma relação teórica profunda entre a banda de absorção (forma de linha) e o perfil de excitação Raman, a mesma só recentemente apareceu na forma dos chamados métodos de transformadas, tornando então possível determinar os perfis de excitação diretamente a partir das bandas de absorção ou vice-versa. Procuraremos então discutir a seguir os aspectos mais relevantes das chamadas técnicas de transformadas aplicadas ao ERR e que contornam o problema multimodo.

11.2.1. O problema multimodo no ERR

Para calcular explicitamente o espectro de absorção ou o perfil de excitação Raman precisamos construir os estados moleculares excitados Φ_m , associados com uma dada transição ressonante.

A secção de choque de absorção ($T = 0^\circ \text{ K}$) na frequência pode ser escrita como:

$$(2) \quad I_A(\nu) \propto (\nu/c) \sum_m \frac{|\langle \Psi_0 \{0\} | \mu | \Phi_m \rangle|^2 \Gamma_m}{(E_m - h\nu)^2 + \Gamma_m^2}$$

e analogamente a secção de choque Raman para o espalhamento Raman ressonante ($T = 0^\circ \text{ K}$), como:

$$d\sigma/d\Omega \propto (\nu/c)^4 \left| \sum_{e,f} \alpha_{ef} \right|^2, \text{ onde}$$

$$(3) \quad \alpha_{p\sigma} = \sum_m \frac{\langle \Psi_0 \{0\} | \mu_e | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | \mu_o | \Psi_0 \{f\} \rangle}{E_m - h\nu - i\Gamma_m} + \text{TNR}$$

onde $\{f\}$ representa o estado vibracional final do sistema.

A dependência explícita do Hamiltoniano molecular com as coordenadas nucleares Q , m aparece em geral através da expansão em série de Taylor:

$$\begin{aligned} \hat{H}_m(q, Q) &= \hat{H}_e(q, Q) + \hat{T}_N \\ \hat{H}_e(q, Q) &= \hat{H}_e^0(q, Q_0) + \sum_i \left(\frac{\partial V(q, Q)}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} Q_i + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V(q, Q)}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{Q_0} Q_i Q_j + \dots \end{aligned}$$

Um dos principais problemas no cálculo das equações (2) e (3) envolve a soma sobre estados. Conforme o número de modos normais aumenta, o número de estados Φ_m aumenta dramaticamente, uma vez que cada modo normal adicional traz com ele um conjunto completo de funções base (normalmente usam-se funções de onda do oscilador harmônico como funções base). Torna-se praticamente impossível atacar o problema da soma sobre estados sem usar uma forma simples para os Φ_m . Consequentemente a maioria dos autores que atacaram o problema da soma sobre estados dentro do contexto multimodo tiveram que utilizar a aproximação adiabática crua para as funções de onda.

11.2.2. Métodos de Transformadas

Um dos desenvolvimentos recentes e importantes na teoria do ERR tem sua raiz no trabalho de um grupo de físicos de estado sólido russos, que há cerca de 25 anos atrás apresentou a teoria da "radiação secundária" usando o formalismo e a linguagem da correlação temporal, ou seja, a forma integral (no tempo) da expressão de Kramers-Heisenberg para a polarizabilidade. Neste contexto, o conceito de radiação secundária inclui todas as formas possíveis de radiação de 1 fóton que sai da amostra que tenha sido ou esteja sendo iluminada. Nessa série de trabalhos [4-6] a distinção entre espalhamento e luminescência é claramente mostrada. No contexto desses trabalhos é de especial interesse para o ERR multimodo uma lei de transformação para a polarizabilidade molecular envolvendo termos fora da diagonal, ou seja, para $\{i\} = \{f\}$ (portanto para o ERR), que é muito semelhante à uma lei de transformação já estabelecida para a polarizabilidade diagonal, ou seja para $\{i\} = \{f\}$ (portanto para o espalhamento Rayleigh). Em outras palavras, era bem conhecido como obter a polarizabilidade molecular diagonal a partir da banda de absorção, pois a transformada de Kramers-Kronig da banda de absorção (forma

de linha) nos dá a parte real da polarizabilidade, enquanto que o teorema óptico nos diz que a função de absorção em si representa a parte imaginária da polarizabilidade. Assim, a polarizabilidade molecular complexa na frequência ν está diretamente relacionada com uma função dada por:

$$(4) \quad \Phi(\nu) = P \int d\nu' I_A(\nu') [\nu'(\nu' - \nu)] - i \pi I_A(\nu)/\nu$$

onde P significa o valor principal da integral. Assim o perfil de excitação Rayleigh é proporcional a $|\Phi(\nu)|$ e é portanto completamente determinado pela banda de absorção a partir da equação (4).

A descoberta importante de Hizhnyakov e Tehver [4-6] foi que o perfil de excitação Raman de uma linha Raman pode ser analogamente relacionado à banda de absorção. Esses autores mostraram que o perfil de excitação Raman é proporcional ao quadrado do módulo da diferença de polarizabilidade molecular na frequência incidente ν , e na frequência espalhada ν_s , ou seja,

$$I_R(\nu) \propto S |\Phi(\nu) - \Phi(\nu_s)|^2$$

onde S é a chamada intensidade de acoplamento linear do modo espalhado. Assim, o componente fora da diagonal da polarizabilidade importante para o ERR tem como parte real a diferença da transformada de Kramers-Kronig entre a banda de absorção observada e a mesma banda deslocada da frequência Raman e a parte imaginária é dada diretamente pela diferença da função de absorção nas duas frequências. É importante notar que a transformada é expressa somente em termos da frequência incidente, frequência espalhada e da banda de absorção, enquanto que a grandeza absoluta é modulada pela intensidade do acoplamento.

O método de transformada para determinar o perfil de excitação Raman se constitui num método multimodo por

excelência, pois contém dentro dele todas as informações multimodo que estão contidas na banda de absorção.

Esta técnica, portanto, formalmente contorna o problema dos métodos que envolvem explicitamente a soma sobre estados (tanto no caso unimodo como multimodo) para poder modelar um perfil de excitação observado experimentalmente. De maneira simples, podemos dizer que a transformada da banda de absorção nos dá o perfil de excitação Raman esperado teoricamente. A grande vantagem do método de transformada é que ele nos fornece uma maneira direta de testar um conjunto de aproximações conhecidas como "hipóteses padrão" e que são universalmente usadas nos cálculos do perfil de excitação. Essas hipóteses são, a saber:

- 1) Aproximação adiabática de Born-Oppenheimer.
- 2) Aproximação de Condon, ou seja, a não dependência do momento de transição com a coordenada normal.
- 3) Um único estado eletrônico excitado é considerado.
- 4) Aproximação harmônica para as vibrações.
- 5) Acoplamento vibrônico linear.

Assim sendo, quando existir discordância entre o perfil de excitação calculado via o método da transformada e o perfil experimental, podemos procurar as causas da discordância, na presença de mais de uma transição eletrônica (com parâmetros de acoplamento vibrônicos diferentes) na mesma região de ressonância, ou mesmo na falha das chamadas "hipóteses padrão". Isso pode ser feito porque o método é exato no que diz respeito ao problema multimodo. A não concordância pode em geral ser atribuída à não validade de uma ou mais das hipóteses padrão, que pode então ser relaxada usando uma teoria mais exata.

11.2.3. Teorias do ERR com dependência temporal explícita

Heller e col. [7] desenvolveram um modelo do espalhamento Raman (ordinário e ressonante) baseado numa

formulação dependente do tempo do processo. Esses autores basicamente partiram da equação de KHD, usualmente expressa na representação de energia e a transformaram na representação temporal. Os argumentos para se usar uma formulação dependente do tempo são:

(1) O espalhamento Raman é fisicamente um processo que ocorre numa escala de tempos muito curtos e assim sendo, não é necessário conhecer as funções de onda vibracionais do estado eletrônico excitado para obter as secções de choque Raman .

(2) A formulação dependente do tempo é interpretada naturalmente em termos da dinâmica do pacote de onda, que por sua vez permite o uso de uma aproximação semi-clássica muito eficiente.

Tanto o espectro de absorção como o espectro Raman de moléculas poliatômicas, apresentam uma congestão espectral que sugere que o espectro seja determinado a partir da dinâmica e não a partir dos autoestados, pois o princípio da incerteza nos permite determinar diretamente o espectro numa resolução $\Delta\omega$ num tempo τ , onde $\Delta\omega \cdot \tau \sim 1$.

Como já mencionamos anteriormente, a grande dificuldade dos tratamentos convencionais do efeito Raman baseados na equação KHD é a soma sobre estados pois mesmo para uma molécula triatômica com deslocamento de Franck-Condon apreciáveis torna-se muito difícil usar diretamente a equação de KHD pois seria necessário conhecer a superfície potencial inteira até as energias onde ainda temos fatores de Franck-Condon significativos. Mesmo dispondo-se de uma boa superfície potencial, temos que determinar os estados vibracionais $|n\rangle$, que mesmo para molécula triatômica representa um problema formidável, obrigando-nos recorrer à aproximação harmônica. Essas aproximações harmônicas são muitas vezes grosseiras demais, pois muitas vezes assumimos que os modos normais são os mesmos nos dois estados eletrônicos e também que as frequências vibracionais sejam as mesmas. O ponto importante levantado por esses autores é

que quando se trabalha no domínio temporal não precisamos fazer essas aproximações drásticas, pois toda a complexidade da equação de KHD pode ser evitada. Isso se deve ao fato de que mesmo para moléculas grandes em ressonância ou fora de ressonância, somente uma parte muito pequena da superfície de potencial do estado excitado governa a intensidade do espalhamento para um estado final $|f\rangle$. Consequentemente não existe necessidade de se conhecer qualquer uma das autofunções vibracionais $|n\rangle$ do estado excitado de energias E_n , ou qualquer um dos elementos da matriz que aparecem na equação de KHD. Isto pode ser visto com a expressão alternativa:

$$(5) \alpha_{fi}(\omega_I) = \int_0^\infty \exp(i\tilde{\omega}_I t - \Gamma t) \langle \phi_f | \phi_i(t) \rangle dt + \text{TNR}$$

onde

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_I &= \omega_I + E_i \\ |\phi_i\rangle &= (\vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{e}_I) |i\rangle \\ |\phi_f\rangle &= (\vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{e}_s) |f\rangle \\ |\phi_i(t)\rangle &= \exp(-i H_b t) |\phi_i\rangle \end{aligned}$$

onde H_b é o Hamiltoniano vibracional do estado excitado. Nessa formulação ϕ_i é um pacote de onda vibracional que é deslocado com relação à geometria de equilíbrio do estado eletrônico excitado, e $\phi_i(t)$ é um pacote de onda em movimento, mas localizado e que, na média, aproxima o movimento clássico.

A integral de recobrimento $\langle \phi_f | \phi_i(t) \rangle$ que aparece na equação (5) é uma função somente do tempo (uma vez especificados os estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$) e uma vez calculada, determina a intensidade Raman para qualquer frequência incidente ω_I através de uma semi-transformada de Fourier trivial. Consideradas como funções das coordenadas, $\phi_i(q)$ e $\phi_f(q)$ são funções de onda localizadas mais ou menos na região de equilíbrio do estado eletrônico fundamental (ou seja, na região de Franck-Condon).

Logicamente se a evolução temporal na superfície potencial do estado excitado remover $\Phi_i(q,t)$ para regiões remotas da região de Franck-Condon, a grandeza do recobrimento se torna novamente significativa. Entretanto, em geral ocorre que o recobrimento inicial, que dura da ordem de 10^{-15} segundos, determina completamente a intensidade Raman no estado Φ_f .

Define-se então uma FUNÇÃO DE ONDA RAMAN ,

$$(6) \quad \mathcal{R}(\omega_I, q) = \int_0^\infty \exp(i\tilde{\omega}_I t - \Gamma t) \Phi_i(q, t) dt$$

onde $\tilde{\omega}_I = \omega_I + Ei$

e esta função de onda não é em geral uma autofunção nem do estado fundamental nem do estado excitado.

Como uma função de q , $\mathcal{R}$ pode ter amplitude significativa num dado ponto q , somente se $\Phi_i(q, t)$ "amostrar" os pontos vizinhos de q antes que o fator de amortecimento $e^{-\Gamma t}$ anule o integrando, ou antes de ter se passado um tempo τ , tal que $\Delta\omega\tau < 1$, onde $\Delta\omega$ é a desintonia de ressonância.

Comparando as equações (5) e (6) temos que:

$$\alpha_{fi}(\omega_I) = \langle \Phi_f | \mathcal{R}(\omega_I) \rangle + \text{TNR}$$

ou seja, a intensidade Raman, para um estado final f é dado por sua projeção em $\mathcal{R}$.

A intensidade Raman é proporcional a $\omega_I \omega_s^3 |\alpha_{fi}|^2$ e no presente tratamento chega-se a :

$$I(\omega_s) = (\omega_I \omega_s^3 / 2\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(i\bar{\omega} t) \langle R | R(t) \rangle \quad (7)$$

onde $\bar{\omega} = -\omega_s + \omega_I + Ei/\hbar$, $|R\rangle = \mu_s |\mathcal{R}\rangle$
e $\mu_s = \mu_{ab} \cdot \vec{e}_s$

A interpretação do significado físico da equação (7) seria a seguinte: imaginamos que, ao se aplicar a frequência incidente ω_I às moléculas, criamos uma função de onda $R(\omega_I, q)$ na superfície de potencial superior que não é autofunção nem da superfície superior nem inferior. Essa função de onda pode então emitir um fóton e retornar para a superfície inferior. Quando a função de onda Raman é tratada como se fosse uma autofunção do estado superior ou inferior, então devemos esperar que o espectro seja determinado pela autocorrelação $\langle R | R(t) \rangle$, que é exatamente o que está contido na equação (7).

Os autores então se propõem a aplicar este método dependente do tempo diretamente à e à função de autocorrelação para gerar o espectro Raman de moléculas poliatômicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G. Placzek, Handbuch der Radiologie, E. Marx, ed., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1934, vol. VI, parte 2, 205.
2. A.C. Albrecht, J. Chem. Phys., 34, 1476 (1961).
3. P.M. Champion & A.C. Albrecht, Ann. Rev. Phys. Chem., 33, 353 (1982).
4. V. Hizhnyakov & I. Tehver, Phys. Status Solidi, 21, 755 (1967).
5. V. Hizhnyakov & I. Tehver, Phys. Status Solidi, B, 82, 89 (1977).
6. V. Hizhnyakov & I. Tehver, J. Luminescence, 18, 673 (1979).
7. E.J. Heller, R.L. Sundberg & D. Tannor, J. Phys. Chem., 86, 1822 (1982).

Apêndice - Usos e abusos dos conceitos de função de onda adiabática e acoplamento vibrônico.

Existem diversos conceitos básicos utilizados em Espectroscopia Molecular, e na teoria do ERR em particular, que por não terem sido definidos com clareza, são correntemente utilizados de maneira incorreta ou pelo menos ambígua. Acreditamos que boa parte das dificuldades encontradas na compreensão das teorias do ERR tem aí a sua origem. Neste apêndice, pretendemos esclarecer algumas das inconsistências normalmente encontradas no uso dos conceitos de APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA e ACOPLAMENTO VIBRÔNICO. O objetivo não é apresentar um tratamento teórico detalhado, uma vez que isso está disponível na literatura, mas antes, alertar para a enorme confusão na terminologia empregada.

A definição que normalmente transparece do uso da expressão ACOPLAMENTO VIBRÔNICO é a que associa a mesma ao acoplamento dos movimentos VIBRACIONAL e ELETRÔNICO. Esta definição, além de ser muito vaga é, em geral, incorreta. Outra definição encontrada com frequência associa o acoplamento vibrônico a uma correção da aproximação de Born-Oppenheimer. Neste caso o problema é que, em geral, não se definiu previamente com clareza o que vem a ser a "aproximação de Born-Oppenheimer" e se consultarmos diferentes autores, encontraremos definições diferentes. Em segundo lugar, ao se dizer que o "acoplamento vibrônico" corrige a aproximação de Born-Oppenheimer, não fica claro qual, das várias "aproximações" contidas na aproximação de Born-Oppenheimer está sendo corrigida. Estes são apenas alguns exemplos que demonstram a total falta de clareza na definição desses conceitos básicos.

APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA - Qualquer esquema teórico no qual a função de onda molecular total é expressa como um produto das funções de onda eletrônica e vibracional, corresponde a uma APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA. Como existem diversas

possibilidades na utilização das funções de onda eletrônica e vibracional, existem diversas aproximações adiabáticas, sendo que as três mais correntemente utilizadas são:

1. Aproximação adiabática grosseira (Crude Adiabatic - CA)
2. Aproximação adiabática de Born-Oppenheimer (BO)
3. Aproximação adiabática de Born-Huang (BH)

Portanto, ao se dizer num determinado problema de Mecânica Quântica Molecular, que estamos utilizando a aproximação adiabática, estaremos sendo ambíguos e, o mais grave, é que nem mesmo existe um consenso quanto à terminologia das três aproximações adiabáticas mais utilizadas, como mostra a tabela abaixo:

TABELA I: TERMINOLOGIAS

AUTORES	APROX. I	APROX. II	APROX. III
Ballhausen & Hansen [1]	CA	BO	BH
Engleman [2]	BO	--	--
Geldolf et al. [3]	Aprox. de Condon	BO	BO
Herzberg [4]	--	BO	--
Hirshfelder & Meath [5]	--	BO	Aprox. Adiab.
Jortner et al. [6]	--	--	BO
Bunker [7]	--	BO	Aprox. Adiab.
Longuet-Higgins [8]	CA	Aprox. Adiab.	Aprox. Adiab.

Como podemos ver pela consulta das tabelas I e II, diferentes autores usam nomes diferentes para se referir à

Tabela II-Equações envolvidas nas Aproximações I, II e III.

	AAG (I)	AABO (II)	AABH (III)
Função de Onda Adiabática	$\psi_{jt}^{CA}(r, Q) = \psi_j^0(r, Q_0) \chi_{jt}^{CA}(Q)$	$\psi_{jt}^{BO}(r, Q) = \psi_j(r, Q) \chi_{jt}^{BO}(Q)$	$\psi_{jt}^{BH}(r, Q) = \psi_j(r, Q) \chi_{jt}^{BH}(Q)$
Equação Eletrônica	$[T_e(r) + U(r, Q_0) - E_j^0(Q_0)] \times \psi_j^0(r, Q_0) = 0$	$[T_e(r) + U(r, Q) - E_j(Q)] \psi_j(r, Q) = 0$	$[T_e(r) + U(r, Q) - E_j(Q)] \psi_j(r, Q) = 0$
Equação Vibracional	$[T_N(Q) + V(Q) + E_j^0(Q_0) + \langle \psi_j^0(r, Q_0) \Delta U(r, Q) \psi_j^0(r, Q_0) \rangle - E_{CA}^j] \chi_{jt}^{CA}(Q) = 0$	$[T_N(Q) + V(Q) + E_j(Q) - E_{jt}^{BO}] \chi_{jt}^{BO}(Q) = 0$	$[T_N(Q) + V(Q) + E_j(Q) + \langle \psi_j(r, Q) T_N(Q) \psi_j(r, Q) \rangle - E_{jt}^{BH}] \chi_{jt}^{BH}(Q) = 0$
Aproximação Adotada	$\langle \psi_j^0(r, Q_0) \Delta U(r, Q) \psi_k^0(r, Q_0) \rangle = 0$ p/ $k \neq j$	$\langle \psi_j(r, Q) T_N(Q) \psi_k(r, Q) \rangle = 0$ $\langle \psi_j(r, Q) \frac{\partial}{\partial Q_n} \psi_k(r, Q) \rangle = 0$	$\langle \psi_j(r, Q) T_N(Q) \psi_k(r, Q) \rangle = 0$ p/ $k \neq j$ $\langle \psi_j(r, Q) \frac{\partial}{\partial Q_n} \psi_k(r, Q) \rangle = 0$

mesma aproximação adiabática, como também usam o mesmo nome para significar aproximações diferentes.

CORREÇÕES DAS APROXIMAÇÕES ADIABÁTICAS - Para muitas finalidades, o uso de funções de onda adiabáticas (grosseira, BO ou BH) é satisfatório. Existem por outro lado certas situações onde se torna necessário a introdução de correções para evitar o colapso dessas aproximações. Essas correções ainda mantêm o caráter adiabático das funções de onda, ou seja, é ainda possível escrevê-los na forma de um produto das funções de onda eletrônica e vibracional. Caso se necessite de funções de onda melhores, devemos abrir mão das aproximações adiabáticas e utilizar funções de onda verdadeiramente não adiabáticas.

1 - Correção da Aproximação Adiabática Grosseira (AAG)

Na AAG, a função de onda eletrônica $\Psi^0(r, Q_0)$, definida para uma configuração nuclear específica é usada em todo espaço das coordenadas Q , ou em outras palavras, a função de onda eletrônica não depende de Q . A correção consiste em introduzir essa dependência.

É conveniente expressar $U(r, Q) = U(r, Q) - U(r, Q_0)$ como uma série de Taylor em torno de Q_0

$$(1) \Delta U(r, Q) = \sum_n \left[\frac{\partial U(r, Q)}{\partial Q_n} \right]_0 Q_n + \frac{1}{2} \sum_n \sum_m \left[\frac{\partial^2 U(r, Q)}{\partial Q_n \partial Q_m} \right]_0 Q_n Q_m + \dots$$

Através da teoria de perturbação, a função de onda corrigida é expressa como:

$$(2) \Psi_i(r, Q) = \Psi_i^0(r, Q_0) + \sum_{j \neq i} A_{ji}(Q) \Psi_j^0(r, Q_0)$$

onde

$$(3) A_{ji}(Q) = \frac{\langle \Psi_j^0(r, Q_0) | \Delta U(r, Q) | \Psi_i^0(r, Q_0) \rangle}{\epsilon_i^0(Q_0) - \epsilon_j^0(Q_0)}$$

$$+ \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0(r, Q_0) | \Delta U(r, Q) | \Psi_k^0(r, Q_0) \rangle \langle \Psi_k^0(r, Q_0) | \Delta U(r, Q) | \Psi_i^0(r, Q_0) \rangle}{[\epsilon_i^0(Q_0) - \epsilon_j^0(Q_0)] [\epsilon_i^0(Q_0) - \epsilon_k^0(Q_0)]}$$

Introduzindo-se (1) em (3), temos

$$\begin{aligned} A_{ji}(Q) = & \sum_n \langle \Psi_j^0(r, Q_0) | \left[\frac{\partial U(r, Q)}{\partial Q_n} \right]_0 | \Psi_i^0(r, Q_0) \rangle Q_n + \\ & + \sum_n \sum_m \left[\frac{\langle \Psi_j^0(r, Q_0) | \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U(r, Q)}{\partial Q_n \partial Q_m} \right]_0 | \Psi_i^0(r, Q_0) \rangle}{\epsilon_i^0(Q_0) - \epsilon_j^0(Q_0)} + \right. \\ (4) \quad & + \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0(r, Q_0) | \left[\frac{\partial U(r, Q)}{\partial Q_n} \right]_0 | \Psi_k^0(r, Q_0) \rangle \langle \Psi_k^0(r, Q_0) | \left[\frac{\partial U(r, Q)}{\partial Q_m} \right]_0 | \Psi_i^0(r, Q_0) \rangle}{[\epsilon_i^0(Q_0) - \epsilon_j^0(Q_0)] [\epsilon_i^0(Q_0) - \epsilon_k^0(Q_0)]} \times \\ & \left. \times Q_n Q_m + \dots \right] \end{aligned}$$

As expressões (2) e (3) ou (2) e (4) constituem a chamada expansão de Herzberg-Teller (HT) e a função de onda corrigida

$$\Psi_i(r, Q) = \Psi_i^0(r, Q_0) + \sum_{j \neq i} A_{ji}(Q) \Psi_j^0(r, Q_0)$$

é muitas vezes chamada de função de onda adiabática de Herzberg-Teller.

A correção introduzida nas funções de onda eletrônicas da AAG (e as correções correspondentes nas funções de onda AABO e AABH) é geralmente conhecida como ACOPLAMENTO VIBRÔNICO, o que novamente é uma terminologia confusa, uma vez que acoplamento vibrônico é normalmente utilizado para expressar o acoplamento entre as funções de onda eletrônica e vibracional e é exatamente esse acoplamento que impede que

a função de onda vibrônica seja escrita como um produto. Obviamente esse não é o caso da função de onda na AAG corrigida pelo chamado "acoplamento vibrônico" de HT, pois esta correção envolve apenas a parte eletrônica da função de onda vibrônica:

$$\Psi_{jt}(r, Q) = [\Psi_i^0(r, Q_0) + \sum_{j \neq i} A_{ji}(Q) \Psi_j^0(r, Q_0)] \chi_{jt}(Q)$$

ou seja, a função de onda na AAG corrigida ainda é adiabática e portanto não pode envolver um acoplamento da parte eletrônica com a vibracional, ou um acoplamento vibrônico. O significado físico da correção é que a função de onda eletrônica passa a ter uma dependência das coordenadas nucleares. Ballhausen e Hansen [1] introduziram o termo aproximação adiabática de Herzberg-Teller, para enfatizar a natureza adiabática da função de onda resultante, que portanto não envolve acoplamento vibrônico algum.

A melhoria da aproximação adiabática de Born-Oppenheimer conduz à AABH, ou seja, esta correção envolve a introdução do elemento de matriz diagonal com relação ao operador $\hat{H}_{el}$ que é desprezado na AABO. Esta correção é normalmente chamada de correção diagonal para o movimento nuclear.

A melhoria nas aproximações adiabáticas consiste em se adotar funções de onda não adiabáticas, que em geral são muito mais complexas e, felizmente, raramente necessárias dentro da maioria dos problemas de Espectroscopia Molecular.

REFERÊNCIAS

1. C.J. Ballhausen & A.E. Hansen, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 23, 15 (1972).
2. R. Engleman, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, Wiley, New York, 1972.
3. P.A. Geldolf, R.P.H. Rettschnick & G.J. Hoytink, *Chem. Phys. Lett.*, 10, 549 (1971).
4. G. Herzberg, *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Amsterdam, 1966.
5. J.O. Hirshfelder & W.J. Meath, *Adv. Chem. Phys.*, 12, 3 (1967).
6. J. Jortner, S.A. Rice & R.M. Hochstrasser, *Adv. Photochem.*, 7, 149 (1969).
7. P.R. Bunker, *J. Molec. Spectrosc.*, 28, 422 (1968).
8. H.C. Longuet-Higgins, *Adv. Spectrosc.*, 2, 429 (1961).

2. A ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE COMO UMA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA VIBRÔNICA: REVISÃO DE ALGUNS SISTEMAS INVESTIGADOS

Como enfatizamos na discussão dos aspectos teóricos do efeito Raman, este efeito é normalmente introduzido dentro do contexto da espectroscopia vibracional, juntamente com a espectroscopia de absorção no infravermelho. Sem a menor dúvida, a espectroscopia Raman como técnica de espectroscopia vibracional tem se mostrado de enorme utilidade, possibilitando a obtenção de informações estruturais nos mais variados sistemas, sejam orgânicos, inorgânicos, biológicos, líquidos, sólidos amorfos ou cristalinos, gasosos, etc. No entanto, deixar de reconhecer a natureza essencialmente vibrônica do efeito Raman, ordinário ou ressonante, implica em mascarar sua compreensão mais profunda. No caso do efeito Raman ressonante essa natureza vibrônica fica transparente nos tratamentos teóricos, onde se percebe que o perfil de ressonância e a curva de absorção contém essencialmente a mesma informação, pois podem em princípio serem obtidos um do outro a partir de uma transformação matemática. Assim, não deve causar surpresa o fato de que grande parte das aplicações do efeito Raman ressonante envolve o seu uso no esclarecimento da natureza de transições eletrônicas em sistemas cuja complexidade vai desde moléculas diatômicas até moléculas altamente complexas de interesse biológico.

Dentro desse contexto, tem se destacado o uso da espectroscopia Raman ressonante, como uma importante técnica coadjuvante na investigação de transições eletrônicas em compostos de coordenação [1]. Isso é bastante fácil de se compreender se levarmos em conta que nesses sistemas a caracterização das transições de transferência de carga (TTC) ligante--metal ou metal--ligante é um passo muito

importante para se inferir conclusões estruturais e, eventualmente, relacioná-la com o comportamento fotoquímico, cinético, eletroquímico, etc. Torna-se difícil enfatizar a importância da espectroscopia eletrônica no desenvolvimento da Química de Coordenação, pois desde os seus primórdios os compostos de coordenação chamaram a atenção devido suas soluções serem altamente coloridas. Por outro lado, todo o desenvolvimento das teorias de campo cristalino e campo ligante se baseou essencialmente em parâmetros derivados do espectro eletrônico.

Meu interesse pelo efeito Raman ressonante se iniciou durante o trabalho de Tese de Doutorado, ocasião em que o desenvolvimento teórico se encontrava num estágio de intensa atividade. Nessa época apareceram na literatura alguns trabalhos que despertaram nossa atenção pelas implicações que poderiam ter com relação aos fundamentos teóricos do efeito Raman ressonante. Um deles envolvia o efeito Raman do íon $[\text{Mo}_6\text{Cl}_6]^{4-}$ e mostrava que a intensificação ressonante era observada mesmo para excitação razoavelmente afastada da ressonância [2]. Reinvestigamos esse sistema obtendo os espectros Raman com várias radiações excitantes, inclusive com o uso de diversas radiações de um laser de corante, o que permitiu seguir quase continuamente a curva de absorção no seu pico. Investigamos tanto o espectro de absorção como os espectros Raman em diversas temperaturas, até ca. 12K, e pudemos demonstrar que o aparente desvio da intensificação ressonante, em relação ao que era previsto a partir do espectro de absorção, na verdade era devido à população de estados vibracionais excitados no estado eletrônico fundamental do íon $[\text{Mo}_6\text{Cl}_6]^{4-}$ [3].

Outro problema que nos chamou a atenção na época foi levantado por uma publicação de Stein et al. [4] que tratava do efeito Raman anti-ressonante, explicado pela interferência entre os momentos de transição de duas transições eletrônicas, envolvendo tanto os componentes reais como imaginários. Testamos esse modelo para uma

espécie bastante simples, o íon rutenato, RuO_4^{2-} , que possibilitou inclusive confirmar a atribuição do seu espectro eletrônico [5].

Pode-se dizer que nesses trabalhos estávamos utilizando as moléculas para compreender o efeito Raman ressonante. No estágio seguinte, passamos a utilizar o efeito Raman ressonante para compreender as moléculas, ou seja, passamos a utilizá-lo como ferramenta para auxiliar na interpretação das transições eletrônicas. Dentro desta perspectiva, estivemos durante os últimos 10 anos envolvidos com a espectroscopia Raman ressonante de compostos de coordenação e de complexos moleculares. Passaremos, a seguir, a discutir alguns dos resultados que julgamos mais relevantes dentro dessa linha de pesquisa.

Minha atividade dentro da espectroscopia Raman ressonante de compostos de coordenação resulta em grande parte de trabalhos desenvolvidos em colaboração com o grupo de pesquisa liderado pelo Prof. H.E. Toma, onde se procurou acoplar essa técnica a outras existentes no seu laboratório, para melhor compreensão da natureza dos estados excitados de compostos de coordenação.

A - ESTUDOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO:

- 1 - A Resonance Raman Investigation of the CT Spectra and Photochromism of the Binuclear Complex $(\text{NH}_4)_2\text{Ru}^{II}(\mu\text{-pyrazine})\text{Cu}^{II}$. [6]

Neste trabalho a preocupação foi não somente caracterizar a natureza da TTC metal-ligante em 508 nm, através da intensificação de vários modos totalmente simétricos da pirazina, mas, acima de tudo, de utilizar o efeito Raman ressonante para confirmar o mecanismo envolvido no fotocromismo dessa espécie. Nesse sentido, este trabalho foi

o primeiro a aparecer na literatura e, de certa forma, pode ser considerado como o precursor da utilização do efeito Raman ressonante na caracterização de espécies transientes. A conclusão importante foi a confirmação do mecanismo proposto para o fotocromismo, ou seja, a absorção de fótons de frequência correspondente a TTC metal-ligante estimula a transferência eletrônica entre os dois centros metálicos:

seguido pela regeneração do complexo inicial através do processo inverso. Isso foi demonstrado através do espectro Raman ressonante, pois a espécie de Ru(II)-Cu(II) possui intensa banda de absorção em 508 nm, enquanto que a espécie de Ru(III)-Cu(I) é praticamente incolor, ou seja, a transferência eletrônica fotoestimulada produz o "descoloramento" da solução.

Obtendo-se os espectros Raman com cela estática ou giratória podemos manter o "descoloramento" ou, por difusão, regenerar a espécie absorvedora. Em outras palavras, o aparecimento e desaparecimento da espécie colorida foi monitorada através do aparecimento e desaparecimento do seu espectro Raman ressonante, realizando-se vários ciclos que demonstraram não se tratar de processo de fotodecomposição reversível.

2 - Mixed Valence Properties of a Pyrazine Bridged Ruthenium Iron Complex.[7]

Neste trabalho a espécie binuclear $(\text{CN})_n\text{Fe-pz-Ru}(\text{NH}_3)_m$ onde $n=0$ para o complexo II-III e $n=-1$ para o complexo II-II foi investigada através da espectroscopia Raman ressonante e voltametria cíclica, que permitiram caracterizá-la como de classe II, ou de valência fixa. Este trabalho foi também um dos primeiros a combinar técnicas eletroquímicas e espectroscópicas no estudo de espécies binucleares de

valência mista, uma área que passou a ser intensamente investigada principalmente através da espectroscopia Raman ressonante [1].

3 - Chromophore Selective Resonance Raman Effect in Some Heme Model Compounds.[8]

Uma das áreas em que a espectroscopia Raman ressonante tem se destacado é na investigação estrutural de moléculas biologicamente relevantes. Dentro desse contexto merece destaque as investigações sobre os espectros Raman de metaloporfirinas e espécies relacionadas, que abriram novas perspectivas para a interpretação dos espectros eletrônicos dessas espécies. Na ocasião em que se resolveu desenvolver este trabalho, surgiu uma publicação que reportava o espectro Raman ressonante de adutos de piridina de diversos metaloporfirinas, com excitação através das bandas Soret, alfa e beta, e mostrava boa concordância dos perfis de excitação com os modelos teóricos, que assumiam acoplamento vibrônico de dois estados excitados na porção porfirínica do cromóforo, enquanto que se sugeria que o outro cromóforo envolvia a TC direta do metal para a piridina. Em outras palavras, se sugeria a possibilidade da intensificação ressonante seletiva dos modos associados a dois cromóforos independentes, sem no entanto apresentar evidências disso. Resolveu-se, então, investigar as espécies $\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{py})_2$ e $\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{dmpz})_2$, onde dmg =dimetilglioxina e dmpz =dimetilpirazina, que podem ser considerados como compostos modelos do heme e oferecem a vantagem de serem muito mais simples que as metaloporfirinas.

A excitação dos espectros Raman em ressonância com as TTC mostrou a intensificação seletiva de modos envolvendo o ligante axial e equatorial. Este foi o primeiro trabalho mostrando a intensificação seletiva associada com a excitação de TTC em cromóforos diferentes, dentro de uma mesma espécie.

3 - Resonance Raman Spectra of the Heptanuclear $([\text{Ru}(\text{bpz})_3][\text{Ru}(\text{NH}_3)_6])^{4+}$ Complex, Excitation profiles for Three Overlapping Metal-To-Ligand Charge-Transfer Bands. [9]

Compostos de coordenação envolvendo vários centros metálicos têm sido objeto de intensa investigação, devido suas peculiares propriedades químicas. Em particular, espécies multinucleares de rutênio foram recentemente reportadas, contendo até 7 centros metálicos e como ligantes centrais moléculas de bipyrazina (bpz). A interpretação do espectro eletrônico dessa espécie se torna particularmente complexa, pois envolve a sobreposição de 3 bandas de TC Metal-Ligante, duas delas envolvendo TC dos átomos de rutênio periféricos para a bipyrazina e uma terceira envolvendo TC do rutênio central para o ligante. Dada a complexidade do problema foi necessário investigar isoladamente o efeito Raman ressonante das espécies $([\text{Ru}(\text{bpz})_3][\text{Ru}(\text{NH}_3)_6])^{4+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{bpz}]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{bpz}]^{4+}$.

A comparação dessas espécies permitiu analisar o perfil de excitação da espécie heptanuclear em termos dos 3 cromóforos envolvidos. Acreditamos que esta investigação teve o mérito de, pela primeira vez, empregar a espectroscopia Raman ressonante para a resolução de um conjunto de TTC sobrepostas no espectro de absorção

4 - Kinetics, Electrochemistry and Resonance Raman Spectra of the (2-Mercaptopyridine)(EDTA)Ruthenium(III) Complex. [10]

Neste trabalho investigou-se com o uso de técnicas cinéticas, eletroquímicas e espectroscópicas a reação de complexos pentadentados de Ru(II) e Ru(III) EDTA com

2-mercaptopyridina. Esse ligante existe em solução aquosa como mistura tautomérica mercapto-tiona, ambos capazes de coordenar-se ao metal. Estudos anteriores haviam mostrado que a reação conduz a uma mistura de uma espécie verde e uma vermelha, que provavelmente deveriam ser os dois isômeros de ligação envolvendo a coordenação do HSp_y nas suas duas formas tautoméricas. A espectroscopia Raman ressonante foi utilizada para caracterizar a coordenação existente nas espécies verde e vermelha do complexo de Ru(III), através do exame dos modos vibracionais intensificados nos respectivos espectros Raman ressonante. Mostrou-se, assim, que o complexo vermelho corresponde à estrutura com coordenação através do enxôfre, enquanto que o complexo verde envolve a formação de um quelato, com coordenação por S e N.

5 - Cyclic Voltammetry and Resonance Studies of the (Pyridine-2-carbaldoxime)tetracyanoferrate(II) Complex : Evidence of a Nitroso-Oxime equilibrium.[11]

O equilíbrio nitroso-oxima em compostos de coordenação se constitui num exemplo interessante de rearranjo estrutural do ligante, que até então havia sido pouco investigado. Por outro lado, evidências eletroquímicas no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{pyCHNOH}]^{2-}$ apontavam para a existência de duas espécies em equilíbrio, como se esperaria para um sistema envolvendo equilíbrio oxima-nitroso. Por outro lado, já era bem conhecido que a excitação dos espectros Raman de complexos contendo o cromóforo Fe(II)-diimina, em ressonância com a transição de TC metal-ligante dão origem a significativa intensificação de modos vibracionais daquele cromóforo. Sabia-se, também, que a posição do referido equilíbrio era função do pH, sendo que em pH por volta de 10 somente a forma nitroso está presente, a forma oxima predominando na faixa de pH entre 4 e 7. A obtenção dos espectros Raman em diferentes valores de pH mostrou claramente a mudança da natureza do grupo cromóforo

envolvido, ou seja, a passagem do cromóforo Fe(II)-oxima para o cromóforo Fe(II)-nitroso.

Acreditamos que a análise desse conjunto de investigações envolvendo o uso da espectroscopia Raman ressonante em sistemas altamente relevantes para a Química de Coordenação mostre a grande versatibilidade da mesma como técnica de espectroscopia vibrônica para auxiliar na solução de problemas estruturais das mais diversas naturezas. A disponibilidade de lasers continuamente sintonizáveis em toda a região do visível e de lasers na região do UV nos permite antever uma contribuição cada vez mais significativa da técnica no estudo dos espectros eletrônicos em geral e dos espectros eletrônicos de compostos de coordenação em particular. Por outro lado, o desenvolvimento de lasers de pulsos ultra-curtos está trazendo para mais perto da realidade a possibilidade da espectroscopia Raman ressonante de espécies em estados excitados [12].

B - ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE DE COMPLEXOS MOLECULARES

Dentro da linha de pesquisa envolvendo a espectroscopia vibracional de complexos moleculares, tivemos a oportunidade de realizar algumas investigações utilizando o efeito Raman ressonante para caracterizar a interação doador-aceptor em complexos moleculares. Em muitos casos, a interação doador-aceptor em um complexo molecular é bastante fraca no estado fundamental, ou seja, o grau de transferência de carga é muito pequeno, fazendo com que o espectro vibracional do complexo seja praticamente uma superposição dos espectros vibracionais do doador e do acceptor. No entanto, essa interação pode ser significativa no estado excitado. Uma das características dessa interação é a presença no espectro eletrônico de uma transição de transferência de carga, cuja posição depende basicamente do potencial de ionização do doador e da afinidade eletrônica do acceptor. A excitação dos

espectros Raman dessas espécies, em ressonância ou pré-ressonância com a transição de transferência de carga, deve, em princípio, conduzir a uma intensificação de modos vibracionais mais diretamente envolvidos nos centros de doação e recepção de carga. Discutiremos a seguir alguns resultados mais significativos que obtivemos dentro dessa linha de pesquisa.

1 - The Pre-Resonance Raman Effect of the SO_2 Clathrate of Hydroquinone.[13]

Com o crescente interesse pela Química de Compostos de Inclusão, houve um renovado interesse na compreensão das interações convidado-hospedeiro nos clatratos. Os clatratos formados por hidroquinona e moléculas simples como SO_2 , CO , HCl , HBr , etc., estão entre os primeiros a terem suas estruturas investigadas cristalograficamente, através dos trabalhos pioneiros de Powell [14]. A partir desses dados chega-se a conclusão que a interação das moléculas de hidroquinona com as moléculas convidadas é desprezível, o que também é confirmado pelos espectros vibracionais, que mostram uma perfeita sobreposição dos espectros do hospedeiro e do convidado. No entanto, no caso do clatrato de hidroquinona com SO_2 , nos chamou a atenção o fato do mesmo ser amarelo, enquanto que seus componentes são incolores, não havendo na literatura nenhuma proposição para explicar isso. Resolvemos, então, utilizar o efeito Raman pré-ressonante para tentar esclarecer a natureza da transição responsável pela cor do clatrato. O espectro eletrônico mostra a presença de uma banda intensa e larga centrada em ca. 300 nm, enquanto que a hidroquinona pura mostra uma banda em ca. 290 nm e o SO_2 puro, uma banda fraca em ca. 295 nm. Portanto, somente a partir do espectro eletrônico fica muito difícil se tirar conclusões a respeito da natureza dessa banda no clatrato. O espectro Raman pré-ressonante do clatrato, por sua vez, mostra a intensificação de modos

vibracionais do anel da hidroquinona e do estiramento simétrico do SO_2 , resultado que sugere fortemente a formação de um complexo pi, envolvendo a hidroquinona como espécie doadora e o SO_2 como ácido de Lewis. O dióxido de enxofre sabidamente interage fracamente com hidrocarbonetos aromáticos, dando origem à formação de complexos bastante fracos; no caso da hidroquinona essa interação ocorre com os dois componentes, formando um clatrato. O ponto importante a ser destacado é que as frequências vibracionais são propriedades do estado fundamental e, portanto, o fato de não mostrarem deslocamentos implica que a interação no estado fundamental é muito fraca. A intensidade Raman, por sua vez, depende de propriedades do estado fundamental e do estado excitado, principalmente com condições de ressonância, podendo dessa maneira nos fornecer informações sobre a interação no estado excitado.

2 - Pre-Resonance Raman Effect of 1,2,3,4-Thiatriazol-5-Thiolate and of its Molecular Complex with Sulphur Dioxide.[15]

O íon CS_2N_3^- , formado pela reação de CS_2 com N_3^- , apresenta propriedades químicas que o colocam juntamente com os pseudo-haletos. A sua não-usual estrutura cíclica contendo C, N e S despertou recentemente o interesse teórico, tendo sido realizados cálculos semi-empíricos que apontaram para uma substancial estabilização do anel, devido à delocalização do sistema de 8 elétrons pi [16]. Esses cálculos fornecem ainda as posições das transições eletrônicas, que concordam razoavelmente com os dados experimentais. Foram várias as razões que nos levaram a realizar esta investigação: o espectro eletrônico do íon mostra uma banda intensa em ca. 320 nm, atribuída a uma sobreposição de duas transições ($n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$), havendo interesse em se confirmar a natureza dessas transições e, por outro lado, ao investigarmos o comportamento dessa

espécie frente a vários ácidos de Lewis fracos conseguimos isolar seu aduto com SO_2 , cujo espectro eletrônico apresenta uma banda intensa com características de uma banda de transferência de carga e, novamente, o efeito Raman ressonante poderia ser de grande utilidade para caracterizar a transição.

Assim sendo, foi feito um estudo Raman pré-ressonante tanto do íon livre como de seu aduto com SO_2 , em ambos os casos sendo verificada substancial intensificação de vários modos. No caso do íon CS_2N_3^- observa-se a intensificação de um grande número de modos vibracionais do anel, o que evidencia o caráter delocalizado do cromóforo e sugere que a transição eletrônica relevante para a intensificação é a transição $\pi\text{-}\pi^*$. No caso do complexo molecular com SO_2 os espectros Raman mostram que, em geral, os deslocamentos vibracionais dos modos associados ao doador são pequenos, enquanto que para o SO_2 o deslocamento já é significativo, o que indica o caráter π do doador. A intensificação substancial do estiramento simétrico do SO_2 confirma que a interação no estado excitado é significativa, enquanto que a presença de mais de uma banda na região de estiramento do SO_2 nos indica a presença no aduto de moléculas de SO_2 não equivalentes, interagindo com sítios diferentes de doação de carga.

3 - The Pre-Resonance Raman Effect of the Species $\text{I}^-\cdot\text{SO}_2$ and $\text{SCN}^-\cdot\text{SO}_2$. [17]

Um dos aspectos mais relevantes, no estudo de complexos moleculares em solução, diz respeito às interações específicas e não específicas entre soluto e solvente. Em outras palavras, as interações que dão origem ao fenômeno conhecido como solvatação podem se tornar suficientemente fortes para que existam espécies discretas e bem definidas, que podem ser consideradas como complexos moleculares estáveis envolvendo soluto e solvente. Dentro desse

contexto, nos chamou a atenção a altíssima solubilidade de haletos alcalinos em SO_2 , líquido, em especial no caso de iodetos. De fato, Burrow [18] havia realizado um estudo espectroscópico detalhado das espécies formadas nessas soluções, sugerindo que a intensa banda de absorção presente no espectro eletrônico seria uma banda de transferência de carga envolvendo os íons haletos e o dióxido de enxofre. Mais recentemente, o interesse pelo esclarecimento dessa interação foi intensificado pelo fato de ter sido constatado um substancial aumento da eficiência de baterias de lítio quando se emprega como solução eletrolítica haletos alcalinos dissolvidos em solventes orgânicos saturados com SO_2 . Resolvemos, então, investigar alguns desses sistemas através do efeito Raman ressonante, que mostrou, tanto no caso do sistema $\text{I}^- \cdot \text{SO}_2$ como do sistema $\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$, uma substancial intensificação do estiramento simétrico SO_2 ao se aproximar a radiação excitante das intensas bandas de absorção presentes nas respectivas soluções. Este fato e o aparecimento da harmônica do referido modo mostraram claramente a natureza de transferência de carga da interação, permitindo-nos concluir tratar-se de interação específica, ou em outras palavras, permitindo concluir que os chamados solvatos de SO_2 dos haletos alcalinos são complexos de transferência de carga relativamente estáveis. Acreditamos que os resultados aqui obtidos sejam relevantes dentro do contexto de reações químicas em solventes não aquosos, onde muitas vezes a alteração significativa da reatividade, com relação ao meio aquoso, pode estar relacionada à formação, numa primeira etapa, de solvatos envolvendo o tipo de interação específica de transferência de carga aqui verificado.

REFERÊNCIAS

1. R.J.H. Clark and T.J. Dines, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 25, 131 (1986).
2. R.J.H. Clark and M.L. Franks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 2691 (1975).
3. P.S. Santos, M.L.A. Temperini and O. Sala, *Chem. Phys. Letters* 56, 148 (1978).
4. P. Stein, V. Miskowski, W.H. Woodruff, J.P. Griffin, K.G. Werner, B.P. Gaber and T.G. Spiro, *J. Chem. Phys.*, 64, 2159 (1976).
5. P.S. Santos, M.L.A. Temperini and O. Sala, *J. Mol. Struct.* 53, 31 (1979).
6. H.E. Toma and P.S. Santos, *Inorg. Chim. Acta*, 24, 61 (1977).
7. H.E. Toma and P.S. Santos, *Can. J. Chem.*, 55, 3549 (1977).
8. H.E. Toma, P.S. Santos and L.A. Morino, *Inorg. Chim. Acta (Bio)*, 108, 25 (1985).
9. H.E. Toma, P.S. Santos and A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 27, 3850 (1988).
10. M.P. Mattioli, H.E. Toma, P.S. Santos e L.A. Oliveira, *Polyhedron*, 6, 603 (1987).
11. H.E. Toma and P.S. Santos, *Inorg. Chem.*, 26, 3218 (1987).
12. H-O. Hamaguchi, Plenary Lecture, *Proceed. XIth. Int. Conf. Raman Spectroscopy*, London, 1988.
13. P.S. Santos and P.C. Isolani, *Chem. Phys. Letters*, 67, 487 (1979).
14. D.E. Palin and H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*: (1947), 208; (1948), 571 & 815.
15. P.S. Santos and J.G.N. Santos, *J. Raman Spectr.*, 19, 463 (1988).
16. M. Conti, D.W. Franco and Tersic, *Inorg. Chim. Acta*, 113, 71 (1986).
17. P.S. Santos, J.G.N. Santos and D.L.A. Faria, *J. Mol. Struct.*, 161, 15 (1987).
18. D.F. Burrow, *Inorg. Chem.* 11, 573 (1972).

3. O EFEITO RAMAN RESSONANTE DE ÍONS METALODITIOCROCONATOS

INTRODUÇÃO

Devido ao caráter aromático dos íons oxocarbônicos, pensou-se inicialmente na possibilidade de sua interação com íons de metais de transição com formação de complexos pi tipo sanduiche, como ocorre tipicamente com ciclopentadieno, por exemplo. Na verdade, tais complexos nunca foram descobertos e, por outro lado, sabe-se que esses íons interagem com os íons metálicos através do enxênio, funcionando como ligantes mono ou bidentados. No caso dos íons esquarato e croconato, cujos complexos com alguns metais de transição já foram objeto de estudos estruturais preliminares, sabe-se que dão origem a uma interessante classe de polímeros inorgânicos [1,2].

Por outro lado, ditioligantes insaturados têm sido objeto de muitos estudos, devido às interessantes propriedades estruturais e espectroscópicas dos compostos de coordenação à que dão origem [3-5]. Na tentativa de preparar ditioligantes com pronunciado caráter aromático foi preparado o íon ditiõesquarato, cujo complexo com Ni(II) foi objeto de estudos cristalográficos, que revelaram uma significativa distorsão da esfera de coordenação MS_4 , em contraste com o que ocorre com ligantes da família do 1,2-ditioleno, onde a esfera de coordenação é quadrado planar. Isso foi racionalizado em termos da tensão do anel de quatro membros, que não permitiria se chegar à coordenação quadrado planar sem distorções significativas. Por outro lado, a comparação dos dados estruturais disponíveis para os ânions oxocarbônicos e a interpolação das distâncias M-S e C-S típicas sugeriram que o ânion 1,2-ditiocroconato daría origem a compostos de coordenação com esferas de coordenação MS_4 quadrado planares sem distorções significativas. Com a intenção de testar essas previsões foi sintetizado o íon ditiocroconato na forma de seu sal de potássio e estudado

sua interação com alguns íons de metais de transição [6]. O estudo espectrofotométrico das soluções intensamente coloridas formadas mostrou que no caso de Ni^{2+} e Cu^{2+} os complexos envolvem uma relação metal:ligante de 1:2, enquanto que para Co^{2+} há evidências da oxidação do metal, formando complexo de Co^{3+} na relação 1:3. Os espectros de absorção dessas espécies mostram a presença de bandas intensas na região do visível-UV, que sugerem transições de transferência de carga. Por outro lado, o estudo dos espectros eletrônicos de complexos envolvendo ditioligantes tem revelado várias dificuldades na sua interpretação. Uma delas provém do fato de que nesses complexos transições de transferência de carga (TTC) de baixa energia e alta intensidade muitas vezes mascaram as transições d-d, normalmente muito mais fracas. Uma dificuldade adicional existe com relação à natureza da TTC, pois enquanto alguns autores a atribuem como envolvendo uma transição metal--ligante, outros autores preferem caracterizá-la como ligante--metal [7].

O exame dos diversos trabalhos disponíveis na literatura, a respeito da espectroscopia eletrônica de complexos de ditioligantes, mostra outro aspecto, pelo menos estranho, nas atribuições propostas, ou seja, a atribuição de transições d-d a bandas bastante intensas envolvendo absorvidades molares da ordem de 10^3 , sendo que em alguns desses casos as evidências cristalográficas apontam para uma coordenação planar quadrada sem distorções apreciáveis [8].

Resumindo, podemos dizer que passadas várias décadas ainda não se dispõe de uma interpretação satisfatória dos espectros eletrônicos desses complexos. Procuramos, neste trabalho, utilizar a espectroscopia Raman ressonante no sentido de esclarecer alguns desses pontos mencionados, que são extensivos a complexos envolvendo ditioligantes em geral, como também, obter algumas informações específicas dos metaloditiotiocroconatos.

PARTE EXPERIMENTAL

Os metaloditiotiocroconatos foram obtidos a partir da mistura de soluções aquosas de nitratos de metais de transição (Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+}) e de ditiotiocroconato de sódio (Na_2dtc), esta última em excesso de pelo menos 3 vezes. Os íons $[\text{Cu}(\text{dtc})_2]^{2-}$ e $[\text{Ni}(\text{dtc})_2]^{2-}$ foram isolados na forma de sais de tetrametilamônio, enquanto que o íon $[\text{Co}(\text{dtc})_2]^{2-}$ foi isolado na forma de seu sal de sódio, pela adição de etanol e resfriamento.

Os espectros visível-UV foram obtidos num espectrofotômetro CARY 2300, enquanto que os espectros Raman, excitados por diversas linhas de lasers de Ar^+ e Kr^+ foram obtidos com o uso do equipamento já descrito anteriormente. A estabilidade das soluções dos complexos (ca. 10^{-3} M) foi testada através de seus espectros de absorção, obtidos antes e depois da irradiação com laser. No caso dos complexos de cobre e níquel, o padrão interno foi a banda em 918 cm^{-1} do próprio solvente (CH_3CN), enquanto que no caso do complexo de cobalto utilizou-se a banda em 980 cm^{-1} do íon SO_4^{2-} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para maior facilidade na discussão, consideraremos cada um dos metaloditiotiocroconatos separadamente.

$[\text{Ni}(\text{dtc})_2]^{2-}$ - Os espectros Raman, excitados pelas radiações indicadas, estão mostrados na Figura 1. O espectro de absorção na região Vis-UV, juntamente com os perfis de ressonância dos modos vibracionais mais significativamente intensificados estão mostrados na Figura 2. Como pode ser visto nessa figura, o espectro eletrônico apresenta várias

Figura 1. Espectro Raman de Ni(dtc)_2^{2-} , excitado pelas radiações indicadas. As bandas Raman assinaladas com + são devidas ao solvente.

Figura 2. Espectro de absorção e perfis de excitação Raman para vários modos do $\text{Ni}(\text{dte})_2^{2-}$. Para detalhes ver o texto.

bandas intensas: 645 nm, 515 nm, 427 nm (ombro) e 385 nm. Com as radiações laser disponíveis, só nos foi possível estudar o comportamento Raman ressonante com relação às duas transições de energia mais baixa, que passamos a discutir.

Como pode ser visto na fig. 2, a excitação do espectro Raman em ressonância com a transição em 645 nm produz a intensificação de vários modos, principalmente daqueles em 475 e 1195 cm^{-1} , enquanto que a ressonância com a transição em 515 nm não conduz à intensificação de nenhum dos modos observados. Estes resultados sugerem claramente que as duas transições são de natureza diferente e nesse ponto a comparação com espectros eletrônicos de outros complexos de níquel envolvendo ditio ligantes traz mais dúvidas do que esclarecimentos. De fato, nos espectros eletrônicos da espécie $\text{Ni}(\text{Dtb})_2$, onde Dtb=ditiobenzoato, com simetria proposta D_{4h} , a banda em 657 nm ($\log \epsilon = 3,32$) foi atribuída à uma transição de TC. No caso da espécie $\text{Ni}(\text{Dtb})_2\text{S}$ a situação é ainda mais estranha, pois a banda em 564 nm ($\log \epsilon = 4,16$) foi atribuída à transição d-d, enquanto que a banda em 526 nm ($\log \epsilon = 4,26$) foi atribuída à transição de TC [8]. De fato, num exame das atribuições propostas para uma série de complexos de níquel com ditioligantes (ditiocarbamatos, xantatos, ditiolatos, ditiocarbimatos, etc.), envolvendo da ordem de 15 espécies, a transição de mais baixa energia foi invariavelmente atribuída à transição d-d, independentemente do valor de coeficiente de absortividade molar [7]. No caso da espécie $[\text{Ni}(\text{dtc})_2]^{2-}$, embora não seja possível medir com precisão as absortividades molares das duas bandas de menor energia, devido sobreposição parcial, sua deconvolução manual permite estimar que esses valores são da mesma ordem de grandeza, embora o erro cometido com relação à segunda banda possa ser muito grande, devido sua vizinhança com uma banda muito intensa. De qualquer maneira, não se dispondo de informações adicionais, a comparação com os dados disponíveis nos levaria a atribuir a banda em 645 nm a uma transição d-d e a banda em 515 nm à transição de TC. No

entanto, examinando a fig. 2 fica claro que isso não seria correto, pois a intensificação Raman ressonante ocorre para a primeira banda e não para a segunda. Mesmo levando em conta que no $[\text{Ni}(\text{dtc})_2]^{2-}$ há a possibilidade de distorção em relação à coordenação quadrado planar, o que poderia tornar as transições internas parcialmente permitidas, seria difícil explicar os resultados aqui obtidos. Na verdade, os estudos sistemáticos de transições internas através do efeito Raman ressonante tem mostrado que as mesmas não dão origem à intensificação ressonante mas, em certos casos, ao efeito anti-ressonante, proveniente da interferência dos momentos de transição de uma transição proibida com uma transição permitida [9]. Assim sendo, acreditamos que a interpretação mais lógica para os presentes resultados seria atribuir a transição em 645 nm a uma TTC, que devido ao caráter delocalizado do ligante se desloca para energias anormalmente baixas e a transição em 515 nm a uma transição interna do metal, eventualmente tornada parcialmente permitida. Essas considerações nos levam a encarar com muita reserva as atribuições existentes dos espectros eletrônicos de complexos de ditioligantes e, por outro lado, servem de estímulo para um estudo sistemático através da espectroscopia Raman ressonante dessas espécies.

Outro ponto de dificuldade do estudo dos ditiol-complexos diz respeito à atribuição da vibração metal-enxofre, normalmente muito acoplada a modos de deformação de baixa frequência. O exame dos perfís de excitação mostram que os modos mais intensificados correspondem às bandas em 475 e 1195 cm^{-1} . Esta última está sendo atribuída ao estuiramento C-S, que no íon livre aparece em 1300 cm^{-1} e que, seguramente, deve envolver uma participação razoável de estiramento C-C. A banda em 475 cm^{-1} é de atribuição bem mais difícil, pois pode corresponder à deformação do anel ou, eventualmente, a um modo envolvendo significativo acoplamento dos movimentos de deformação do anel e de estiramento Ni-S. O seu alto grau de intensificação sugere

fortemente que essa segunda possibilidade seja correta, pois tanto no caso de um TTC ligante--metal, como metal--ligante, espera-se uma intensificação significativa do modo de estiramento metal--ligante.

Outro ponto que merece destaque é a intensificação muito menor dos modos de estiramento C-O, comparativamente ao C-S, o que demonstra que no complexo ainda temos um cromóforo delocalizado, mas que em primeira aproximação pode ser restrito ao grupamento NIS_4 .

$[\text{Cu}(\text{dtc})_2]^{2-}$ - Os espectros Raman, excitados pelas radiações indicadas, estão apresentados na Figura 3. O espectro de absorção na região Vis-UV, juntamente com os perfis de excitação dos modos mais intensificados estão mostrados na Figura 4. O espectro eletrônico mostra a presença de uma banda muito intensa, em 513 nm, com um ombro em ca. 450 nm, além da banda em 385 nm que está presente também nos espectros dos complexos de Ni e Co e pode ser atribuída à transição interna do ligante. A discussão do espectro eletrônico dessa espécie se torna ainda mais problemática do que no caso do complexo de níquel, devido à escassez de dados espectroscópicos para complexos de cobre com ditiololigantes e mesmo para complexos de Cu(II) , de modo geral.

Os dados aqui obtidos indicam claramente que a banda em 513 nm deve ser atribuída a TTC e, novamente, as bandas mais intensificadas são as em 475 e 1200 cm^{-1} , atribuídas à deformação do anel (que provavelmente contém contribuição significativa do estiramento Cu-S) e estiramento C-S, respectivamente. A atribuição tentativa das demais bandas se encontra na Tabela 1. Tanto no caso do $[\text{Ni}(\text{dtc})_2]^{2-}$ como do $[\text{Cu}(\text{dtc})_2]^{2-}$ os modos que sofrem intensificação mais significativa são de espécie totalmente simétrica, o que nos leva à conclusão de que o mecanismo envolvido é o de Franck-Condon.

Fig.3-Espectro Raman do Cu(dtc)_2^{2-} , excitado pelas radiações indicadas. As bandas Raman assinaladas com + são devidas ao solvente.

Fig.4 Espectro de absorção e perfis de excitação Raman para os modos indicados do $\text{Cu}(\text{dte})^{2-}$. Para mais detalhes ver o texto.

[Co(dtc)₂]³⁻ - Os espectros Raman, excitados pela radiações indicadas são mostradas na Figura 5. O espectro de absorção eletrônico, juntamente com os perfis de excitação dos modos mais intensificados, estão apresentados na Figura 6.

O espectro eletrônico mostra, além de uma banda em 368 nm, atribuída à transição interna do ligante, a presença de uma banda intensa e larga centrada em ca. 520 nm. A excitação em ressonância com essa transição produz a intensificação significativa dos modos vibracionais em 1200, 1378 e 1395 cm⁻¹. Novamente, o caráter de TC da transição fica evidenciado pelo comportamento Raman ressonante. A atribuição tentativa dos modos observados se encontra na Tabela 2. Os valores das frequências das TTC para os complexos de Ni, Cu e Co, ou seja, 645 nm, 513 nm e 520 nm, respectivamente, não permitem que se estabeleça, sem ambiguidade, a natureza das TTC, isto é, metal--ligante ou ligante--metal. Sabe-se que o enxofre tem maior capacidade de aceitar carga negativa do que o oxigênio, o que torna, pelo menos para Cu(II) e Ni(II), a possibilidade de TTC metal--ligante bastante viável. No entanto, como já foi ressaltado [10], em complexos envolvendo coordenação pelo enxofre efeitos pi (retrodoação) não podem ser desprezados, o que torna particularmente difícil a racionalização dos espectros eletrônicos.

Acreditamos que este trabalho tenha esclarecido alguns pontos importantes quanto à natureza dos metaloditiotiocroconatos e, por outro lado, temos agora a convicção da necessidade de um estudo sistemático dos espectros Raman ressonante de complexos coordenados pelo enxofre, para se tentar esclarecer um grande número de aspectos polêmicos de sua espectroscopia eletrônica.

Fig. 5 Espectro Raman do Co(dtc)_3^{3-} excitado pelas radiações indicadas. A banda Raman assinalada com + é devida ao SO_4^{2-} , utilizado como padrão interno. Para detalhes ver o texto.

Fig.6 Espectro de absorção e perfis de excitação Raman para $\text{Co}(\text{dtc})_3^{3-}$, para os modos indicados. Para detalhes ver o texto.

TABELA 1. Frequências Raman (cm^{-1}) dos metaloditlocroconatos e atribuição tentativa.

$[\text{Ni}(\text{dtc})_2]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{dtc})_2]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{dtc})_2]^{2-}$
	308	320
		370
	426	432
475 def.anel+est.Ni-S	475	480
560 resp.anel	570	578
	950	925
	1052 est.C-C	1083
1195 est.sim.C-S	1200	1200
		1287
		1378
	est.as.C-S	
		1395
1680	1672	1695
est.C-O		
1702	1715	
	1770 (1200+570)	

REFERÊNCIAS

1. R. West and H.Y. Niu, J.Amer.Chem.Soc., 85, 2589 (1963).
2. R. West and H.Y. Niu, J.Amer.Chem.Soc., 85, 2589 (1963).
3. R. Williams, E. Billig, J.H. Waters and H.B. Gray, J. Amer. Chem. Soc., 88, 43 (1966).
4. M.J. Baker-Hawkes, R.Billig and H.B. Gray, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4870 (1966).
5. P.J. van der Put and A.A. Schilperood, Inorg. Chem., 13, 2476 (1974).
6. R.F.X. Williams, Phosphorus and Sulfur, 2, 141 (1976).
7. D. Coucovanis, Progr. in Inorg. Chem., 11, 233 (1970).
8. C. Furlani and M.L. Luciani, Inorg. Chem., 7, 1586 (1968).
9. P. Stein, V. Miskowski, W.H. Woodruff, J.P. Griffin, K.G. Werner, B.Gaber and T.G. Spiro, J. Chem. Phys., 64, 2159 (1976).
10. C.K. Jorgensen, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1571 (1962).

4. INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO DE AMINOÁCIDOS COM BENZOQUINONA ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE

INTRODUÇÃO

A interação de quinonas simples com aminoácidos e espécies relacionadas tem sido objeto de muitas investigações durante os últimos 25 anos [1-7]. De fato, Foster [5] apresentou evidência da formação de quinonas mono e di-substituídas, enquanto Slifkin et al. [1-4] afirmam que a interação conduz à formação de um complexo de transferência de carga 1:1. Além disso, tem sido propostos procedimentos analíticos para a quantificação de aminoácidos e peptídeos, com base na intensa cor púrpura que resulta após a mistura dos reagentes [6,7]. Mais recentemente, Slifkin et al. [8] investigaram detalhadamente os efeitos de concentração, pH e solvente no sistema prolina/p-benzoquinona, demonstrando que num primeiro estágio há de fato a formação de um complexo de transferência de carga reversível e que, dependendo das condições, pode ser estabilizado em maior ou menor extensão dando lugar, finalmente, a uma reação irreversível.

Assim, deveria-se esperar que uma longa controvérsia tivesse chegado ao fim, mas nos últimos anos apareceram diversas publicações a respeito da interação de aminoácidos e espécies congêneres com quinonas, reportando a formação de ânions radicais semiquinônicos [9-11]. É particularmente intrigante o fato de que as condições experimentais utilizadas nesses estudos serem muito próximas daquelas onde o complexo é sabidamente muito estável, no entanto nessas investigações mais recentes nada é mencionado com relação à presença do mesmo. De antemão, é difícil julgar a importância relativa do radical e do complexo como espécies predominantes em solução, dada a aparente contradição das

informações disponíveis. Além disso, como a evidência para a formação do complexo provém do seu espectro eletrônico, enquanto que para o radical a evidência se baseia na sua detecção através de EPR, é possível imaginar que o cromóforo responsável pela cor das soluções seja o radical, tornado estável nas condições empregadas. Dado o grande interesse de se esclarecer essa interação, de enorme relevância biológica, resolvemos utilizar a espectroscopia Raman ressonante para investigar os sistemas formados por benzoquinona com prolina, triptofano e glutatíon e, para efeito de comparação, pirrolidina.

PARTE EXPERIMENTAL

Benzoquinona foi sublimada por várias vezes antes do uso, enquanto que todos os outros reagentes, solventes e tampões utilizados eram de grau analítico. As soluções investigadas por espectroscopia Raman foram preparadas dissolvendo-se os reagentes separadamente em água duplamente destilada, tamponada em pH 7, e contendo cerca de 5% de DMSO, de modo a ter uma concentração final dos reagentes da ordem de 10^{-4} M. Após alguns minutos uma cor púrpura torna-se perceptível e a monitoração espectrofotométrica mostra ainda que essas soluções são estáveis por vários dias, mesmo após a irradiação com o laser. Os detalhes do equipamento Raman, espectrofotômetro Vis-UV e lasers utilizados já foram relatados em capítulo anterior. O sistema prolina/benzoquinona foi também investigado através de espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons, utilizando-se um instrumento BRUKER Er 200D-SRC, nas mesmas condições utilizadas para o espectro Raman, porém com a exclusão cuidadosa do oxigênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de absorção das soluções investigadas através da espectroscopia Raman estão mostrados nas Figuras 1a a 1d e os correspondentes espectros Raman estão apresentados nas Figuras 2a a 2d. Os espectros de EPR para o sistema prolina/benzoquinona, obtidos em duas concentrações diferentes são apresentados nas Figuras 3a a 3b. As frequências Raman estão apresentadas na Tabela 1, juntamente com as atribuições tentativas.

Como pode ser visto nas figuras 1a-1d, em todos os sistemas investigados está presente uma banda de absorção intensa e larga, cujo máximo varia muito pouco de sistema para sistema, ficando próximo de 530 nm. Os espectros Raman por sua vez mostram uma intensificação ressonante de vários modos vibracionais, conforme a radiação excitante se aproxima do máximo de absorção. Virtualmente todos os modos intensificados podem ser atribuídos à porção quinônica da espécie formada. Este é o comportamento usualmente verificado no caso de complexos $n-\pi^*$, onde a doação de carga ocorre de um orbital não-ligante, localizado principalmente no átomo de nitrogênio do doador, para um orbital π^* antiligante delocalizado no anel quinônico. De acordo com os dados termodinâmicos obtidos por Slifkin [8], o complexo pode ser considerado como um complexo fraco, envolvendo um pequeno grau de transferência de carga no estado fundamental. Por outro lado, os altos valores dos coeficientes de absortividade molar nessas espécies sugere um grau de transferência de carga substancial, no estado excitado, o que implica na população de um orbital molecular antiligante delocalizado no anel quinônico. Consequentemente, deve-se esperar variações significativas das distâncias interatômicas $C=C$ e $C=O$ no estado excitado, o que explica a intensificação dos modos correspondentes através do mecanismo de Franck-Condon no efeito Raman ressonante[13].

Fig.1(a a d)-Espectros de absorção dos complexos de benzoquinona com os doadores indicados. Para detalhes ver o texto.

Fig.2(a e b)-Espectros Raman dos complexos de benzoquinona com os doadores indicados ,excitados pelas radiações indicadas.A banda Raman assinalada é devida a SO_4^{2-} ,usado como padrão interno.

Fig.2(c e d)-Espectros Raman dos complexos de benzoquinona com os doadores indicados, excitados pelas radiações indicadas. A banda Raman assinalada é devida a SO_4^{2-} , usado como padrão interno.

Fig.3- Espectro de EPR do sistema prolina/BQ, obtido nas mesmas condições de concentração utilizadas para os espectros Raman(a), e com concentrações 10 vezes maiores(b). Para detalhes, ver o texto.

TABELA 1. Frequências Raman (cm^{-1}) e atribuição para complexos moleculares de benzoquinona.

BQ/Pro	BQ/Pyr	BQ/Trp	BQ/Gl.	BQ [14]	Descrição [14]
360	370	- -	- -	- - -	- - - - -
470	470	460	460	443(a_g)	b. anel
- -	- -	- -	490	476(b_{2g})	b. C=O, C=C
560	555	- -	- -	- - -	- - - - -
630	- -	- -	620	600(b_{2g})	s. C-C; b. C=O
680	- -	680	685	- - -	- - - - -
- -	720	- -	- -	- - -	- - - - -
- -	- -	- -	775	770(a_g)	s. C-C
- -	845	- -	- -	- - -	- - - - -
- -	- -	- -	880	- - -	- - - - -
1110	1110	1095	1100	- - -	- - - - -
1140	- -	- -	- -	- - -	- - - - -
1185	- -	- -	1180	1147(a_g)	b. C-H
1215	1220	1200	- -	- - -	- - - - -
1260	- -	1255	1260	1236(b_{2g})	b. C-H, C=O; s. C-C
1310	1315	- -	1310	- - -	- - - - -
1340	1335	1350	1355	- - -	- - - - -
1360	1360	- -	- -	1374(b_{2g})	- - - - -
1400	1405	1390	1400	- - -	- - - - -
1430	1430	1430	- -	- - -	- - - - -
1500	- -	- -	- -	- - -	- - - - -
1540	- -	1520	1540	- - -	- - - - -
1580	1580	1590	1610	- - -	- - - - -
1640	1640	1620	1640	1614(a_g)	s. C=O, C=C
1685	1690	1685	1690	1676(a_g)	s. C=O, C=C, C-C

BQ= p-benzoquinona; Pro= L-prolina; Pyr= pirrolidina
 Trp= triptofano; Gl.= glutatona
 s.= estiramento; b.= deformação de ângulo

Como pode ser visto na Tabela 1, as frequências vibracionais observadas dependem muito pouco do doador e, em particular, os valores observados para a pirrolidina/benzoquinona concordam bastante bem com os observados para os sistemas aminoácido/benzoquinona, dando suporte adicional para a natureza $n-\pi^*$ dos complexos. Os estiramentos $C=C$ e $C=O$ foram observados por volta de 1635 cm^{-1} e 1690 cm^{-1} , respectivamente, enquanto que na benzoquinona aparecem em 1614 e 1676 cm^{-1} , respectivamente. Por outro lado, de acordo com a análise de coordenadas normais realizadas por Girlando e Pecile [14], esses modos na benzoquinona envolvem grande mistura das correspondentes coordenadas internas, de tal maneira que, rigorosamente não podemos falar em termos de modos de estiramento $C=C$ e $C=O$. A primeira vista parece muito estranho que nos complexos essas frequências se desloquem para valores mais altos, uma vez que devemos esperar um enfraquecimento das ligações no anel quinônico, mas deve-se levar em conta que num sistema com tal grau de acoplamento é muito difícil prever o efeito de mudança da natureza da ligação química sem uma análise de coordenadas normais detalhada. As outras frequências Raman se correlacionam bem com aquelas observadas no espectro Raman da benzoquinona, com exceção de uma banda que aparece nos complexos por volta de 1395 cm^{-1} e que não aparece no espectro da benzoquinona. O exame de modos não ativos da benzoquinona, mas cujos valores são conhecidos por cálculo, não acusa a presença de nenhum destes nas vizinhanças daquela banda.

Existem diversas evidências que nos levam a descartar a possibilidade dos radicais semiquinônicos serem as espécies predominantes resultantes da interação de aminoácidos com quinonas. Primeiramente, o radical-ânion semiquinônico foi previamente investigado por espectroscopia óptica [15] e sua absorção de mais baixa energia reportada em ca. 428 nm . Em segundo lugar, seu espectro Raman [16] é completamente diferente dos obtidos no presente estudo, mostrando

deslocamentos de frequência apreciáveis, comparativamente à benzoquinona. Além disso, como pode ser visto na Figura 3a, o espectro de EPR do sistema prolina/benzoquinona, obtido nas mesmas condições empregadas para a obtenção do espectro Raman, mostra um sinal fraquíssimo, próximo ao limite de sensibilidade do instrumento, enquanto que, num outro experimento onde a concentração foi aumentada 10 vezes, foi possível observar um sinal cujo padrão é o esperado para radicais semiquinônicos (fig. 3b). A integração do sinal mostrou que nessa situação a concentração de radical pode ser estimada em ca. 10^{-7} M, sendo que após 48 h não era mais possível detectar qualquer sinal, embora a banda em 530 nm ainda estivesse presente com intensidade comparável com a inicial.

Resumindo, podemos dizer que os resultados obtidos no presente estudo confirmam evidências anteriores [4, 6-9] de que em baixas concentrações de aminoácidos o complexo de transferência de carga é de longe a espécie mais relevante em solução, sendo também possível inferir estabilidade substancial do complexo na faixa de concentrações empregada. Acima de tudo, acreditamos ser agora possível descartar definitivamente o radical semiquinônico como a espécie cromofórica principal, resultante da interação de aminoácidos com quinonas, apesar de sua presença em concentrações extremamente baixas. Portanto, ao se avaliar a relevância biológica dessa interação, deve-se levar em conta que em sistemas biológicos as concentrações envolvidas são muito mais próximas daquelas usadas no presente estudo, onde o complexo é definitivamente a espécie mais relevante.

REFERÊNCIAS

1. J.B. Birks and M.A. Slifkin, *Nature*, London, 197, 42 (1963).
2. M.A. Slifkin and J.B. Heathcote, *Spectrochim. Acta*, 23A, 2893 (1967).

3. M.A. Slifkin and R.H. Walmsley, *Experientia*, 25, 930 (1963)
4. G.H. Moxon and M.A. Slifkin, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1159 (1972).
5. R. Foster, N. Kulevsky and D.S. Wanigasekera, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1318 (1974).
6. K. Lorentz, *Z. Anal. Chem.*, 269, 182 (1974).
7. K. Lorentz, *Experientia*, 32, 1502 (1976).
8. M.A. Slifkin, H.A.K. Saaid and E. Fernandez-Dias, *Spectrochim. Acta*, 42A, 827 (1986).
9. T.W. Gant, M. D'Arcy Doherty, D. Odowole, K.D. Sales and G.M. Cohen, *FEBS Lett.*, 201, 296 (1986).
10. N. Takahashi, J. Schreiber, V. Fischer and R.P. Mason, *Arch. Biochem. Biophys.*, 252, 41 (1987).
11. B. Kalyanaram, P.I. Premovic and R.C. Sealy, *J. Biol. Chem.*, 262, 11080 (1987).
12. P.S. Santos and R. Lieder, *J. Mol. Struct.*, 39, 144 (1986).
13. R.J.H. Clark and T.J. Dines, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 131 (1986).
14. A. Girlando and C. Pecile, *J. Mol. Spectrosc.*, 77, 374 (1979).
15. G.N.R. Tripathi, *J. Chem. Phys.*, 74, 6044 (1981).
16. G.N.R. Tripathi and R.H. Schuler, *J. Phys. Chem.*, 91, 5881 (1987).

5. INVESTIGAÇÃO RAMAN RESSONANTE DE COMPLEXOS DE MEISENHEIMER DERIVADOS DO 1,3,5-TRINITROBENZENO

INTRODUÇÃO

No início do século, Jackson e Gazzolo [1] investigaram a reação entre éteres picrílicos e alcóxidos, propondo a formação de uma espécie de complexo cuja estrutura foi elucidada logo após por Meisenheimer, com base em evidências químicas [2]. Tais complexos, atualmente conhecidos como complexos de Meisenheimer, são na verdade espécies sigma-aniônicas formadas pela adição covalente de um nucleófilo forte num átomo de carbono de um substrato aromático ou heteroaromático elétron deficiente. É bem conhecido que a estabilidade de tais espécies depende criticamente de vários fatores, tais como, solvente, temperatura, natureza dos substituintes no substrato, etc. Assim sendo, várias dessas espécies são surpreendentemente estáveis, enquanto que outras seriam melhor definidas como intermediários de reação.

Durante os últimos 30 anos, o interesse em tais espécies foi dramaticamente intensificado, pela suspeita de que poderiam ser intermediários em reações de substituição nucleófila, envolvendo substratos aromáticos ativados e grupos de partida eficientes. Nesse contexto, muitas investigações de ressonância magnética nuclear, além de estudos termodinâmicos e cinéticos foram realizados, tendo essa atividade substancial sido objeto de diversos artigos de revisão [3-5]. As reações de di e trinitroaromáticos com nucleófilos fortes se acham entre as mais detalhadamente investigadas, com relação à formação de complexos de Meisenheimer, pois nesses casos a presença de vários grupos elétron atraentes particularmente eficientes, no substrato, confere grande estabilidade aos complexos. Outro aspecto

interessante dos complexos de Meisenheimer de nitroaromáticos é a intensa cor vermelha de suas soluções, fato que foi usado para a detecção de nitroaromáticos no nível de nanogramas [6,7]. Tal cor é o resultado da presença de duas bandas de absorção intensas na região do visível, cuja interpretação foi objeto de investigação teórica detalhada [8]. Por outro lado, a espectroscopia vibracional parece ter sido muito pouco utilizada na investigação dessas espécies e, pelo que pudemos constatar, a única investigação detalhada [9], através da espectroscopia no infravermelho, envolveu o sistema 1,3,5-trinitrobenzeno/ CN^- , mostrando que na formação do correspondente complexo de Meisenheimer existe um substancial deslocamento das frequências de estiramento NO_2 para valores menores. Nesse mesmo trabalho é chamada a atenção para a necessidade de utilização da espectroscopia Raman para complementar as informações no infravermelho. Entretanto, não tivemos conhecimento de nenhum estudo envolvendo espectroscopia Raman, razão pela qual decidimos realizar tal estudo em complexos de Meisenheimer derivados de 1,3,5-trinitrobenzeno (TNB) e diversos nucleófilos amínicos de interesse biológico, como albumina, prolina, triptofano e, para efeito de comparação, pirrolidina. Nosso objetivo foi não só de complementar as investigações no infravermelho mas, principalmente, explorar o efeito Raman ressonante, uma ferramenta muito útil na caracterização do grupo cromóforo.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos reagentes utilizados foram de grau analítico, com exceção da albumina, que correspondeu à fração V do soro bovino. As soluções foram preparadas admitindo-se uma estequiometria 1:1 do substrato para o nucleófilo, ambos tipicamente numa concentração 10^{-3} M. O solvente foi uma mistura DMSO/água, o uso do DMSO sendo justificado pelo aumento de estabilidade resultante [10]. A reação foi

acompanhada através do aumento da intensidade da banda de absorção em 560 nm, o equilíbrio sendo atingido após cerca de 30 minutos da mistura dos reagentes. O equipamento espectroscópico foi descrito em capítulo anterior, tendo sido empregadas soluções novas para cada radiação excitante, afim de minimizar os efeitos da decomposição dos complexos. A monitoração do espectro vis-UV das soluções antes e depois da irradiação mostrou que a decomposição era desprezível, durante o tempo de varredura de cada espectro. As intensidades Raman foram medidas como alturas de pico, tomando bandas convenientes do DMSO como padrão interno.

A principal dificuldade na obtenção dos espectros Raman foi devido à forte fluorescência presente em todos os espectros excitados com radiações de comprimento de onda acima de 488,0 nm. Felizmente, para os espectros excitados com as linhas em 457,9 e 488,0 nm o nível de fluorescência foi suficientemente baixo, de modo a permitir a obtenção de espectros confiáveis e reproduzíveis. Consequentemente, somente foi possível investigar o comportamento ressonante com relação à transição eletrônica mais energética.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros Raman dos complexos de Meisenheimer investigados, excitados pelas radiações indicadas, estão apresentados na Figura 1 (a-d), enquanto que a Figura 2 (a e b) mostra os espectros Raman do TNB sólido e em solução de DMSO, respectivamente. Os espectros de absorção dos complexos são apresentados na Figura 3 (a-d) e a Tabela 1 lista as frequências Raman juntamente com as atribuições tentativas para os modos mais característicos.

Como pode ser visto na Fig. 3, em todos os casos o espectro de absorção mostra a presença de duas bandas intensas e largas, cujos máximos, excetuando-se o complexo de pirrolidina, estão por volta de 460 e 560 nm. De acordo

Fig.1-Espectros Raman excitados pelas radiações indicadas dos complexos de Meisemheimer com prolina(a) e triptofano(b). Para detalhes ver o texto.

Fig.1(cont.)-Espectros Raman excitados pelas radiações indicadas dos complexos de Meisenheimer com albumina(c) e pirrolidina(d).Para detalhes,ver o texto.

Fig.2 Espectro Raman de TNB sólido(a) e em solução de DMSO(b), excitados pela radiação em 514.5 nm.

Fig.3-Espectros de absorção dos complexos de Meisemheimer investigados(a a d).Para detalhes ver texto.

TABELA 1. Frequências Raman (cm^{-1}) e atribuição tentativa para TNB e seu complexo de Meisenheimer*.

TNB	TNB complexado	Atribuição*
380 e'	390	def.i.p. CNO + def. anel
470 e''	425	def. anel + torção do anel
540 e'	565	def. CVO + def. anel
740 e''	730	def.i.p. CCN + def.i.p. CNO + est.as. NO_2
765 e'	775	def.i.p. NO_2 + def. anel
840 a_1'	805	def.s. NO_2 + est.s. NO_2
935 e'	940	est.s. NO_2 + est. anel + est. CN
1010 a_1'		resp. anel
1075 e'	1060	def.i.p. CCH + est. CN
1195 a_1'		est. anel + est. CN + est.s. NO_2
1375 a_1'	1175	est.s. NO_2 + def.i.p. NO_2 + est. CN
1360 e'		est. anel + def.i.p. CCN + def.i.p. CCH
1560 e'	1255	est.as. NO_2 + est. anel
1635	1620	est. anel

* Sendo as frequências para todos complexos investigados aproximadamente iguais, somente um conjunto de valores é apresentado.

* atribuição tentativa baseada na ref. [12].

est.= estiramento; def.i.p.= deformação no plano.

com cálculos de orbitais moleculares [8], tais bandas podem ser atribuídas à transições de transferência de carga de elétrons π , localizados principalmente no anel aromático, para orbitais vazios localizados principalmente nos grupos NO_2 . Como pode ser visto na Figura 1 (a-d), a excitação em 457,9 nm, que está em ressonância com a transição em 460 nm, produz em todos os casos a intensificação de vários modos vibracionais, mesmo quando a comparação é feita com os espectros excitados em 488,0 nm, que está ligeiramente fora da ressonância. A banda em 805 cm^{-1} se mostra particularmente intensificada e numa extensão menor, as bandas em 1175 e 1620 cm^{-1} .

Como pode ser visto na Tabela 1, a banda em 805 cm^{-1} é atribuída a um modo envolvendo principalmente a deformação simétrica no plano do grupo NO_2 , a banda em 1175 cm^{-1} a um modo envolvendo principalmente o estiramento simétrico do NO_2 e a banda em 1620 cm^{-1} a um modo envolvendo principalmente a respiração do anel aromático. Em outras palavras, os modos intensificados sugerem que a transição eletrônica em questão possa ser descrita em termos de um cromóforo que inclui o anel aromático e os grupos NO_2 .

Nesta altura, é interessante correlacionar os presentes resultados com aqueles reportados previamente no estudo no infravermelho do sistema TNB/CN^- [9], onde os autores observaram bandas novas e intensas, em 1230 cm^{-1} e 1190 cm^{-1} , atribuídas a modos de estiramento do NO_2 derivados de modos de espécie e' do TNB em 1540 e 1345 cm^{-1} . A partir dos resultados os autores também sugerem que a simetria D_{2h} do TNB é aproximadamente preservada no complexo, uma vez que não observam no espectro nenhum dos modos Raman ativos do complexo. Por outro lado, no presente estudo todos os modos observados no espectro Raman se mostraram como totalmente simétricos, de acordo com as medidas de polarização, o que é uma forte evidência de um abaixamento de simetria, provavelmente para C_{2v} . A banda em 805 cm^{-1} , fortemente

intensificada, pode ser correlacionada com a que aparece em 840 cm^{-1} no espectro Raman do TNB, de espécie a_1' , enquanto que a banda em 1175 cm^{-1} pode ser correlacionada com a que aparece em 1375 cm^{-1} , de espécie e' , ou com uma de espécie a_1' , do TNB, em 1181 cm^{-1} . Por sua vez a banda em 1255 cm^{-1} , nos complexos, pode ser correlacionada com a banda em 1560 cm^{-1} no TNB, que de acordo com a análise de coordenadas normais [12] pode ser atribuída a um modo envolvendo, principalmente, o estiramento assimétrico do NO_2 e estiramento do anel. Os deslocamentos de frequência, bastante pronunciados, nos estiramentos simétrico e assimétricos do NO_2 , observados no presente estudo, correlacionam muito bem com aqueles observados no sistema TNB/CN^- , através de espectroscopia no infravermelho. Esses deslocamentos pronunciados podem ser facilmente compreendidos com base nos cálculos de orbitais moleculares, que indicam haver no complexo uma substancial concentração de carga negativa nos nitro grupos [8].

Resumindo, a excitação dos espectros Raman em ressonância com a transição eletrônica em 460 nm , nos complexos de Meisenheimer investigados, causa uma apreciável intensificação da deformação no plano do NO_2 e, numa menor extensão, de outros modos vibracionais envolvendo estiramento do NO_2 e respiração do anel, todos de espécie totalmente simétrica. Esses resultados indicam que no estado excitado os parâmetros geométricos do grupo NO_2 são os mais significativamente alterados, dando origem a intensificação ressonante através do mecanismo de Franck-Condon. Por outro lado, não foi possível observar nos espectros Raman dos complexos bandas atribuíveis aos nucleófilos, o que pode ser compreendido se levarmos em conta que a delocalização eletrônica fica restrita ao anel aromático e aos nitro grupos. O fato dos espectros eletrônico e vibracionais serem, numa boa aproximação, independentes do nucleófilo também pode ser entendido nos mesmos termos.

Acreditamos que o presente estudo tenha mostrado claramente que a espectroscopia Raman ressonante possa ser uma das técnicas importantes para identificação e caracterização desses importantes intermediários de reações de substituição nucleófila aromática.

REFERÊNCIAS

1. C.J. Jackson and F.H. Gazzolo, J. Amer. Soc., 23, 376 (1900).
2. J. Meisenheimer, Justus Liebig, Ann. Chem., 205, 303 (1902).
3. M.J. Strauss, Chem. Rev., 70, 694 (1970).
4. P. Terrier, Chem. Rev., 82, 77 (1982).
5. G.A. Artankina, M.P. Egorov and I.P. Betetskaya, Chem. Rev., 82, 427 (1982).
6. S. Qureshi, M.P. Qureshi and S. Haque, Talanta, 32, 51 (1985).
7. S.A. Nabi, S. Haque and M.P. Qureshi, Talanta, 30, 989 (1983).
8. H. Hosoya, S. Hosoya and S. Nagakura, Theor. Chim. Acta, 12, 117 (1968).
9. A.R. Norris and H.F. Shurvell, Can. J. Chem., 47, 4267 (1969).
10. S. Buncel and H. Wilson, Adv. Phys. Org. Chem., 14, 33 (1977).
11. P.S. Santos and R. Lieder, J. Mol. Struct., 144, 39 (1986).
12. J.P. Huven, G. Vergoten, G. Fleury, M. Blain and S. Odiet, J. Mol. Struct., 118, 177 (1974).