

Espectroscopias Vibracional e Electrónica

ANTÓNIO M. D'A. ROCHA GONSALVES

MARIA ELISA DA SILVA SERRA

M A R T A P I Ñ E I R O



Coimbra • Imprensa da Universidade

(Página deixada propositadamente em branco)

António M. d'A. Rocha Gonsalves
Maria Elisa da Silva Serra
Marta Piñeiro

Espectroscopias Vibracional e Electrónica

À memória do Senhor Professor Doutor António Jorge Andrade Gouveia no ano em que se comemora o centenário do seu nascimento – 70 anos de espectroscopia molecular

Coimbra, 2005

COORDENAÇÃO EDITORIAL
Imprensa da Universidade de Coimbra

CONCEPÇÃO GRÁFICA
António Barros

EXECUÇÃO GRÁFICA
G.C. - Gráfica de Coimbra, Lda.
Palheira - Assafarge - Apart. 3068
3001-453 Coimbra Codex

ISBN
972-8704-31-3

ISBN DIGITAL
978-989-26-0378-0

DOI
<http://dx.doi.org/10.14195/978-989-26-0378-0>

DEPÓSITO LEGAL
229-410/05

© JULHO 2005, IMPRENSA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA

ÍNDICE

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Prefácio..... | 5 |
| 1. INTRODUÇÃO | |
| 1.1. Identificação de Estruturas Moleculares..... | 7 |
| 1.2. Radiação Electromagnética. Regiões Características e Tipos de Interação com a Matéria..... | 9 |
| 2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL | |
| 2.1. Transições Vibracionais e Espectros de Infravermelho..... | 13 |
| 2.2. Instrumentos..... | 30 |
| 2.3. A Forma da Amostra na Espectroscopia de Infravermelho..... | 35 |
| 2.4. Alguns Exemplos Típicos de Espectros de Infravermelho..... | 42 |
| 2.5. Análise Quantitativa por Infravermelho..... | 51 |
| 2.6. Espectroscopia de Raman..... | 54 |
| 3. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA NO VISÍVEL E ULTRAVIOLETA | |
| 3.1. Transições Energéticas Electrónicas..... | 59 |
| 3.2. Leis de Absorção da Radiação Visível/Ultravioleta. Parâmetros de Referência..... | 65 |
| 3.3. Instrumentos de Espectroscopia na Região Visível/Ultravioleta... .. | 67 |
| 3.4. Computadores e Métodos Computacionais na Espectroscopia..... | 72 |
| 3.5. Espectroscopia Electrónica Quantitativa..... | 75 |
| 3.6. A Forma da Amostra na Espectroscopia Electrónica..... | 76 |
| 3.7. Cromóforos e Auxocromos. Outras designações clássicas e comuns.. | 79 |
| 3.8. Sistemas Conjugados Alifáticos..... | 83 |
| 3.9. Sistemas Aromáticos..... | 89 |
| 3.10. Sistemas Aromáticos Condensados..... | 93 |
| 3.11. Complexos de Transferência de Carga..... | 95 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4. MÉTODOS QUIRO-ÓPTICOS | |
| 4.1. Rotação Específica, Dispersão Óptica Rotatória e Dicroísmo Circular | 99 |
| 4.2. Alguns Exemplos Típicos de Espectros de ORD e CD..... | 112 |
| 4.3. Correlação da Estrutura com os Espectros de ORD e CD..... | 115 |
| 5. FENÓMENOS RELACIONADOS COM A RELAXAÇÃO DE ENERGIA DE ESTADOS ELECTRÓNICOS EXCITADOS | |
| 5.1. Introdução..... | 119 |
| 5.2. Fluorescência. O Fenómeno, Instrumentos para Observação, os Espectros e os Parâmetros de Interesse..... | 123 |
| 5.3. Aplicações da Fluorescência | 130 |
| 5.4. Fosforescência..... | 133 |
| Anexo: Tabelas de Correlação de Infravermelho..... | 135 |
| Bibliografia..... | 143 |
| Índice Remissivo..... | 145 |

PREFÁCIO

Os métodos espectroscópicos são hoje uma ferramenta indispensável tanto para químicos como para profissionais de outras áreas. Textos actualizados mas acessíveis a não especialistas são de grande utilidade mas nem sempre se encontram. Este texto, intitulado Espectroscopias Vibracional e Electrónica, é uma contribuição no sentido de suprir este tipo de objectivo destinando-se em particular a alunos finalistas dos cursos de Química, estudantes de pos-graduação e profissionais de Química.

Os autores agradecem a todos quantos, tendo tido acesso ao manuscrito, contribuíram com sugestões que permitiram a valorização do texto.

António M. d'A. Rocha Gonsalves
Maria Elisa da Silva Serra
Marta Piñeiro

(Página deixada propositadamente em branco)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. IDENTIFICAÇÃO DE ESTRUTURAS MOLECULARES

O problema da identificação de uma estrutura pode apresentar-se sob contextos distintos e com graus de dificuldade diferentes. Consoante a natureza do problema em apreço será necessário usar estratégias de tratamento diversas. A dificuldade dum identificação depende da informação prévia disponível e a solução do problema depende das capacidades e meios acessíveis.

Há situações em que a identificação é muito simples porque à partida se dispõe de dados muito completos sobre o problema. No caso mais simples, o composto em estudo é somente uma de duas ou três alternativas perfeitamente definidas. Nestas condições, a identificação pode apoiar-se no simples estabelecimento de uma analogia e esta, para casos muito particulares por parte dum químico experimentado, pode em primeira mão ser tão simples como uma observação visual ou, numa apreciação já com carácter científico e quantitativo, consistir na determinação do ponto de fusão da amostra ou dum ponto de fusão de mistura. Uma informação extraordinariamente útil e facilmente acessível é a que se pode obter através de métodos cromatográficos, particularmente tlc e glc (do inglês “thin layer chromatography” e “gas liquid chromatography”, respectivamente) quando se dispõe de padrões com os quais estabelecer identificação. Identificação conveniente e de grande fiabilidade é a que se obtém através de métodos espectroscópicos. Em muitos casos, para proceder à identificação, pode ser suficiente comparar o espectro do composto em estudo com o de um padrão utilizando o registo do espectro como se fosse uma simples impressão digital. Em princípio qualquer tipo de espectroscopia pode ser utilizado desta forma mas este procedimento é mais utilizado com espectros de infravermelho.

A caracterização de um composto através dum espectro é porém muito mais perfeita se se proceder à sua análise interpretativa que é diferente consoante o tipo de espectrometria utilizado.

A informação que se recolhe de um espectro embora possa ser muito detalhada, incluindo pormenores específicos da estrutura, não é contudo suficiente para uma caracterização total. Para que da informação de um só espectro se possa garantir a estrutura em análise é indispensável dispôr de outra informação relevante sobre o composto. Muito frequentemente pode complementar-se a informação recolhida de um único espectro procedendo a alguns ensaios físicos simples ou a ensaios químicos seleccionados de entre os ensaios clássicos que se utilizam nos esquemas de análise química sistemática.

Quando o problema em apreço corresponder à situação mais complexa em que, à partida se não dispõe de dados indicativos sobre a estrutura do composto em estudo, como sucede normalmente quando se tem um novo composto natural acabado de isolar, a metodologia a adoptar passa em primeiro lugar pela obtenção de informações sobre as características físico-químicas grosseiras do material, identificação da reactividade química e informação analítica elemental quantitativa, seguida de informação espectroscópica. Pode usar-se a espectroscopia de absorção electrónica (visível e ultravioleta), espectroscopia vibracional (infravermelho), espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectrometria de massa e ainda difractrometria com raios X. Esta última e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear podem fornecer informação sobre a orientação espacial das ligações e portanto sobre a estereoquímica molecular. A racionalização de todo o conjunto de informações obtido permite elaborar uma proposta de estrutura que, nos casos mais complexos, não dispensa a confirmação definitiva através da síntese total do composto para confirmação por analogia de características. Este trabalho consiste em estabelecer o paralelo entre as propriedades físicas e químicas do composto problema e do composto obtido por síntese.

1.2. RADIAÇÃO ELECTROMAGNÉTICA. REGIÕES CARACTERÍSTICAS E TIPOS DE INTERACÇÃO COM A MATÉRIA

A radiação electromagnética consiste na propagação através do espaço, da variação ondulatória, de um campo eléctrico e de um campo magnético ortogonais entre si. Por razões de simplicidade costuma referir-se apenas um destes campos. As características dum fenómeno ondulatório são a velocidade de propagação, c , o comprimento de onda, λ , e a frequência, ν , entre as quais existe a relação, $c = \lambda\nu$, Figura 1.1. A frequência aqui considerada é uma frequência temporal, isto é, o número de vezes que se verifica um ciclo completo de vibração durante o intervalo de uma unidade de tempo.

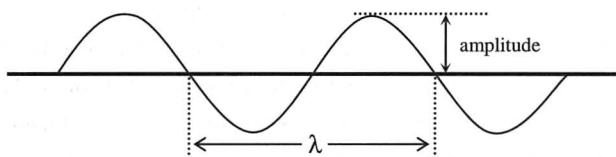


Figura 1.1 - Representação gráfica de uma variação ondulatória.

Como a velocidade de propagação da radiação electromagnética em cada meio de propagação é constante, conhecendo λ conhece-se ν e vice-versa. Consequentemente quer o comprimento de onda, λ , quer a frequência, ν , caracterizam individualmente uma onda de radiação electromagnética. Frequentemente também se faz a identificação duma radiação pelo inverso do seu comprimento de onda que se designa por número de onda $\bar{\nu}$, $\bar{\nu} = 1/\lambda$. Esta grandeza é uma frequência espacial. Corresponde ao número de ciclos que ocorrem por unidade de comprimento, e exprime-se usualmente na unidade cm^{-1} .

Outra característica importante duma radiação electromagnética é a amplitude. Corresponde ao valor máximo do campo vibrante. Esta grandeza é uma medida da intensidade da radiação.

Uma molécula é um sistema físico constituído por uma associação de átomos dispostos ordenadamente em posições do espaço determinadas por condições de estabilidade, isto é, correspondentes a um estado de energia mínima. Por aproximação, a energia de um estado molecular, E_{total} pode

descrever-se como o somatório de diversos componentes: a energia correspondente à massa do sistema; a energia contida nos núcleos sob várias formas, incluindo a energia relativa aos diferentes níveis energéticos das orbitais que os electrões podem ocupar (energia electrónica), E_{elect} , a energia relativa aos diferentes níveis vibracionais da estrutura (energia vibracional), E_{vib} , a energia relativa aos níveis energéticos rotacionais (energia rotacional), E_{rot} , a energia relativa à orientação de spin nuclear referenciada a um campo externo (energia de spin nuclear), E_{sn} , a energia relativa à orientação do spin electrónico, E_{se} (1.1).

$$E_{total} = E_{elect} + E_{vib} + E_{rot} + E_{sn} + E_{se} \quad (1.1)$$

O sistema é globalmente mais complexo do que esta divisão em parcelas pode sugerir. Como se verá no desenvolvimento que se segue há mesmo uma interpenetração dos níveis energéticos correspondentes às várias parcelas da expressão anterior. Na nossa primeira aproximação consideramos as parcelas como independentes e, tendo em conta que estamos a estudar um sistema microfísico, temos de saber que as variações de energia em cada uma dessas parcelas não variam de modo contínuo mas por saltos de energia com passo bem definido e característico. O estado fundamental da molécula é aquele em que cada uma das parcelas energéticas se encontra no nível energético mínimo.

A interacção da radiação electromagnética com a molécula pode promover transições entre os níveis de energia característicos do sistema, isto é, a transição dum nível energético para outros mais elevados pode ocorrer por absorção de radiação electromagnética. Isso verifica-se se a energia dum quantum dessa radiação for igual à diferença de energia, ΔE , entre os dois níveis energéticos, ou seja, desde que $h\nu = \Delta E$. Por sua vez a transição dum nível de energia mais elevado para outro mais baixo é uma relaxação que pode processar-se por diversas formas, uma das quais é a emissão de radiação electromagnética. Obedece à condição anterior, isto é, quando há re-emissão de radiação ela ocorre com uma frequência dada pela mesma expressão.

O espectro de radiação electromagnética total corresponde a um leque muito largo de frequências e consequentemente de energias de radiação muito diferentes. Na Tabela 1.1 registam-se as diferentes zonas do

espectro de radiação electromagnética com as designações tradicionais correspondentes a cada uma dessas zonas de radiação e os tipos de excitações que promovem nas moléculas.

Tabela 1.1 - Regiões do espectro electromagnético e excitações que cada tipo de radiação promove nas moléculas.

| Região λ | Energia de excitação (kJ/mol) | Tipo de excitação |
|-----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| raios-X 10 - 50 nm | >600 | transições electrónicas (electrões de níveis internos) |
| uv longínquo 50 - 200 nm | | transições electrónicas (electrões de valência em átomos e moléculas) |
| uv próximo 200 - 400 nm | 300-600 | transições electrónicas (electrões de valência em átomos e moléculas) |
| visível 400 - 800 nm | | transições electrónicas (electrões de valência em átomos e moléculas) |
| iv próximo 800 nm - 20 μ m | 6-150 | transições vibracionais |
| iv longínquo 20 μ m - 1 mm | 0,1-6 | transições rotacionais |
| micro-ondas 1 mm - 100 mm | $\sim 10^{-4}$ | transições rotacionais |
| ondas de rádio 100 mm - 1 m | $\sim 10^{-6}$ | transições de spin nuclear e electrónico |

Escolhendo a região de radiação electromagnética podem promover-se exclusivamente transições entre os níveis de energia correspondentes às

transições com diferenças energéticas menores. Quando aumenta a diferença energética entre os níveis em que acontece a transição é necessário utilizar radiação mais energética para se promover a transição. Isto implica a ocorrência simultânea de transições menos energéticas. Em primeira aproximação podemos fazer o estudo ignorando essa realidade.

Na exposição seguinte consideramos essa primeira aproximação e depois as implicações da simultaneidade das transições. Dissecando o problema nestas diversas fases de aproximação construímos o nosso edifício de conhecimento das estruturas moleculares e dos métodos que nos permitem entendê-las.

CAPÍTULO 2

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

2.1. TRANSIÇÕES VIBRACIONAIS E ESPECTROS DE INFRA-VERMELHO

Os componentes duma estrutura molecular, os átomos e os seus constituintes, são entidades dum sistema microfísico, diferentes portanto dos corpos que identificamos em função da nossa experiência sobre o mundo macrofísico. Com efeito, ao contrário dos corpos macroscópicos, os átomos, os seus núcleos e electrões são entidades cujos parâmetros característicos só são determináveis com um certo grau de incerteza inerente e expresso no princípio de Heisenberg. A posição duma molécula, as posições relativas dos seus átomos constituintes, as posições dos núcleos e electrões não são determináveis do mesmo modo que o fazemos para os corpos da nossa experiência comum. A localização dessas entidades não tem o sentido comum que atribuímos a essa designação. Felizmente é legítimo estudá-las fazendo uso de modelos e aproximações em que nos servimos de imagens e dos parâmetros que nos servem para aqueles corpos que nós vemos. Uma molécula é constituída por uma associação de átomos que estão “ligados”. Embora possamos definir comprimentos de ligação e orientações relativas dessas ligações no espaço tridimensional isso não significa que tais posições sejam fixas. A melhor aproximação que temos para descrever o sistema usando a linguagem da física clássica é considerar vibrações das ligações relativamente às suas posições de equilíbrio bem como movimentos rotacionais relativamente a eixos definidos sobre as estruturas. Nestes modelos essas rotações e vibrações podem ser tratadas como independentes, o que constitui uma simplificação muito conveniente, aproximação de Born-Oppenheimer. Embora este pressuposto não seja também absolutamente real, conduz porém a resultados perfeitamente aceitáveis.

Sendo as vibrações moleculares fenómenos inerentes a um sistema microfísico têm uma quantificação de níveis energéticos. A ordem de grandeza das diferenças de energia entre níveis energéticos vibracionais corresponde à dos fótons de radiação electromagnética da região de infravermelho.

Usando um modelo relativamente simples é fácil fazer o cálculo dos níveis energéticos que caracterizam os estados vibracionais de algumas das vibrações. Com efeito, um sistema em que o posicionamento dos componentes não é fixo, mas se situa próximo dum posição ou estado de equilíbrio, pode, em primeira aproximação, descrever-se pelo modelo do oscilador harmónico.

O exemplo clássico mais simples dum sistema deste tipo corresponde a uma massa m ligada ao extremo de uma mola em espiral que no outro extremo está fixa num ponto rígido e possui liberdade de movimento segundo uma direcção linear, o eixo da mola Figura 2.1 a). A posição de equilíbrio corresponde ao comprimento l_0 .

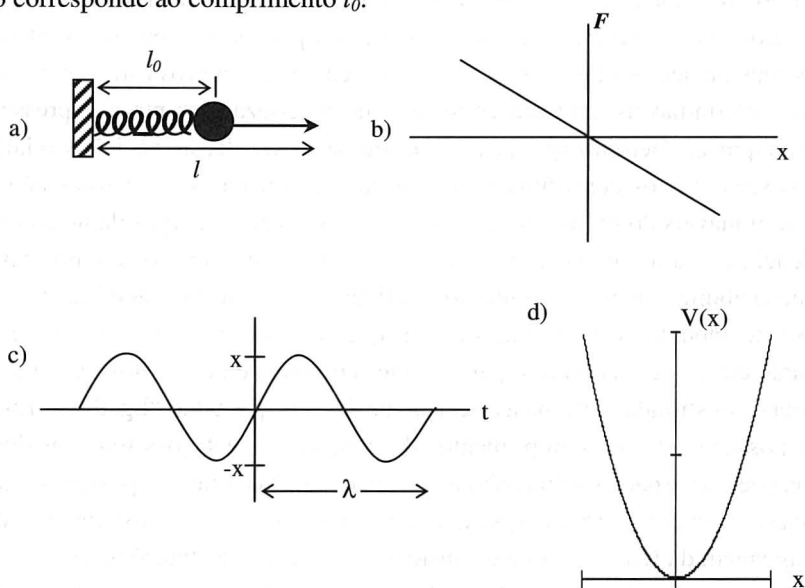


Figura 2.1 - Oscilador harmónico unidimensional: a) modelo da mola; b) representação da lei de Hooke; c) deslocamento em função do tempo; d) energia potencial.

O comportamento característico da mola leva a que esta contraia espontaneamente na sequência de ter sido esticada e expanda se for comprimida de tal modo que a distância l varie à volta da posição de equilíbrio. Este comportamento pode tratar-se como a resultante de uma força expressa por uma lei muito simples, $F = k(l-l_0)$ conhecida como lei de Hooke, que engloba a descrição física completa do sistema em apreço, Figura 2.1 b). Definido o deslocamento como x ($x=l-l_0$) a posição de equilíbrio corresponde a $x=0$ e a lei de força do oscilador harmónico ideal clássico mais simples exprime-se por (2.1).

$$F = -kx \quad (2.1)$$

O sinal menos indica que a força se manifesta em sentido oposto ao de x . A constante de proporcionalidade k é a constante de força. Quando se considera a vibração numa ligação química k corresponde à constante de força da ligação. Pode obter-se uma equação (2.2) que represente o deslocamento do oscilador em função do tempo aplicando a segunda lei de Newton ao problema em apreço:

$$F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (2.2)$$

Esta equação tem a solução (2.3).

$$x(t) = x_i \text{sen} \sqrt{\frac{k}{m}} t \quad (2.3)$$

para as condições de fronteira $x(0)=0$ e $x|_{\max}=x_i$. A equação evidencia que o oscilador harmónico tem um movimento periódico com um deslocamento representado em função do tempo tal como na Figura 2.1 c). O período é $\tau=1/2\pi(m/k)^{1/2}$ correspondendo ao tempo que leva a completar um ciclo completo. O inverso do tempo por ciclo é o número de ciclos por unidade de tempo e portanto a frequência, ν , (2.4).

$$\nu = 1/\tau = 1/2\pi\sqrt{k/m} \quad (2.4)$$

A energia potencial da massa m é função da sua posição e das forças que sobre ela actuam. Tendo em conta que o trabalho para transportar a massa do oscilador harmónico, entre os pontos a e b é dado por (2.5) e considerando a energia no ponto de equilíbrio como igual a zero, $x=0$, $V=0$, a energia potencial da massa m quando esta se situa na posição x é dada por (2.6).

$$V(b) - V(a) = -W_{ab} = -\int_a^b F dx = -\int_a^b kx dx = 1/2kb^2 - 1/2ka^2 \quad (2.5)$$

$$V(x) = 1/2kx^2 \quad (2.6)$$

equação que corresponde a uma parábola, Figura 2.1 d).

Um sistema molecular, mesmo quando constituído apenas por dois átomos, é naturalmente mais complexo que o modelo de oscilador harmónico apresentado. Ao contrário desse modelo, uma ligação química une duas massas e a curva de energia potencial da molécula deve considerar a capacidade de dissociação dos átomos e a conseqüente rotura da ligação. Contudo, na região próxima do mínimo, a curva de energia potencial duma molécula diatómica aproxima-se muito da parábola correspondente à curva de energia do oscilador harmónico desde que se tenha em conta que se trata dum sistema quântico para o qual só são permitidos certos níveis vibracionais e não um contínuo como representado por essa curva.

Pode considerar-se que, no caso simples duma molécula diatómica, a ligação química corresponde à união de duas massas pontuais m_1 e m_2 funcionando como uma mola elástica em que a constante k corresponde à força de ligação e a distância de equilíbrio, r_e , corresponde ao comprimento da ligação. Tomando os parâmetros de referência da molécula diatómica como se indica a seguir, o centro de massa obedece à relação $m_1r_1 = m_2r_2$. Como a distância internuclear r é dada por $r = r_1 + r_2$, então verifica-se (2.7) e (2.8).

$$r_1 = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) r \quad (2.7)$$

$$r_2 = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) r \quad (2.8)$$

A vibração de alongação da molécula corresponde a qualquer variação da distância de equilíbrio r_e para o valor r . Consequentemente a força resultante será $-k(r-r_e)$. Considerando cada um dos átomos e aplicando a cada um a lei de Newton, teremos (2.9) e (2.10).

$$m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad (2.9)$$

$$m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad (2.10)$$

Substituindo na primeira equação o valor de r_1 , obtêm-se (2.11), que é equivalente a (2.12).

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 r}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad (2.11)$$

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 (r - r_e)}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad (2.12)$$

uma vez que r_e é constante.

Definindo massa reduzida como $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ e fazendo $x = r - r_e$, obtêm-se para a vibração da molécula diatômica (2.13), expressão análoga à

obtida para a vibração do oscilador harmónico previamente considerado, com a simples diferença de envolver a massa reduzida do sistema,

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad (2.13)$$

Daqui resulta necessariamente que a frequência de vibração dada pela mecânica clássica para uma molécula diatómica é também análoga à anteriormente obtida para o oscilador harmónico (2.14).

$$\nu_{clássico} = 1/2\pi \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.14)$$

A aplicação da mecânica quântica ao problema dum oscilador molecular permite um tratamento de maior rigor. Entrando com a expressão da energia potencial, deduzida para o modelo do oscilador harmónico, na equação de Schrödinger unidimensional, obtém-se a equação (2.15).

$$H\Psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{kx^2}{2}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.15)$$

que só tem soluções para os valores de energia, E_{vib} , correspondentes a (2.16).

$$E_{vib} = (v + 1/2) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.16)$$

O número quântico vibracional, v , só pode ter valores inteiros, $v=0,1,2,3,\dots$ e consequentemente, a solução dada pela mecânica quântica introduz a quantificação como consequência directa. Só admite níveis de energia discretos com um espaçamento de $h/2\pi(k/\mu)^{1/2}$. Repare-se na correspondência entre este resultado dado pela mecânica quântica e o que foi obtido para a fre-

quência de vibração de um oscilador clássico. De facto a equação precedente pode apresentar-se na forma (2.17).

$$E_{vib} = (v + 1/2)h\nu_{clássico} \quad (2.17)$$

Outra consequência directa de estudar o oscilador harmónico por intermédio da mecânica quântica é o facto de evidenciar um estado fundamental que não tem energia nula mas a energia mínima de $1/2 h\nu$ designada como energia do ponto zero. Este resultado está de acordo com o princípio da incerteza que requer uma energia de ponto zero para qualquer sistema confinado.

Na Figura 2.2 representam-se as funções de onda do oscilador harmónico e as respectivas densidades de probabilidade para alguns dos

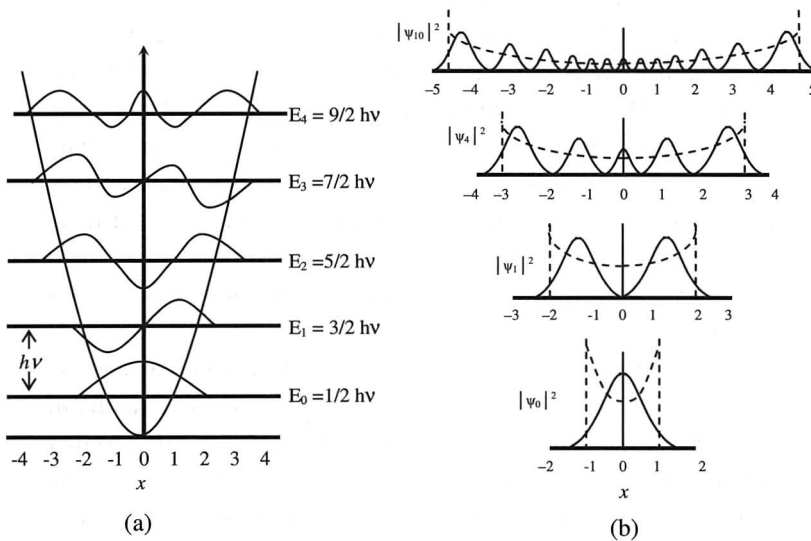


Figura 2.2 - Representação gráfica da solução obtida para o oscilador harmónico através da mecânica quântica: a) a função de energia potencial, os níveis de energia e as respectivas funções de onda, ψ , em sobreposição; b) densidades de probabilidade expressas por $|\psi|^2$, representando-se a tracejado as probabilidades dos osciladores clássicos correspondentes às mesmas energias.

níveis permitidos. Saliente-se a diferença entre o estado fundamental do oscilador quântico em que a amplitude máxima ocorre para $x=0$, o ponto de potencial mais baixo, ou seja, aquele em que a energia cinética é máxima. Num sistema macrofísico, oscilador clássico, pelo contrário, a partícula tem maior tempo de permanência no ponto em que a velocidade é mais baixa e menor tempo de permanência em $x=0$, o ponto onde a velocidade é máxima. Nos níveis de energia mais altos, a situação é mais aproximada da que se verifica num sistema macrofísico que se comporta de acordo com a mecânica clássica, tal como se evidencia na representação gráfica na Figura 2.2.

A aproximação do oscilador harmónico quântico é muito mais apropriada do que o tratamento clássico para interpretar um sistema molecular, mas para nos aproximarmos mais da realidade do comportamento molecular, há que ter em conta que a curva de simetria parabólica do oscilador harmónico representando a energia em função da distância dos átomos não corresponde exactamente à variação da energia do sistema em toda a amplitude de valores da distância internuclear, r . Com efeito, o afastamento de dois átomos ligados atinge um ponto em que eles deixam de interaccionar com quebra da ligação. O comportamento real corresponde à conhecida curva de variação da energia interna duma molécula diatómica estável, Figura 2.3. Esta curva cresce com maior declive para baixos valores de r e decai mais lentamente quando r cresce, nivelando quando se atinge o limiar de energia de dissociação.

A curva da Figura 2.3 pressupõe que os núcleos da molécula se encontram fixos.

Isto não tem sentido para entidades da natureza de núcleos atómicos e não está de acordo com o princípio da incerteza. De facto não há núcleos fixos numa molécula. Para a grande maioria das moléculas o poço de potencial, na região próxima do mínimo correspondente à posição de equilíbrio, aproxima-se muito de uma parábola tal como se ilustra na Figura 2.4. A legitimidade do modelo do oscilador harmónico depende da proximidade de espaçamento com os níveis vibracionais observados experimentalmente. Verifica-se uma grande proximidade entre esses níveis na região em que a curva real e a parabólica são também próximas, o que corresponde praticamente aos dois primeiros níveis vibracionais, os únicos significativamente ocupados em amostras à temperatura ambiente.

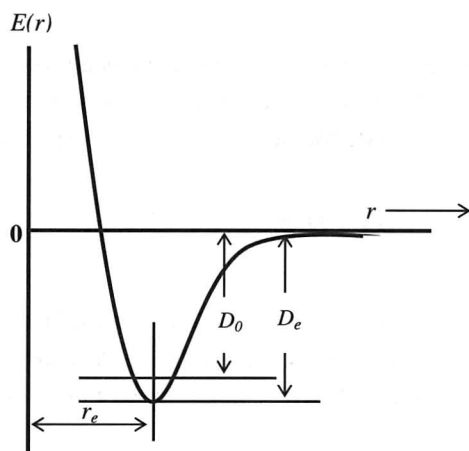


Figura 2.3 - Energia interna $E(r)$ duma molécula diatômica estável em função da distância internuclear r . Considera-se como zero a energia dos dois átomos separados e em repouso no limite $r \rightarrow \infty$.

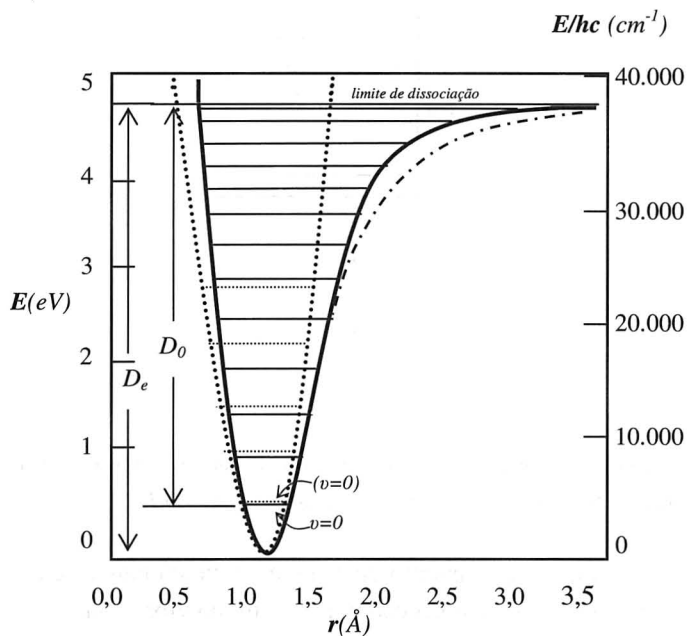


Figura 2.4 - Comparação da região do poço de potencial e níveis vibracionais para uma molécula de H_2 com a curva parabólica do modelo do oscilador harmônico a tracejado e a curva dum potencial de Morse a pontuado.

É possível descrever as vibrações moleculares de forma mais perfeita do que com o modelo do oscilador harmónico usando uma função empírica, a mais usada é o potencial de Morse, que obedece à expressão (2.18), em

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad (2.18)$$

que D_e é a profundidade do poço, tal como se indica na Figura 2.4 e a uma constante cujo valor aproximado é $a = \pi \nu_e (2\mu / D_e)^{1/2}$. Verifica-se que a curva correspondente ao potencial de Morse é muito aproximada da curva experimental.

Uma certa simplicidade dos espectros vibracionais decorre de não serem possíveis transições entre todos os pares de níveis vibracionais e rotacionais estimados para uma molécula, já que só as transições em que $\Delta v = \pm 1$ são permitidas, Figura 2.5. De facto, no caso dum oscilador

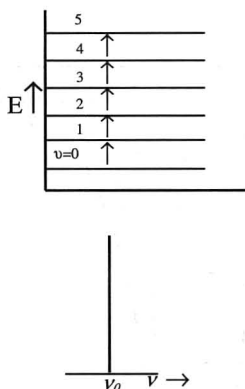


Figura 2.5 - Representação esquemática duma transição puramente vibracional num oscilador harmónico, uma só frequência de absorção correspondente a $\Delta v = +1$.

harmónico, em que o espaçamento entre níveis vibracionais é sempre igual, só se observaria um pico de absorção por cada modo vibracional.

Num oscilador anarmónico, os espaçamentos têm uma grandeza decrescente, e daí resulta uma maior complexidade do sinal obtido para cada modo vibracional. Em vez de um só pico para cada modo, observa-se uma sequência de picos muito próximos com intensidades que dependem da dis-

tribuição inicial das moléculas pelos níveis vibracionais. Para moléculas leves, a temperaturas comuns, praticamente todas as moléculas se encontram no estado vibracional fundamental e daí só se observar normalmente o pico correspondente à transição ($\nu=0$) \rightarrow ($\nu=1$). A temperaturas elevadas observam-se picos de outras transições e deles se pode determinar a distribuição das moléculas pelos vários níveis vibracionais. Outra característica do oscilador anarmónico consiste na possibilidade de ocorrência de transições em que $\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$, embora com muito menor probabilidade do que as transições em que $\Delta\nu = \pm 1$, e decrescente. As transições em que $\Delta\nu$ é superior a um correspondem aos harmónicos superiores e ocorrem a frequências que são aproximadamente dupla, tripla, Figura 2.6.

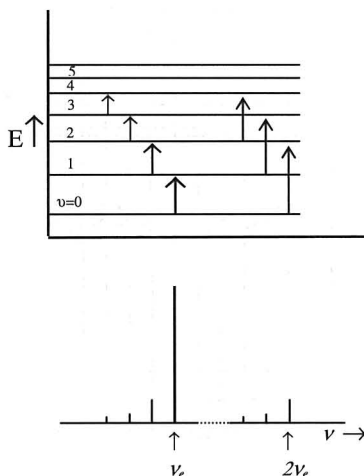


Figura 2.6 - Espectro puramente vibracional dum oscilador anarmónico. Uma banda de picos de intensidade decrescente correspondente ao conjunto de transições em que $\Delta\nu = +1$ a partir de cerca de ν_e ; o conjunto de picos menos intensos corresponde às transições do primeiro harmónico superior e ocorre a cerca de $2\nu_e$.

Um quantum de radiação electromagnética nas regiões de microondas e infravermelho longínquo tem energia para promover transições entre níveis energéticos rotacionais, enquanto as transições entre níveis energéticos vibracionais podem ser promovidas por absorção de radiação electromagnética nas regiões de infravermelho próximo e médio. Porém, em simultâneo com uma transição vibracional ocorrem sempre transições entre níveis

rotacionais. Assim, em vez de uma só transição entre cada par de níveis vibracionais verificam-se efectivamente várias transições muito próximas que correspondem a transições rotacionais. Situação análoga ocorre com as transições entre níveis energéticos electrónicos, promovidas por radiação nas regiões ultravioleta próximo ou visível que ocorrem em simultâneo com transições entre níveis vibracionais e rotacionais. As transições rotacionais estão, tal como as transições vibracionais sujeitas a regras de selecção. Só são permitidas transições em que $\Delta J = \pm 1$. Sucede assim que uma transição vibracional entre os níveis $v=0$ e $v=1$ ocorre sempre em simultâneo com transições rotacionais tal como se representa esquematicamente na Figura 2.7.

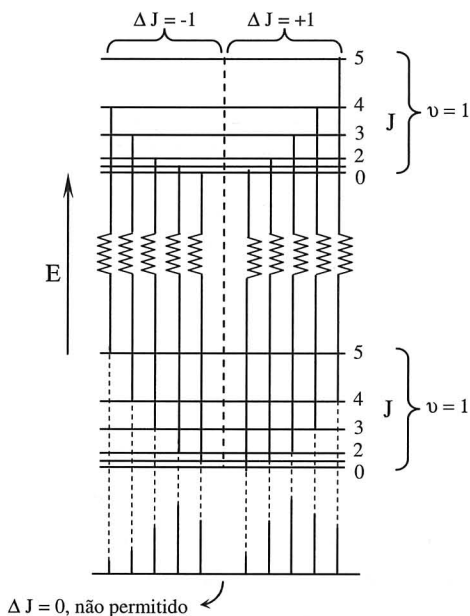


Figura 2.7 - Representação esquemática das transições permitidas e dos picos da absorção vibracional-rotacional numa molécula diatómica contendo o ramo R, correspondente às transições, $J \rightarrow J + 1$ para a direita da falha e o ramo P, correspondente às transições, $J \rightarrow J - 1$ para a esquerda.

A cada pico vibracional puro corresponde um conjunto de picos vibracional-rotacional que, obedecendo às regras de selecção, possuem espaçamento quase igual tal como num espectro rotacional puro; existe uma falha central correspondente à transição proibida $\Delta J=0$. No espectro da molécula do HCl em fase gasosa podem observar-se bastantes detalhes tal como se ilustra na Figura 2.8. A estrutura fina do espectro rotacional não é observável nas condições usuais dum espectro de vibração.

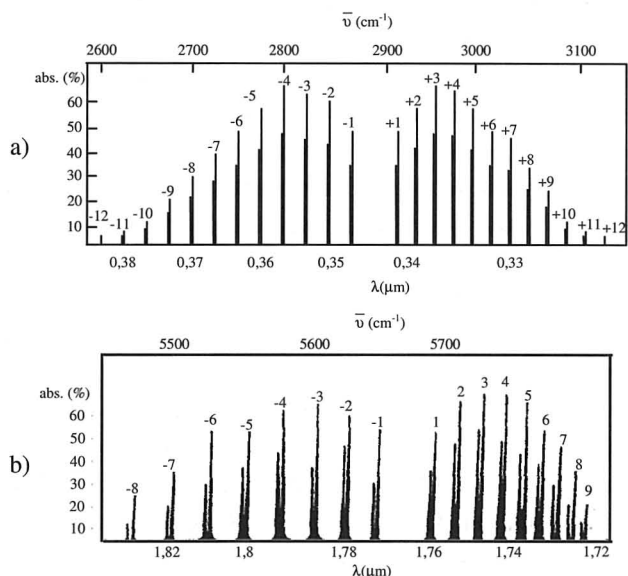


Figura 2.8 - Espectros de infravermelho do HCl gasoso, onde se podem observar a) as transições $v = 0 \rightarrow v = 1$ e b) o primeiro harmónico superior $v=0 \rightarrow v=2$; a presença dos dois isótopos ^{35}Cl e ^{37}Cl identifica-se através da duplicação de cada um dos picos.

Apresentado o fundamento físico de base que dá origem aos espectros vibracionais de infravermelho e a interpretação para uma molécula diatómica, é importante referir que para que uma ligação absorva radiação electromagnética, e consequentemente dê lugar a um sinal no espectro é necessário que, associado a essa vibração ocorra a flutuação de um dipolo. Só é possível transferência de energia entre a radiação e a ligação vibrante se entre estas existir um acoplamento eléctrico. Para que isso se verifique é necessário que a ligação tenha um momento de dipolo, pois nessas condições

ele é um dipolo oscilante. Como o campo eléctrico da radiação infravermelha tem um comprimento de onda muito superior à dimensão da molécula, pode considerar-se homogéneo embora oscilante na região envolvente da molécula. Quando a frequência do campo da radiação for igual à frequência natural de vibração da ligação e estas se encontrarem em fase, distende a ligação quando esta expande e comprime-a quando ela contrai. São estas as condições para maximizar a troca de energia entre o campo e o dipolo.

Tal como foram até aqui apresentados, os espectros vibracionais resultam de transições entre estados de energia bem definida e consequentemente a frequência da radiação absorvida deveria corresponder a uma frequência também bem definida, $\Delta E = h\nu$, e portanto a uma risca espectral. Contudo, mesmo no exemplo do espectro já apresentado, Figura 2.8 - molécula diatómica e espectro no estado gasoso obtido num instrumento de boa resolução - o que se observa não são exactamente riscas, embora sejam picos afilados.

O alargamento das riscas espectrais tem diversas causas. (1) Desde logo o princípio da incerteza implica que qualquer medida efectuada num intervalo de tempo Δt tem uma incerteza na energia da ordem de $h/\Delta t$, este alargamento é normalmente muito pequeno, cerca de 10^{-4} Å. (2) O movimento desordenado das partículas, dá lugar a que a frequência aumente ou diminua em função do efeito Doppler correspondente ao sentido do deslocamento, especialmente em fase gasosa. (3) A perturbação dos níveis de energia resultante das forças intermoleculares, especialmente originadas por colisões, efeito dominante quando a pressão é alta.

Os espectros de moléculas poliatómicas apresentam naturalmente uma complexidade bastante maior do que os de simples moléculas diatómicas. Têm mais do que uma ligação e ligações de diferentes tipos. Esses espectros não apresentam uma resolução de estrutura fina com o detalhe que se vê no caso do espectro do HCl, Figura 2.8. Em vez disso apresentam bandas que não são, porém, tão largas como as características dos espectros electrónicos. Por vezes observam-se nessas bandas pequenas ondulações na linha de contorno que são reflexo de estrutura fina mal definida.

No caso genérico de uma molécula de n átomos ela tem $3n$ graus de liberdade determinados pelas três coordenadas espaciais independentes. Descontando os correspondentes às possibilidades de translação relativamente aos três eixos ortogonais e as três possibilidades de rotação relativamente

aos mesmos eixos (duas no caso de molécula linear), restam $3n-6$ (ou $3n-5$) graus de liberdade. Cada um destes graus de liberdade origina um modo vibracional, que correspondem às designadas vibrações básicas ou normais. Umhas são vibrações de alongação outras de deformação angular. As vibrações de alongação envolvem alteração dos comprimentos de ligação; as vibrações de deformação angular envolvem alteração de ângulos quer planares quer não planares.

As vibrações mais úteis para a interpretação espectral são as que envolvem um só tipo de ligação como é o caso duma ligação C=O ou as duas ligações iguais num sistema do tipo AX₂, de que são exemplos um grupo metileno, CH₂, um grupo NH₂ ou um grupo NO₂. Estas vibrações normais designam-se por vibrações localizadas e são particularmente importantes na identificação de grupos funcionais.

É também útil e importante a classificação das vibrações com base em critérios de simetria. Apresenta-se na Figura 2.9, como exemplo, a classificação das vibrações localizadas dum grupo metileno em função dos critérios apresentados.

Em energias abaixo da correspondente à frequência de 1500 cm⁻¹, observam-se as absorções características de vibrações globais da molécula. Nessa região ocorrem também vibrações que não podem ser atribuídas a vibrações normais. São harmónicos superiores e vibrações combinadas correspondentes ao acoplamento de duas ou mais vibrações normais. Embora estas bandas sejam normalmente mais fracas do que as bandas normais, a identificação de bandas normais, correspondentes a grupos funcionais, nessa região abaixo de 1500 cm⁻¹ torna-se difícil, ao contrário do que acontece na região de frequências mais altas, onde essa identificação é facilmente definida. Contudo, a região de frequências inferiores a 1500 cm⁻¹ é de grande utilidade para a caracterização da molécula quando considerada como um todo. É por isso conhecida como a região de impressão digital da molécula. É mais fidedigna na identificação duma estrutura do que o ponto de fusão ou outras técnicas espectroscópicas.

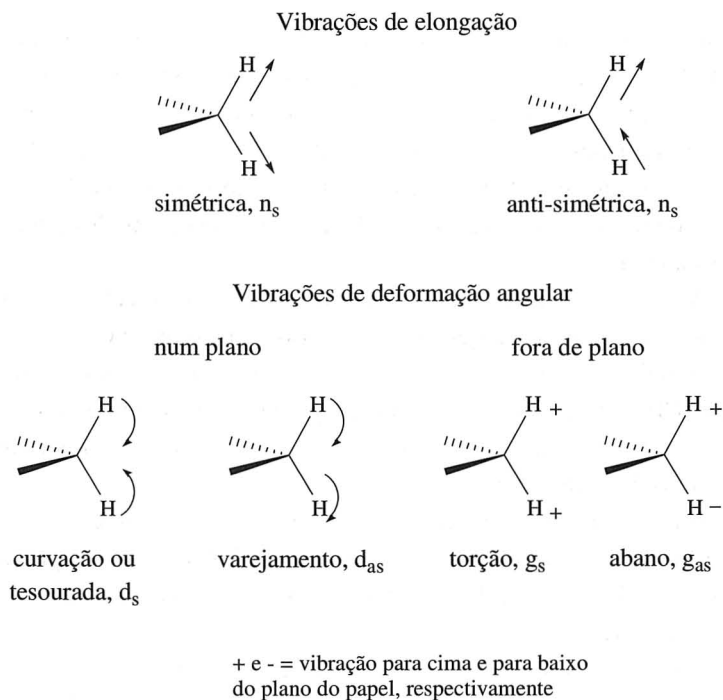


Figura 2.9 - Classificação das vibrações localizadas dum grupo metileno.

Uma panorâmica genérica sobre a localização das bandas características das vibrações localizadas, que permitem a identificação de grupos funcionais, pode obter-se com base no resultado da análise do oscilador apresentada. É de esperar que ligações triplas absorvam em valores de número de onda mais altos que as duplas e estas que simples. Uma vez que as constantes de força de ligações X-Y, X=Y e X≡Y têm uma relação aproximada de 1:2:3 as respectivas frequências de vibração terão também a relação de $\sqrt{1}:\sqrt{2}:\sqrt{3}$. Temos como exemplo: $\nu(\text{C-C})\approx 1000\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C})\approx 1640\text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{C}\equiv\text{C})\approx 2200\text{ cm}^{-1}$. Como a massa do átomo de hidrogénio é muito pequena, a frequência das vibrações de elongação da ligação a átomos de hidrogénio ocorre em frequências muito altas. Temos para a vibração de elongação, $\nu(\text{C-H})\approx 3000\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{O-H})\approx 3600\text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{N-H})\approx 3400\text{ cm}^{-1}$.

As vibrações de tesourada, que envolvem variações angulares e não de comprimentos de ligação, ocorrem geralmente na região de impressão digital, abaixo de 1500 cm^{-1} .

Outro aspecto das características dum espectro de infravermelho com importância na informação que deles se pode retirar, está relacionado com as intensidades das bandas. A polaridade da ligação é uma característica essencial para que ocorra absorção de radiação infravermelha. A intensidade das bandas é proporcional à variação do momento de dipolo da ligação sendo, conseqüentemente, uma característica importante na identificação espectral. Uma simples aproximação serve de guia à interpretação dos espectros. Vibrações de ligações polares tendem a dar origem a bandas fortes, enquanto que ligações de baixa polaridade originam bandas fracas. Por sua vez, as vibrações que cruzam um centro de simetria não produzem variação de momento de dipolo podendo, contudo, produzir absorções muito fracas em consequência de polarizações instantâneas. Um conjunto de exemplos muito sumário é o seguinte:

| | | | |
|-------|-------|------|---------------|
| C-O ; | C=O ; | C-Br | bandas fortes |
| C-C ; | C-N ; | C=N | bandas fracas |

Considerando o exemplo da dupla ligação carbono-carbono é de salientar que o etileno ou tetrametiletileno originam absorções muito fracas, mas o propeno e o isobutileno já apresentam absorções mais fortes.

Na Figura 2.10, apresenta-se um diagrama sumário das posições correspondentes às bandas de absorção de algumas das vibrações mais comuns nas estruturas dos compostos orgânicos.

Para interpretação dos espectros de infravermelho é muito útil a informação usualmente catalogada em tabelas de correlação que registam uma informação mais extensa do que aquela que se apresenta na Figura 2.10. Uma tabela de correlação inclui o registo dos intervalos onde se podem localizar as bandas características de cada tipo de ligação e ainda a ordem de grandeza das intensidades esperadas para essas bandas. Costuma referenciar-se a intensidade típica das bandas considerando-as de intensidade forte, média, fraca. Identificam-se como de intensidade variável os casos em que a banda de um determinado tipo de ligação pode variar entre os três tipos mencionados.

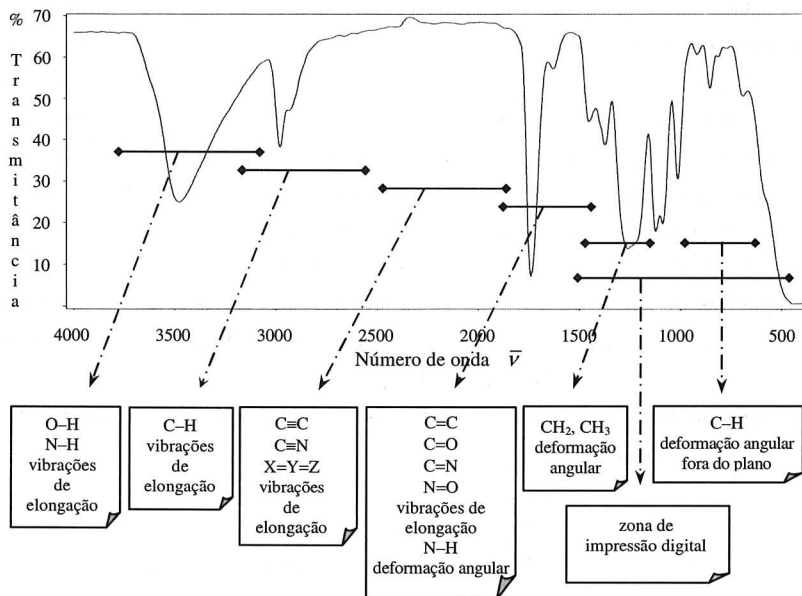


Figura 2.10 - Diagrama de frequências de algumas vibrações mais comuns nos espectros de infravermelho, sobreposto a um espectro de tartarato de etilo.

Os tipos de intensidade referidos designam-se respectivamente pelas letras *s*, *m*, *w* ou *v*, as letras iniciais das palavras inglesas *strong*, *medium*, *weak* e *variable*. No Anexo, apresenta-se um conjunto de Tabelas de Correlação de infravermelho.

2.2. INSTRUMENTOS

No esquema geral dos espectrómetros de infravermelho um feixe de radiação infravermelha, proveniente duma fonte apropriada, atravessa a amostra seguindo para um detector. Através do sinal obtido no detector obtém-se um gráfico onde se registam as frequências que são absorvidas e as que são transmitidas pela amostra.

Instrumentos de sistema dispersivo - O modelo clássico dum instrumento de infravermelho utiliza uma fonte de radiação constituída por um filamento de Nernst (ZrO_2 com terras raras como aditivos) ou por uma

pequena barra de carboneto de silício conhecido como Globar que, por aquecimento eléctrico a cerca de 1500 °C, emite a radiação que cobre a totalidade das frequências de interesse. Da radiação emitida pela fonte são criados dois feixes equivalentes, um destinado a atravessar a amostra e outro a servir de padrão, Figura 2.11.

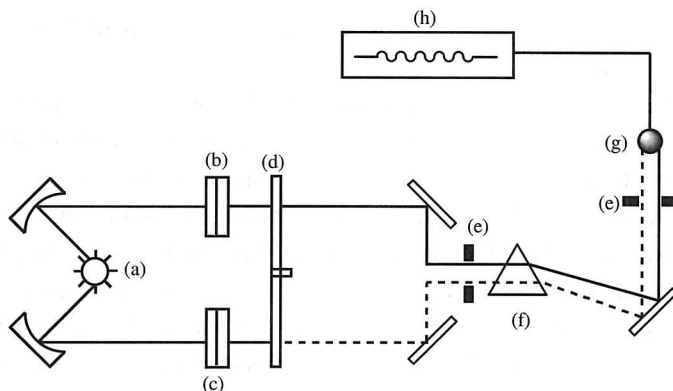


Figura 2.11 - Esquema de um espectrómetro dispersivo: a) fonte; b) célula de amostra; c) célula de referência; d) cortador de feixe (placa semi-circular rotativa); e) fenda; f) monocromador (prisma ou rede); g) detector; h) registrador.

Os dois feixes de radiação são alternadamente interrompidos por um cortador de feixe rotativo semi-circular que alterna a passagem de cada um dos feixes. Após a travessia da amostra, os dois feixes independentes são levados a percorrer trajetórias sobrepostas por intermédio de espelhos reflectores. As frequências individuais são então resolvidas por intermédio de um monocromador. Nos modelos mais antigos, o monocromador era constituído por um prisma de material transparente à radiação infravermelha e nos mais modernos usa-se uma rede de difracção, dispositivo que faz a dispersão da radiação do feixe nas suas componentes individuais, isto é, separa-o nas diferentes frequências. Como o feixe que atravessa a amostra e o feixe de referência incidem alternadamente sobre o detector, as intensidades referentes a cada uma das frequências são comparadas permitindo traçar o gráfico do espectro de transmitância (ver Capítulo 3, Leis de Absorção da Radiação Visível/Ultravioleta. Parâmetros de Referência) em função de número de onda, $\bar{\nu}$. Um requisito indispensável dos dispositivos ópticos

utilizados nestes espectrômetros, é serem transparentes à radiação infravermelha. Os materiais usualmente utilizados são o cloreto de sódio, brometo de potássio, iodeto de céσιο ou fluoreto de cálcio.

Instrumentos de interferômetro - Apesar dos aperfeiçoamentos notáveis introduzidos ao longo do tempo nos espectrômetros de infravermelho dispersivos, o seu princípio de funcionamento impõe limitações inultrapassáveis nos domínios da sensibilidade, da velocidade de operação e da precisão das frequências.

Uma outra geração de instrumentos abandonou os dispositivos de dispersão, prisma ou rede de difracção, para utilizar um interferômetro. No instrumento de interferômetro não há uma dispersão física das frequências do feixe. A resolução do feixe de radiação resulta do tratamento matemático do interferograma. Os instrumentos que funcionam segundo este princípio são espectrômetros interferométricos usualmente conhecidos como espectrômetros de infravermelho de transformadas de Fourier, FTIR, Figura 2.12. Têm um arranjo diferente dos de sistema dispersivo, sendo o principal componente o interferômetro de Michelson (zona enquadada a tracejado na Figura 2.12).

O princípio de funcionamento do interferômetro usado nos instrumentos que operam com um feixe de radiação infravermelha ou visível/ultravioleta pode ilustrar-se recorrendo à Figura 2.12. Quando se faz incidir um feixe de luz monocromática no divisor de feixe (b), esta divide-o em dois componentes exactamente iguais, que seguem caminhos ortogonais, indo um deles colidir no espelho (c) e o outro no espelho (d). Da reflexão nos dois espelhos resulta que se venham a reencontrar ao atingir novamente a lâmina (b). A partir dessa junção há uma recombinação para produzir novamente um só feixe. Se a posição dos espelhos (c) e (d) for tal que os caminhos percorridos pelos feixes, (b)(c)(b) e (b)(d)(b), são iguais ou diferem de uma grandeza igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda, Figura 2.13 a), os dois feixes recombinaem com interferência construtiva atingindo um máximo de intensidade. Quando as distâncias entre os caminhos percorridos diferirem entre si de valores diferentes do anterior, verifica-se uma interferência de que resulta uma intensidade menor.

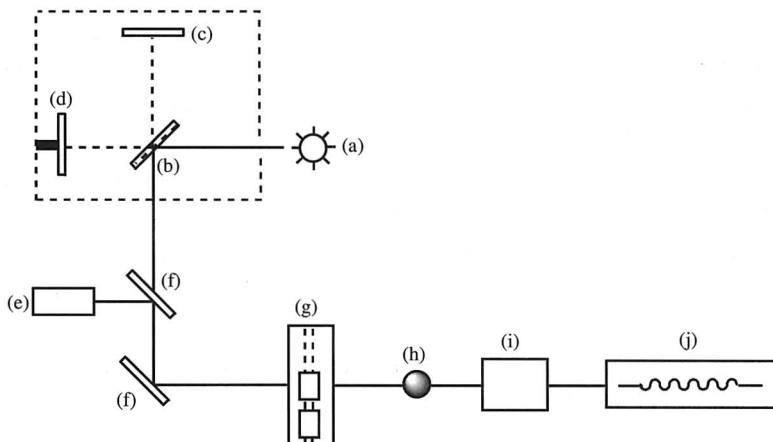


Figura 2.12 - Espectrômetro de FTIR; a) fonte; b) divisor de feixe; c) espelho fixo; d) espelho móvel; e) laser que emite luz monocromática que serve de referência interna; f) espelho; g) amostra e referência; h) detector; i) computador; j) registrador.

Ocorre mesmo uma interferência destrutiva, que anula a intensidade da radiação quando a diferença das distâncias for de $\lambda/2$ ou genericamente, $(n+1/2)\lambda$. É o que se indica na Figura 2.13 b), onde o deslocamento do espelho (d) é de $\lambda/4$, dando origem a que o feixe percorra uma distância adicional

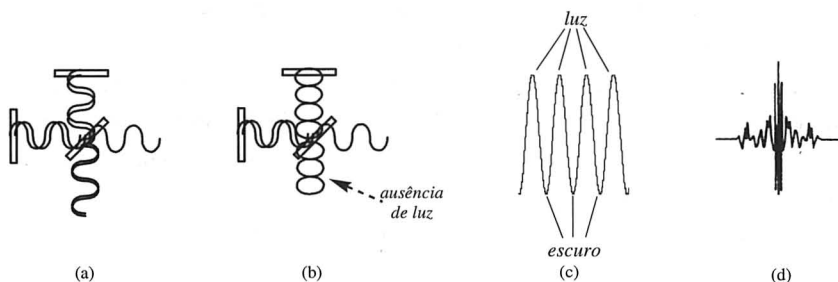


Figura 2.13 - a) interferência construtiva; b) interferência destrutiva; c) interferograma de luz monocromática; d) interferograma de luz policromática.

de $\lambda/2$, de que resulta uma situação de ausência de luz. Existindo um dispositivo capaz de fazer deslocar o espelho (d) consegue-se que desse movimento resulte uma sucessão de claros-escuros sobre o detector que, numa experiência com luz monocromática apresenta a forma sinusoidal, Figura 2.13 c).

Com um feixe policromático, as variações de intensidade para cada um dos valores de comprimento de onda apresentam também esta evolução sinusoidal mas, como os pontos de claro e escuro têm localização distinta, o interferograma terá uma forma complexa tal como se ilustra na Figura 2.13 d).

Um interferograma como o da Figura 2.13 d) não tem qualquer semelhança com um espectro na forma usual. Contudo, a transformada de Fourier do interferograma, rapidamente obtida por um computador depois da informação ter sido digitalizada, corresponde ao espectro de infravermelho da amostra que foi atravessada pelo feixe saído da fonte e do qual foram absorvidas algumas frequências. Como o interferograma resulta, neste caso, do movimento do espelho (d), a transformada de Fourier efectua a conversão da intensidade em função da distância linear (cm), ou do seu recíproco matemático, numa outra função em que a intensidade aparece como função da frequência espacial (cm^{-1}) e, portanto, do número de onda, $\bar{\nu}$. A resolução do interferograma nas suas frequências constituintes, através da correspondente transformada de Fourier, dá origem à função intensidade da radiação vs. frequência, que corresponde exactamente ao espectro de infravermelho da amostra, equivalente ao que se obtém directamente num instrumento dispersivo.

A velocidade com que se pode obter um espectro de infravermelho num instrumento de interferómetro está dependente do intervalo de tempo necessário para se realizar o deslocamento do espelho móvel. É possível realizar esta operação no intervalo de alguns milissegundos. Contudo, varrimentos mais lentos, com duração de alguns segundos, permitem obter sinais mais intensos, com relações sinal/ruído da ordem de 100.000:1. Os espectros podem também ser melhorados através de varrimentos acumulativos e medianização de sinal.

Em síntese, pode dizer-se que os espectrómetros de interferómetro fazem tudo o que faz um espectrómetro dispersivo a um custo significativamente mais elevado mas com maiores potencialidades. A velocidade de operação permite obter a informação correspondente ao espectro em tempo real e a sensibilidade é mais elevada. Com os espectrómetros de interferómetro, podem obter-se espectros de quantidades de amostra muito pequenas, da ordem de picogramas, sendo possível obter espectros de amostras recolhidas directamente numa coluna cromatográfica.

A utilização da informação digitalizada torna possível efectuar rapidamente a adição ou subtracção de espectros. Isto pode fazer-se em relação a espectros de referência ou mesmo a um branco que pode ser o solvente ou simplesmente o ar. Dispensa-se assim a utilização de duplo feixe com o consequente ganho de intensidade. Torna-se ainda possível a identificação dos componentes duma mistura por eliminação informática das absorções correspondentes.

As partes móveis nos instrumentos de interferómetro são o suporte da amostra/referência (g) e o espelho móvel (d); este permite obter uma resolução inferior a $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Com esta resolução e com a possibilidade de fazer uma calibração permanente relativamente a uma radiação emitida por um laser de He-Ne, de número de onda 15.804 cm^{-1} , estes são instrumentos muito mais precisos que os dispersivos. Com efeito, os espectrómetros dispersivos estão dependentes do movimento de rotação dos espelhos e das redes de difracção sendo a sua calibração efectuada por intermédio de amostras de referência como, por exemplo, de algumas bandas dum espectro de poliestireno que são bandas bastante estreitas. Só com a grande precisão na calibração de número de onda atingida com os espectrómetros FTIR é possível fazer adições ou subtracções rigorosas dos espectros. Outra potencialidade adicional, que só os espectrómetros de interferómetro permitem, é o acoplamento do espectrómetro a um microscópio óptico. É possível estudar amostras de dimensão de alguns micrómetros com a técnica, que é designada por microscopia de FTIR.

2.3. A FORMA DA AMOSTRA NA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Podem obter-se espectros de infravermelho de amostras que se encontram no estado sólido, líquido, gasoso e também de amostras em solução. Em cada situação as interacções intermoleculares são diferentes, afectando consequentemente os espectros de infravermelho por razões que já foram discutidas anteriormente. Assim, neste tipo de espectroscopia há que ter em especial atenção a forma como se apresenta a amostra e registar essa informação em cada espectro de infravermelho. Podem obter-se espectros

de infravermelho em que a radiação atravessa a amostra, espectros de transmissão, ou espectros em que a radiação é reflectida.

Como suporte da amostra ou para a confinar dentro de uma célula é necessário naturalmente utilizar materiais que sejam transparentes à radiação. No caso da radiação infravermelha os materiais com essa característica são placas de NaCl, KBr ou CsI formadas a partir de material finamente dividido, prensado sob vácuo, a pressão muito elevada e com superfícies polidas. Este material tem características equivalentes a um monocristal. Em amostras que tenham água é necessário usar células de CaF₂, uma vez que os outros são muito solúveis na água e, por isso as superfícies são imediatamente deterioradas. A natureza destes materiais usados nas células implica pois, necessariamente, extremo cuidado com a humidade. As células têm de ser sempre guardadas em ambiente seco. O polimento das superfícies pode ter de ser frequente, usando para o efeito um material próprio como por exemplo o chamado “polimento vermelho dos joalheiros”.

Amostras gasosas - Células para gases são necessariamente recipientes com caminhos ópticos longos tendo janelas transparentes à radiação infravermelha (NaCl) nas extremidades, Figura 2.14 a). Para aumentar a sensibilidade usam-se, muitas vezes, células equipadas com espelhos, montados de forma a promoverem múltiplas reflexões que multiplicam a extensão do caminho percorrido pelo feixe dentro da célula.

Amostras líquidas e em solução - Uma amostra dum líquido pode ser usada na forma de um simples filme produzido entre duas janelas de NaCl justapostas, Figura 2.14 b). A espessura do filme pode ser ajustada regulando a pressão de compressão das janelas variando, normalmente, entre 0,1 e 0,01 mm. Se o líquido for suficientemente viscoso poderá estender-se simplesmente sobre uma face da lâmina de suporte.

Podem obter-se espectros de amostras dissolvidas num solvente conveniente. Por serem relativamente transparentes, na região do espectro que se pretende observar, os solventes mais usados são o CCl₄, CS₂ ou CHCl₃. As soluções usuais têm geralmente concentrações de 1 a 5 % e são introduzida numa célula em que a distância entre as janelas é regulada pela colocação de espaçadores de dimensão definida (usualmente, de 0,1 a 1 mm), Figura 2.14 c). Também se podem usar células de espessura ajustável por intermédio de um parafuso micrométrico, Figura 2.14 d).

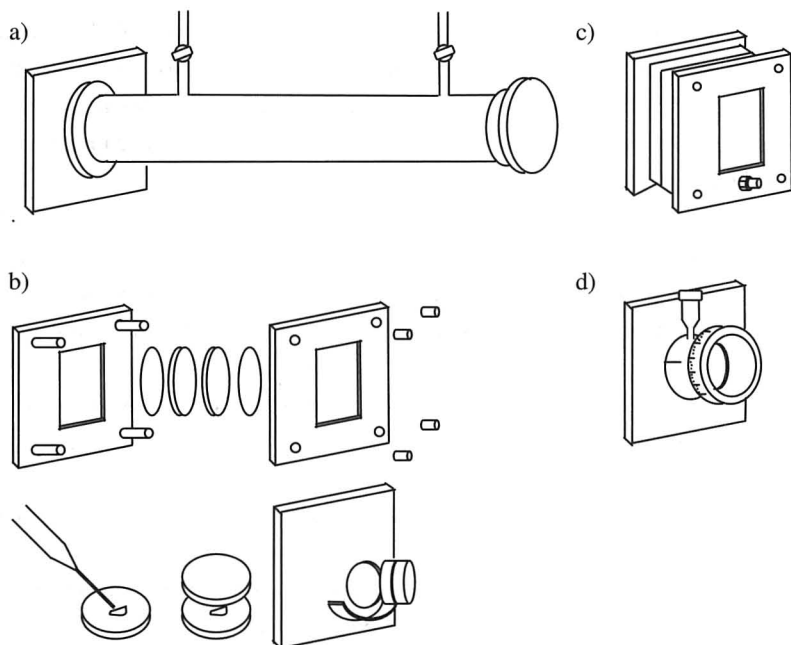


Figura 2.14 - Células para amostra usadas em infravermelho a) para gases (estes dispositivos são normalmente muito compridos para que o caminho óptico seja longo); b) para líquidos puros e empastes; c) e d) para soluções.

Os espectros de solução são usualmente os mais convenientes se se pretende comparar espectros de diferentes origens por não estarem sujeitos a características específicas resultantes de forças intermoleculares envolvendo moléculas da amostra e polimorfismo. Contudo é indispensável registar sempre qual o solvente utilizado pois o espectro, frequências e intensidades das bandas variam com as interações intermoleculares entre moléculas da amostra e do solvente. Os solventes não hidroxilados anteriormente referidos são particularmente convenientes porque as variações mais significativas nos espectros resultam da ocorrência de ligações de hidrogénio fortes.

A escolha do solvente é condicionada pela sua transparência à radiação. Há que ter em conta as possíveis bandas de absorção do solvente, escolhendo-se um que não absorva em zona onde existam bandas significativas da amostra. Naturalmente, um solvente que absorva mais do que 65% da radiação incidente não pode ser utilizado, pois a percentagem de radiação

transmitida é insuficiente para uma boa resposta do detector. Na Figura 2.15 apresenta-se um registo das zonas de transparência dos solventes mais comuns. O clorofórmio e o tetracloreto de carbono, solventes mais utilizados na preparação de soluções não possuem bandas de absorção fortes nas zonas de análise mais importantes.

Amostras sólidas - Há várias técnicas que permitem obter espectros de transmissão de materiais sólidos. Como os materiais sólidos podem apresentar formas polimórficas e os espectros de infravermelho variam com a forma da amostra, sempre que se suspeite de polimorfismo deve preferir-se um espectro de solução, o qual é independente da forma da amostra no estado sólido. Se o material formar um filme transparente à radiação como é o caso do poliestireno, basta colocar esse filme num suporte adequado para obter o espectro.

Uma das formas de preparar a amostra para um espectro de estado sólido é a de pastilhas de KBr. Uma mistura deste sal e da amostra (0,1 a 2% em peso) é finamente moída e comprimida na forma de uma pastilha transparente. O KBr deve ser de qualidade espectroscópica, sem qualquer impureza, e estar bem seco. A moagem deve fazer-se de preferência sob uma lâmpada de infravermelho, evitando-se assim a absorção de água e o conseqüente aparecimento da correspondente banda de absorção larga a 3500 cm^{-1} . A moagem faz-se normalmente usando um almofariz e pilão de ágata. Uma boa moagem é condição indispensável para se obterem pastilhas com boa transparência.

Quando as pastilhas não são transparentes difundem mais radiação do que transmitem, provocando uma diminuição da qualidade dos espectros. Para evitar a difusão da radiação é necessário que a dimensão das partículas seja inferior a $2\text{ }\mu\text{m}$ ou seja, inferior ao comprimento de onda da radiação infravermelha utilizada. Para conseguir uma boa compressão da pastilha é necessário usar um cunho apropriado, Figura 2.16, no qual a amostra é colocada entre duas pastilhas inseridas dentro de um cilindro oco construído de forma a fazer vácuo na caixa que contem a amostra antes de lhe aplicar uma pressão elevada de cerca de 10 ton de carga. Podem conseguir-se estas pressões e preparar pastilhas com qualidade suficiente usando prensas mecânicas, de rosca simples mas de preferência prensas hidráulicas. As pastilhas obtidas têm normalmente 0,3 mm de espesura e 13 mm de diâmetro.

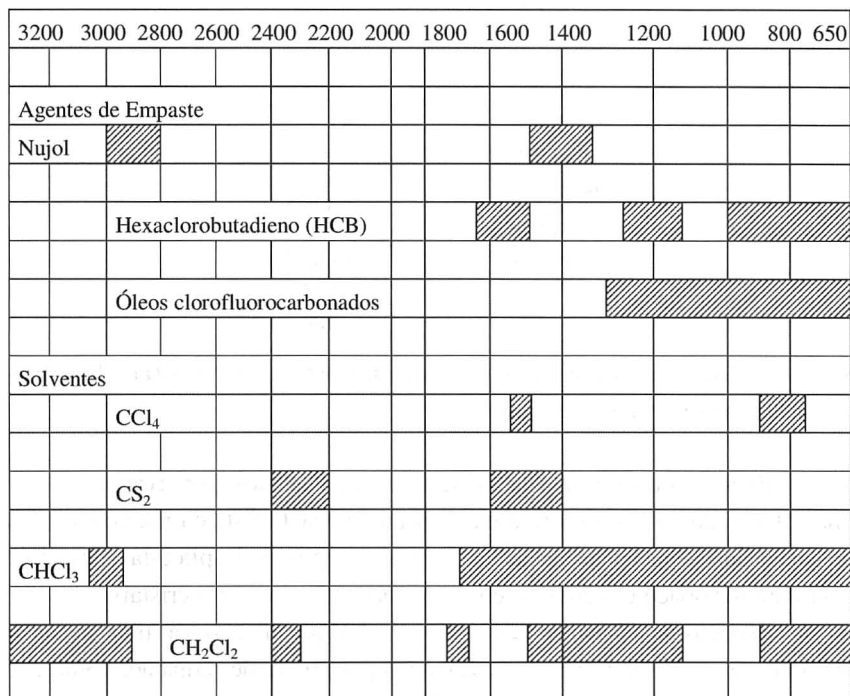


Figura 2.15 - Espectros de absorção de solventes e agentes de empaste comuns.

Outra maneira de preparar a amostra para obter espectros de sólidos é na forma de empastes. Estes são obtidos amassando e macerando uma porção de amostra a que se adicionou uma gota dum óleo. O empaste é comprimido entre duas janelas transparentes tal como se faz com as amostras líquidas. O óleo mais usado para preparar os empastes é uma parafina líquida, o Nujol, que tem a vantagem de ser transparente em quase toda a zona de infravermelho em que habitualmente é varrido um espectro. Na Figura 2.15 apresenta-se um registo das zonas de opacidade e transparência do Nujol e outros agentes utilizados na preparação de empastes para espectros de infravermelho.

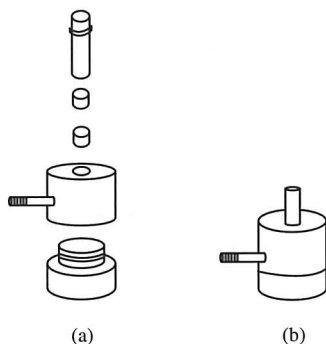


Figura 2.16 - Esquema de punção para preparar pastilhas de KBr. a) desmontado; b) já montado para iniciar a evacuação e compressão.

Podem preparar-se filmes de materiais sólidos por evaporação de uma solução da amostra sobre uma pastilha de NaCl. Esta é uma boa técnica para materiais cerosos ou gorduras, mas não é possível aplicá-la se o filme resultante for opaco em consequência da formação de micro cristais.

Espectros de Reflectância - Com materiais que não são transparentes ou não estão em forma de ser atravessados pelo feixe de radiação, como por exemplo superfícies sólidas, filmes de polímeros ou espumas, tecidos, pastas espessas, películas de pintura ou revestimentos superficiais de materiais opacos, tintas de impressão, manchas numa cromatografia em camada fina (feita sobre suporte de alumínio) etc., é particularmente conveniente e útil a possibilidade de obter espectros de reflectância em vez dos espectros de transmissão atrás considerados. Os métodos de espectroscopia de reflectância são aplicados com grande utilidade em biologia, medicina, e na indústria. Permitem seguir a cinética do metabolismo dos constituintes dietéticos, medir o teor dos produtos durante os processos de manufactura por métodos fermentativos, pesquisar detergentes e cosméticos, determinar contaminantes em águas residuais. As técnicas de reflectância são mais facilmente aplicáveis com os espectrómetros FTIR.

O princípio da técnica de reflexão pode ser explicado através do esquema da Figura 2.17. Um prisma constituído por um material com índice

de refração superior ao da amostra é colocado sobre uma face plana dessa amostra, Figura 2.17 a). Um feixe de radiação que incide na superfície sob um ângulo θ superior ao ângulo crítico sofre uma reflexão interna total na interface entre os meios 1 e 2 (prisma e amostra respectivamente). Na realidade o feixe penetra alguns μm na amostra (a onda evanescente) sendo durante esse trajeto que ocorre a absorção. A radiação que emerge será mais fraca, por não ser totalmente reflectida. Daí resulta o que se designa por um espectro de reflexão atenuada total, ATR (do inglês “attenuated total reflectance”). O método é possível usando materiais adequados para construir o prisma, transparentes à radiação infravermelha e com índice de refração elevado, $n=2,5$ a $3,5$. Usam-se normalmente cristais de germânio, seleneto de zinco ou uma mistura de brometo e iodeto de tório designada por KRS-5. A intensidade do espectro depende da eficiência do contacto entre o cristal e a amostra, da área de contacto e do ângulo de reflexão.

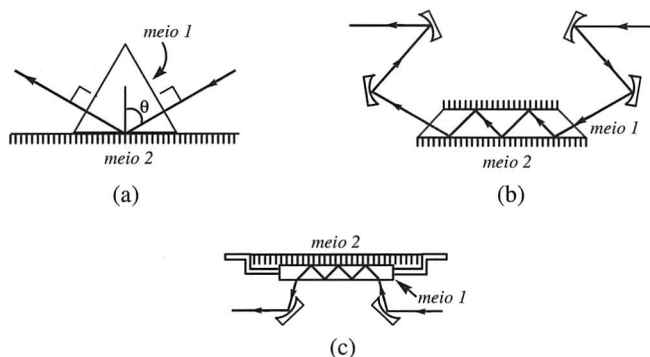


Figura 2.17 - a) Sistema ATR simples; b) sistema MIR; c) célula horizontal simples.

Como o caminho da onda evanescente é extremamente curto, o espectro resultante de uma única reflexão tem intensidade muito baixa. Por isso se usam dispositivos de reflexão múltipla que produzem até 25 reflexões. Os espectros assim obtidos têm intensidade comparável à dos espectros de transmissão comuns. O esquema do dispositivo está representado na Figura 2.17 b). Uma barra de secção circular ou quadrada do meio 1 é mergulhada num banho que contém a amostra. O feixe entra na barra por uma face de topo e sai pela face do topo oposto depois de ter sofrido as múltiplas reflexões. Os espectros obtidos com estes dispositivos são designados por

espectros de reflexão interna múltipla, MIR e são também referidos como FMIR ou CIR (do inglês “multiple internal reflectance”, “frustrated multiple internal reflectance” e “cylindrical internal reflection”, respectivamente).

Uma outra versão consiste num dispositivo simples constituído por uma pequena cuvete rasa em que o fundo é constituído pelo cristal de selênio de zinco, meio 1. A amostra coloca-se sobre o cristal, o que torna fácil removê-la no fim da experiência, Figura 2.17 c).

A sensibilidade dos instrumentos FTIR permite obter bons espectros, mesmo quando se usa um simples dispositivo ATR. Permite ainda, com uma adaptação adequada, obter espectros de dois tipos de reflexão, a reflexão especular que resulta da reflexão linear directa segundo o ângulo de reflexão e a reflexão difusa que resulta da dispersão segundo outros ângulos. A observação destes fenómenos é importante e de grande utilidade no estudo tanto da natureza química como da geometria das superfícies.

A análise por espectroscopia de infravermelho apresenta particulares dificuldades no estudo de soluções aquosas devido às fortes bandas de absorção nas zonas de 3300 e 1600 cm^{-1} . A subtração da absorção pelo uso de duplo feixe ou por método informático só pode ter utilidade se a absorção não atingir os 0% de T, o que implica a utilização de células em que o caminho do feixe seja extremamente curto. A técnica ATR com uma célula de reflexão múltipla, CIR, associada à possibilidade de acumulação de espectros, permite obter espectros de amostras presentes em solução aquosa muito diluída.

2.4. ALGUNS EXEMPLOS TÍPICOS DE ESPECTROS DE INFRA-VERMELHO

Um espectro de infravermelho costuma apresentar-se na forma de um gráfico onde, sobre o eixo das abcissas, se regista o comprimento de onda, λ (em μm), ou número de onda $\bar{\nu}$ (em cm^{-1}), e sobre o eixo das ordenadas a percentagem de transmissão, %T, ou mais raramente absorção, A. De acordo com a prática mais corrente a %T nos espectros de infravermelho é representada segundo valores crescentes. Os espectros apresentam-se como se estivessem invertidos quando comparados com a aparência usual de

outros espectros. A representação de $\bar{\nu}$, segundo o eixo das abcissas, aparece em sentido decrescente.

Apresentam-se em seguida alguns espectros de infravermelho de compostos contendo grupos funcionais com absorções características e de fácil identificação.

O Nujol é uma mistura de parafinas líquidas com cadeias na ordem de grandeza C_{18} – C_{20} . O seu espectro de infravermelho é típico dos hidrocarbonetos saturados que são espectros muito simples. O Nujol é praticamente transparente em quase toda a região de infravermelho. É por isso, como já anteriormente referido, uma substância adequada para preparar os empastes de substâncias sólidas. O seu espectro está representado na Figura 2.18, sendo fácil identificar as diferentes bandas presentes. O conjunto de bandas a 2922 e 2854 cm^{-1} resulta da absorção das vibrações de elongação das ligações C-H, incluindo as vibrações simétricas e anti-simétricas. As bandas a 1461 e 1377 cm^{-1} dizem respeito a deformações angulares das ligações C-H (simétricas e antissimétricas).

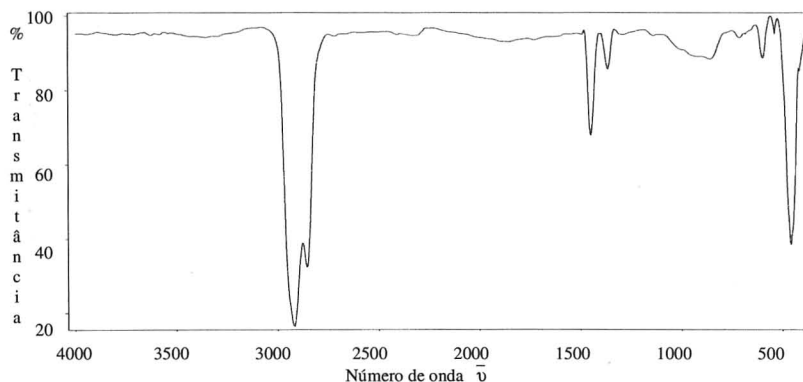


Figura 2.18 - Espectro de infravermelho do Nujol.

Na Figura 2.19 a) é apresentado o espectro do propiolato de metilo. Observam-se as bandas correspondentes às vibrações características: a elongação da ligação $\equiv\text{C-H}$ a 3277 cm^{-1} , uma banda forte, a da ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ a 2125 cm^{-1} , banda fraca, e ainda bandas intensas a 1721 e 1243 cm^{-1} . Distinguem-se também as bandas correspondentes ao Nujol, porque o espectro apresentado é de um empaste. Como seria de esperar, existem bandas do

composto coincidentes com as do Nujol devido à presença de ligações C-H em ambos os casos.

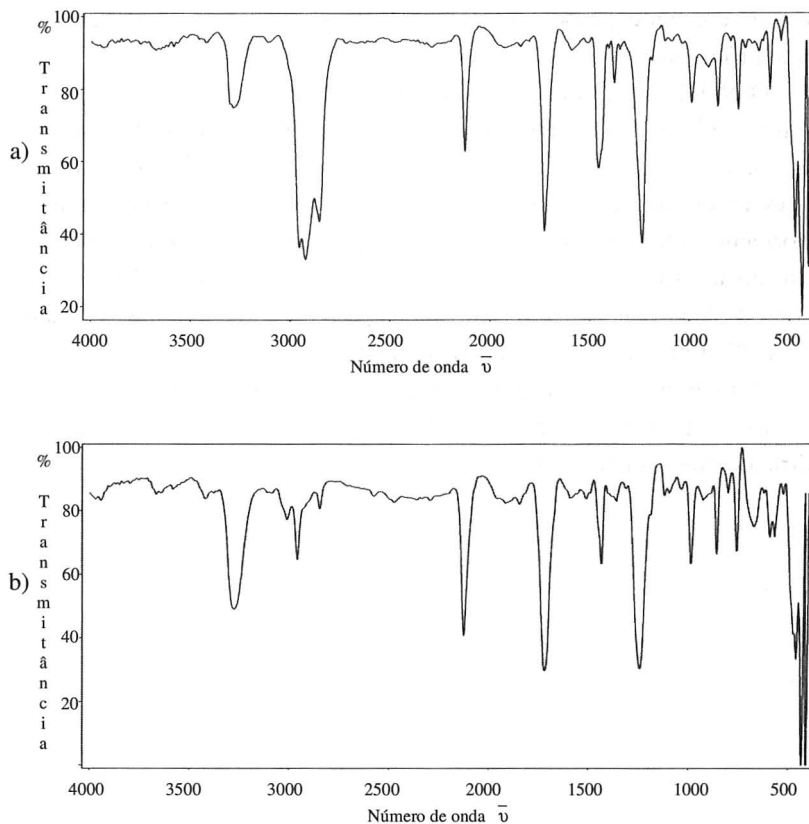


Figura 2.19 - Espectro do propiolato de metilo a) em Nujol; b) com subtração das bandas do Nujol.

A utilização de métodos informáticos permite obter o espectro do mesmo composto, eliminando as bandas correspondentes ao Nujol através da subtração do seu espectro, tal como apresentado na Figura 2.19 b). Esta é uma forma de obter um espectro de infravermelho onde só estão presentes as bandas de absorção referentes às vibrações correspondentes à amostra. Podem assim ser observadas a banda do composto referente às elongações C-H a 3010 cm^{-1} , agora consideravelmente mais fraca, e a banda correspon-

dente às deformações angulares C–H a 1437 cm^{-1} . É possível conseguir-se um resultado idêntico preparando um filme da amostra dissolvida num solvente volátil que se deixa evaporar.

Quando os espectros são feitos utilizando células de cloreto de sódio aparece sempre uma banda intensa abaixo dos 500 cm^{-1} , como se pode observar nos espectros apresentados.

O espectro da Figura 2.20 é de 1-feniletanol. O composto apresenta duas bandas típicas: a banda larga a 3358 cm^{-1} deve-se à vibração de elongação da ligação O–H; a banda a 1074 cm^{-1} , diz respeito à vibração de elongação da ligação C–O.

Os álcoois e outros compostos com grupos hidroxilo podem formar ligações de hidrogénio. As diferenças de intensidade destas ligações, intermoleculares ou intramoleculares, fazem variar a posição e a largura das bandas de absorção correspondentes às vibrações de elongação das ligações OH.

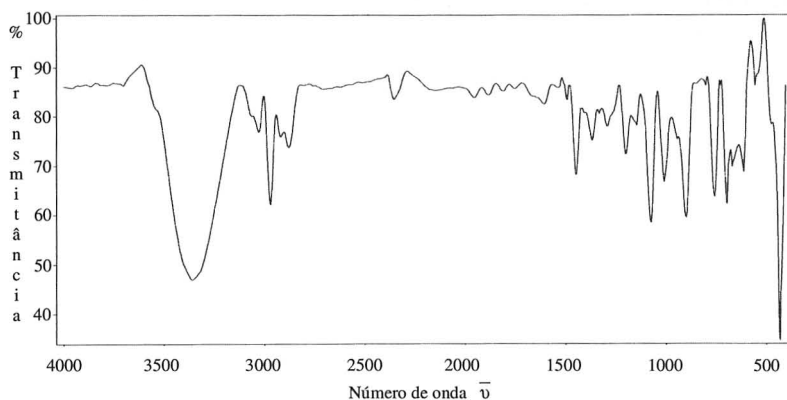


Figura 2.20 - Espectro do 1-feniletanol.

Em fase gasosa ou em soluções muito diluídas destes compostos observa-se no espectro de infravermelho uma banda muito estreita na zona $3650\text{--}3590\text{ cm}^{-1}$ que corresponde à vibração do grupo hidroxilo livre. Por outro lado, em líquidos puros ou soluções concentradas, a banda observada é larga e intensa para valores entre $3600\text{ e }3200\text{ cm}^{-1}$. Nos espectros de amostras sólidas, a banda é também larga e intensa, $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Com amostras líquidas podem-se observar geralmente as duas bandas.

As ligações de hidrogénio intramoleculares dão origem a bandas de absorção entre 3570 e 3450 cm^{-1} . No caso da formação de quelatos intramoleculares, as ligações são particularmente fortes podendo as absorções correspondentes ocorrer até 2800 cm^{-1} .

Compostos que possuem ligações N-H apresentam comportamento semelhante aos compostos hidroxilados. Contudo, as bandas de absorção das ligações N-H são na generalidade mais finas e menos intensas, nunca aparecendo para valores de $\bar{\nu}$ tão elevados quanto os do grupo hidroxilo. Isto deve-se ao facto de as interacções relativas às ligações de hidrogénio no caso do N-H serem de menor intensidade do que no caso do O-H.

Nos vários tipos de compostos com ligações C-O, a correspondente banda de absorção varia em função da sua vizinhança. Há ligações deste tipo tanto em álcoois como em éteres. Nestes últimos a banda pode aparecer desdobrada. O éter di-isopropílico é um exemplo desta situação em que as bandas correspondentes à elongação C-O aparecem a 1117 e 1160 cm^{-1} , Figura 2.21.

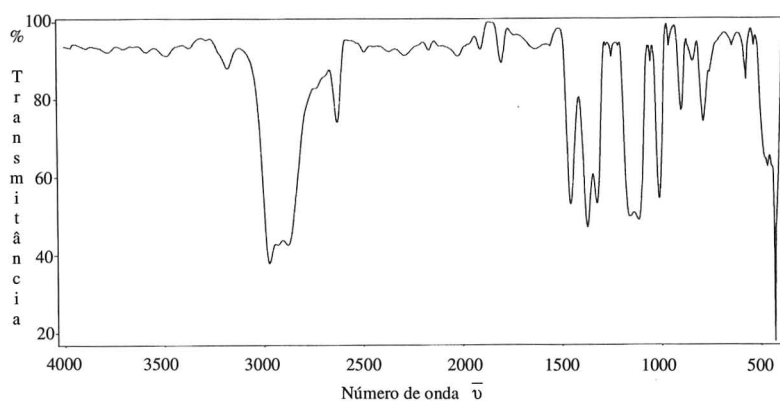


Figura 2.21 - Espectro do éter di-isopropílico.

A ligação dupla C=O dá origem a bandas intensas que são das mais características nos espectros de infravermelho. A sua posição exacta permite obter informação estrutural importante. De facto, a posição da banda do grupo carbonilo é de tal modo afectada pela vizinhança imediata que é possível definir as zonas características para cada tipo diferenciado de estrutura

em que o grupo funcional inclua um carbonilo, nomeadamente, ácidos carboxílicos, anidridos, cloretos de ácido, ésteres, aldeídos, cetonas e amidas.

Embora cada zona corresponda a um intervalo relativamente alargado, estes não têm grandes sobreposições tornando fácil a distinção. Assim, a posição das bandas relativas à vibração do grupo carbonilo permite, em geral, decidir de imediato qual a sua vizinhança. A Tabela 2.1 apresenta os diferentes tipos de grupos carbonilo e os valores típicos de número de onda para as elongações correspondentes.

Os diferentes posicionamentos são interpretados tendo em conta os efeitos indutivos e conjugativos envolvendo átomos ou grupos directamente ligados ao grupo carbonilo. Assim, enquanto um átomo mais electronegativo do que o carbono intensifica a força da ligação dupla, um átomo com electrões não-ligantes ou um sistema insaturado conjuga com o grupo carbonilo, enfraquecendo a ligação.

Tabela 2.1 - Elongações dos grupos carbonilo.

| Composto Carbonílico | $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|------------------------------|---------------------------------|
| anidrido | 1810 |
| cloreto de ácido | 1800 |
| ácido carboxílico (monómero) | 1760 |
| éster | 1735 |
| aldeído | 1725 |
| cetona | 1715 |
| ácido carboxílico (dímero) | 1710 |
| amida | 1690 |

Na Figura 2.22 está representado o espectro da 4-bromofenilacetofenona, evidenciando-se a banda correspondente à vibração da ligação C=O a 1690 cm⁻¹. As bandas a 1024 e 1087 cm⁻¹ correspondem às vibrações da ligação C-Br. Neste caso particular, há conjugação do grupo C=O com o sistema π adjacente fazendo baixar a sua frequência de vibração. Assim, enquanto a absorção de uma cetona alifática se situa a 1715 cm⁻¹, a absorção da 4-bromofenilacetofenona ocorre para valores mais baixos.

O espectro do acetato de fenilo apresenta-se na Figura 2.23. Observa-se uma banda importante a 1758 cm^{-1} correspondente à ligação

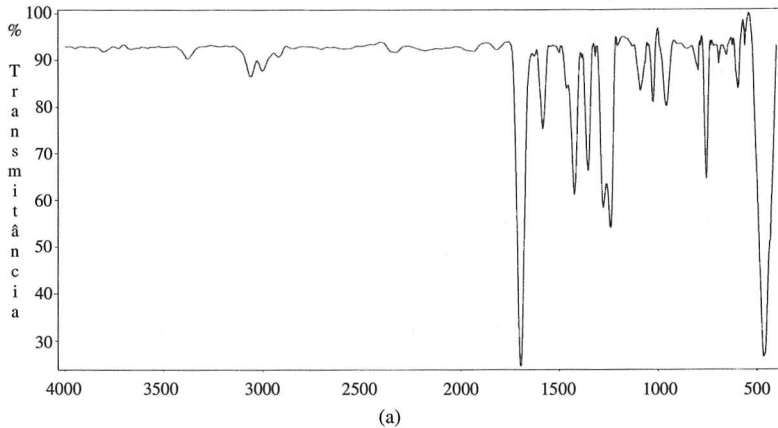


Figura 2.22 - Espectro da 4-bromofenilacetofenona.

$\text{C}=\text{O}$. Para além desta, existe ainda uma banda a 1200 cm^{-1} devida à ligação $\text{C}-\text{O}$. A presença do grupo fenilo directamente ligado ao oxigénio desloca estas bandas para frequências mais altas.

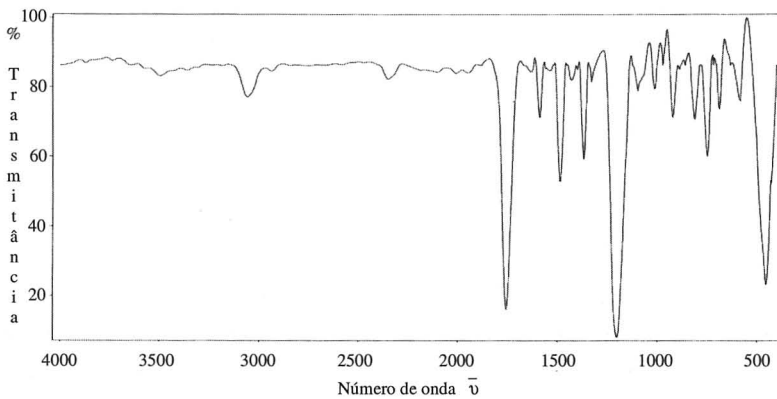


Figura 2.23 - Espectro do acetato de fenilo.

A informação recolhida dos espectros de infravermelho é suficientemente específica para permitir distinguir o tamanho de anéis em cetonas cíclicas, tal como se regista na Figura 2.24.

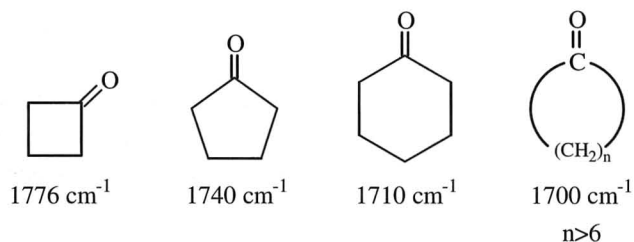
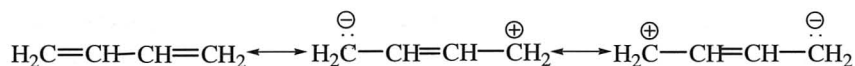


Figura 2.24 - Variações de $\bar{\nu}$ do grupo carbonilo em cetonas cíclicas em função do tamanho do anel.

Neste caso, a diferença nas frequências de absorção deve-se não à variação da constante de força da ligação mas à rigidez da estrutura. Para menores dimensões do anel, há um aumento de rigidez do fragmento $\sim\text{C-CO-C}\sim$, dando origem a frequências de vibração de elongação mais elevadas.

De forma idêntica ao que sucede com os grupos carbonilo, também as ligações C=C sofrem desvios nas frequências de absorção por efeito da conjugação. A absorção da ligação C=C isolada é a 1670-1640 cm^{-1} e a sua intensidade é fraca, mas um alqueno conjugado com C=O ou com C=C apresentará uma absorção de maior intensidade a cerca de 1600 cm^{-1} . O desvio resultante desta conjugação é interpretado de forma análoga ao que sucede com os grupos carbonilo. Se considerarmos como exemplo o butadieno-1,3, as ligações duplas têm um menor carácter de dupla ligação do que o de uma dupla ligação isolada, de acordo com a representação de Lewis. As ligações são mais fracas do que a dupla ligação dum alqueno. Daí um pequeno desvio para menor frequência, na correspondente posição da absorção, no espectro de infravermelho.



Os compostos aromáticos apresentam bandas de absorção em quatro regiões características no infravermelho. Acima dos 3000 cm^{-1} situam-se as bandas de elongação C-H; na zona 2000-1600 cm^{-1} situam-se bandas de elongação C=C; na zona 1600-1450 cm^{-1} encontram-se harmónicos superiores e bandas de combinação; na zona 900-650 cm^{-1} situam-se bandas de

deformação angular C-H. A utilidade de muitas destas bandas é por vezes reduzida por serem pouco intensas e por algumas coincidirem com outras bandas mais significativas.

As bandas de alongação C-H dos aromáticos coincidem com as dos alquenos do mesmo tipo. As ligações C=C, contudo, apresentam absorções para valores entre 1600 e 1450 cm^{-1} , mais baixos do que os dos alquenos, 1650 cm^{-1} e por isso identificáveis.

As deformações angulares características dos aromáticos apresentam bandas entre 900 e 680 cm^{-1} . A zona 2000 a 1600 cm^{-1} contém harmónicos superiores e bandas de combinação. Estes dois conjuntos de bandas podem servir para atribuir o grau e padrão de substituição do anel. As atribuições devem ser feitas com cuidado pois às bandas a 900 e 680 cm^{-1} podem sobrepor-se bandas correspondentes a alongações C-halógeno, e às bandas a 2000 a 1600 cm^{-1} as de alongação C=O. A presença de um único substituinte no anel dá origem a duas bandas a cerca de 690 e 750 cm^{-1} . Um aromático com dois substituintes apresenta bandas diferentes consoante a posição relativa destes: *orto*, uma banda forte a 750 cm^{-1} ; *meta*, duas bandas a 780 e 690 cm^{-1} e por vezes uma terceira a 880 cm^{-1} ; *para*, uma banda forte entre 850 e 800 cm^{-1} . O conjunto de bandas entre 2000 e 1600 cm^{-1} permitem também, pelo formato e número, confirmar o número de substituintes e a sua posição relativa. Na Figura 2.25 observam-se os perfis de bandas para alguns tipos de substituição.

Os espectros do 1-feniletanol, 4-bromoacetofenona e acetato de fenilo já apresentados servem para ilustrar algumas das características dos compostos aromáticos. Todos apresentam bandas acima dos 3000 cm^{-1} correspondentes às alongações C-H. Apresentam também bandas a 1605 e 1447 cm^{-1} , 1582 e 1461 cm^{-1} , 1591 e 1487 cm^{-1} , respectivamente, correspondentes às alongações C=C. O 1-feniletanol e o acetato de fenilo, compostos aromáticos monossustituídos, apresentam duas bandas cada, a 758 e 696 cm^{-1} e 748 e 688 cm^{-1} , respectivamente. A 4-bromoacetofenona apresenta uma banda a 756 cm^{-1} , de acordo com a substituição *orto*. O 1-feniletanol apresenta na zona 2000-1600 cm^{-1} um conjunto de quatro bandas fracas com o padrão típico apresentado na Figura 2.25 indicando a monossustituição. No caso da 4-bromoacetofenona e do acetato de fenilo, a estas bandas sobrepe-se a banda intensa de alongação do grupo carbonilo, não permitindo a sua observação.

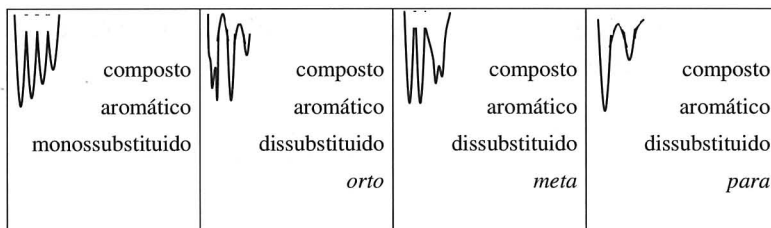


Figura 2.25 - Bandas localizadas a 2000–1600 cm^{-1} indicativas do tipo de substituição no anel aromático.

2.5. ANÁLISE QUANTITATIVA POR INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho permitem determinações de carácter quantitativo com uma precisão que é muito dependente das condições experimentais, incluindo características dos instrumentos e forma da amostra. Os instrumentos de transformadas de Fourier são mais rigorosos para determinações quantitativas.

Na espectroscopia de infravermelho há requisitos particulares a observar para que a absorção molar, ϵ , se possa determinar com rigor. Dizem respeito à medida da absorção, ao caminho do feixe através da amostra e à largura da fenda.

Absorção - A absorção de radiação infravermelha só obedece à lei de Beer-Lambert para amostras em solução diluída. Só nesse caso é que a absorção $A = \log I_0/I$ é igual a ϵcl , sendo ϵ a absorção molar do soluto, c a sua concentração molar, l o caminho percorrido pela radiação dentro da célula (expresso em cm), I_0 a intensidade da radiação que incide na amostra e I a intensidade saída da amostra. Como os espectrómetros de infravermelho registam a intensidade das bandas numa relação linear com a transmitância, T , e portanto numa relação logarítmica com a absorção, $A = \log(1/T)$, o erro de medida resultante da relação de c com o logaritmo do inverso da transmitância é particularmente grande quando T for próximo de 100%. As determinações só têm precisão para bandas de intensidade compreendida entre 30 e 60% de transmitância. Para cada espectro, há que considerar sempre a correcção do afastamento da linha de base relativamente a um valor de 100%

de transmitância e à sua inclinação na base do pico em análise. Para a absorção indicada na Figura 2.26, poderá considerar-se como valor de absorção $I_0/I = AT_0/A * T_0 = 90/30$.

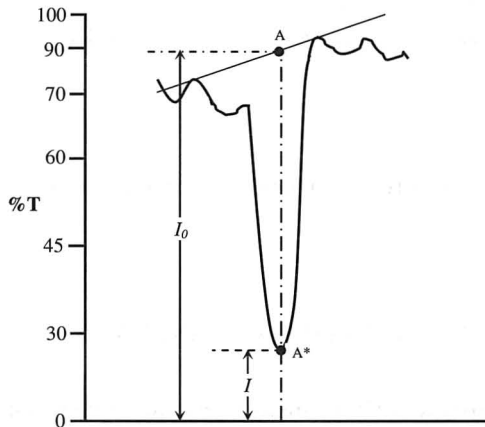


Figura 2.26 - Parte de um espectro de infravermelho mostrando uma banda com indicação de medida da absorção, I_0/I .

Caminho do feixe - A dimensão do caminho do feixe através da amostra corresponde à espessura da célula, mas não é rigoroso tomar o valor da medida mecânica dos espaçadores intercalados entre as janelas. Uma medida rigorosa pode obter-se através das franjas de interferência resultantes da ocorrência de dupla reflexão nas superfícies internas da célula tal como se indica na Figura 2.27.

Com a célula vazia há, tal como se indica na Figura 2.27, um feixe que atravessa directamente a célula e outro que sofre duas reflexões nas paredes antes de prosseguir conjuntamente com o primeiro. O atraso do segundo feixe relativamente ao primeiro é igual a 2 vezes a largura da célula, l . Quando $2l$ for igual a um número inteiro de comprimentos de onda ocorre uma interferência aditiva e consequentemente um máximo de intensidade; quando $2l$ for igual a n vezes e meia o comprimento de onda, a interferência é negativa e verifica-se um mínimo. Varrendo todos os comprimentos de onda com a célula vazia, observa-se uma franja de interferências constituída por uma sequência de máximos e mínimos. O valor da largura da célula, l , pode ser assim rigorosamente determinado por estar relacionado com a dife-

rença entre dois máximos separados por n franjas através da seguinte relação, $l=0,5n/(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)$.

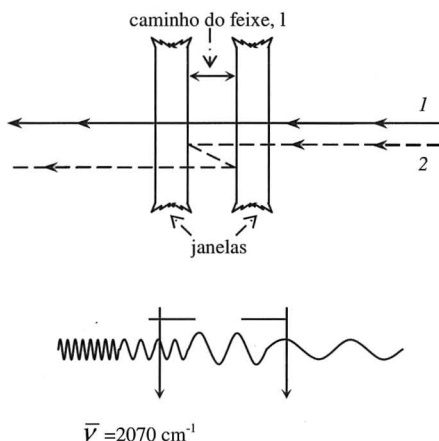


Figura 2.27 - Caminho do feixe na célula vazia e franjas de interferência.

Largura de fenda - A fenda que delimita a largura do feixe utilizado determina também a largura da banda porque uma fenda mais larga inclui radiação de comprimentos de onda não absorvidos alargando e achatando a banda. Assim a medida da absorção de um pico é afectada pela largura da fenda no momento em que está a ser varrido o comprimento de onda do máximo. Só se consegue uma boa reprodutibilidade da medida da absorção, se a largura da fenda for inferior a 1/5 da largura da banda a meia altura.

Dentro das condições acabadas de mencionar, as determinações da absorptividade molar poderão ter uma precisão aceitável se o instrumento disponível tiver uma fonte e um detector com resposta linear em toda a banda de comprimentos de onda. As determinações quantitativas mais rigorosas são contudo as que se processam em condições analíticas numa base repetitiva, usando o mesmo instrumento, com os mesmos parâmetros instrumentais nomeadamente fenda, tempo de varrimento, etc. De preferência devem fazer-se curvas de calibração %T/concentração de soluto a partir de soluções padrão e para o conjunto de parâmetros instrumentais escolhido procedendo à subtração do espectro do solvente.

Para efectuar uma determinação quantitativa duma amostra deve-se construir uma curva de calibração de absorção em função da concentração do soluto de uma série de soluções padrão. É necessário utilizar um conjunto fixo de parâmetros experimentais e proceder à subtração do espectro correspondente ao solvente por métodos informáticos. A partir de uma curva de calibração assim elaborada é possível determinar a concentração correspondente, em função do valor da absorção.

2.6. ESPECTROSCOPIA DE RAMAN

A espectroscopia de Raman fundamenta-se na informação que se pode obter sobre os estados vibracionais da moléculas por intermédio dum fenómeno que consiste na excitação provocada numa molécula quando, por interacção com a radiação da região visível-ultravioleta, é excitada para uma condição extremamente instável. Em termos clássicos classifica-se como uma oscilação não ressonante forçada, regressando de imediato a um estado estacionário por emissão de outro fotão. Os fenómenos de excitação e emissão são virtualmente simultâneos, não existindo qualquer estado estacionário entre eles. Trata-se pois de um fenómeno distinto da fluorescência ou da fosforescência, capítulo 5, nos quais existe um estado estacionário intermédio que pode ter um tempo de vida que varia entre alguns picosegundos e várias horas. Como em qualquer dos casos a radiação emitida não é necessariamente igual à absorvida, Figura. 2.28, o estado final da molécula que absorveu a radiação não é também o mesmo que o de partida. De facto, irradiando uma amostra, de preferência com radiação monocromática da região visível ou ultravioleta, e observando a radiação emitida numa direcção perpendicular, verifica-se que a maior parte da luz que é dispersada segundo essa direcção tem o mesmo comprimento de onda que a luz de irradiação. Isto corresponde a uma dispersão *elástica* e designa-se por dispersão de Rayleigh. É como se a radiação tabelasse na molécula saindo com a mesma energia. A restante radiação que é dispersa resulta de uma colisão *inelástica*, deixando a molécula num estado vibracional diferente do inicial, e é de comprimento de onda diferente da luz de irradiação. É esta radiação secundária, a chamada dispersão de Raman, que dá origem a um espectro. Como os estados inicial e final são diferentes estados vibracionais, este

espectro de emissão obtido por irradiação da amostra com luz visível ou ultravioleta corresponde a um espectro vibracional, apesar de ser originado de modo diferente dos espectros de infravermelho.

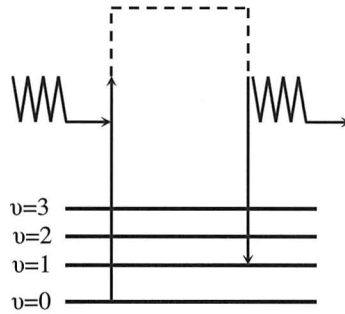


Figura 2.28 - Absorção e re-emissão de radiação que dá origem aos espectros de Raman.

Na Figura 2.29, apresenta-se um espectro de Raman esquemático. A linha intensa a ν_R corresponde à dispersão de Rayleigh. As bandas à esquerda e à direita da linha de Rayleigh, são designadas, respectivamente, por linhas de Stokes e anti-Stokes e correspondem às colisões inelásticas. As linhas de Stokes resultam de fótons que perderam energia por colisão com a amostra. As linhas de anti-Stokes, por sua vez, dizem respeito a

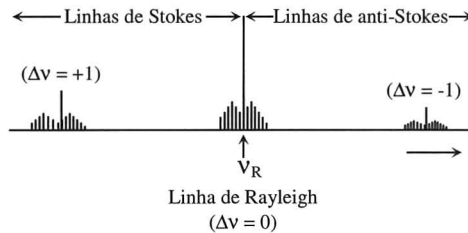


Figura 2.29 - Espectro de Raman esquemático de um gás diatômico.

fótons que ganharam energia por colisão com a amostra. A linha de Rayleigh é sempre a mais intensa uma vez que a maior parte da radiação dispersa possui energia igual à da radiação incidente. As três bandas do espectro correspondem a transições vibracionais permitidas, $\Delta v = +1$, $\Delta v = 0$ e $\Delta v = -1$. Cada uma das bandas apresenta a respectiva estrutura fina rotacional.

Vimos que uma condição para se observar um sinal correspondente a um modo vibracional num espectro de infravermelho era haver variação de momento de dipolo associada à respectiva vibração. Por essa razão as vibrações moleculares que são simétricas relativamente a um centro de simetria são proibidas no infravermelho. Escolhendo como exemplo a molécula linear do dióxido de carbono, a vibração de alongação simétrica, ν_s , não dá origem a variação de momento de dipolo e é, por isso inactiva no infravermelho. A vibração anti-simétrica, ν_{as} , da mesma molécula é, pelo contrário, uma transição permitida no infravermelho originando a correspondente banda de absorção. A condição para que ocorra uma transição de nível



vibracional no efeito de Raman não é a variação do momento de dipolo associado à vibração, mas uma variação na polarizabilidade da molécula. Ora a variação do momento de dipolo, μ , numa molécula ocorre em vibrações anti-simétricas, enquanto nas vibrações simétricas ocorre variação da polarizabilidade, α . A Figura 2.30 apresenta uma ilustração gráfica para o caso da molécula do dióxido de carbono.

Para obter um bom espectro de Raman é necessário usar uma fonte de luz monocromática muito intensa uma vez que a percentagem de radiação que sofre dispersão inelástica é extremamente pequena. A região entre o ultravioleta e infravermelho é aquela onde se observam menos interferências. Os espectros de Raman são contudo muito susceptíveis de ser completamente obscurecidos quando há fluorescência, especialmente a produzida pela presença de impurezas.

Os espectrómetros de Raman com utilidade só se desenvolveram com a introdução das fontes de laser que têm um valor elevado de densidade de radiação, pelo menos dez vezes superior à das lâmpadas de mercúrio de baixa densidade usadas nos primeiros instrumentos. Estes instrumentos permitem usar somente alguns miligramas de amostra, efectuar medidas em poucos minutos e melhorar a relação sinal/ruído.

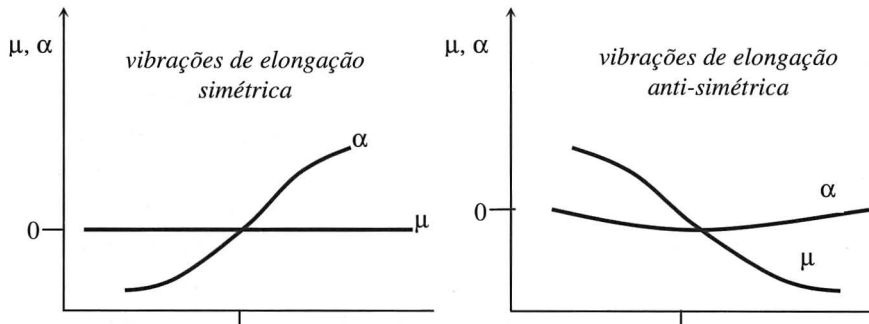


Figura 2.30 - Variação do momento de dipolo, μ , e da polarizabilidade, α , para as vibrações de elongação simétrica e anti-simétrica da molécula de dióxido de carbono.

Na Figura 2.31, apresenta-se o esquema genérico dum espectrómetro de Raman. A radiação monocromática emitida pelo laser duplica de intensidade por reflexão no espelho M_1 . A dispersão de Raman, que é

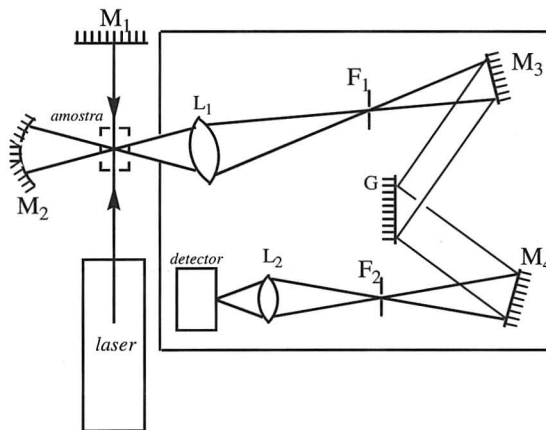


Figura 2.31 - Esquema dum espectrómetro de Raman (M_1, M_2, M_3, M_4 , espelhos; F_1, F_2 , fendas; L_1, L_2 , lentes). Os espelhos M_1 e M_2 destinam-se a otimizar o aproveitamento da radiação do laser duplicando as intensidades do feixe incidente e da radiação difundida.

observada na direcção perpendicular à da radiação emitida, é duplicada, relativamente à sua intensidade, pelo espelho M_2 . Esta é, seguidamente, focada por uma lente, L_1 , e após passagem pela fenda F_1 é separada nos seus componentes pela grelha G . O sinal é recolhido no detector e tratado de modo a

apresentar somente a informação vibracional numa forma gráfica perfeita-mente idêntica à dos espectros de infravermelho.

Os espectros de infravermelho e de Raman dão informação sobre as diferenças entre os mesmos níveis energéticos vibracionais. Porque se baseiam em fenômenos diferentes e se usa diferente radiação, o mecanismo de interação das radiações é diferente e, por isso, há também diferenças nos espectros. Vimos que as vibrações que não dão origem a variações de dipolo, como as de C=C e C-C simétricas, apresentam bandas muito fracas no infravermelho, mas dão origem a bandas intensas no espectro de Raman. Por este motivo os dois tipos de espectroscopia são complementares. Para ilustrar esta complementaridade são apresentados, na Figura 2.32, os espectros de infravermelho e de Raman de uma poliamida.

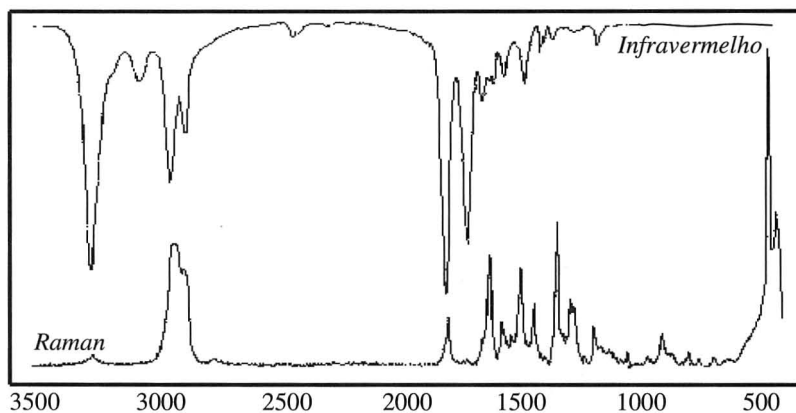


Figura 2.32 - Espectros de infravermelho e de Raman de uma poliamida.

Como se observa na figura, as absorções do carbonilo da amida a cerca de 1650 e 1530 cm^{-1} são fortes no espectro de infravermelho e relativamente fracas no espectro de Raman. As absorções das elongações N-H a 3400 e 3100 cm^{-1} são também fortes no infravermelho e fracas no espectro de Raman. Por sua vez, a zona de impressão digital que inclui as absorções correspondentes às deformações angulares C-H apresenta maior intensidade no espectro de Raman.

Outra perspectiva de complementaridade da espectroscopia de Raman relativamente à espectroscopia de infravermelho consiste em permitir

observar amostras de somente alguns nanogramas. A preparação das amostras é relativamente simples e é possível obter espectros de solução aquosa, uma vez que a banda de absorção da água, no espectro de Raman é fraca e larga. A técnica é por isso aplicável a amostras aquosas de origem biológica.

Apesar dos grandes progressos tecnológicos, a espectroscopia de Raman não deixa de ter sérias limitações, essencialmente resultantes das interferências de fluorescência e o custo dos equipamentos ser sempre muito elevado, mesmo quando comparado com os melhores espectrômetros FTIR.

(Página deixada propositadamente em branco)

CAPÍTULO 3

ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA NO VISÍVEL E ULTRAVIOLETA

3.1. TRANSIÇÕES ENERGÉTICAS ELECTRÓNICAS

A irradiação de uma substância com radiação electromagnética da região visível ou ultravioleta dá origem a transições entre níveis energéticos electrónicos, sendo absorvido um quantum de radiação quando a diferença de energia entre os níveis electrónicos, ΔE , e a frequência da radiação absorvida, ν , sejam tais que $\Delta E = h\nu$.

No estado fundamental uma molécula, que tenha apenas ligações simples carbono-carbono e carbono-hidrogénio, só tem ocupados os níveis correspondentes às orbitais ligantes σ . As orbitais de energia imediatamente superior são as correspondentes orbitais anti-ligantes, σ^* , não ocupadas. No etano, por exemplo, as 14 orbitais moleculares de energia mais baixa são: 6 σ C-H, 1 σ C-C, 6 σ^* C-H e 1 σ^* C-C. As transições electrónicas correspondentes a menores variações de energia são, nesta molécula, as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ que correspondem a diferenças de energia bastante grandes. Só uma radiação da região do ultravioleta afastado, ca. de 140 nm, tem fotões com energia suficiente para provocar tais transições. Entretanto, no etileno, com uma ligação dupla carbono-carbono, há as 12 orbitais moleculares a seguir indicadas:

| | | | | | |
|--------------|-----|--------------|-----|-----------|-----|
| 4 σ | C-H | 1 σ | C-C | 1 π | C-C |
| 4 σ^* | C-H | 1 σ^* | C-C | 1 π^* | C-C |

No estado fundamental, os 12 electrões ocupam as seis orbitais ligantes; no primeiro estado estacionário um dos electrões ocupa a orbital π^* , Figura 3.1.

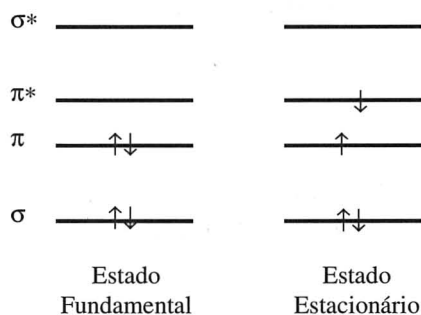


Figura 3.1 - Representação esquemática dos estados fundamental e estacionário do etileno.

A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ que corresponde à menor diferença de energia entre os níveis electrónicos desta molécula é promovida por absorção duma radiação de comprimento de onda de 170 nm. Esta radiação situa-se ainda numa região do ultravioleta pouco acessível, usualmente designada por ultravioleta de vácuo. A designação resulta do facto de os próprios componentes do ar absorverem nessa região, o que torna indispensável que radiação desta região atravessasse um espaço evacuado no interior do espectrómetro. Os espectrómetros correntemente usados para estudo de estruturas moleculares não têm necessidade de satisfazer tal exigência por usarem radiação de comprimento de onda superior a 190-200 nm que não tem aquele requisito.

Se a descrição precedente fosse absolutamente exacta, isto é, se os níveis de energia entre os quais se verificam as transições electrónicas nas moléculas estivessem perfeitamente descritos da forma que se apresentou anteriormente, cada transição corresponderia à absorção de radiação de um único comprimento de onda e os espectros moleculares seriam espectros de riscas tal como os espectros atómicos. Na realidade, porém, a energia electrónica do sistema molecular é dependente da orbital que está ocupada e da distância interatómica. Considere-se o exemplo simples da molécula diatómica do hidrogénio e as curvas de energia potencial representativas da energia do sistema no estado fundamental, orbital ligante ocupada, Figura 3.2 curva (a), e a correspondente ao estado excitado, representada pela curva (b) da Figura 3.2. A curva de energia potencial do estado electrónico fundamental tem um mínimo, mas à temperatura ambiente não é possível anular os movimentos rotacionais e vibracionais próprios da molécula pelo que no

estado electrónico fundamental há uma energia mínima inerente à molécula que impede que se atinja o mínimo da curva de energia potencial electrónica.

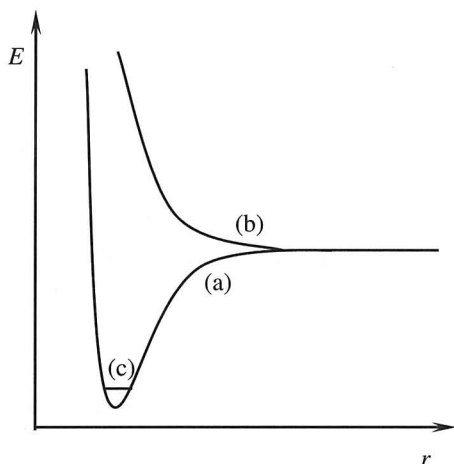


Figura 3.2 - Curvas de energia da molécula do hidrogénio correspondentes ao estado fundamental (a), estado excitado (b) e representação do estado vibracional de mais baixa energia do estado fundamental (c).

Sendo assim, o estado electrónico de mais baixa energia, $E_{0\text{elect}}$, e mais baixa energia vibracional, $E_{0\text{vib}}$, corresponde à linha (c) na Figura 3.2. A curva de energia do estado excitado não tem, no exemplo apresentado, um mínimo. Neste caso, a transição promove a separação dos dois átomos ou seja, a fragmentação da molécula. Em muitas transições, porém, o estado excitado também possui um mínimo que, usualmente, corresponde a uma energia de ligação menor e a uma distância de equilíbrio superior à do estado inicial, como se indica na Figura 3.3 (a). Para o estado de energia mais baixo há a possibilidade de existência de um leque de distâncias internucleares resultantes da vibração da molécula. A distância mais provável corresponde à posição de equilíbrio.

As transições electrónicas ocorrem sem haver alteração da distância internuclear. De facto, para interpretar a absorção electrónica de radiação electromagnética pelas moléculas considera-se, em primeira aproximação, que só um electrão é que sofre transição sem que os outros sejam afectados. Como o estado excitado só existe durante um intervalo de tempo muito cur-

to, 10^{-15} s, os átomos não alteram as suas posições relativas durante a excitação, princípio de Frank-Condon, tal como se tratou com mais detalhe no Capítulo 2, Espectroscopia Vibracional. Uma transição dum nível

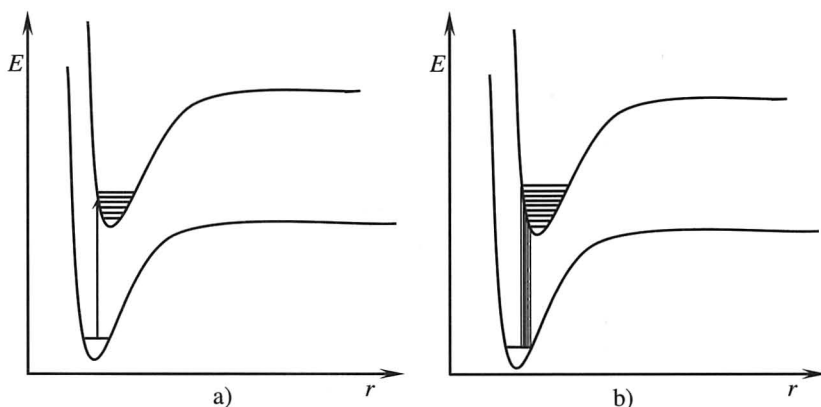


Figura 3.3 - a) Transição correspondente ao estado fundamental de maior probabilidade; b) Conjunto de transições do estado fundamental para os diferentes níveis vibracionais do estado excitado.

electrónico mais baixo para um nível mais alto está associada a transições vibracionais e ocorre, preferencialmente, quando a distância internuclear corresponder a um valor em que o quadrado da função de onda tiver no nível superior um valor elevado, o que se verifica nas posições extremas da amplitude de vibração. Uma transição como a indicada pela seta na Figura 3.3 a) é portanto a transição favorecida. Como há um leque de distâncias internucleares do estado fundamental que permitem transições equivalentes, há a possibilidade de uma série de riscas muito próximas correspondentes às diferentes energias rotacionais e vibracionais do estado excitado, Figura 3.3 b). Muito raramente se conseguem observar estas diferentes absorções individualizadas, ou seja, esse conjunto de riscas muito próximas. Em vez disso, o que é típico dos espectros electrónicos de amostras em fase líquida e especialmente em solventes polares, é um espectro constituído por bandas largas cobrindo toda a região abrangente dos diferentes comprimentos de onda do conjunto de riscas próximas. Caso se observassem todas as absorções individuais, isto é, cada uma das riscas, isso correspondia a observar-se o que se

designa pela estrutura fina do espectro. Por vezes observam-se pequenas ondulações ou inflexões no traçado de contorno das bandas que correspondem a uma reminiscência dessa estrutura fina. Embora não correspondendo à perfeita definição da estrutura fina, tais características podem ser de grande utilidade na identificação de bandas características. As bandas em que tal se observa costumam designar-se por bandas com estrutura. No caso dos compostos aromáticos, e para amostras em fase vapor, a estrutura fina do espectro pode ser bem definida.

Nas estruturas moleculares mais simples os electrões só ocupam orbitais ligantes σ , orbitais ligantes π e orbitais não-ligantes n . As correspondentes orbitais anti-ligantes σ^* e π^* são as orbitais de energia imediatamente superior e são normalmente orbitais desocupadas. As transições previsíveis a considerar são então as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. O primeiro tipo é, como já se referiu, o único que pode ocorrer em compostos saturados e corresponde a uma diferença de energia muito grande, $\lambda_{\max} < 140$ nm. Dá origem a bandas numa região de difícil acesso. Tais bandas não têm interesse informativo para caracterização das estruturas moleculares. Os outros tipos de transições dão origem às bandas de absorção típicas observadas nos espectros de compostos orgânicos. Na Figura 3.4 indicam-se os diferentes tipos de transições mencionadas ilustrando as diferenças de energia relativas.

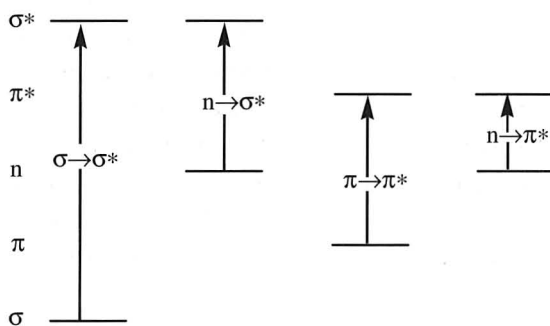


Figura 3.4 - Transições electrónicas características das estruturas moleculares.

As duas transições que se observam nos espectros de aldeídos e cetonas, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, são situações características. A banda correspondente à primeira situa-se no limiar da zona acessível aos espectrómetros

comuns. Sendo uma banda de absorção bastante larga, de grande intensidade e com o máximo situado num comprimento de onda fora da zona acessível ao instrumento, só é traçado o ramo descendente da curva que apresenta um forte declive. À segunda transição corresponde uma banda de fraca intensidade com um máximo que se situa dentro da zona acessível do espectro, Figura 3.5.

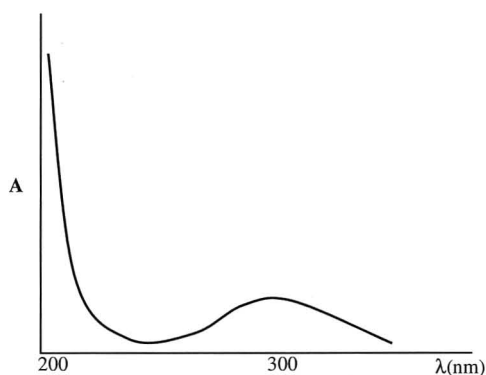


Figura 3.5 - Espectro de ultravioleta típico de uma cetona.

A previsão do espectro electrónico duma molécula depende de se saber quais as transições que efectivamente podem ter lugar, isto é, de se conhecerem os níveis energéticos da molécula e de quais são as transições permitidas e as proibidas. A permissibilidade duma transição depende: a) de haver vaga na orbital superior; b) da geometrias das orbitais do estado fundamental e do estado excitado; c) da orientação do dipolo eléctrico da radiação incidente que induz a transição (todas referidas ao mesmo sistema de coordenadas). Só são permitidas transições entre orbitais com simetrias correlacionadas.

Uma simulação rigorosa do espectro requer um tratamento matemático, por exemplo pela teoria de grupos de simetria mas, através de uma análise qualitativa simples é possível obter uma interpretação das características principais dos espectros. Uma molécula com um alto grau de simetria, como é o caso do benzeno, tem mais restrições nas transições electrónicas do que moléculas menos simétricas. Por esse motivo o benzeno tem um espectro

bastante simples permitindo que se observe a sua estrutura fina como se verá posteriormente, Figura 3.16. No caso duma molécula totalmente assimétrica todas as transições electrónicas entre as orbitais da molécula são permitidas daí resultando um espectro extremamente complexo. A maioria das moléculas orgânicas situam-se entre estes dois extremos de características de simetria. Normalmente têm espectros relativamente simples com informação estrutural limitada.

3.2. LEIS DE ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO VISÍVEL/ ULTRAVIOLETA. PARÂMETROS DE REFERÊNCIA

As características fundamentais duma banda de absorção da região visível são: o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção, λ_{max} , e o respectivo valor da absorção molar, ϵ (este valor de épsilon é uma simples aproximação de uso comum, a racionalização das bandas em parâmetros quânticos exige a integração da banda) . Este ϵ corresponde à constante que na equação de Beer-Lambert (3.1) relaciona o valor do $\log I_0/I$ com o valor do produto da concentração pelo comprimento da célula que contém a amostra, sendo I_0 a intensidade da radiação incidente na amostra, I

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (3.1)$$

a intensidade da radiação depois de atravessar a amostra, c a concentração da solução em moles por litro e l o caminho percorrido pela radiação dentro da célula em cm. A grandeza usualmente registada pelos espectrómetros é a absorvância $A = \log I_0/I$. É esta grandeza que tradicionalmente se designa por densidade óptica (embora qualquer fenómeno relacionado com a atenuação do feixe incidente contribua para a densidade óptica). Também é frequente fazer registos de espectros na unidade transmitância, $T = I/I_0$, parâmetro que tem a relação (3.2) com a absorvância:

$$A = \log(1/T) \quad (3.2)$$

Quando a absorvância molar tem um valor numérico muito elevado é costume registar o valor do respectivo logaritmo decimal, $\log \epsilon$.

Quando o peso molecular é desconhecido, sendo portanto impossível calcular ϵ , usa-se a expressão $A=acl$ em que c é a concentração expressa em g l^{-1} e a se designa por absorvidade. Nesses casos também se usa a expressão (3.3) em que c é expresso em $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ e l em centímetros.

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A}{cl} \quad (3.3)$$

Esta grandeza exprime-se por “E, um por cento um centímetro”. A relação entre ϵ e a grandeza anterior é pois (3.4), sendo M a molaridade.

$$\epsilon = 10^{-1} E_{1\text{cm}}^{1\%} M \quad (3.4)$$

A ordem de grandeza da absorvância molar, ϵ , está relacionada com a maior ou menor probabilidade de ocorrência da transição que dá origem à absorção. Nas transições de alta probabilidade, ϵ é de grandeza 10^4 - 10^5 , para transições de baixa probabilidade, os valores de ϵ serão da ordem de 10^0 - 10^3 .

No caso do espectro duma cetona, Figura 3.5, a primeira banda do espectro é, como referimos, uma banda muito intensa porque resulta de uma transição "permitida", ou seja uma transição de alta probabilidade porque ambas as orbitais π e π^* têm eixos coplanares havendo conseqüentemente sobreposição entre eles, Figura 3.6 a). A segunda banda corresponde a uma

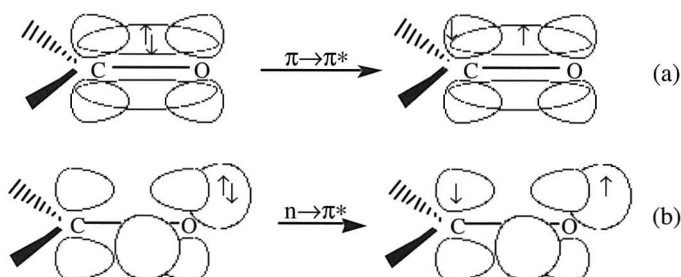


Figura 3.6 - Orbitais envolvidas nas transições a) $\pi \rightarrow \pi^*$ e b) $n \rightarrow \pi^*$, numa ligação C=O.

transição entre orbitais com uma menor diferença de nível de energia. É contudo uma transição de baixa probabilidade por as duas orbitais n e n^* terem eixos ortogonais, que não permitem sobreposição (Figura 3.6 b). É uma transição designada por "proibida".

3.3. INSTRUMENTOS DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO VISÍVEL/ULTRAVIOLETA

As características dos espectrómetros para a região visível/ultravioleta são determinadas pela natureza do fenómeno a observar e também condicionadas pela estabilidade das amostras à acção da radiação utilizada. A construção de diferentes tipos de instrumentos é ainda dependente das características dos diferentes dispositivos que os constituem, da sensibilidade e resolução pretendidas e da velocidade com que se pretende obter o espectro.

Na Figura 3.7 encontra-se representado o esquema simplificado dum espectrómetro clássico de visível/ultravioleta. Para que possa operar em toda a zona que compreende a região do espectro correspondente ao visível e

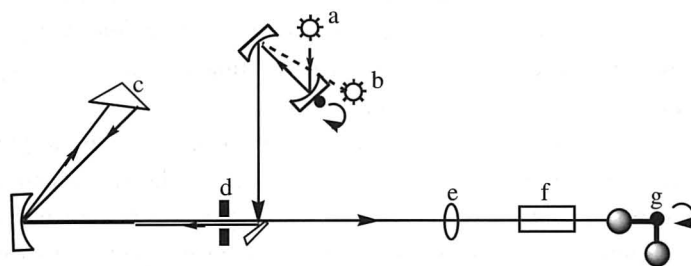


Figura 3.7 - Esquema de espectrómetro de feixe simples, Beckman DU: a) fonte visível; b) fonte ultravioleta; c) prisma; d) fenda; e) colimador; f) célula de amostra; g) detectores para visível e ultravioleta.

ultravioleta são necessárias duas fontes. Uma lâmpada de deutério que emite radiação ultravioleta atingindo ainda a região visível e uma lâmpada de filamento de tungsténio que cobre toda a região visível com sobreposição parcial à região de emissão da primeira fonte. Num espectrómetro simples, do

tipo do instrumento clássico Beckman DU, um feixe da radiação gerada pela fonte é dirigido, usando reflectores adequadamente posicionados, de forma a incidir num prisma ou numa rede de difracção onde essa radiação é decomposta no espectro de comprimentos de onda que a constituem. Um feixe muito estreito, seccionado por intermédio duma fenda estreita, que constitui a melhor aproximação a um feixe de um só comprimento de onda, é orientado de maneira a incidir na amostra.

Depois de atravessar a amostra, o feixe segue para o detector onde é registada a sua intensidade, que será comparada com a dum feixe igual que tenha atravessado uma célula que só contém o solvente. Rodando o prisma ou a rede de difracção sobre um eixo podem seleccionar-se os comprimentos de onda que se pretende fazer atravessar a fenda e atingir a amostra. Ajusta-se o zero de transmitância para a corrente que passa no fototubo quando sobre este não incide luz (estado de escuridão) e o 100% de transmitância quando nele incide a luz da radiação que atravessa uma célula que só contém solvente. Depois de efectuar esse ajuste, pode medir-se o valor da transmitância da radiação que atravessa uma célula com a amostra. Repetem-se as operações para cada um dos comprimentos de onda seleccionados. Convertendo as transmitâncias medidas em absorvâncias pode representar-se o espectro na forma usual traçando a curva que une os valores experimentais. Esta forma de obter o espectro quando se usa um instrumento de tipo clássico e de operação manual, serve para ilustrar o fundamento de operação dos espectrómetros de visível/ultravioleta.

Já foi referido que os estados excitados, que resultam da interacção da radiação com a amostra, têm vida curta. As moléculas regressam ao estado fundamental devido a fenómenos de relaxação que podem ocorrer por diversos mecanismos: re-emissão de radiação electromagnética, fosforescência ou fluorescência, dissipação de energia térmica, ocorrência de reacções fotoquímicas. Quando o estado excitado que resulta da transição corresponde a um estado anti-ligante, resulta uma ruptura de ligação. Esta é uma situação com elevada probabilidade quando a amostra é irradiada com radiação a cujo comprimento de onda corresponde uma energia da ordem de grandeza da energia das ligações. É por isso que a radiação electromagnética compreendida desde o ultravioleta até ao extremo do visível, comprimentos de onda de 50 a 900 nm (corresponde a energias de 2400 a 130 kJ/mol) possui uma alta capacidade degradativa das estruturas moleculares. Em

consequência disso, num espectrómetro de visível/ultravioleta de modelos clássicos, em que a amostra tem de estar sujeita à radiação durante um intervalo de tempo prolongado, é necessário providenciar que a amostra só esteja sujeita em cada instante à radiação do comprimento de onda cuja absorção está a ser medida. Por isso, nesses instrumentos, a decomposição da radiação no seu espectro de comprimentos de onda é feita antes do feixe atravessar a amostra.

O instrumento atrás descrito usa um único feixe de radiação, mas uma segunda geração de instrumentos utiliza feixe duplo. Um desses feixes atravessa a célula com a amostra e o outro uma célula só com solvente. Pode assim conseguir-se que o sinal obtido corresponda directamente à relação I_0/I ou $\log I_0/I$. Procede-se ao varrimento do espectro irradiando a amostra com os sucessivos comprimentos de onda dentro do intervalo pretendido. Um dispositivo faz a transição automática de fonte quando se atinge o comprimento de onda conveniente face à correspondente intensidade de emissão de cada uma das fontes. O feixe duplo pode ser obtido por divisão espacial ou temporal. No primeiro caso o feixe produzido pela fonte é dividido em dois feixes iguais por um espelho de secção em dente de serra, enquanto no segundo o feixe segue alternadamente por dois caminhos através da reflexão produzida por um espelho semi-circular rotativo. A primeira solução tem a desvantagem de que cada feixe fica com uma intensidade igual a metade do feixe inicial. Na segunda, que é a solução adoptada no hoje clássico instrumento Cary 14 cujo esquema se apresenta na Figura 3.8, os feixes que atravessam cada uma das amostras têm uma intensidade igual à do feixe emitido pela fonte.

O detector normalmente usado nos espectrómetros de vis/uv é um tubo fotomultiplicador. O princípio de operação destes tubos depende das propriedades fotoemissoras de substâncias como por exemplo o óxido de berílio, BeO. Quando um fóton de radiação vis/uv embate no BeO, são expelidos vários electrões por cada fóton. O tubo fotomultiplicador é constituído por um tubo evacuado dentro do qual existe um cátodo e um ânodo entre os quais se estabelece uma diferença de potencial de 50-100 V. A superfície do cátodo é recoberta de BeO e assim quando essa superfície é irradiada aumenta consideravelmente a corrente electrónica estabelecida entre os eléctrodos. A corrente é proporcional à intensidade da radiação

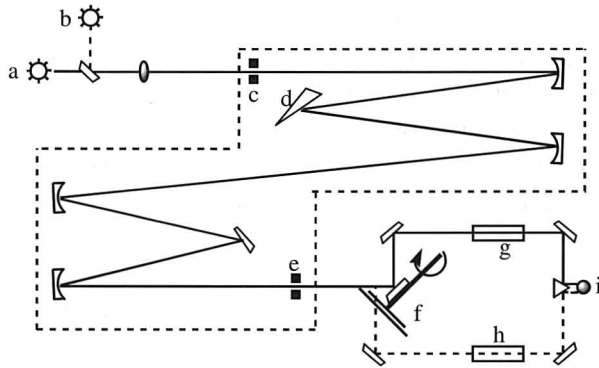


Figura 3.8 - Esquema de um espectrómetro de feixe duplo, Cary 14: a) fonte visível; b) fonte ultravioleta; c) fenda de entrada; d) prisma; e) fenda de saída; f) espelho rotativo; g) célula da amostra; h) célula de referência; i) detectores para visível e ultravioleta.

incidente sobre o cátodo. Um tubo fotomultiplicador, esquematicamente representado na Figura 3.9, é constituído por uma série de unidades construídas e colocadas com uma geometria tal que os electrões emitidos pelo primeiro cátodo não incidam directamente no ânodo, mas sejam

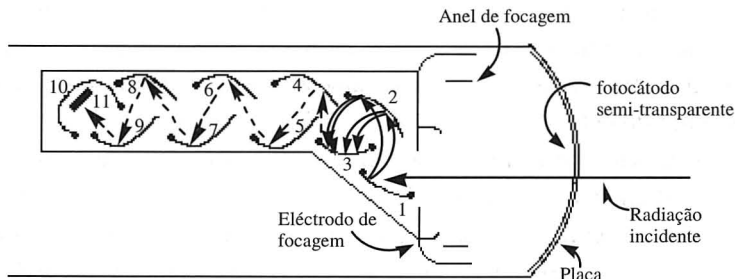


Figura 3.9 - Esquema de um tubo fotomultiplicador (1-11, dínodos).

orientados electrostaticamente para um segundo cátodo fotoemissor do qual é ejectada uma corrente de electrões ainda mais intensa. Cada uma das unidades designa-se por dínodo. Uma série de dínodos produz um efeito de cascata que dá origem à extraordinária amplificação do sinal conseguida no chamado tubo fotomultiplicador.

O tipo de instrumento anteriormente descrito permite fazer directamente a comparação do sinal correspondente ao feixe que atravessa a amostra com aquele que atravessa a célula que serve de branco. O espectro é registado como um gráfico que representa a absorvância em função do comprimento de onda. A maioria dos instrumentos faz um registo linear dentro do intervalo de 0 a 3 unidades de absorvância.

Um espectrómetro como o anterior tem uma resposta relativamente lenta uma vez que o tempo de varrimento dos comprimentos de onda do intervalo em que se pretende obter o espectro depende da rotação mecânica do monocromador que demora sempre alguns minutos. Há contudo instrumentos que permitem varrer num segundo o espectro no intervalo de 190-900 nm. Estas velocidades são indispensáveis para estudos cinéticos ou para observação em tempo real das amostras que saem duma coluna cromatográfica.

Uma forma de obter um espectro com grande rapidez consiste em usar como detector uma bateria de díodos dispostos em série. O desenvolvimento da microelectrónica permite construir séries constituídas por algumas centenas de díodos elementares, cada um com alguns nanómetros de largura e dispostos numa bateria linear com aproximadamente um centímetro de comprimento. São designados pelas siglas PDA ou LDA (de “photodiode array” ou “linear diode array”). O feixe de radiação difractada é dirigido para o detector de modo que cada um dos díodos receba radiação de praticamente um só comprimento de onda. Como o sinal de saída de cada díodo corresponde à absorvância relativa ao respectivo comprimento de onda, o conjunto dos díodos recolhe a informação correspondente à totalidade do espectro. A resolução de comprimento de onda dada por um PDA está dependente da dimensão de cada fotodíodo. Os díodos mais correntes, com uma largura de 5 nm são suficientes para fazer determinações de carácter qualitativo, enquanto os de 0,25 nm, permitem medidas de alta precisão.

Outra tecnologia que permite obter o espectro total duma amostra com grande velocidade é aquela em que a resolução do feixe de radiação nas suas diferentes frequências é feita por intermédio dum interferómetro e não através dum prisma ou rede de difracção. A transformada de Fourier do interferograma (detalhadamente descrito no Capítulo 2) é equivalente ao espectro dado pelos espectrómetros clássicos. A eficiência e resolução conseguidas com um interferómetro depende da precisão com que os espelhos

podem ser alinhados e da estabilidade da velocidade do movimento do espelho móvel. Embora a geometria e a movimentação dos espelhos tenham maiores exigências de precisão para um espectrómetro de vis/uv do que para um de infravermelho, em consequência da diferente ordem de grandeza dos comprimentos de onda nesta zona do espectro, a solução técnica é perfeitamente acessível e os instrumentos produzidos de grande precisão.

Tanto os instrumentos que usam um detector PDA como os que usam um interferómetro permitem que se faça incidir sobre a amostra toda a radiação que sai da fonte e não radiação de um só comprimento de onda. O tempo de exposição à radiação é, nestes casos, extremamente curto e, por isso, não dá origem a degradação significativa da amostra.

3.4. COMPUTADORES E MÉTODOS COMPUTACIONAIS NA ESPECTROSCOPIA

O esquema básico dum espectrómetro de visível/ultravioleta moderno não difere significativamente do dos primeiros instrumentos. A primeira evolução fundamental dos constituintes consistiu essencialmente no uso de redes de difracção em substituição de prismas, na melhoria tecnológica dos detectores e no desenvolvimento da electrónica. A grande evolução de potencialidades e os correspondentes melhoramentos dos métodos espectroscópicos foram entretanto resultantes do desenvolvimento dos computadores.

São diversos os tipos de razões que levam os computadores a contribuir para o grande progresso recente dos métodos espectroscópicos.

O comando das operações do instrumento pelo computador em substituição das operações manuais ou de dispositivos exclusivamente mecânicos permite atingir velocidades de operação inacessíveis nos instrumentos precedentes. Esta nova potencialidade tem consequências fundamentais para a optimização das operações permitindo realizar algumas que seriam inatingíveis.

As facilidades introduzidas pela associação dos computadores aos espectrómetros permitem obter espectros rápidos, nomeadamente os designados por espectros em tempo real. Quando num espectrómetro de visível/ultravioleta se faz a detecção com um PDA, o único atraso na obtenção do espectro total da amostra é um atraso infinitesimal correspondente ao

tempo que o microprocessador gasta a tratar a informação do sinal proveniente do detector. O espectro pode, de facto, ser imediatamente observado na pantalha enquanto a informação digitalizada é armazenada.

O computador associado ao espectrómetro permite digitalizar o sinal obtido pelo detector facultando desse modo a sua armazenagem instantânea bem como a posterior 'reorganização' da informação recolhida com o objectivo de otimizar ou alterar a sua apresentação em condições de refinar as conclusões que se podem retirar.

Só a utilização de computadores tornou possível a operação dos instrumentos de interferómetro, bem como o processamento dos dados contidos num interferograma. Os interferómetros usados nos espectrómetros de visível/ultravioleta ou de infravermelho originam interferogramas em que a amplitude aparece representada em função da coordenada distância linear, ou seja num domínio distância. Através da operação matemática de transformadas de Fourier, que a velocidade de processamento do computador torna suficientemente rápida, pode converter-se o traçado obtido directamente da experiência naquele que corresponde à coordenada no domínio frequência espacial correspondente à representação do espectro na forma clássica.

Outra vantagem associada à utilização dos computadores na espectroscopia consiste em permitir utilizar aparelhos de monofeixe. Tira-se vantagem de utilizar toda a intensidade do feixe proveniente da fonte, uma vez que todas as compensações das absorções provenientes do branco podem ser conseguidas através de processamento computacional.

As vantagens de dispor de resultados em forma digitalizada são:

- Pode proceder-se a expansões e contracções segundo qualquer das coordenadas com o fim de melhorar o aspecto gráfico e otimizar a qualidade da informação;
- Podem efectuar-se subtracções de espectros retirando algum componente presente na mistura, quer se trate de uma amostra multicomponentes, de impurezas ou do solvente;
- Sendo o tempo de varrimento da ordem do segundo, um sinal digitalizado permite que se faça a soma de espectros com o fim de intensificar bandas de fraca intensidade relativamente ao ruído de fundo, como sucede quando as absorções são fracas ou com soluções diluídas. Deve ter-se em conta que a soma de n

espectros conduz a um aumento de n vezes a intensidade dum sinal e a um aumento do sinal de ruído igual a \sqrt{n} . Assim, a soma de 100 espectros só produz um melhoramento de 10 vezes na relação sinal/ruído. Esta técnica é designada por medianização do sinal ou medianização de transientes por computador, CAT (do inglês "computer averaging transients").

O registo de sinal em forma digitalizada no computador permite ainda:

- Corrigir a linha de base eliminando rampas e tornando mais rigorosa a integração das áreas;
- Uma eficiente comparação dos espectros do composto em estudo com espectros também digitalizados e armazenados em biblioteca no computador;
- Fazer diversas apresentações da informação espectroscópica tal como sequências temporais de espectros em perspectiva tridimensional;
- Obter a primeira derivada do traçado do espectro e assim esclarecer a presença de pequenas inflexões difíceis de identificar directamente.
- Obter a segunda derivada que permite identificar a existência de picos sobrepostos e proceder à desconvolução do espectro.

É particularmente útil poder observar directamente o espectro das amostras que saem duma coluna cromatográfica. A apresentação desses espectros numa sequência de varrimentos segundo a coordenada tempo toma um aspecto tridimensional que é, não só elegante, como de grande utilidade na apresentação do resultado. Na Figura 3.10 apresenta-se o empacotamento dos espectros obtidos na separação por hplc de uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos contendo carbazole, fluoreno, antraceno e fluorenteno. O registo apresenta a sequência de espectros obtidos ao longo da coordenada tempo. Um programa de computação gráfica permite ainda rodar ou visualizar o gráfico segundo qualquer ângulo ou fazer a amplificação segundo qualquer dos eixos.

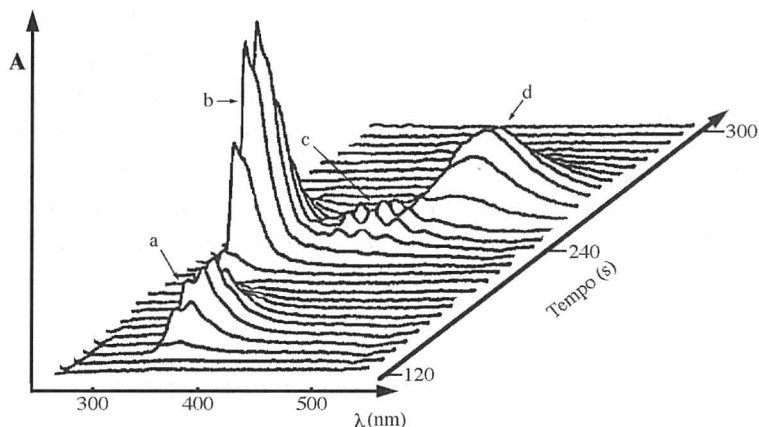


Figura 3.10 - Apresentação tridimensional dos espectros das amostras saídas duma experiência de hplc segundo a coordenada tempo: a) carbazole, b) fluoreno, c) antraceno d) fluorenteno.

3.5. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA QUANTITATIVA

A radiação e as características dos instrumentos utilizados em espectroscopia electrónica conferem a esta técnica grande sensibilidade e capacidade para produzir determinações quantitativas de grande precisão. Sempre que exista na amostra um grupo com estrutura electrónica que absorva radiação, um cromóforo, a espectroscopia electrónica constitui um método analítico conveniente e de grande potencial. Como os instrumentos medem com grande rigor a absorvância, A , desde que se conheça ϵ , bem como o caminho percorrido pela radiação dentro da célula, que corresponde à sua espessura, l , pode aplicar-se a lei de Beer-Lambert na forma $A = \epsilon cl$ para obter com rigor a concentração da amostra, c .

Se na amostra estiver presente uma mistura de duas substâncias, é ainda possível efectuar a determinação quantitativa de um dos componentes, desde que pelo menos um dos λ_{max} do espectro desse componente se não sobreponha a qualquer absorção do cromóforo do outro componente. A partir dessa absorção pode determinar-se a concentração do respectivo com-

ponente e, uma vez conhecida esta, é possível determinar a concentração do segundo mesmo que todos os seus λ_{max} se sobreponham a absorções do primeiro. É somente necessário dispor duma curva de calibração para subtrair o valor da absorvância do primeiro, na posição que coincide com o λ_{max} do segundo, e obter por diferença a absorvância correspondente a esse λ_{max} , calculando-se daí a respectiva concentração. Situações com mais de dois componentes podem ser tratadas com recurso às necessárias curvas de calibração. Normalmente essas situações só podem ser convenientemente tratadas através de processamento informático.

3.6. A FORMA DA AMOSTRA NA ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Os espectros de visível e ultravioleta são obtidos, na maioria das vezes, a partir de amostras que se encontram em solução. É portanto necessário usar um solvente que não absorva radiação na região onde se pretende fazer o varrimento do espectro. O mesmo sucede com os materiais que tenham de ser atravessados pelo feixe de radiação tal como sejam as células onde se coloca a amostra. Com efeito, mesmo a presença de impressões digitais nas superfícies ópticas da célula podem interferir com a luz e consequentemente com o registo do espectro. Para a região ultravioleta é indispensável utilizar células de quartzo uma vez que o vidro tem uma banda de absorção muito larga abaixo de 300 nm. É esta a razão pela qual a região de ultravioleta, que vai de 190 a 400 nm, se costuma designar por ultravioleta de quartzo.

As células mais frequentemente utilizadas são células com caminhos ópticos de 1 cm ou de 0,1 cm. São também comercializadas células de 10 cm. Para trabalhos de rigor é indispensável que os caminhos ópticos das células, da amostra e da referência, sejam exactamente iguais. Este requisito contribui para que as células para espectroscopia de vis/uv, particularmente as de quartzo, sejam acessórios caros.

Relativamente à, já anteriormente referida, necessidade de transparência do solvente e das paredes da célula, atenda-se a que ela não deixa de ser indispensável no caso dos instrumentos de duplo feixe. Há um limite para que se possa tirar partido do cancelamento que o aparelho de duplo

feixe permite. É que, havendo uma forte absorção por parte do solvente ou da célula, a quantidade de luz que a atravessa será tão pequena que o fotomultiplicador não consegue ‘ver’ a radiação. Daí resulta que o amplificador produz um ‘ruído’ de fundo muito alto e uma conseqüente falta de sensibilidade do sinal. Hidrocarbonetos, álcoois e éteres saturados são os solventes mais convenientes por não absorverem na região acessível do ultravioleta. Os solventes mais usados e os limites inferiores de comprimento de onda até onde podem ser utilizados são indicados na Tabela 3.1. Água, etanol e hexano são solventes particularmente convenientes, sob o ponto de vista da sua transparência.

Tabela 3.1 - Solventes usados em espectroscopia de vis/uv.

| Solvente | Limite de λ (nm) |
|--------------------------|--------------------------|
| Água | 205 |
| Metanol | 210 |
| Etanol (95% ou absoluto) | 210 |
| Hexano | 210 |
| ciclo-hexano | 210 |
| Eter dietílico | 210 |
| Acetonitrilo | 210 |
| Tetra-hidrofurano | 220 |
| Diclorometano | 235 |
| Clorofórmio | 245 |
| Tetracloroeto de carbono | 265 |
| Benzeno | 280 |

Naturalmente que os solventes a utilizar têm de ter um grau de pureza elevado e ser de ‘classe espectroscópica’, ou seja, livres de contaminantes. Isto é uma consequência de que substâncias com elevada absorção molar, mesmo presentes em pequena quantidade, originam absorções suficientemente intensas para perturbar a qualidade do espectro. Nos trabalhos de maior rigor é mesmo indispensável utilizar solventes de classe espectroscópica que, no caso dos três mais utilizados, não são difíceis de obter ou preparar. O etanol absoluto, obtido nas petroquímicas por hidratação de

etileno, é muitas vezes um solvente de qualidade suficiente para trabalhos espectroscópicos.

A sensibilidade dos espectrómetros vis/uv permite detectar quantidades de substância muito pequenas. Esta característica facilita o problema da escolha do solvente em função da sua transparência à radiação, sem grandes limitações de solubilidade, porque a quantidade de substância necessária para obter um bom espectro é muito pequena. Efectivamente, a tecnologia usada nos instrumentos não permite sequer usar soluções muito concentradas para operar.

Os espectros de visível/ultravioleta duma substância podem não ser exactamente iguais quando obtidos em diferentes solventes. Em casos particulares, substâncias que absorvem no visível podem apresentar cores marcadamente diferentes em diferentes solventes, solvatochromia. Isto deve-se às variações que se verificam nos níveis energéticos como resultado da solvatação ou de agregados moleculares que se formam em alguns solventes. Este último problema nem sempre é importante por os espectros serem obtidos usando soluções muito diluídas.

As diferenças observadas nos espectros que são obtidos em diferentes solventes dizem respeito tanto à posição dos máximos como à intensidade das bandas. Duma forma genérica poderá dizer-se que o aumento da polaridade do solvente não provoca alterações muito significativas na posição dos máximos, tanto nos dienos conjugados como nos outros hidrocarbonetos conjugados. Os compostos carbonílicos insaturados- α,β estão porém sujeitos a desvios de solvente: a banda correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ desloca-se para maior comprimento de onda (sofre o que se designa por um "desvio vermelho"), enquanto a banda $n \rightarrow \pi^*$ se desloca para menor comprimento de onda ("desvio azul"). Estes desvios são consequência das alterações dos níveis de energia tal com se indica na Figura 3.11. Um solvente polar estabiliza as orbitais, π , π^* e n . A estabilização é particularmente pronunciada para as n , sobretudo com solventes que formem ligações de hidrogénio como a água e os álcoois. Provavelmente devido à sua polarizabilidade, as orbitais π^* são mais estabilizadas do que as π .

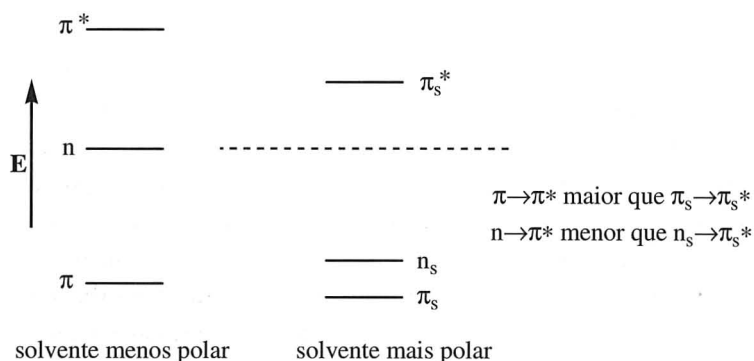


Figura 3.11 - Efeito da solvatação nas energias relativas das orbitais em compostos carbonílicos insaturados- α,β (π_s , π_s^* , n_s , orbitais estabilizadas por solvatação).

A preparação das soluções para espectroscopia de vis/uv requer cuidados especiais. É indispensável preparar as soluções usando balões volumétricos. As concentrações são geralmente da ordem de 0,1g/litro para permitir registar as absorvâncias ou os ϵ das bandas de menor intensidade. Estas soluções têm porém de ser diluídas com rigor de forma a trazer as bandas intensas para a mesma ordem de grandeza.

Um espectro deve ser obtido usando concentrações dentro da zona onde a absorção obedece à lei de Beer-Lambert. As diluições necessárias para trazer os máximos das bandas de diferente intensidade para a mesma escala não dão origem a grandes problemas excepto com os compostos que sofrem ionizações muito extensas em altas diluições.

3.7. CROMÓFOROS E AUXOCROMOS. OUTRAS DESIGNAÇÕES CLÁSSICAS E COMUNS

Já foi referido que os espectrómetros de vis/uv comuns não permitem observar as absorções correspondentes às transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Os espectros correntes só dão informação relativa às partes da estrutura molecular onde existem ligações múltiplas e electrões não ligantes e não à parte saturada da estrutura. Daí resulta que as absorções nos espectros de vis/uv tivessem sido inicialmente interpretadas como resultantes da presença de grupos funcionais específicos que, por esse motivo, são designados por grupos cro-

mofóricos ou cromóforos (do grego *chromophoros*, o que transporta a cor). Cromóforos são, portanto, grupos covalentes insaturados, em muitos casos com electrões não ligados, que dão origem a absorções características na região vis/uv. Em sentido lato, o conceito de cromóforo abrange efectivamente não só os grupos que absorvem dentro da região visível e portanto dão origem a uma cor que se vê, mas qualquer grupo que absorva radiação electromagnética, incluindo as zonas do ultravioleta e do infravermelho.

Desde que não existam características estruturais perturbantes, todos os compostos que possuam um mesmo cromóforo apresentam uma banda semelhante com o respectivo λ_{max} situado próximo do mesmo valor de comprimento de onda. Na Tabela 3.2 apresentam-se exemplos de grupos cromofóricos.

Todos os grupos directamente ligados a um cromóforo introduzem uma perturbação mais ou menos significativa na absorção típica desse cromóforo. Mesmo um grupo alquílico perturba o espectro. Enquanto a dupla ligação carbono-carbono na molécula de etileno dá origem a uma banda $\pi \rightarrow \pi^*$ com λ_{max} 170 nm, o buteno-1, que possui um grupo alquilo substituinte, tem o máximo desviado de 5 nm, λ_{max} 175 nm. O isobutileno tem λ_{max} a 188 nm. Estes desvios podem resultar quer de um aumento da energia da orbital quer de uma diminuição da energia de π^* . Em qualquer caso, o efeito indutivo dum grupo alquilo torna menor a diferença de energia de transição. Entretanto o valor de λ_{max} não é afectado se a estrutura alquílica directamente ligada a um cromóforo formar um ciclo.

Outros grupos substituintes, ligados a um cromóforo, podem dar origem a perturbações muito mais significativas do que as originadas por grupos alquilo.

Um grupo que não absorva acima de 200 nm (por isso não pertence ao grupo dos cromóforos) mas que possua um heteroátomo com pares de electrões não partilhados (O, N, S, ou Cl) faz aumentar os valores do ϵ e o λ_{max} do cromóforo dupla ligação carbono-carbono quando a ele estiver directamente ligado. Se o cromóforo for um grupo carbonilo, o mesmo substituinte faz aumentar o valor do λ_{max} da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e diminuir o da transição $n \rightarrow \pi^*$. Os grupos com as características indicadas e que provocam no espectro dum cromóforo estas alterações foram identificados antes da interpretação dos espectros com base no conhecimento dos níveis de energia electrónica dos sistemas conjugados e desde aí designados por auxocromos

(do grego *auxe*, aumento). Auxocromos típicos são os grupos –OH, –OR, –Cl, –SH, –NRR'.

Tabela 3.2 - Grupos Cromofóricos Típicos.

| Cromóforo | λ_{\max} | ϵ_{\max} | Transição |
|--------------------|------------------|-------------------|--------------------------|
| R-OH | 183 | 200 | $n \rightarrow \sigma^*$ |
| R-O-R | 189 | 2000 | $n \rightarrow \sigma^*$ |
| R-SH | 235 | 180 | $n \rightarrow \sigma^*$ |
| R-S-R | 228 | 620 | $n \rightarrow \sigma^*$ |
| C=C | 185 | 7940 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| R ₂ C=O | 187 | 950 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 273 | 14 | $n \rightarrow \pi^*$ |
| C=N | 190 | 8000 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 279 | 15 | $n \rightarrow \pi^*$ |
| C=S | 205 | forte | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 460 | fraco | $n \rightarrow \pi^*$ |
| N=N | 353 | 240 | $n \rightarrow \pi^*$ |
| NH ₂ | 195 | 2800 | $n \rightarrow \sigma^*$ |
| N ₃ | 220 | 150 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 287 | 20 | $n \rightarrow \pi^*$ |
| NO ₂ | 210 | 10000 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 278 | 10 | $n \rightarrow \pi^*$ |
| N=O | 302 | 100 | $n \rightarrow \pi^*$ |
| COOH | 200-210 | 50-70 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| C≡C | 175-180 | 600 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| C-halogéneo | 173-258 | 200-380 | $n \rightarrow \sigma^*$ |

A moderna teoria interpretativa dos espectros electrónicos dispensaria os conceitos clássicos de cromóforo e auxocromo. Mas estas designações continuam a ser muito usadas e a descrição dos espectros, fazendo uso destes conceitos, é corrente e útil.

Há outras designações clássicas frequentemente usadas em espectroscopia electrónica:

a) Um desvio do λ_{\max} de uma banda de absorção para valores mais elevados do comprimento de onda é usualmente designado por "desvio vermelho" ou

efeito batocrómico (do grego *bathos*, profundo), enquanto que um desvio para menor comprimento de onda se designa por "desvio azul" ou efeito hipsocrómico (do grego *hypsos*, altura). Estas designações são também designações clássicas e estão relacionadas com o facto de a radiação visível de cor azul ter comprimento de onda menor que a vermelha.

b) Um efeito que produza aumento da intensidade de absorção designa-se por "efeito hiperocrómico" (do grego *hypér*, além de), enquanto aquele que provoca uma diminuição se designa por "efeito hipocrómico" (do grego *hypó*, sub).

O termo cor usa-se com tanta frequência que se não atribui dificuldade ao seu entendimento. Merece contudo clarificação quanto ao seu significado científico.

O que chamamos cor é o resultado da sensibilização da vista pela incidência de radiação electromagnética. A cada um dos comprimentos de onda que constitui a região visível do espectro electromagnético corresponde uma cor. Se a luz que incide na vista, proveniente de um objecto, for radiação visível de um só comprimento de onda a sensação provocada é uma cor pura, que é uma das cores do espectro visível. É uma das cores do arco-íris. Contudo, a maioria das cores que observamos não são essas cores puras mas sim cores compostas por radiação de vários comprimentos de onda. A vista capta uma sensação do todo e não promove a decomposição da radiação nas suas componentes individuais. A sensação experimentada que nesse caso designamos como cor é o resultado do somatório das sensibilizações resultantes do conjunto de comprimentos de onda que atingem a retina. A cor dum objecto é portanto o resultado da sensibilização causada na vista pelo conjunto de comprimentos de onda da radiação da região visível que dele provêm. Um objecto que não emite luz apresenta uma cor que resulta de terem sido subtraídos, devido à absorção que ocorre durante a reflexão ou transmissão, alguns comprimentos de onda da luz com que é iluminado. O objecto apresenta portanto cor complementar da luz de iluminação. Na Tabela 3.3 estão registadas as cores complementares que se observam em consequência da absorção de bandas relativamente estreitas quando a iluminação é feita com luz branca.

Quando as bandas de absorção forem largas ou quando for absorvida mais do que uma banda, a cor manifestada adquire tonalidades diversas.

Tabela 3.3 - Relação entre a absorção e a cor visível.

| Banda de absorção (nm) | Cor absorvida | Cor observada |
|------------------------|--------------------|--------------------|
| 400 - 435 | violeta | amarelo esverdeado |
| 435 - 480 | azul | amarelo |
| 480 - 490 | verde azulado | Laranja |
| 490 - 500 | azul esverdeado | vermelho |
| 500 - 560 | verde | púrpura |
| 560 - 580 | amarelo esverdeado | Violeta |
| 580 - 595 | amarelo | Azul |
| 595 - 605 | laranja | verde azulado |
| 605 - 750 | vermelho | azul esverdeado |

Cores complementares de iluminação com luz não branca dão origem a efeitos com tonalidades distintas. Este fenómeno é muito usado para obter vistosos efeitos de luz em palco e espectáculos.

3.8. SISTEMAS CONJUGADOS ALIFÁTICOS

A conjugação de dois grupos cromofóricos afecta significativamente o espectro. Na realidade o que resulta desta conjugação é um novo grupo cromofórico. Mas um dieno conjugado, por exemplo, pode considerar-se como um cromóforo dupla ligação carbono-carbono que está conjugado com um segundo. Nesta perspectiva, considera-se que o segundo cromóforo introduz uma perturbação na absorção do primeiro que consiste num desvio vermelho do λ_{max} de cerca de 40 nm e um aumento significativo do ϵ . Dienos-1,3 monocíclicos apresentam um desvio vermelho ainda mais acentuado mas a intensidade de absorção é consideravelmente reduzida, Tabela 3.4.

Em compostos naturais são muito frequentes estruturas com duplas e triplas ligações conjugadas. Os seus espectros de vis/uv podem ser interpretados com base num conjunto de regras estabelecidas por Woodward e posteriormente modificadas por Fieser e Scott. As regras baseiam-se na selecção de um cromóforo base, a cuja absorção se somam as contribuições dos substituintes apresentadas de forma condensada na Tabela 3.5.

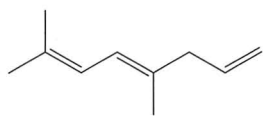
Tabela 3.4 - Absorções de dienos conjugados e não conjugados.

| | λ_{\max} | ϵ |
|---------------------|------------------|------------|
| Buteno-1 | 175 nm | |
| Butadieno-1,3 | 210 nm | 21.000 |
| Ciclopenteno | <200 nm | |
| Ciclopentadieno-1,3 | 239 nm | 3.400 |

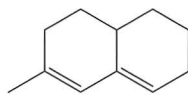
Tabela 3.5 - Regras de Woodward para espectros de uv de dienos e trienos conjugados (λ_{\max} da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em nm para espectros em etanol*).

| Estrutura | λ_{\max} |
|----------------------------------------------|------------------|
| Dieno de acíclico ou heteroanelar | 214 |
| Dieno homoanelar | 253 |
| Trienos acíclicos | 245 |
| <i>Desvio vermelho por cada substituinte</i> | |
| Alquilo (inclui partes de anel) | 5 |
| Dupla ligação exocíclica a um anel | 5 |
| Dupla ligação exocíclica a dois anéis | 10 |
| Dupla ligação (adicional) | 30 |
| Presença de auxocromo: | |
| -O-acilo | 0 |
| -O-alquilo | 6 |
| -S-alquilo | 30 |
| -Cl, -Br | 5 |
| -N(alquilo) ₂ | 60 |
| *Diferenças devidas ao solvente são mínimas | |

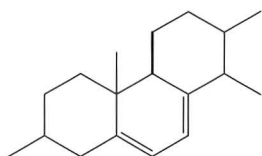
Através da aplicação destas regras, é possível obter valores aproximados que permitem, por exemplo, distinguir as estruturas **3.1-3.4**.



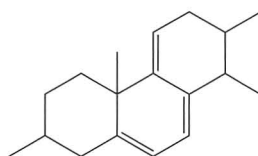
3.1



3.2



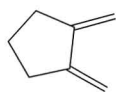
3.3



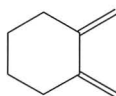
3.4

As regras de Woodward são regras empíricas baseadas na analogia a compostos modelo. Só são rigorosamente aplicáveis a estruturas próximas dos modelos. São frequentes situações em que se verificam desvios consideráveis relativamente aos valores que resultariam duma aplicação simplista das regras. Os atravancamentos estereoquímicos podem perturbar a eficiência da conjugação, o mesmo sucedendo com tensões de anel ou extensão de conjugação não situada no extremo do cromóforo (conjugação cruzada).

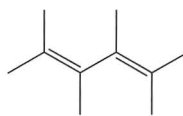
As regras só dão resultados muito próximos dos reais caso não haja tensões sobre o cromóforo, situação que só se verifica para o caso de compostos acíclicos e para a maioria dos sistemas com anéis de seis átomos. Verificam-se desvios relevantes, por exemplo, em qualquer das estruturas **3.5-3.9**.



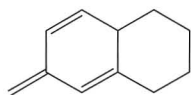
3.5



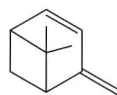
3.6



3.7



3.8



3.9

Na Figura 3.12 apresentam-se espectros característicos de polienos que vão desde uma dupla ligação isolada até um tetraeno conjugado. Ilustrase nestes exemplos a influência da extensão de conjugação sobre as

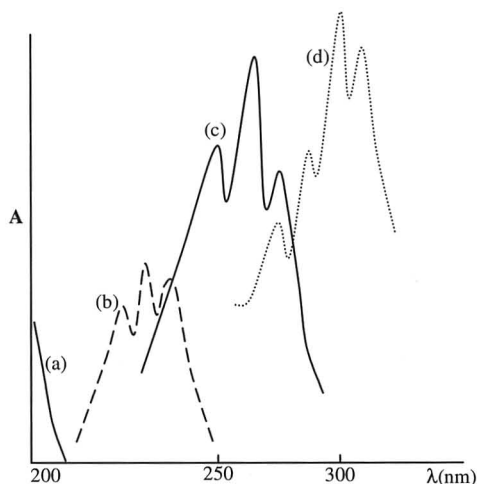
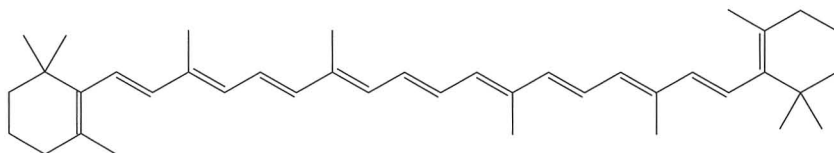


Figura 3.12 - Espectros de polienos conjugados: a) alqueno; b) dieno; c) trieno; d) tetraeno.

características do espectro. A conjugação de um número elevado de cromóforos pode dar origem a um desvio vermelho tão grande que a absorção entra dentro da região visível, daí resultando que o composto apresente uma cor que é a cor complementar da radiação absorvida. É particularmente ilustrativa a situação que se verifica com os carotenos, um grupo importante de hidrocarbonetos naturais conhecidos exactamente pelas suas cores características que vão do amarelo ao vermelho. São os pigmentos das cenouras (a que devem o nome), do milho amarelo e do pimentão. O cromóforo destes compostos é um sistema que no caso do β -caroteno, **3.10**, tem 11 duplas ligações conjugadas carbono-carbono. Dessa conjugação extensa resulta



3.10

um desvio vermelho tal que a banda absorve, em parte, acima de 400 nm. Como as bandas dos espectros vis/uv são normalmente largas, qualquer banda com $\lambda_{max} > 350$ nm e ϵ significativo estende a sua absorção para dentro da região visível.

Um composto com 4 ou 5 cromóforos conjugados mas que possua um auxocromo será normalmente um composto corado. Contudo alguns cromóforos simples como α -dicetonas, compostos azo e diazo, compostos tiocarbônicos e compostos com o grupo nitroso, absorvem dentro da região visível sem necessitar qualquer extensão de conjugação com outro cromóforo ou auxocromo. Os compostos com tais cromóforos têm caracteristicamente cor amarela.

Uma dupla ligação carbono-oxigênio conjugada com uma dupla ligação carbono-carbono, em aldeídos e cetonas insaturadas- α,β , corresponde a uma situação semelhante à da conjugação de duas duplas ligações carbono-carbono. A Figura 3.13 apresenta a comparação dum espectro duma cetona saturada com o de uma cetona insaturada- α,β . Para estas estruturas foram estabelecidas regras análogas às anteriores, que permitem

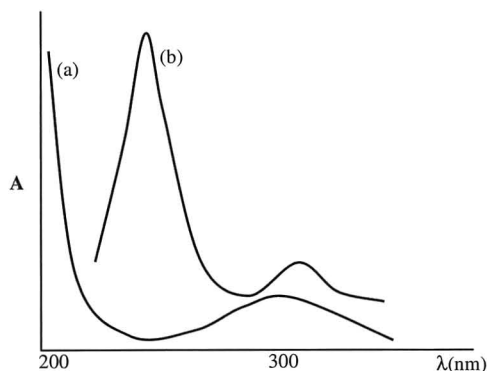


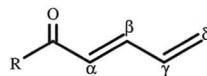
Figura 3.13 - Espectro a) de uma cetona saturada e b) de uma cetona insaturada- α,β .

calcular a posição do λ_{max} correspondente à transição \rightarrow^* . A diferença que se verifica relativamente ao caso da conjugação de duplas ligações carbono-carbono diz respeito à distinção entre substituintes α e β e à influência do solvente. A Tabela 3.6 contém, numa forma condensada, as regras de Woodward para compostos carbonílicos insaturados- α,β .

Tabela 3.6 - Regras de Woodward para espectros de compostos carbonílicos insaturados- α,β (λ_{\max} da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em nm; ϵ_{\max} 4500-20000 ($10^{-2} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$) para espectros em etanol).

| Estrutura | λ_{\max} |
|----------------------------------------------------|------------------|
| Cetonas acíclicas ou cíclicas com anel de 6 átomos | 215 |
| Cetonas acíclicas ou cíclicas com anel de 5 átomos | 202 |
| Aldeídos | 207 |
| Ácidos e esteres | 197 |
| Conjugação com C=C adicional | adicionar 30 |
| se a 2ª C=C for homoanelar com a 1ª | 39 |

Adição por cada substituinte



| | α | β | γ | δ |
|----------------------------------------------------------|----------|---------|----------|----------|
| Alquilo (inclui partes de anel) | 10 | 12 | 17 | 17 |
| -O-acilo | 6 | 6 | 6 | 6 |
| -O-alquilo | 35 | 30 | 17 | 31 |
| -OH | 35 | 30 | 30 | 50 |
| -S-alquilo | — | 80 | — | — |
| -Cl | 15 | 12 | 12 | 12 |
| -Br | 25 | 30 | 25 | 25 |
| -NH ₂ , NH(alquilo), -N(alquilo) ₂ | — | 95 | — | — |

uma dupla ligação exocíclica a um anel

5

se simultaneamente exocíclica a dois

10

Desvios de solvente (correções a introduzir aos valores tabelados acima)

| | |
|--------------|------|
| água | + 8 |
| metanol | 0 |
| clorofórmio | - 1 |
| dioxano | - 5 |
| éter etílico | - 7 |
| hexano | - 11 |
| ciclo-hexano | - 11 |

Há muitas estruturas que têm conjugações de duplas e triplas ligações. A espectroscopia electrónica permite obter informação fundamental para o esclarecimento de tais estruturas, especialmente para alguns casos típicos como os exemplos apresentados na Figura 3.14 de um pentaino e de um eno-triino. Também aqui, a expansão da conjugação e as substituições, dão origem a incrementos do λ_{max} e da intensidade que permitem retirar informação por comparação do espectro do composto em estudo com a de outro conhecido.

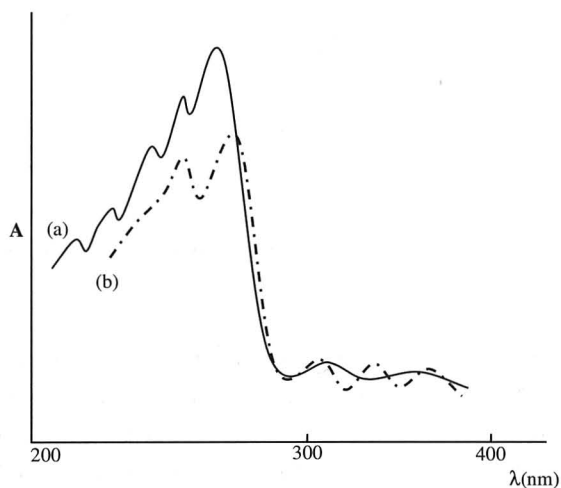


Figura 3.14 - a) Espectro típico de um pentaino; b) espectro típico de um eno-triino.

3.9. SISTEMAS AROMÁTICOS

Uma estrutura aromática é um cromóforo cujos espectros são mais complexos do que os dos compostos alifáticos. As características específicas destes espectros são tão marcadas que podem constituir um critério de detecção de aromaticidade. A análise das orbitais moleculares do benzeno parecia indicar que o seu espectro de ultravioleta teria apenas uma banda, por as quatro transições possíveis serem de igual energia, Figura 3.15 a). Como consequência de repulsões entre os electrões – correlação electrónica – e devido a razões de simetria, os estados electrónicos apresentam uma distribuição diferente, havendo efectivamente quatro transições distintas para

estados excitados, dois dos quais degenerados, Figura 3.15 b). Assim, o espectro de benzeno, que é um espectro típico de uma estrutura

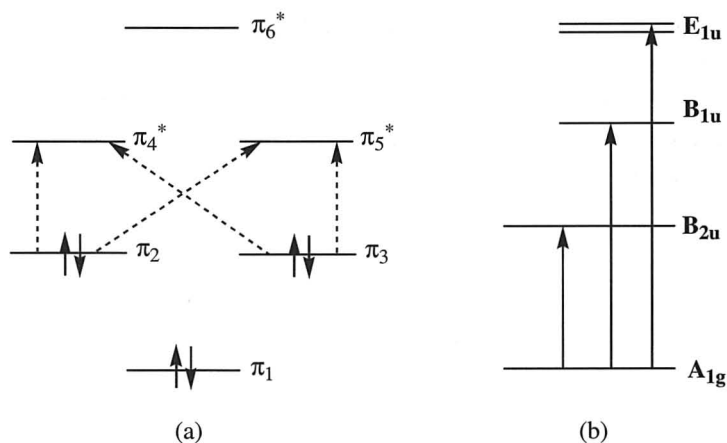


Figura 3.15 - a) Orbitais moleculares do benzeno; b) Níveis energéticos do benzeno devido a correlação electrónica e simetria.

aromática, apresenta três bandas, Figura 3.16. Uma banda com λ_{max} a 184 nm ($\epsilon=34.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), não se observa naturalmente no espectro apresentado. Observáveis são as bandas a 204 nm ($\epsilon=7.400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e a banda 230-270 nm (com $\epsilon=204 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 254 nm). As duas bandas a menor λ_{max} têm maior coeficiente de absorção molar e são bandas aromáticas primárias designadas por bandas E. A banda situada entre 230-270 nm é uma banda larga e é designada por banda B. No caso dum espectro obtido em fase gasosa esta banda apresenta uma estrutura fina muito bem definida correspondente às transições vibracionais associadas. Um solvente influencia significativamente a estrutura fina, que se vai desvanecendo com o aumento de polaridade. Num espectro de benzeno obtido em solução de hexano, Figura 3.16, a estrutura fina ainda se observa mas é muito menos definida do que a observada num espectro em fase gasosa. A definição é ainda muito menor numa solução em etanol. As bandas de maior λ e ϵ pequenos seriam bandas proibidas para uma molécula simétrica rígida. Observam-se porque a molécula não é rígida resultando perturbação na simetria como consequência das vibrações moleculares.

A presença de grupos substituintes nos anéis aromáticos influencia os respectivos espectros por diminuir a simetria da molécula. A diversidade

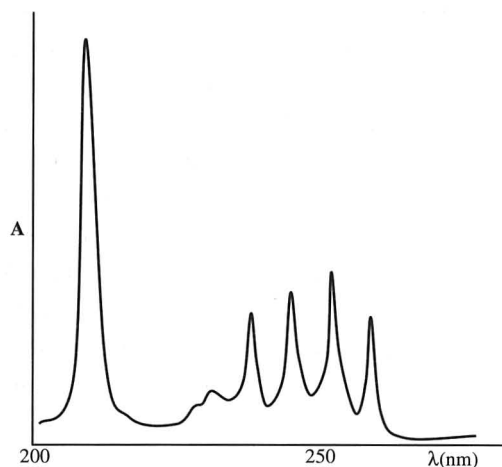


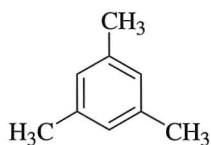
Figura 3.16 - Espectro de uv de benzeno em solução de hexano.

de situações que podem ocorrer não permite porém, estabelecer regras simples para interpretar genericamente esses espectros como sucede no caso das estruturas alifáticas. Poderá dizer-se, contudo, que a presença de substituintes dá origem, usualmente, a desvios batocrômicos e hiperacrômicos nas bandas primária e secundária, sem perturbar a estrutura fina. Nalguns casos, para além dos efeitos já referidos, aparece uma nova banda intensa $\pi \rightarrow \pi^*$ na zona de 240-290 nm quando os substituintes são auxocromos ou cromóforos. Esta banda pode obscurecer a banda B afectando substancialmente, ou fazendo mesmo desaparecer, a estrutura fina.

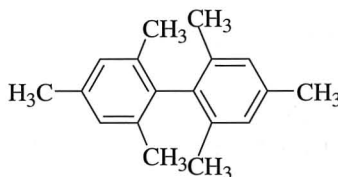
Nos casos em que o anel aromático possui dois substituintes, o espectro de uv depende das características dos substituintes e da sua posição relativa. Tratando-se de dois substituintes electrodoadores ou electrotractores em posição para, o que possui efeito mais forte será responsável pela extensão do desvio das bandas. É na presença de um substituinte dador e de um aceitador que as alterações são mais significativas. O desvio das bandas é, neste caso, superior ao da soma dos efeitos individuais dos substituintes devido à extensão da conjugação. Quando os grupos se encontram em posição relativa *orto*, o atravancamento estereoquímico pode impedir a coplana-

ridade e, conseqüentemente, a conjugação. Quando dois substituintes se encontram nesta posição ou em posição *meta*, o desvio das bandas é aproximadamente igual à soma dos dois efeitos por não haver conjugação directa.

Outros tipos de estruturas aromáticas estão também sujeitas a perturbações de conjugação em consequência de atravancamentos estereoquímicos que afectam os respectivos espectros electrónicos. O bifenilo tem um ângulo diedro dos planos dos dois anéis de 45°. Não é planar e daí uma conjugação pouco eficiente. A presença de substituintes na posição *orto* origina um afastamento da planaridade ainda maior que se manifesta por um desvio da banda da absorção para λ mais baixo. Assim, o bifenilo tem um λ_{max} a 250 nm, com ϵ_{max} 19.000 M⁻¹cm⁻¹, enquanto que o 2-metilbifenilo tem o λ_{max} a 237 com ϵ_{max} 10.250 M⁻¹cm⁻¹. A coexistência de diferentes efeitos pode originar situações mais complexas tal como se verifica quando se comparam os espectros do mesitileno, **3.11**, e do bimesitileno, **3.12**. Ambos os compostos têm um λ_{max} a 266 nm.



3.11



3.12

Os compostos heterocíclicos aromáticos têm também espectros electrónicos muito característicos que permitem a identificação das respectivas estruturas. O pirrol dissolvido em etanol apresenta um simples ombro a 235 nm com ϵ 2,7, enquanto o furano, quando dissolvido em hexano, apresenta uma banda com λ_{max} 207 e ϵ_{max} 3,96. Também em hexano a piridina tem uma banda com λ_{max} 251, 256 e 264, e ϵ_{max} de 3,30, 3,28 e 3,17 mol⁻¹cm² respectivamente. A presença de substituintes alquílicos não perturba significativamente as características do espectro típico do cromóforo dum heterociclo aromático, mas a presença de grupos polares com efeito indutivo positivo ou negativo pode afectar muito a forma da banda em função da posição do substituinte relativamente ao heteroátomo. Substituintes, como por exemplo um hidroxilo, localizados em relação ao heteroátomo em posição que permita a formação dum tautómero, dão origem a que o espectro desta estrutura

seja completamente diferente do espectro do cromóforo do heterociclo. É o que se verifica no caso da 2-hidroxi-piridina que, existindo quase exclusivamente na forma tautomérica de piridona-2, apresenta o espectro cetónico e não o do cromóforo aromático.

3.10. SISTEMAS AROMÁTICOS CONDENSADOS

Os compostos em que há conjugação devido a dois ou mais anéis aromáticos condensados, apresentam espectros com desvios batocrómicos das bandas primária e secundária relativamente ao que se verifica com o benzeno. De forma análoga aos derivados do benzeno, estes compostos apresentam espectros com características específicas quanto à forma das bandas e à estrutura fina. De acordo com a correlação electrónica e factores de simetria, são possíveis quatro transições para estados excitados de energias diferentes correspondentes às bandas designadas por β' , β , ρ e α , Figura 3.17.

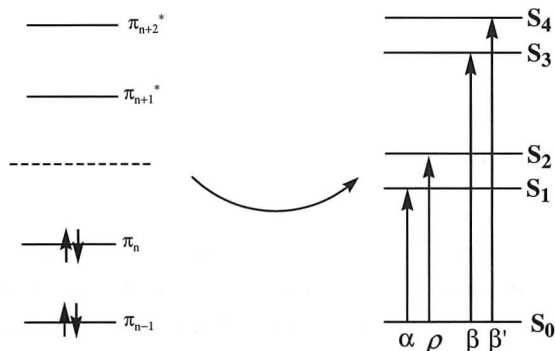


Figura 3.17 - Orbitais moleculares e níveis energéticos de sistemas condensados devido a correlação electrónica e simetria.

Na Figura 3.18 exemplificam-se as consequências da conjugação de dois anéis benzénicos. Note-se que no naftaleno, **3.13**, a banda primária de menor λ é desviada de tal modo para o vermelho (λ_{max} 220 nm) que se consegue observar com um espectrómetro comum.

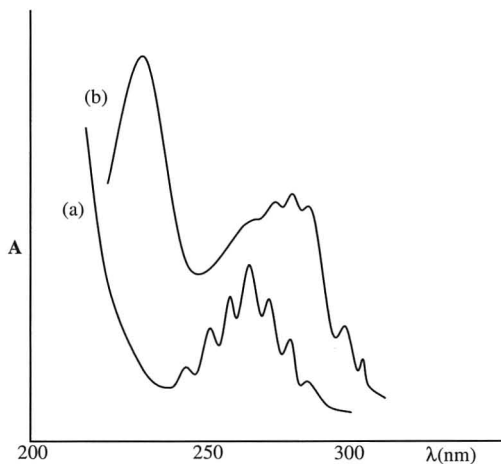
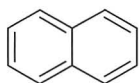
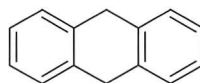


Figura 3.18 - Espectros a) de benzeno e b) de naftaleno.

Se os dois anéis forem independentes, como em **3.14**, o espectro é semelhante ao do benzeno. Só se verifica uma perturbação significativa quando os anéis se encontram fundidos.



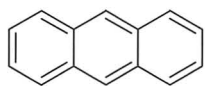
3.13



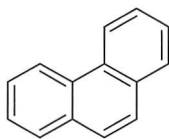
3.14

Os espectros de compostos com anéis condensados são muito dependentes da forma como se estabelece essa condensação. O efeito batocrômico intensifica-se com o aumento da extensão da conjugação linear. Como consequência, os compostos com quatro ou mais anéis condensados possuem λ_{max} na zona do visível e têm cor. Nestes espectros a banda ρ pode sobrepôr-se à banda α , encobrindo a estrutura fina. Os compostos condensados de forma não linear apresentam espectros com desvios batocrômicos e são mais complexos. Estes compostos não apresentam cor. Exemplos de espectros característicos de sistemas de anéis condensados são os do naftaleno, **3.13**, antraceno, **3.15**, fenantreno, **3.16**, e pireno, **3.17**, Figura 3.19.

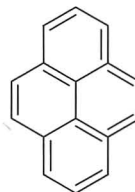
A singularidade característica de cada um dos tipos permite a



3.15



3.16



3.17

caracterização espectroscópica do cromóforo. A presença de substituintes alquílicos, directamente ligados ao sistema de anéis condensados, não afecta praticamente o espectro característico do núcleo aromático, tanto no que diz respeito ao λ_{max} como ao ϵ_{max} .

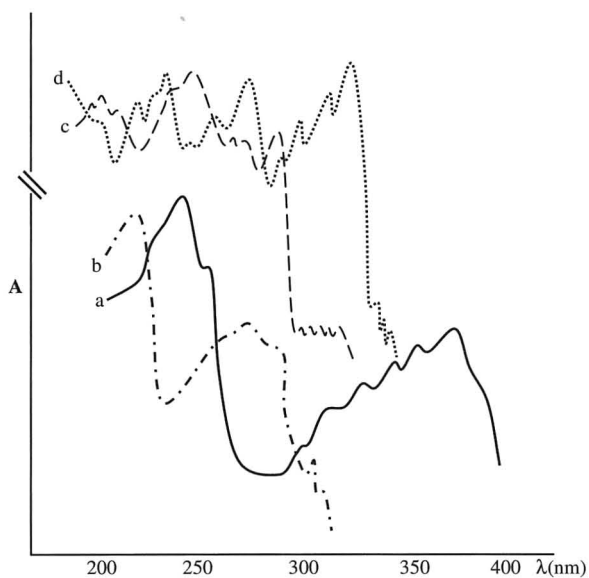


Figura 3.19 - Espectros de a) antraceno, b) naftaleno, c) fenantreno e d) pireno.

3.11. COMPLEXOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

Vimos que da interacção entre as moléculas do solvente e as da substância que contém o cromóforo resultam perturbações nos níveis de energia que causam desvios na posição dos λ_{max} para espectros obtidos em diferentes solventes. Há situações em que as interacções entre moléculas

vizinhas têm consequências muito intensas, o já referido fenómeno de solvatochromia. Nestes casos há grandes desvios de λ_{max} e consequentemente variações substanciais na cor duma solução. É o que se verifica, por exemplo, no caso de soluções de iodo em hexano ou em benzeno. Uma solução de iodo em hexano tem uma cor violeta que resulta da existência duma banda situada bem dentro do visível com λ_{max} cerca de 500 nm, mas uma solução de iodo em benzeno tem cor castanha. Isto resulta de as moléculas do iodo formarem com as do benzeno associações em que uma molécula de iodo e de benzeno estabelecem uma interacção em que orbitais ocupadas do sistema π duma molécula se sobrepõem a orbitais não ocupadas da outra. Desta forte interacção resultam novas orbitais moleculares no complexo. As transições electrónicas que ocorrem entre estas novas orbitais são energeticamente mais favoráveis do que transições electrónicas entre orbitais das moléculas isoladas. As novas transições electrónicas são características do complexo formado, Figura 3.20. Das duas moléculas constituintes do complexo, aquela a que pertence a orbital ocupada funciona como dador e a outra como aceitador.

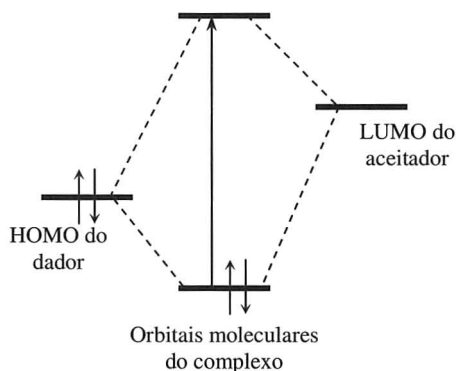


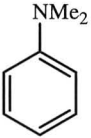
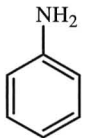
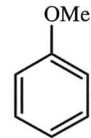
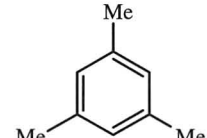
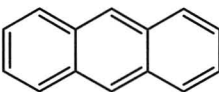
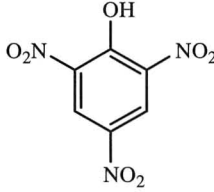
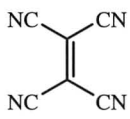
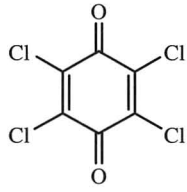
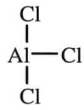
Figura 3.20 - Transição tornada possível devido à formação do complexo.

Há muitos outros casos em que se formam complexos do tipo mencionado. Correspondem sempre a uma situação em que uma molécula funciona como aceitador e outra como dador de electrões. É daqui que tem origem a designação de complexos de transferência de carga, que incluem casos em que uma das moléculas não é necessariamente do solvente mas de uma segunda molécula presente no meio. O exemplo mais conhecido deste

tipo de complexos é o dos picratos. Trata-se das espécies que o ácido pícrico forma com hidrocarbonetos aromáticos, éteres e aminas. Esses complexos isolam-se como sólidos cristalinos e têm grande utilidade para a identificação dos compostos com que se formam. Em muitos casos, estes complexos só existem em solução pelo que a sua existência só é detectada pela observação das características espectroscópicas.

Exemplos de estruturas com as características de dadores e aceitadores de transferência de carga são apresentados na Tabela 3.7. Destes exemplos o complexo formado entre a anilina, **3.19**, e o tetracianoetileno, **3.22** corresponde a um caso onde o efeito espectroscópico é particularmente

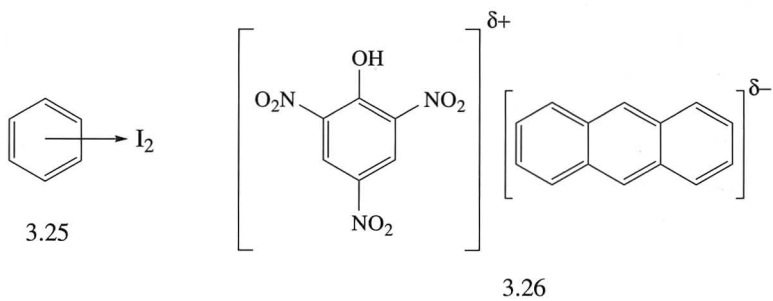
Tabela 3.7 -Exemplos de alguns dadores e aceitadores de transferência de carga.

| Dadores de transferência de carga | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |  |
| 3.18 | 3.19 | 3.20 | 3.11 | 3.15 |
| Aceitadores de transferência de carga | | | | |
|  |  |  |  | |
| 3.21 | 3.22 | 3.23 | 3.24 | |

intenso. Qualquer dos compostos é incolor, a anilina tem uma banda com λ_{max} 280 nm e o tetracianoetileno λ_{max} a 300 nm. O complexo, porém, tem uma cor azul forte resultante duma banda com λ_{max} a 610 nm.

Os complexos de transferência de carga, cuja geometria é aquela de que resulta a sobreposição mais eficiente das orbitais HOMO e LUMO, cos-

tumam ser representados por formas abreviadas, como se exemplifica a seguir com **3.25** e **3.26**.



CAPÍTULO 4

MÉTODOS QUIRO-ÓPTICOS

4.1. ROTAÇÃO ESPECÍFICA, DISPERSÃO ÓPTICA ROTATÓRIA E DICROÍSMO CIRCULAR

Da interacção de radiação electromagnética da região vis/uv com a matéria é possível obter informação relativa à estereoquímica das moléculas. Para esse efeito, as experiências são realizadas com luz polarizada e não com luz normal como é o estudo das transições electrónicas que originam os espectros de vis/uv. A luz normal pode interpretar-se como uma vibração electromagnética na qual todos os planos que passam pela direcção de propagação da radiação electromagnética são planos de vibração do campo, Figura 4.1 a). Existe, contudo, radiação caracterizada por uma vibração que só ocorre num dos planos que passa por essa direcção de propagação. Tal tipo de radiação designa-se por luz polarizada num plano, Figura 4.1 b). Existem diversas formas de obter luz polarizada como por exemplo: a) reflexão parcial por uma lâmina de vidro, uma superfície polida, ou difusão produzida por partículas coloidais; b) atravessamento de cristais anisotrópicos dicroicos como o sulfato de iodo, quinino ou a turmalina (o sulfato de iodo utilizado na forma de cristais finos impregnados numa base de plástico, de forma a ficarem alinhados paralelamente, constitui os chamados vidros Polaroid); c) atravessamento dum prisma de Nicol ou

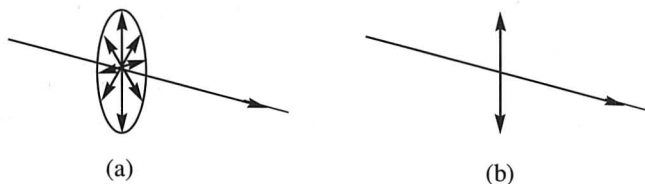


Figura 4.1 - Planos de vibração do campo, a) em luz normal e, b) em luz polarizada.

outro dispositivo óptico relacionado.

Diferentes materiais podem ser isotrópicos ou anisotrópicos no que diz respeito às suas propriedades ópticas. Os isotrópicos têm um só valor de índice de refração enquanto os anisotrópicos terão dois ou três índices de refração consoante sejam uniaxiais ou biaxiais (com um só ou dois eixos ópticos), Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Classificação Óptica dos Materiais.

| | Índices de Refracção | Tipo de Cristais |
|---------------|----------------------|-------------------------------------------------------------|
| Isotrópicos | Um | Cristais isométricos, líquidos e vidros |
| Anisotrópicos | Dois | Cristais dos sistemas tetragonal, hexagonal e romboédrico |
| | Três | Cristais dos sistemas ortorômbico, monoclinico e triclínico |

Um prisma de Nicol é um dispositivo especial construído a partir de um cristal de calcite, CaCO_3 . Os cristais de calcite são romboédricos e por isso anisotrópicos uniaxiais, Figura 4.2 a). Ao penetrar no meio cristalino constituído pelo cristal de calcite sobre a face transversal ao eixo c , localizado no plano óptico do cristal e coincidindo com a direcção de incidência da luz, um raio de luz normal passa a só poder vibrar segundo dois planos ortogonais, o plano óptico do cristal e o plano que lhe é perpendicular. A vibração incidente segundo qualquer outro plano decompõe-se nas correspondentes componentes vectoriais sobre os dois referidos planos. A componente de radiação segundo o plano óptico do cristal, Figura 4.2 a) é designada por raio extraordinário e a que vibra no plano perpendicular por raio ordinário. A estes componentes correspondem os índices de refração $n_{\text{ext}}=1,486$ e $n_{\text{ord}}=1,658$. É esta propriedade do cristal de calcite que permite a construção dum prisma de Nicol.

Para construir um prisma de Nicol, o cristal de calcite tem de ser talhado de forma a que as faces originais do romboedro sejam substituídas por outras que fazem um ângulo de 68° e cortado em duas metades ao longo da diagonal mais curta. As duas metades são coladas uma à outra com “bálsamo do Canadá”. Com estas características, o raio extraordinário atravessa

o prisma prosseguindo a trajetória do raio incidente enquanto o raio ordinário sofre um desvio segundo uma direção praticamente ortogonal, Figura 4.2 b). A deflexão do raio ordinário segundo uma trajetória

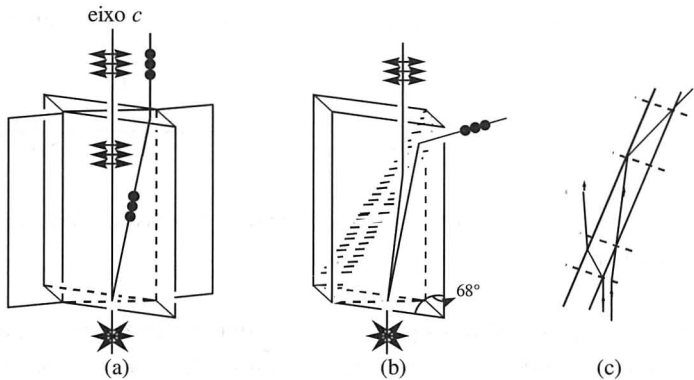


Figura 4.2 - a) Cristal de calcite com indicação do plano óptico e da refração dos raios ordinário (...) e extraordinário (—); b) Prisma de Nicol com indicação das trajetórias dos raios ordinário e extraordinário; c) detalhe das refrações e reflexões na zona de colagem com o bálsamo.

completamente divergente do eixo inicial resulta da geometria dada ao cristal, do corte transversal que lhe é feito e do valor do índice de refração do bálsamo do Canadá, $n_{\text{bals}}=1,54$, valor que é intermédio entre os dos índices de refração correspondentes aos raios ordinário e extraordinário. As trajetórias dos raios ordinário e extraordinário, na vizinhança das interfaces de colagem estão indicadas na Figura 4.2 c). A polarização obtida por intermédio dum prisma de Nicol dá origem a que metade da radiação seja eliminada e, conseqüentemente, a que a intensidade do feixe de luz polarizada seja metade da intensidade do feixe inicial.

Um polarímetro é um instrumento construído com dois prismas de Nicol alinhados segundo um mesmo eixo. Um dos prismas é fixo e destinado a polarizar um feixe de luz normal, prisma polarizador, enquanto o segundo é montado sobre um suporte rotativo e destina-se a funcionar como analisador, Figura 4.3. Quando o plano óptico do prisma analisador tem a mesma orientação que o prisma polarizador, toda a radiação que sai do polarizador passa pelo analisador como raio extraordinário não sofrendo portanto

qualquer perda de intensidade. Havendo uma rotação na orientação dos dois prismas, verifica-se a decomposição da radiação que incide sobre o prisma analisador. Há assim um raio ordinário que será desviado enquanto o raio extraordinário segue a sua trajetória. A radiação que atravessa o segundo prisma sofre, conseqüentemente, uma redução de intensidade.

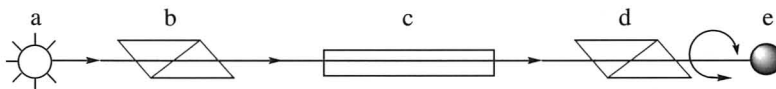


Figura 4.3 - Esquema dum polarímetro: a) fonte; b) prisma polarizador, fixo; c) tubo de amostra; d) prisma analisador, rodante; e) registrador.

Obviamente, quando os planos ópticos dos prismas polarizador e analisador se posicionam formando um ângulo de 90° todo o feixe é eliminado como raio ordinário e nenhuma radiação passa o prisma analisador. A intensidade é então reduzida a zero. Um polarímetro serve para determinar o ângulo de rotação do plano de polarização produzido por uma substância opticamente activa que seja colocada no tubo de amostra. O ângulo que o prisma analisador tem de rodar para, após a introdução da amostra, repor as mesmas condições de iluminação é a medida da actividade óptica da amostra em observação.

Muitos meios são atravessados pela luz polarizada sem produzirem qualquer perturbação da polarização. Contudo, há meios que interferem com a luz polarizada provocando uma rotação do plano de polarização. Um cristal de clorato de sódio é um exemplo dum material que tem a propriedade de fazer rodar o plano de polarização dum feixe de luz polarizada que o atravessa. É portanto um material opticamente activo. Porém, uma solução de clorato de sódio não perturba a luz polarizada. Neste caso a actividade óptica da substância é uma propriedade característica do seu estado cristalino. Há, no entanto, substâncias líquidas que são opticamente activas e sólidas que em solução líquida mantêm a actividade óptica. Estas substâncias possuem moléculas quirais, isto é, com uma geometria tal que a sua imagem num espelho (o seu enantiomorfo) lhe não é sobreponível, são moléculas opticamente activas. Uma amostra de moléculas quirais em que predominem ou em que só existam moléculas de um dos enantiomorfos é opticamente activa no estado sólido, mas também no estado líquido ou em solução.

A interferência da luz polarizada com qualquer molécula origina uma pequeníssima rotação do plano de polarização. Se as moléculas duma amostra forem aquirais, o efeito de rotação provocado por uma molécula é compensado pelo de uma outra com orientação enantiomórfica da primeira. Neste caso a luz polarizada sai da amostra segundo o mesmo plano de polarização com que entrou. Porém, quando as moléculas da amostra são quirais, a rotação do plano de polarização produzida por uma molécula não pode ser compensada por qualquer outra e a amostra provoca uma rotação do plano de polarização do feixe de radiação.

Como a actividade óptica é uma propriedade molecular, a rotação do plano de polarização da luz depende do número de moléculas que o feixe de radiação encontra durante a sua trajectória através da amostra. A rotação do plano de polarização depende portanto do comprimento do tubo onde a amostra é colocada e da concentração da solução. A rotação observada depende também do comprimento de onda da radiação utilizada e da temperatura a que é feita a experiência. Assim, em cada caso, há que definir as condições em que é determinada uma rotação específica para que ela sirva de parâmetro de comparação de amostras. Nas medidas da rotação óptica, a radiação monocromática mais frequentemente usada é a risca amarela do sódio designada por risca D (5.893 Å). Menos frequentemente utiliza-se também a risca verde do mercúrio (5.461 Å). As determinações são, usualmente, efectuadas a 20 °C. Define-se como rotação específica duma solução, $[\alpha]_D$, a rotação do plano de polarização da luz da risca D do sódio produzida por uma solução de concentração, c , 1 g/cm³ contida num tubo de 1 dm de comprimento e medida em graus angulares a 20 °C (4.1).

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{lc} = \frac{\alpha v}{l\omega} \quad (4.1)$$

em que α é o ângulo de rotação medido numa experiência com um tubo de amostra de l decímetros de comprimento, contendo uma solução de ω g de substância em v cm³ de solução.

A rotação específica de líquidos puros define-se como (4.2).

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{ld} \quad (4.2)$$

em que d é a densidade do líquido a 20°C relativamente à da água a 4°C. Para sólidos, com actividade óptica, define-se rotação específica como sendo a que é produzida por uma lâmina de 1 mm de espessura.

Em vez da rotação específica usa-se também, muitas vezes, a rotação molecular $[M]$, (4.3) em que M é o peso molecular da substância. O divisor 100 destina-se a ajustar a grandeza a um valor numérico conveniente.

$$[M] = \frac{[\alpha]M}{100} \quad (4.3)$$

O facto de a rotação específica variar com o comprimento de onda da radiação é particularmente importante. Esta variação é designada por dispersão óptica rotatória, ORD (do inglês “optical rotatory dispersion”). Este fenómeno pode interpretar-se considerando um feixe de luz, com polarização planar, como sendo a resultante de dois feixes iguais e opostos de luz polarizada circular tal como se ilustra na Figura 4.4.

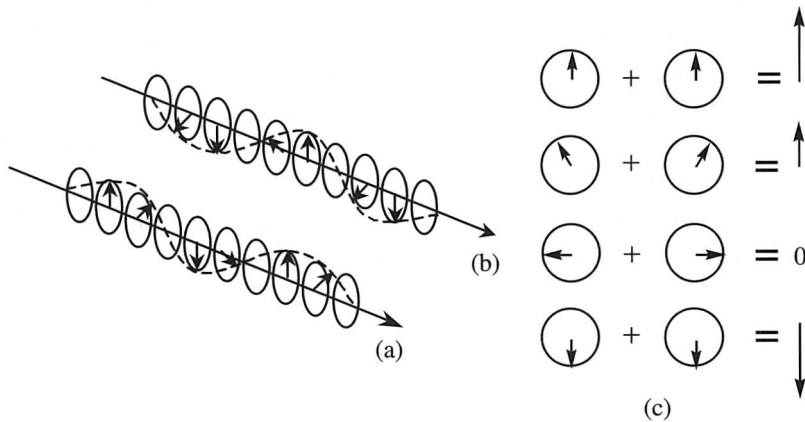


Figura 4.4 - Luz de polarização circular, a) direita e b) esquerda: os vectores de campo representados pelas setas em diversos pontos sobre a direcção de propagação definem uma espiral direita e outra esquerda. Considerando um ponto sobre a direcção de propagação, c), evidencia-se como é que da adição de dois feixes de luz polarizada circular em fase, em que um é direito e outro esquerdo, resulta o feixe de polarização planar.

Quando um dos componentes de polarização circular atravessa um meio opticamente activo, como sucede quando existem moléculas quirais, a polarização circular de um dos raios tem, nesse meio, menor velocidade que o outro. Isto resulta do facto de serem diferentes os índices de refração do meio para os dois componentes de polarização circular. Este fenómeno designa-se por birrefringência circular. Da interferência dos dois componentes de polarização circular continua a resultar um raio de luz polarizada num plano mas, com uma rotação para a direita ou para a esquerda tal como se ilustra na Figura 4.5.

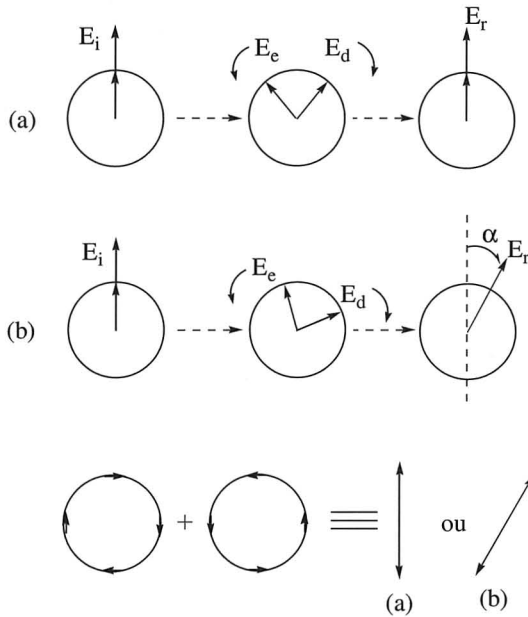


Figura 4.5 - Interferência de dois raios de polarização circular no caso em que se propagam a) com igual velocidade através dum meio aquiral e b) com retardação de um deles em meio quiral. (E_i , campo inicial; E_e , campo levorrotatório; E_d , campo dextrorrotatório; $E_i = E_e + E_d$; E_r , campo resultante).

A rotação do plano de polarização produzida relativamente à direcção inicial por uma coluna de líquido, de comprimento l , é dada pela expressão (4.4).

$$\alpha = \frac{\pi l}{\lambda} (n_e - n_d) \quad (4.4)$$

em que n_e e n_d são os índices de refração dos raios de polarização circular esquerdo e direito respectivamente, $\pi=180^\circ$ e λ o comprimento de onda da radiação.

Em muitos casos verifica-se que, além da birrefringência circular, os dois componentes de polarização circular estão também sujeitos a diferente absorção pelo meio, isto é a absorção molar é diferente para cada um dos componentes da luz de polarização circular, $\epsilon_e \neq \epsilon_d$. Este fenómeno altera o balanço entre as intensidades e daí resulta que o raio emergente deixa de ter polarização planar adquirindo polarização elíptica tal como se ilustra na Figura 4.6. É o fenómeno que se designa por dicroísmo circular, CD (do inglês “circular dichroism”). Quando há dicroísmo circular é difícil medir a actividade óptica usando um polarímetro.

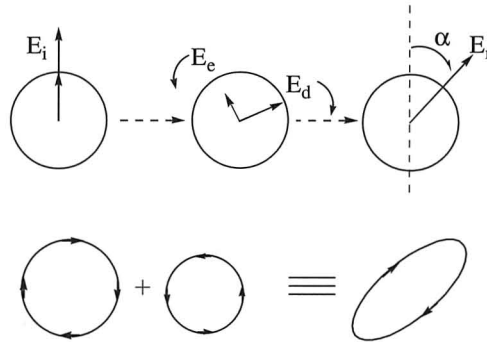


Figura 4.6 - Interferência de dois raios de polarização circular quando há dicroísmo circular. Polarização elíptica. (E_i , campo inicial; E_e , campo levorrotatório; E_d , campo dextrorrotatório; $E_i = E_e + E_d$; E_r , campo resultante).

A ocorrência dos fenómenos de dicroísmo circular e de birrefringência designa-se por efeito Cotton.

Na Figura 4.7 faz-se a representação gráfica do efeito produzido por uma substância opticamente activa, com absorção molar diferente para cada

um dos componentes de polarização circular, sobre a radiação polarizada num plano.

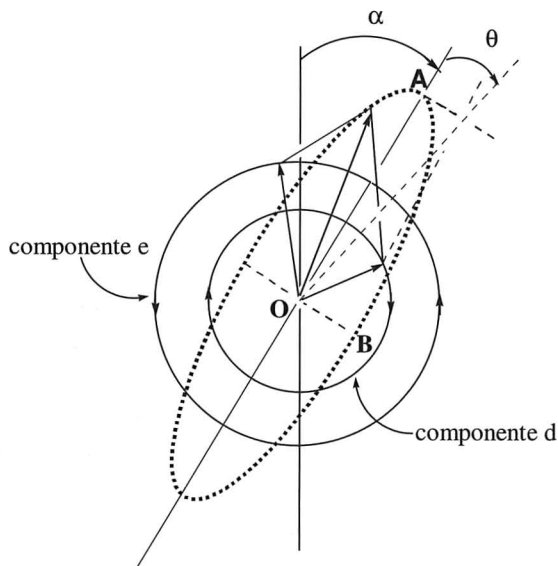


Figura 4.7 - Radiação de polarização elíptica emergindo dum meio apresentando dicroísmo circular em que $\epsilon_d > \epsilon_e$ e $n_e > n_d$.

O CD pode medir-se em função da diferença de absorção molar, $\Delta\epsilon = \epsilon_e - \epsilon_d$, ou em função da elipticidade. A elipticidade θ é uma grandeza que está relacionada com $\Delta\epsilon$ e é definida como o ângulo cuja tangente é igual à relação entre o eixo menor, OB , e o eixo maior, OA , da vibração elíptica (4.5).

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\overline{OB}}{\overline{OA}} \quad (4.5)$$

Elipticidade molecular $[\theta]$ define-se como (4.6) em que M é o peso molecular da substância activa e c a sua concentração em g/cm^3 e tem as dimensões $^\circ\text{decimol/cm}^2$.

$$[\theta] = \frac{18\theta M}{\pi c} \quad (4.6)$$

A relação entre a elipticidade molecular e o dicroísmo circular, $\Delta\epsilon$, é dada pela expressão (4.7).

$$[\theta] \approx 3300(\epsilon_e - \epsilon_d) \quad (4.7)$$

quando se exprime $(\epsilon_e - \epsilon_d)$ nas unidades litro/(mol.cm).

Como a rotação específica varia com o comprimento de onda da radiação e pode inclusivamente ser nula para certos valores do comprimento de onda, é difícil com frequência determinar rigorosamente o seu valor fazendo a medida num único ponto. Por sua vez, é impossível correlacionar o valor da rotação específica medida para um só comprimento de onda com a estereoquímica absoluta dos compostos. Sendo assim, é particularmente importante a possibilidade de obter curvas de ORD e de CD e não só simples medidas de rotação específica com um polarímetro.

Uma curva de ORD obtém-se usando um espectropolarímetro, instrumento que permite determinar a rotação específica duma amostra submetida a um feixe de luz polarizada não num único ponto, mas num intervalo de comprimentos de onda. Na Figura 4.8 apresenta-se um esquema simplificado dum espectropolarímetro.

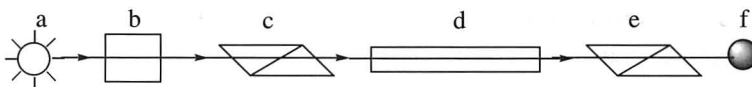


Figura 4.8 - Esquema de espectropolarímetro: a) fonte; b) monocromador; c) polarizador; d) célula de amostra; e) analisador; f) detector.

Para obter uma curva de CD é necessário usar um dicrómetro circular, instrumento cujo esquema geral se apresenta na Figura 4.9. Neste caso a amostra é submetida alternadamente a feixes de luz circularmente polarizada esquerda e direita, que se pode conseguir utilizando um dispositivo denominado célula de Pockels. O sistema de detecção permite registar o traçado do espectro de $(\epsilon_e - \epsilon_d)$ em função de λ .

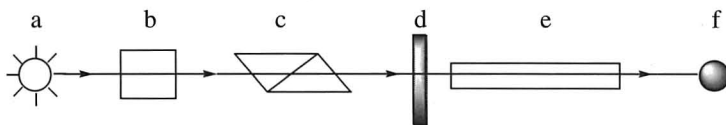


Figura 4.9 - Esquema de dicrómetro circular: a) fonte; b) monocromador; c) polarizador; d) célula de Pockels; e) célula de amostra; f) detector.

As variações da rotação específica para intervalos do comprimento de onda muito pequenos são aproximadamente lineares, dando origem a curvas de dispersão rotatória que podem ser do tipo simples, em que o valor de $[\alpha]$ pode ser positivo ou negativo mas decresce assintoticamente para zero em valor absoluto no sentido de λ crescente, Figura 4.10 a) e b). Podem também ser curvas com variações mais complexas que incluem máximos, mínimos, pontos de inflexão e variações de sinal. Estas designam-se por curvas de efeito Cotton, e delas temos exemplos na Figura 4.10 c) e d). Este tipo de curva resulta quando a dispersão óptica rotatória é medida na região de absorção dos cromóforos de uma molécula. Os primeiros estudos experimentais foram realizados por Cotton usando para o efeito o sal duplo tartarato de crómio e potássio. Este autor verificou que na região de absorção daquele sal, compreendida entre os 450 e os 700 nm, $[\alpha]$ decresce

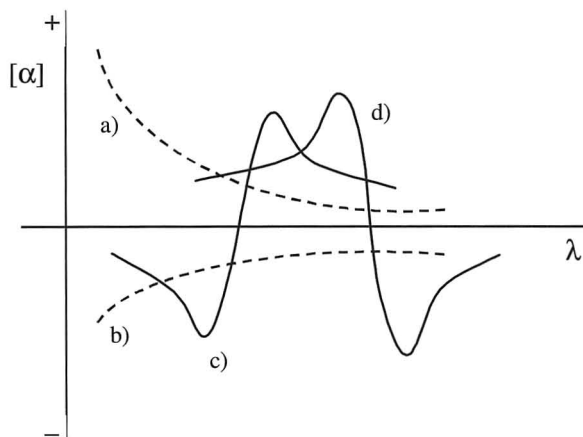


Figura 4.10 - Curvas de ORD típicas: a) curva simples positiva; b) curva simples negativa; c) curva de efeito Cotton positiva; d) curva de efeito Cotton negativa.

até atingir um máximo negativo a cerca de 520 nm para se anular a cerca de 570 nm, valor que corresponde ao λ_{max} da banda de absorção do composto nesta região. A partir daí, o valor de $[\alpha]$ continua a crescer até atingir um máximo positivo a cerca de 610 nm. Através destes estudos Cotton deduziu a relação (4.8) entre a curva de ORD nesta região de absorção e a diferença dos índices de refração dos dois raios de polarização circular anteriormente referida, representada graficamente na Figura 4.11.

$$\alpha = \frac{\pi l}{\lambda} (n_e - n_d) \quad (4.8)$$

Cotton efectuou medidas de dicroísmo circular, verificando que o valor máximo da elipticidade, $[\theta]$ ou de $(\epsilon_e - \epsilon_d)$, coincidia com o ponto de inversão

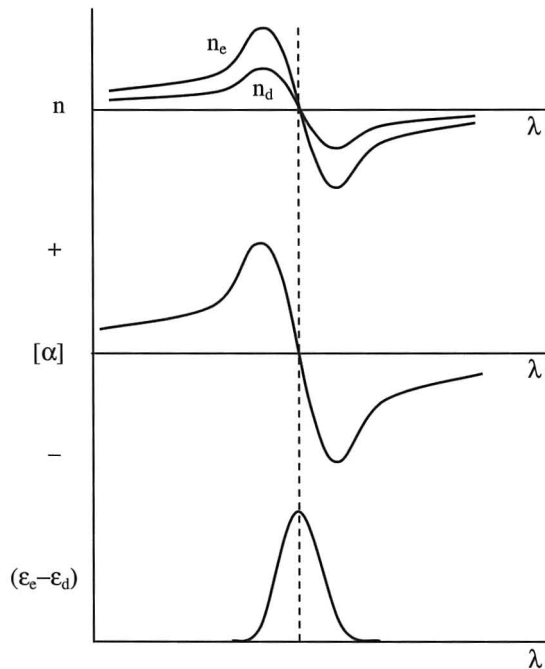


Figura 4.11 - Variação dos índices de refração dos raios de polarização circular direito e esquerdo, da rotação específica, $[\theta]$ ou de $(\epsilon_e - \epsilon_d)$, com o comprimento de onda.

da curva de ORD, coincidente também com o λ_{max} da banda de absorção do cromóforo.

Apesar destas relações existentes entre os espectros de vis/uv, CD e ORD, podem por vezes surgir diferenças. Bandas que no vis/uv sejam muito fracas podem apresentar uma intensidade significativa no CD, por corresponderem a um cromóforo próximo de um centro quiral. É possível também que bandas fortes no vis/uv sejam muito fracas no CD. Também podem ocorrer desvios do λ_{max} no CD, relativamente ao que se observa no vis/uv.

Drude verificou que na vizinhança da banda de absorção, a variação de $[\alpha]$ com λ podia ser interpretada por aplicação da expressão (4.9) ou (4.10), em que k_i e λ_i são constantes. Os λ_i têm significado físico porque correspondem a valores aproximados dos λ_{max} das bandas de absorção dos cromóforos.

$$[\alpha] = \sum_i \frac{k_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (4.9)$$

$$[M] = \sum_i \frac{k_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (4.10)$$

Quando o afastamento dos λ_{max} das bandas de absorção dos cromóforos é maior, $\lambda > \lambda_0$, as curvas de ORD são de tipo simples e obedecem à forma mais simples da lei de Drude, isto é, a variação de $[\alpha]$ pode exprimir-se nesse caso por um só termo (4.11).

$$[\alpha] = \sum_i \frac{k_0}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (4.11)$$

em que λ é o comprimento de onda em que se realiza a análise e λ_0 é o comprimento de onda em que a banda de absorção mais próxima atinge o valor máximo.

O valor absoluto de $[\alpha]$ decresce assintoticamente para zero com o aumento de λ . Na sua forma mais completa, a lei de Drude permite interpretar as curvas de ORD anómalas. Do ponto de vista prático, porém, não é

necessário considerar mais do que duas ou três parcelas, ou seja, as correspondentes às bandas de absorção com contribuição significativa. De facto, nem todos os cromóforos existentes numa estrutura têm contribuição para o efeito Cotton uma vez que essa contribuição depende das características da banda e da distância do cromóforo ao centro quiral.

Os cromóforos mais estudados são o grupo carbonilo, relativamente à transição $n \rightarrow \pi^*$, sistemas aromáticos e heteroaromáticos e ainda grupos que só absorvem na zona menos acessível do uv como os grupos hidroxilo de álcoois e hidratos de carbono. Há também muitos estudos de CD na região de infravermelho do espectro electromagnético.

4.2. ALGUNS EXEMPLOS DE TÍPICOS DE ESPECTROS DE ORD E CD

Enquanto o sinal da rotação específica obtido para um só comprimento de onda não tem um significado absoluto, as curvas de ORD e CD contêm informação que permite interpretar a estereoquímica absoluta ou, mais simplesmente, estabelecer comparações com curvas de compostos de estereoquímica absoluta conhecida. Algumas situações em que a utilização de ORD e/ou CD pode ser esclarecedora são:

- determinação de configurações absolutas, recorrendo a comparações com curvas de padrões com estereoquímica conhecida;
- determinação de configurações relativas de sistemas de anéis fundidos, especialmente na vizinhança de grupos carbonilo;
- estabelecimento da posição de grupos funcionais em estruturas rígidas através da variação da amplitude e do sinal do efeito Cotton;
- esclarecimento das características conformacionais;

Um caso de estabelecimento da configuração absoluta é ilustrado com os esteróides **4.1** e **4.2**, compostos que diferem apenas pela posição do grupo carbonilo. A estereoquímica de **4.1** é totalmente conhecida, havendo incerteza na estereoquímica da posição 5 de **4.2**. Comparando as curvas de ORD dos dois compostos, Figura 4.12, verifica-se que ambas têm efeito Cotton positivo e por isso possuem estrutura semelhante.

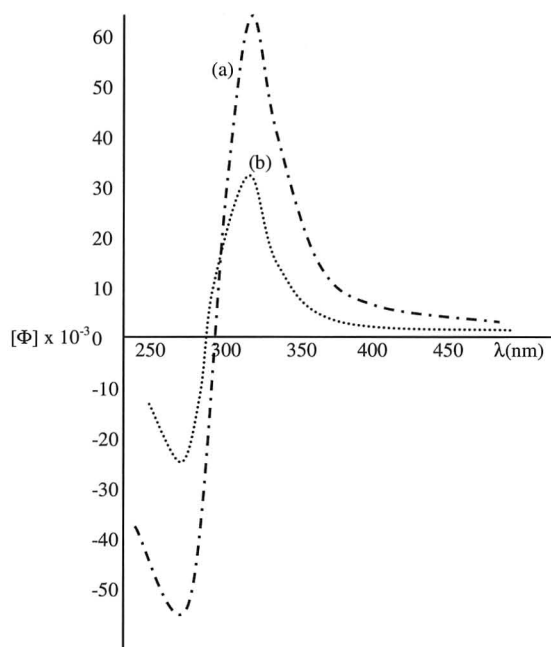
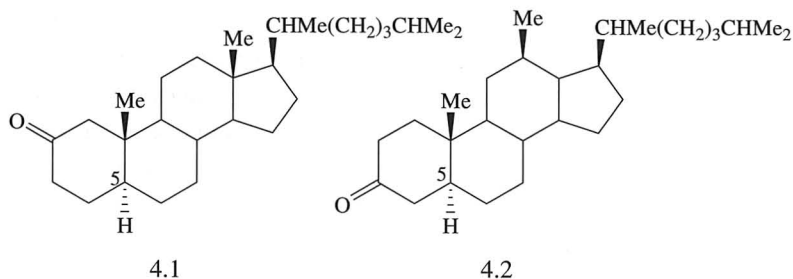


Figura 4.12 - Curvas de ORD dos compostos a) 4.1 e b) 4.2.

De facto, quando a curva de ORD de um composto desconhecido tem um formato muito próximo à da curva de um outro análogo de configuração conhecida, isso é indicativo de que as duas moléculas terão a mesma configuração. Sendo a configuração absoluta de **4.1** 5 α , então **4.2** possuirá estereoquímica idêntica nessa posição. Da comparação das curvas, pode constatar-se que **4.1** apresenta um efeito Cotton mais acentuado.

As curvas de ORD de um par de enantiómeros são elas próprias imagem uma da outra; situação análoga se verifica relativamente a compostos que possuem vários centros quirais e em que só um deles possui configuração absoluta oposta, epímeros. A Figura 4.13 apresenta as curvas de ORD dos compostos **4.3** e **4.4**, exemplo em que as estruturas diferem apenas na configuração do carbono 16.

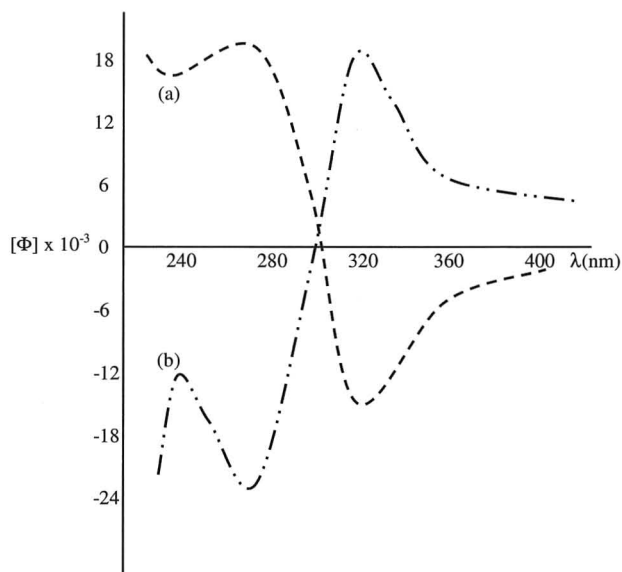
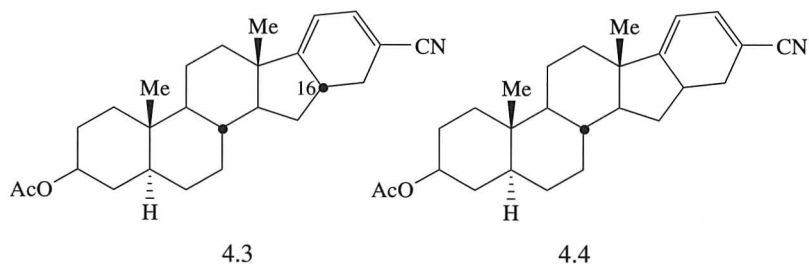


Figura 4.13 - Curvas de ORD dos compostos a) **4.3** e b) **4.4**.



4.3. CORRELAÇÃO DA ESTRUTURA COM OS ESPECTROS DE ORD E CD

A correlação do efeito Cotton nas curvas de ORD e CD com a estereoquímica absoluta dos substituintes na vizinhança dum cromóforo pode fazer-se através da regra dos octantes. Esta regra aplica-se orientando a molécula relativamente a um sistema de eixos ortogonais tridimensional de modo que os três planos ortogonais a seccionem em oito partes, correspondentes aos segmentos que se encontram localizados nos octantes definidos por esses planos. Uma cetona, por exemplo, orienta-se relativamente ao sistema de eixos como se mostra na Figura 4.14. Neste caso a molécula só ocupa os quatro quadrantes posteriores. A regra dos octantes aplica-se tendo em conta a forma como são vistos os substituintes por um observador olhando no sentido zz' . Substituintes localizados no octante esquerdo superior ou direito inferior têm contribuição positiva para o sinal do efeito Cotton e quando situados nos outros dois octantes têm contribuição negativa. Substituintes têm contribuição nula quando situados sobre os planos coordenados.

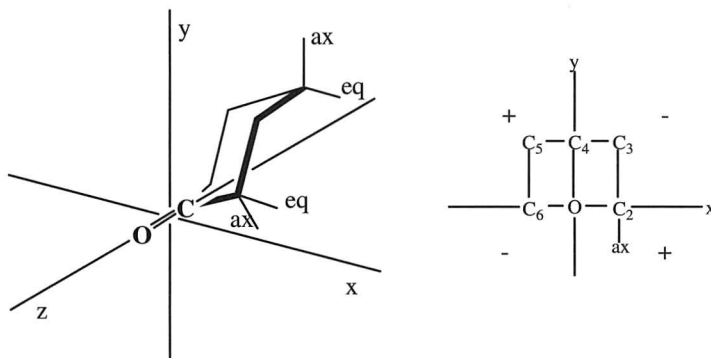
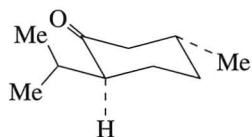


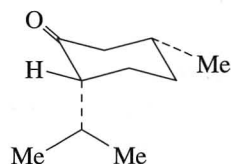
Figura 4.14 - Orientação dum cetona para aplicação da regra dos octantes.

A regra dos octantes pode ser utilizada para esclarecimento da orientação de substituintes na vizinhança de grupos carbonilo. A (-)-mentona, **4.5** e a (+)-isomentona **4.6** permitem ilustrar a aplicação desta regra. A posição do grupo isopropilo é a única diferença existente entre as duas estruturas, estando em posição equatorial na primeira e em posição axial na segunda. Imaginando as moléculas posicionadas no sistema de eixos ortogonais atrás

referido, verifica-se que em **4.5** o grupo, que se encontra à direita



4.5



4.6

do carbonilo está localizado no plano, o que faz com que a sua contribuição para o efeito Cotton seja nulo. O grupo metilo localiza-se num octante positivo, o superior esquerdo. Contudo, devido à sua pequena dimensão e à distância a que se encontra do grupo carbonilo a sua contribuição para o efeito Cotton é muito pequena. A mentona apresenta assim uma curva de ORD com efeito Cotton positivo fraco, Figura 4.15 a).

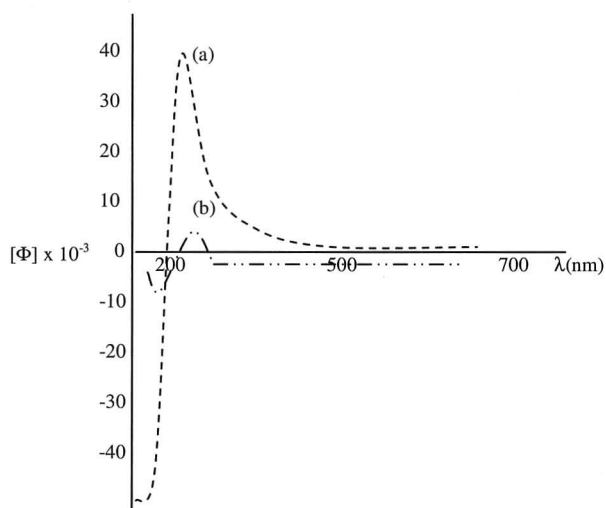


Figura 4.15 - Curvas de ORD de dois confórmeros com a) efeito Cotton pequeno, 4.5 e b) efeito Cotton grande, 4.6.

Em relação à isomentona **4.6**, o grupo isopropilo está localizado num octante positivo, o inferior direito, o que faz com que a sua contribuição para o efei-

to Cotton seja grande. A isomentona apresenta assim uma curva de ORD com efeito Cotton positivo forte, Figura 4.15 b). Os dois conformeros são inconfundíveis através das suas curvas de ORD.

A informação obtida na comparação de espectros de ORD pode também ser deduzida através dos espectros de CD. Apresentam-se de seguida alguns exemplos ilustrativos.

Na Figura 4.16 encontram-se as curvas de CD dos esteróides **4.1** e **4.2**. Ambos possuem máximos positivos, o que é indicativo de estereoquímicas idênticas para os dois compostos. A mais intensa, corresponde a um efeito Cotton mais acentuado. As mesmas conclusões foram tiradas por comparação das curvas de ORD da Figura 4.12.

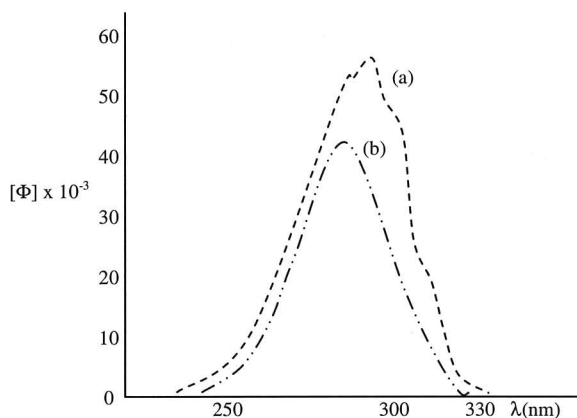


Figura 4.16 - Curvas de CD dos estereoisómeros a) 4.1 e b) 4.2.

Na Figura 4.17 apresentam-se as curvas de CD dos compostos **4.7** e **4.8** em que os átomos de carbono das testas de ponte possuem configurações absolutas opostas.

A curva correspondente a **4.7** apresenta um máximo positivo enquanto a de **4.8** apresenta um máximo negativo, ilustrando claramente a diferença estrutural.

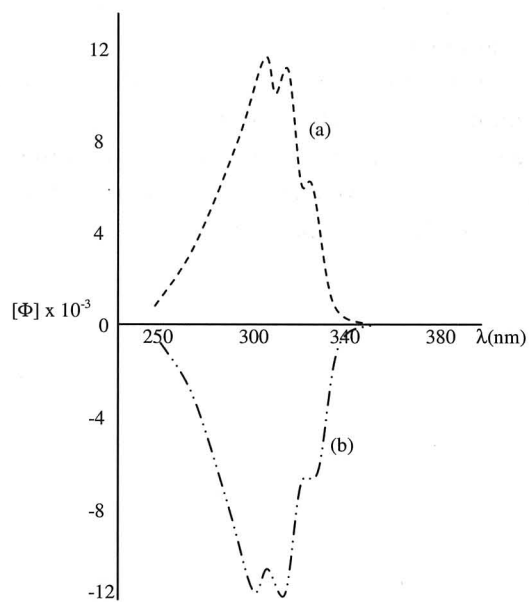
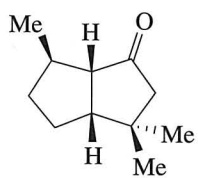
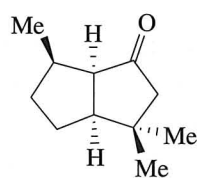


Figura 4.17 - Curvas de CD dos enantiómeros a) 4.7 e b) 4.8.



4.7



4.8

CAPÍTULO 5

FENÓMENOS RELACIONADOS COM A RELAXAÇÃO DE ENERGIA DE ESTADOS ELECTRÓNICOS EXCITADOS

5.1. INTRODUÇÃO

Analísamos, até aqui, fenómenos relacionados com a transição de estados electrónicos resultantes da absorção de energia radiante e os resultados que se podem recolher a partir dessas observações. A relaxação da energia adquirida pelas moléculas na sequência da absorção de radiação electromagnética dá também origem a fenómenos a partir dos quais se pode recolher informação importante. As energias de que estamos a tratar, no caso de absorção de radiação ultravioleta ou visível, são de uma ordem de grandeza considerável. No caso duma radiação de comprimento de onda de 300 nm, a energia corresponde a cerca de 400 kJ.mol^{-1} que, por via térmica, só é atingível a temperaturas da ordem de $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Se não houvesse diversas vias de dissipação eficiente desta energia, ela converter-se ia totalmente em energia vibracional interna da molécula provocando a ruptura de ligações na molécula que conduziria à degradação da mesma. Esta via é a base das reacções fotoquímicas que, nalguns casos, são extremamente eficientes. Mas a dissipação de energia de excitação electrónica pode ocorrer por quatro caminhos distintos que se apresentam no clássico diagrama de Jablonski, Figura 5.1.

Após a excitação da molécula na sequência de absorver radiação dum comprimento de onda que lhe é característico, podem ocorrer diversos tipos de fenómenos.

A simples transferência de energia vibracional para as moléculas do solvente, sob a forma de calor, permite que a molécula excitada atinja rapidamente os correspondentes níveis fundamentais de vibração. Isto favorece

que se atinja habitualmente o nível fundamental do primeiro estado singuleto excitado (S_1). Tal processo designa-se por conversão interna, CI, e decorre num intervalo de tempo característico de 10^{-12} s. Pode ainda verificar-se um outro fenómeno de conversão interna com transição desde o primeiro estado singuleto excitado (S_1) até ao estado fundamental (S_0),

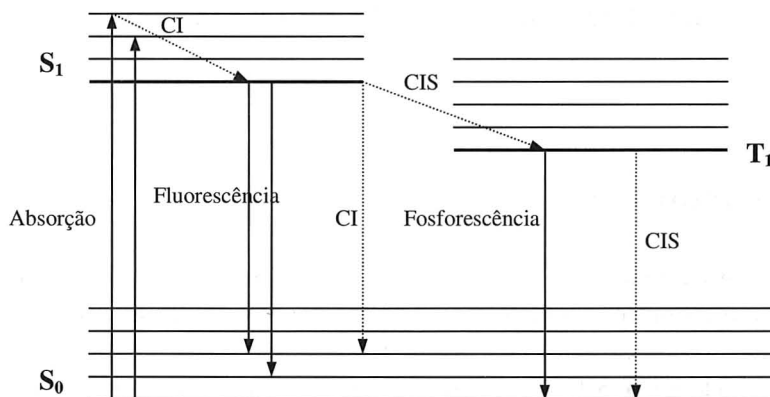


Figura 5.1 - Diagrama de Jablonski simplificado. A sigla CI, significa conversão interna e CIS, cruzamento inter-sistemas. S_0 é o estado electrónico fundamental. Na maioria das moléculas, os electrões encontram-se emparelhados neste estado, e assim por cada um com spin positivo há outro com spin negativo sendo o spin total nulo, que se define como um estado singuleto. S_1 é o primeiro estado electrónico singuleto excitado. Apesar de um dos electrões da molécula ter sido excitado para um nível energético superior não há variação do spin e portanto continua a ser um estado singuleto. T_1 é o primeiro estado tripleto excitado. A transição para este estado é acompanhada da inversão de spin de um electrão não sendo portanto o spin total nulo, mas igual a um, por isso se define como um estado tripleto.

fenómeno que ocorre de modo mais lento, 10^{-8} s. Ainda, uma outra forma de dissipação de energia também não radiativa é a que ocorre entre estados de multiplicidade diferente que se designa por cruzamento inter-sistemas, CIS. Estas transições entre estados de spin diferentes, singuleto-triplete por exemplo, são proibidas pelas regras de selecção de spin, mas ocorrem com elevada eficácia em situações específicas. A velocidade do processo entre os estados, T_1 e S_0 , é porém relativamente baixa. O processo ocorre em tempos da ordem de 10^{-8} – 10^{-3} s.

Além dos processos mencionados nos quais a energia de excitação é dissipada na forma de calor, há também vias de dissipação na forma de energia radiante. Estes processos, nos quais se transforma a energia electromagnética absorvida pelas moléculas em energia radiante, isto é em fótons de luz, são genericamente denominados processos de foto-luminescência. A foto-luminescência é um tipo de luminescência, conceito que engloba todos os processos que transformam qualquer tipo de energia absorvida pelas moléculas em radiação electromagnética. Devido à natureza deste fenómeno, também se denomina “luz sem chama” ou “luz fria”. Outros tipos de luminescência são: a electroluminescência, causada por aplicação dum potencial; a radioluminescência, devida a reacções nucleares, observada pela primeira vez por Pierre e Marie Curie no elemento rádio; e a quimio-luminescência em que a emissão de fótons resulta da ocorrência de uma reacção química. Este é o mecanismo de emissão de luz de muitos animais como os pirilampos. A emissão de fótons que resulta na sequencia de um aquecimento rápido designa-se como termoluminescência, resultando também da absorção de energia calorífica o fenómeno que designamos por incandescência. Na sequencia de uma pancada pode também ocorrer uma emissão de radiação luminosa, um fenómeno designado como mecanoluminescência.

Neste capítulo vamos tratar dos fenómenos de foto-luminescência. Estes podem ser divididos em dois tipos considerando os estados electrónicos entre os quais ocorre a transição que dá lugar à emissão dum fóton de radiação. São eles a fluorescência e a fosforescência. Os dois tipos de foto-luminescência estão relacionados com transições que, salvo casos de excepção, se verificam dos estados singuleto ou tripleto excitados de nível mais baixo, S_1 ou T_1 , mencionados no diagrama de Jablonski. A fluorescência acontece entre estados electrónicos da mesma multiplicidade enquanto que na fosforescência a emissão do fóton é acompanhada de uma variação na multiplicidade do estado electrónico, isto é, da inversão do spin do electrão que muda de estado.

Assim, a fluorescência é a emissão de radiação que resulta da transição do estado S_1 para o estado S_0 . Como os estados inicial e final são da mesma multiplicidade a transição é permitida pelas regras de selecção de spin, dando lugar a que o tempo de vida de fluorescência seja relativamente curto, aproximadamente 10^{-8} s. Este valor é suficiente para que não haja

competição com a conversão interna dos níveis excitados superiores sendo por isso que, usualmente, a fluorescência é apenas observada a partir do estado S_1 .

Quando as moléculas regressam ao estado fundamental, com emissão de radiação, a partir do estado excitado tripleto T_1 observa-se o fenómeno que se designa por fosforescência. A fosforescência resulta de uma transição proibida pelas regras de selecção de spin e daí ser um fenómeno muito lento, tempo de vida de ca. $10-10^{-3}$ s. A Tabela 5.1 apresenta, de forma condensada, os processos de relaxação anteriormente mencionados.

Tabela 5.1 - Processos de relaxação radiativos e térmicos, respectivas variações de multiplicidade e escala temporal.

| Processo | Transição | Mudança na multiplicidade | Escala de tempo (s) |
|---------------------------|-----------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| Fluorescência | Radiativa ($S_1 \rightarrow S_0$) | 0 | 10^{-8} |
| Conversão interna | Não radiativa ($S_1 \rightarrow S_0$) | 0 | $10^{-8} - 10^{-12}$ |
| Cruzamento inter-sistemas | Não radiativa ($S_1 \rightarrow T_1$) | 1 | $10^{-12} - 10^{-6}$ |
| | Não radiativa ($T_1 \rightarrow S_0$) | 1 | $10^{-8} - 10^{-3}$ |
| Fosforescência | Radiativa ($T_1 \rightarrow S_0$) | 1 | $10^{-3} - 10$ |

O fenómeno de fluorescência é muito comum e encontra aplicação tecnológica, como por exemplo, em agentes de brilho fluorescentes. A fosforescência é menos comum, a maioria das moléculas orgânicas apenas exibem este fenómeno quando congeladas em matrizes a baixas temperaturas. O fenómeno é suficientemente lento para competir com o cruzamento inter-sistemas na desactivação do estado tripleto.

5.2. FLUORESCÊNCIA. O FENÓMENO, INSTRUMENTOS PARA OBSERVAÇÃO, OS ESPECTROS E OS PARÂMETROS DE INTERESSE

Fluorescência é, como vimos, o fenómeno de emissão de radiação espontâneo que resulta da transição do estado singuleto excitado para o estado fundamental da molécula.

Uma diferença básica entre um espectrómetro de absorção de vis/uv e um de emissão de fluorescência, Figura 5.2, consiste na geometria de montagem com o detector localizado numa posição que faz um ângulo de 90° com a direcção da trajectória da radiação que incide na célula. Neste aspecto é semelhante aos espectrómetros de Raman (Capítulo 2). Esta geometria destina-se a maximizar a detecção da fluorescência minimizando a detecção de radiação transmitida. Outra diferença fundamental consiste na existência de um segundo sistema de selecção de comprimentos de onda, localizado após a passagem da luz pela amostra, que possibilita a escolha do comprimento de onda da emissão de fluorescência enquanto que o primeiro permite seleccionar o comprimento de onda da irradiação e obter o espectro de absorção da amostra.

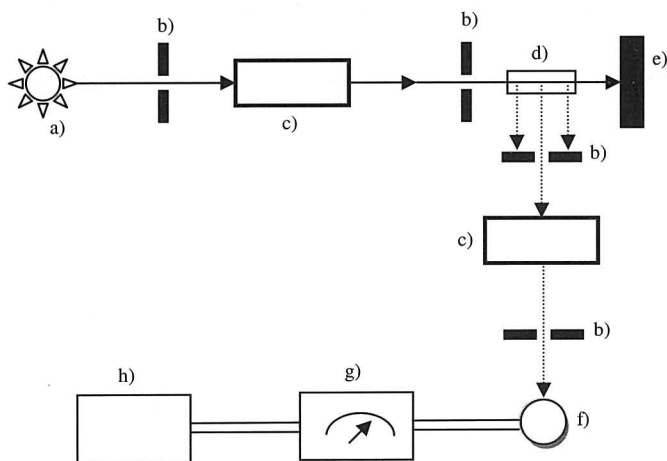


Figura 5.2 - Esquema de um espectrómetro de emissão de fluorescência: a) fonte luminosa, b) fendas, c) monocromadores, d) amostra, e) superfície absorvente, f) detector, g) medidor, h) registador.

Já referimos que, devido à rapidez dos processos de desactivação não radiante, a fluorescência ocorre normalmente a partir do nível de vibração mais baixo do primeiro estado electrónico excitado. Por sua vez a emissão de fluorescência obedece ao princípio de Frank-Condon, a distância entre os núcleos permanece constante durante a transição electrónica. Nestas condições a estrutura do espectro de fluorescência é definida pelo nível de vibração do estado electrónico fundamental. Como a energia irradiada por fluorescência é menor que a energia recebida por absorção devido à perda de energia térmica na conversão interna, o espectro de fluorescência tem uma semelhança directa com o espectro de absorção, com uma translação para números de onda mais baixos.

Em muitas moléculas, o traçado dos espectros de absorção e fluorescência têm uma aparência que é conhecida como "imagem no espelho", o que resulta de as bandas de emissão de fluorescência se situarem em energias abaixo da banda correspondente à transição (0,0) e serem simétricas relativamente às bandas de absorção. Não é óbvio que as bandas de absorção e fluorescência tenham igual intensidade. De facto isso só é exactamente assim quando as duas curvas de energia potencial são idênticas, sobreponíveis e não se intersectem. Contudo, o efeito da "imagem no espelho" observa-se frequentemente. É comum no caso das moléculas aromáticas. A Figura 5.3, apresenta uma representação esquemática das transições electrónicas e vibracionais e os espectros de absorção e fluorescência ilustrando o

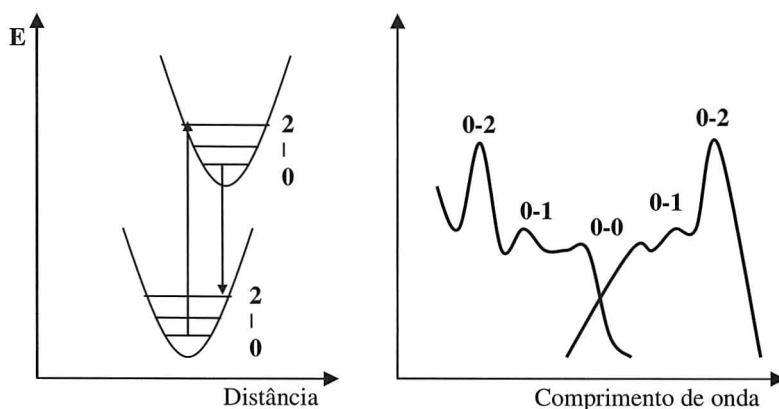


Figura 5.3 - Representação esquemática das transições de absorção e fluorescência e os respectivos espectros mostrando o efeito "imagem no espelho".

efeito da “imagem no espelho”. A representação esquemática ilustra também que a energia da transição de emissão é inferior à de absorção. As intensidades dependem da densidade de probabilidade das funções de onda dos estados envolvidos na transição (Capítulo 3).

Na Figura 5.4 vêm-se os espectros de absorção e fluorescência do perileno em benzeno. A separação entre a banda de absorção que ocorre a menor energia e a transição de emissão de maior energia designa-se por desvio de Stokes. Nalguns casos estas duas bandas podem estar sobrepostas não havendo, portanto, desvio de Stokes.

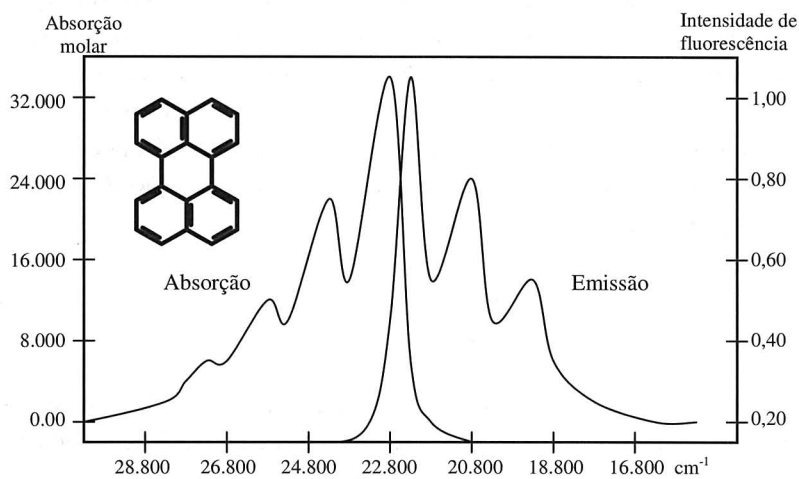


Figura 5.4 - Espectro de absorção e de emissão de fluorescência do perileno em benzeno.

Há alguns parâmetros importantes relacionados com os fenómenos de relaxação da energia de excitação das moléculas cujos valores podem ser retirados dos espectros. Esses parâmetros são a energia espectroscópica do primeiro estado electrónico excitado, o rendimento quântico de fluorescência e o tempo de vida do estado excitado.

A energia do primeiro estado excitado pode ser determinada pela intersecção entre a transição de absorção que ocorre a menor energia e a transição de emissão a maior energia no caso de haver desvio de Stokes. Se não houver desvio de Stokes corresponde à energia da banda que se sobre põe.

O rendimento quântico de fluorescência (5.1) define-se como a razão entre o número de fótons emitidos por fluorescência e o número de fótons absorvidos.

$$\Phi_F = \frac{\text{número de fótons emitidos por fluorescência}}{\text{número de fótons absorvidos}} \quad (5.1)$$

Como se ilustra no diagrama de Jablonski, Figura 5.1, os fótons absorvidos dão origem a moléculas no estado singuleto excitado. Para regressar ao estado fundamental as moléculas têm vários caminhos e somente uma dessas possibilidades dá lugar a emissão de fótons por fluorescência. Como o número de moléculas que decai por cada um dos processos é determinado pelo produto entre a velocidade do processo e a concentração do estado de partida, o rendimento quântico de fluorescência, Φ_F , pode definir-se em função das velocidades dos processos de desactivação do primeiro estado singuleto excitado (5.2).

$$\Phi_F = k_F / (k_F + k_{IC} + k_{ISC}) \quad (5.2)$$

Habitualmente a determinação do rendimento quântico de fluorescência dum composto faz-se por referência a outro cujo rendimento quântico é conhecido. O composto da amostra em estudo e o composto de referência são irradiados com a mesma radiação de excitação sendo determinadas as áreas definidas pelas curvas de fluorescência. As áreas referidas estão relacionadas com o rendimento quântico pela equação (5.3).

$$\frac{\Phi_{F(amostra)}}{\Phi_{F(referência)}} = \frac{\text{área}_{(amostra)}}{\text{área}_{(referência)}} \times \frac{\text{Abs}_{(amostra)}}{\text{Abs}_{(referência)}} \times \frac{n^2_{(amostra)}}{n^2_{(referência)}} \times \frac{f^{\text{des}}_{(amostra)}}{f^{\text{des}}_{(referência)}} \quad (5.3)$$

onde $\text{Abs}_{(amostra)}$ e $\text{Abs}_{(referência)}$ são respectivamente a absorção da solução da amostra e da referência no comprimento de onda de excitação; n é o índice de refração do solvente utilizado e f^{des} é o factor de desarejamento, isto é, a razão entre as áreas das bandas de emissão de fluorescência na ausência e na presença de oxigénio, determinado para que o desarejamento das soluções, habitualmente realizado pela saturação da mesma com um gás inerte como azoto ou argon, não conduza a incorrecções. A equação revela que para um

mesmo factor de desarejamento, quando as soluções da amostra e da referência são preparadas no mesmo solvente e de modo a terem a mesma absorção no comprimento de onda da excitação, o rendimento quântico de fluorescência é directamente proporcional às áreas definidas pelas respectivas curvas de fluorescência.

Como a resposta instrumental varia com o comprimento de onda em que se faz a detecção da emissão de fluorescência, os compostos de referência têm de se seleccionar de modo que possam ser irradiados no mesmo comprimento de onda e que emitam na mesma região que a amostra. Na Tabela 5.2 apresentam-se alguns compostos usados como referência indicando-se a região em que emitem e o correspondente rendimento quântico no solvente indicado. Note-se que qualquer composto cujo rendimento quântico de fluorescência seja conhecido e que tenha características espectrais semelhantes à amostra, pode ser utilizado como referência.

Tabela 5.2 - Exemplos de compostos que podem ser utilizados como referência para a determinação do rendimento quântico de fluorescência.

| Composto | Φ_F /solvente | Região λ (nm) |
|------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------|
| 5,10,15,20-Tetraquisfenilporfirina | 0,10 / Tolueno | 650-720 |
| 1,4-Di-hidroxiantraquinona | 0,06 / Tolueno | 500-600 |
| Fluoresceína | 0,85 / NaOH 0,1M | 450-550 |
| Dissulfato de Quinina | 0,54 / H ₂ SO ₄ 0,1M | 350-450 |

O tempo de vida é outro parâmetro que se pode determinar a partir da emissão de fluorescência. O tempo de vida de fluorescência representa o tempo médio de permanência duma molécula no estado excitado. A intensidade de emissão de fluorescência é proporcional à população do estado excitado. O decaimento é uma função exponencial do tempo segundo uma cinética de primeira ordem e está relacionado com a velocidade dos processos que conduzem à desactivação desse estado (5.4).

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.4)$$

Assim, o tempo de vida de fluorescência, τ_F , (5.5) é inversamente proporcional à soma das constantes de velocidade dos processos de desactivação, se a desactivação do estado acontece apenas por fluorescência o tempo de vida de fluorescência é inversamente proporcional à constante de velocidade de fluorescência.

$$\tau_F = 1/(k_F + k_{IC} + k_{ISC}) \quad (5.5)$$

Assim, o decaimento da emissão de fluorescência é descrito por uma exponencial única. Quando assim não sucede, e o decaimento pode ser descrito como uma soma de exponenciais, é indicativo da existência de uma mistura de compostos emissores que não interactivam entre si. A realidade pode, contudo, ser mais complexa.

A ordem de grandeza dos tempos de vida de fluorescência é usualmente inferior a 10 ns e, por isso exige o emprego de detectores de electrónica rápida. Há dois tipos de métodos de medição destes tempos de vida. São os métodos de impulso registados na base tempo (“time-domain”) e os métodos harmónicos registados na base frequência (“frequency-domain”). Nos primeiros a molécula é excitada por impulsos luminosos de curta duração e o decaimento da intensidade da emissão de fluorescência é medido em função do tempo, Figura 5.5.

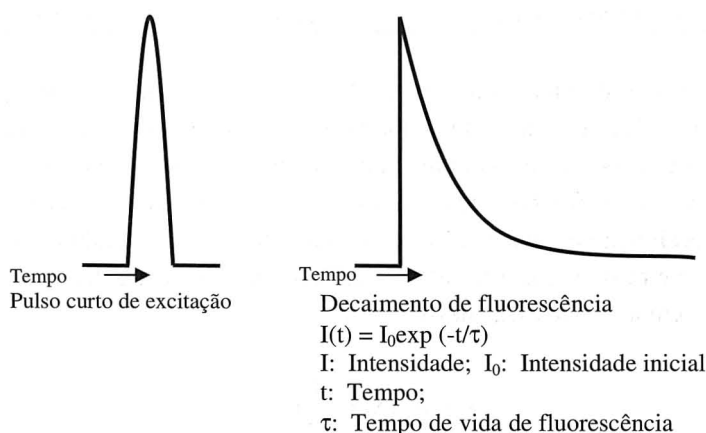


Figura 5.5 - Medida de tempos de vida através duma técnica de impulso, registo na base do tempo.

Nos segundos a amostra é excitada com luz modulada sinusoidal e os tempos de vida obtidos a partir da medida do factor de desmodulação e do desvio de fase entre a radiação de excitação e a de emissão, Figura 5.6.

A técnica de contagem de fóton único correlacionada com o tempo, é uma técnica de impulso e a técnica de tempo de vida de fluorimetria mais utilizada. Como é uma técnica de contagem de fótons tem o máximo de

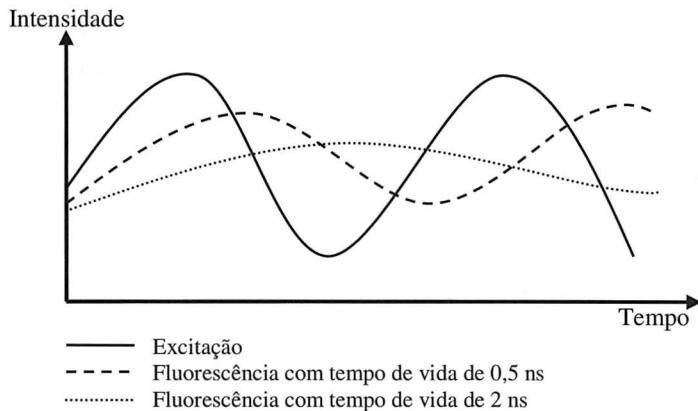


Figura 5.6 - Medida de tempos de vida por uma técnica harmónica, medida de frequência.

sensibilidade, o que é fundamental para análises "in vivo" ou de amostras facilmente degradáveis. Nesta técnica um conversor de tempo digital mede o intervalo de tempo entre a emissão de um impulso luminoso de excitação e a detecção do primeiro fóton de fluorescência. Após um número suficiente de ciclos de excitação, obtém-se um histograma correspondente à distribuição dos tempos de chegada do primeiro fóton de fluorescência. Em condições de baixa intensidade, esta distribuição é igual à curva de decaimento de fluorescência. A técnica beneficiou extraordinariamente com a introdução de fontes de excitação capazes de produzir impulsos de luz ultra curtos. Presentemente a resolução temporal é limitada pela largura da banda do fotodetector e pela resolução temporal dos circuitos. Embora seja difícil especificar o valor mínimo do tempo de vida que se pode medir com um fluorímetro poderá assumir-se que é possível, em condições favoráveis e através de desconvolução, determinar tempos de vida até 10% da largura a

meia altura da curva da radiação de excitação. Desta forma, com instrumentos bem concebidos, é possível atingir resoluções inferiores a 5 ps.

A primeira técnica a ser usada para medir tempos de vida de fluorescência data de 1926 e foi uma técnica de métodos harmônicos, fluorimetria de fase e modulação. Nesta técnica a amostra é excitada com luz modulada sinusoidal de frequência $\omega=2\pi f$. Sendo a emissão de fluorescência uma resposta forçada do emissor ao processo de excitação, a frequência emitida será igualmente modulada com frequência ω . Porém, devido ao tempo de vida finito do estado excitado, a emissão de fluorescência terá um atraso de fase φ relativamente à excitação. Ocorre ainda um processo de desmodulação que leva a emissão a apresentar uma modulação inferior à da excitação, Figura 5.6. A partir da medida do desvio de fase φ e a desmodulação d , pode obter-se o valor do tempo de vida da amostra.

5.3. APLICAÇÕES DA FLUORESCÊNCIA

Quando observável, a emissão de fluorescência pode ser utilizada para obter informação estrutural. De forma geral compostos alifáticos, compostos cíclicos saturados e compostos com heterociclos simples não são fluorescentes, mas compostos com ligações duplas conjugadas, compostos aromáticos e compostos aromáticos com heteroátomos são fluorescentes. Em geral o aumento da rigidez estrutural provoca a diminuição das vibrações moleculares, isto é a diminuição dos processos de desactivação não radiantes, e o aumento da fluorescência. Entre os factores estruturais que influenciam a emissão de fluorescência podem destacar-se os seguintes: para uma mesma estrutura carbonada a introdução de grupos electrodadores como o grupo $-NH_2$ e o grupo $-OH$, aumenta a emissão de fluorescência; a introdução de grupos electroattractores como o $-COOH$, $-NO_2$, $-N=N-$, e halogéneos diminui a emissão de fluorescência; a introdução de átomos pesados em sistemas com electrões π diminui a emissão de fluorescência provocando geralmente um aumento da emissão de fosforescência. Um exemplo da variação da fluorescência por modificações estruturais é o que se verifica com as moléculas **5.1-5.3**, que se apresentam na Figura 5.7.

Nas porfirinas aí referidas observa-se variação do rendimento quântico de fluorescência em consequência da introdução de grupos dadores e aceitadores de electrões.

A sensibilidade da fluorescência é aproximadamente duas ordens logarítmicas superior à da absorvância. Assim, o rendimento quântico e o tempo de vida duma amostra podem ser usados como indicadores da pureza da mesma.

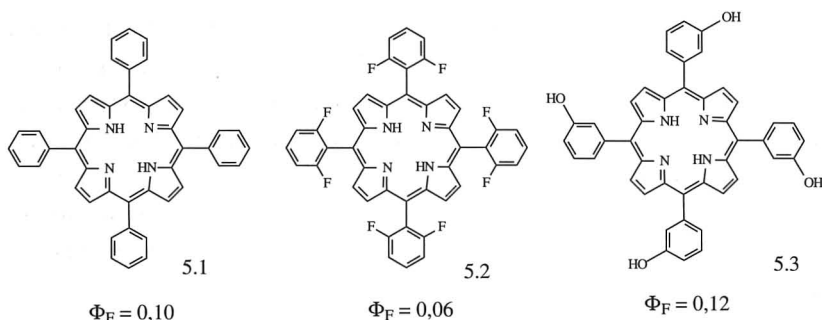
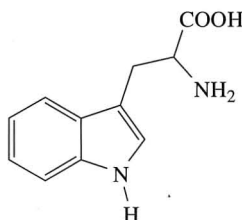


Figura 5.7 - **5.1:** 5,10,15,20-Tetraquisfenilporfirina, **5.2:** 5,10,15,20-tetraquis(2,6-difluorofenil)-porfirina, **5.3:** 5,10,15,20-tetraquis(3-hidroxifenil)porfirina e correspondentes rendimentos quânticos de fluorescência.

A vantagem da técnica de possuir maior sensibilidade e selectividade implica também uma maior dependência do meio. A variação das condições do meio provocam modificações nos valores do rendimento quântico e do tempo de vida de fluorescência, normalmente por supressão do fenómeno. Entre os factores externos que provocam variações da fluorescência do composto encontram-se: a viscosidade do solvente, a temperatura, a concentração de oxigénio, e a concentração de protões ou o pH. Os dois primeiros factores influenciam a emissão de fluorescência porque estão relacionados com a mobilidade das moléculas em solução e portanto com a possibilidade de ocorrência de colisões entre as mesmas que podem provocar a desactivação dos estados excitados e por isso, a diminuição da emissão de fluorescência. O aumento da concentração de oxigénio pode provocar a diminuição da emissão de fluorescência pela ocorrência de processos fotoquímicos de oxidação ou pela ocorrência de transferência de energia entre espécies molecu-

lares, o emissor de fluorescência e o oxigênio. A variação do pH do meio pode afectar a emissão de fluorescência quando o composto emissor é susceptível de protonação dando lugar a espécies estáveis frequentemente conjugadas. Isso permite estudar o ambiente em que se encontra a molécula, a taxa de ocorrência de reacções no estado excitado, a taxa de transferência de energia entre espécies moleculares ou a frequência das colisões entre o emissor e espécies inibidoras, denominadas supressores. Assim, a aplicação mais comum da determinação da emissão de fluorescência é a determinação do meio ambiente da molécula fluorescente, nestes casos também denominada fluoróforo. Esta determinação pode ser qualitativa ou quantitativa permitindo o cálculo da concentração do ião ou molécula que provoca a variação de fluorescência. Pode ser utilizado, por exemplo, para detectar se um grupo fluorescente está em contacto com o meio ou está protegido, por exemplo na parte interna duma proteína. Esta técnica é bastante utilizada no auxílio da determinação de estruturas de proteínas usando o aminoácido triptofano **5.4** como grupo indicador fluorescente.



5.4

Nem sempre é possível tirar partido destas propriedades. Muitas vezes é impossível controlar todas as variáveis e manter constante a concentração do supressor. Mas é interessante referir que um composto fluorescente tem, geralmente, um comportamento específico para cada condição, por exemplo, as alterações espectroscópicas devidas a uma alteração das condições de pH são diferentes das sofridas em resposta à concentração de outro ião ou da supressão de fluorescência pelo O₂.

5.4. FOSFORESCÊNCIA

Fosforescência é um fenômeno de emissão radiativa semelhante à fluorescência mas que resulta da transição entre o estado tripleto de energia mais baixa e o estado singuleto fundamental da molécula. Esta emissão de radiação é muito atrasada no tempo em relação à fluorescência por resultar duma transição proibida pelas regras de spin. É por vezes denominada brilho residual por continuar a manifestar-se depois de desaparecer a radiação de excitação. A presença de um átomo pesado tanto na estrutura da molécula em estudo como no meio em que esta se encontra origina habitualmente um aumento da intensidade da emissão de fosforescência quando esta é devida a absorção de radiação.

Pela natureza do fenómeno, a fosforescência ocorre para números de onda inferiores aos da radiação de excitação, tal como sucede com a fluorescência. Na Figura 5.8, apresenta-se uma ilustração dessa diferença energética. Além da curva de energia potencial para o estado electrónico fundamental representam-se também duas curvas de estados electrónicos excitados que se intersectam entre si.

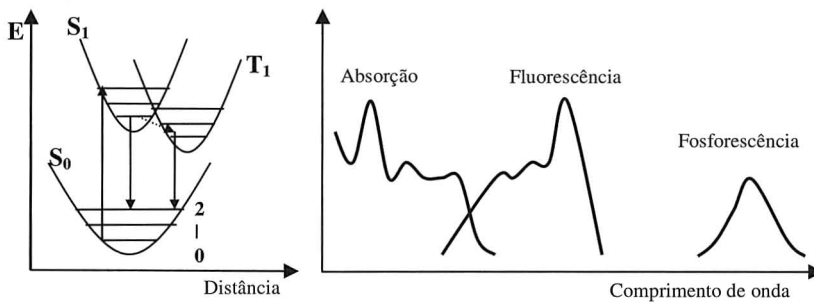


Figura 5.8 - As curvas de energia potencial dos estados singuleto e tripleto e os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência correspondentes às transições radiativas assinaladas.

Destas duas curvas, a que corresponde a um nível energético superior é um singuleto e a de nível energético inferior um tripleto. No estado fundamental, os dois electrões que se encontram na última orbital molecular têm spins anti-paralelos e portanto momento de spin total nulo. As regras de selecção de spin exprimem que as transições entre estados de spin diferentes

são proibidas e portanto quando ocorre a transição para o primeiro estado excitado o momento total de spin continua a ser nulo continuando a ser um estado singuleto. Sendo a simples transição de spin uma inversão proibida e portanto usualmente de baixa intensidade, esta regra de selecção pode ser desrespeitada particularmente no caso dum forte interacção spin-orbital como se verifica na presença dum átomo pesado. O fenómeno pode então ter intensidade significativa.

Tal como no caso da fluorescência é possível, a partir do espectros de fosforescência, determinar a energia do primeiro estado tripleto excitado, o rendimento quântico de fosforescência e o tempo de vida do estado tripleto. Porém a instrumentação e os métodos utilizados são muito diferentes dos usados no caso da fluorescência devido, em grande medida, ao retardamento do fenómeno relativamente à absorção, à fraca intensidade e à facilidade de supressão do mesmo pelo meio envolvente da molécula emissora. Geralmente as determinações têm de ser efectuadas a baixas temperaturas (inferiores a 77 K) utilizando matrizes rígidas nas quais está inserida a substância fosforescente. Como consequência directa desta situação específica o fenómeno da fosforescência tem uma utilidade muito limitada na caracterização de compostos orgânicos e não é por isso mais desenvolvido neste livro.

ANEXO: TABELAS DE CORRELAÇÃO DE INFRAVERMELHO

Tabela A.1 - Vibrações de alongação de ligações triplas e ligações duplas cumuladas (*s* forte, *m* média, *w* fraca, *v* variável).

| 2400 | 2300 | 2200 | 2100 | 2000 | 1900 cm ⁻¹ |
|------|------|------|------|------|------------------------------|
| | | | w | | -C≡CH |
| | | v | | | -C≡C- |
| | | v | | | -C≡N |
| | | s | | | -N ₂ ⁺ |
| | | | s | | -S-C≡N |
| s | | | | | CO ₂ |
| | | s | | | -NCO |
| | | | s | | -N ₃ |
| | | | s | | -N=C=N- |
| | | | s | | \diagup C=C=O |
| | | | | s | -N=C=S |
| | | | s | | \diagup C=N=N ⁻ |
| | | | | s | \diagup C=C=N- |
| | | | | m | \diagup C=C=C \diagdown |

Tabela A.2 - Vibrações de alongação do hidrogénio (*s* forte, *m* média, *w* fraca, *v* variável).



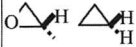

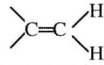
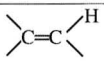
| 3600 | 3400 | 3200 | 3000 | 2800 | 2600 | 2400 cm ⁻¹ | |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | | <i>s</i> | | | -CH ₃  |
| | | | | <i>v</i> | | |  -H |
| | | | <i>w</i> | | | |  -CH ₂ X |
| | | | | | <i>w</i> | | -CHO |
| | | | | | <i>m</i> | | -OCH ₃ |
| | | | | | <i>m</i> | | -O-CH ₂ -O- |
| | | | | | <i>m</i> | |  -CH ₃ |
| | | <i>s</i> | | | | | -C≡C-H |
| | | | <i>m</i> | | | |  |
| | | | | <i>m</i> | | |  |
| | | | | <i>w</i> | | | Ar-H |
| | | | | | <i>v</i> | | -O-H |
| | | <i>m</i> | | | | | -NH ₂ , =NH |
| | <i>m</i> | <i>m</i> | várias | <i>w</i> | | | -CONH ₂ , em solução |
| | | 2 bandas | | <i>m</i> | | | -CONH ₂ , estado sólido |
| | | <i>m</i> | | | | | -CONH, em solução |
| | | | | <i>m</i> | | | -CONH, estado sólido |
| | | | <i>m</i> | | | | -NH ₃ ⁺ |
| | | | | | | <i>w</i> | -S-H |
| | | | | | | <i>m</i> | -P-H |
| | | | | | | <i>m</i> | -P(=O)O-H |

Tabela A.3 - Vibrações de alongação de ligações duplas e de deformação angular N-H (*s* forte, *m* média, *w* fraca, *v* variável).



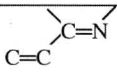




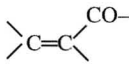
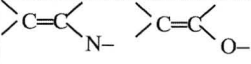


| 1800 | 1700 | 1600 | 1500 | 1400 cm ⁻¹ |
|------|------|------|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | m | | -NH ₂ (amida: <i>s</i>) |
| | | w | |  (amida: <i>s</i>) |
| | | s | s | -NH ₃ ⁺ |
| | v | | |  |
| | v | | |  |
| | | v | v |  |
| | | | v | -N=N- |
| | | | v |  |
| | m-w | | |  |
| | | m | |  |
| | | s | |  |
| | s | | |  |
| | | | s | -C-NO ₂ |
| | | s | | -O-NO ₂ |
| | | | s |  |
| | | | s | -C-N=O |
| | s | | | -O-N=O |
| | | | s |  |
| | | | s | -CS-NH- |

Tabela A.4 – Vibrações de elongação de grupos carbonilo (todas as bandas são fortes).

| 1900 | 1800 | 1700 | 1600 | 1500 cm ⁻¹ |
|------|------|------|------|--------------------------------------------------------------------------|
| ■ | | ■ | | 2 bandas anidridos |
| | ■ | | | cloretos de ácido |
| | ■ | ■ | | peroxiácidos |
| | | ■ | | ésteres saturados |
| | | ■ | | ésteres arílicos e α,β -insaturados |
| | ■ | | | $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$ |
| | | ■ | | ésteres α -halogenados e α -carbonílicos |
| | | ■ | | lactonas de 5 membros |
| | | ■ | | lactonas de 5 membros α,β -insaturados |
| | | ■ | | lactonas de 5 membros β,γ -insaturados |
| | ■ | | | lactonas de 4 membros |
| | | | ■ | aldeídos, cetonas ou ésteres com ligações de hidrogénio intramoleculares |
| | | ■ | | aldeídos saturados |
| | | ■ | ■ | aldeídos insaturados e arílicos |
| | | ■ | ■ | cetonas saturadas |
| | | ■ | ■ | cetonas insaturadas e arílicas |
| | | ■ | ■ | cetonas α,β - e α',β' -insaturadas |
| | | ■ | | cetonas de 5 membros |
| | ■ | ■ | | cetonas de 4 membros |
| | | ■ | | cetonas α -halogenadas e α,α' - di-halogenadas |
| | | ■ | | 1,2-dicetonas |

Tabela A.4 (cont.) – Vibrações de elongação de grupos carbonilo (todas as bandas são fortes).

| 1900 | 1800 | 1700 | 1600 | 1500 cm ⁻¹ | |
|------|------|----------|------|-----------------------|------------------------------------------------|
| | | █ | | | ácidos carboxílicos saturados |
| | | █ | | | ácidos carboxílicos arílicos e α,β-insaturados |
| | | █ | | | ácidos carboxílicos α-halogenados |
| | | | █ | █ | aniões carboxilato |
| | | █ | | | amidas primárias, em solução |
| | | 2 bandas | █ | | amidas primárias, estado sólido |
| | | █ | | █ | amidas N-monossustituídas, solução |
| | | | █ | █ | amidas N-monossustituídas, estado sólido |
| | | | | | amidas N,N-dissustituídas |
| | | █ | | | anel de 5 membros |
| | | 2 bandas | | | imidas |
| | | █ | | | uretanos |

Tabela A.5 - Absorções características na zona de impressão digital (*s* forte, *m* média, *w* fraca).

| 1400 | 1300 | 1200 | 1100 | 1000 | 900 | 800 | 700 cm ⁻¹ | |
|----------|----------|----------|----------|------------|----------|----------|----------------------|--------------------------------------------------|
| <i>m</i> | | <i>m</i> | | | | | <i>w</i> | alcanos |
| | <i>s</i> | | | | | | | -OCOCH ₃ e -COCH ₃ |
| <i>m</i> | | <i>s</i> | | | | | | -C(CH ₃) ₃ |
| | | <i>s</i> | | | | | | >C(CH ₃) ₃ banda dupla |
| | | | | | <i>s</i> | | | (E)-C=C- |
| | | | | <i>s/m</i> | | | | C=C-H alcenos |
| | | | <i>s</i> | | | | | -O-H |
| | | | | | <i>s</i> | | | C-O |
| | | | | | | | <i>s</i> | 5 C-H aromáticos vizinhos |
| | | | | | | | <i>s</i> | 4 C-H aromáticos vizinhos |
| | | | | | | | <i>s</i> | 3 C-H aromáticos vizinhos |
| | | | | | | | <i>s</i> | 2 C-H aromá- ticos vizinhos |
| | | | | | | | <i>w</i> | C-H aromático isolado |
| | | <i>s</i> | | | | | | C-NO ₂ |
| | | | <i>s</i> | | | | | O-NO ₂ |
| | | | <i>s</i> | | | | | N-NO ₂ |
| | <i>s</i> | | | | | | | N-N=O |
| | | | <i>s</i> | | | <i>s</i> | | >NH ⁺ =O ⁻ |
| | | | | | <i>s</i> | | | >C=S |
| | <i>s</i> | | | | | | | -CSNH- |
| | | | | <i>s</i> | | | | >SO |

Tabela A.5 (cont.) - Absorções características na zona de impressão digital (*s* forte, *m* média, *w* fraca).

| 1400 | 1300 | 1200 | 1100 | 1000 | 900 | 800 | 700 cm ⁻¹ | |
|------|--------------------------------------------------------|----------|----------|---------------|----------|-----|---------------------------|-------------------------|
| | | | | | <i>s</i> | | | >SO_2 |
| | | <i>s</i> | | <i>s</i> | | | | $\text{-SO}_2\text{N<}$ |
| | <i>s</i> | | | <i>s</i> | | | | $\text{-SO}_2\text{O-}$ |
| | <i>s</i> | <i>s</i> | | <i>s</i> | | | | P-O-Alquil |
| | | | | | | | | P-O-Aril |
| | | | <i>s</i> | | | | | >P=O |
| | | <i>s</i> | | | | | | >P(=O)OH |
| | alifáticos (aromáticos-1250-1100 cm ⁻¹) | | | | | | | C-F |
| | | | | só aromáticos | | | *785-540 cm ⁻¹ | C-Cl (*alifáticos) |
| | | | | só aromáticos | | | *650-510 cm ⁻¹ | C-Br (*alifáticos) |
| | | | | só aromáticos | | | *600-485 cm ⁻¹ | C-I (*alifáticos) |

(Página deixada propositadamente em branco)

BIBLIOGRAFIA

J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, R. G. Cooks, "Organic Structural Spectroscopy" Prentice Hall, Inc. New Jersey, 2001

D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kris, "Introduction to Spectroscopy" Harcourt College Publishers, Fort Worth, 2001.

M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1997.

W. Kemp, "Organic Spectroscopy", McMillan, New York, 1991.

D. H. Williams, I. Fleming, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry" Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1989.

L. M. Harwood, C. J. Moody, "Experimental Organic Chemistry-Principles and Practice" Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989.

G. W. Ewing, "Instrumental Methods of Chemical Analysis" Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1985.

G. Snatzke, "Circular Dichroism and Optical Rotatory Dispersion – Principles and Application to the Investigation of the Stereochemistry of Natural Products" *Angew. Chem. Inter. Ed. Eng.*, 1968, 14 – 25.

G. Snatzke, "Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry", Heyden & Son Ltd., London, 1967.

J. G. Floss, "Absorption, Dispersion, Circular Dichroism and Rotatory Dispersion" J. Chem. Ed., 1963, 592-597.

Murov, *et. al.* "Handbook of Photochemistry" Marcel Dekker, New York, 1993.

Turro *et. al.* "Modern Molecular Photochemistry" University Science Books, Sausalito, 1991.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Absorção molar, 51, 67, 79, 92, 108, 109
Absortividade, 53, 68, 112
Absorvância, 67, 68, 70, 73, 77, 78, 81, 133
Acetato de fenilo, 48, 50
Acetonitrilo, 212
Ácidos carboxílicos, 47, 141
Água, 36, 38, 40, 59, 79, 80, 90, 106
Álcoois, 45, 46, 79, 80, 114
Aldeídos, 47, 65, 91, 92, 142
Amidas, 47, 141
Aminas, 99
Aminoácido Triptofano, 134
Anidridos, 47, 140
Antraceno, 76, 77, 96, 97
Aproximação de Born-Oppenheimer, 13
Aquiral, 107
Aromático, 49-51, 65, 76, 91, 93-95, 97, 99, 114, 132, 142
Auxocromos, 81-83, 93

B

Bálsamo do Canadá, 102, 103
Batocrômico, 84, 93, 95, 96
Benzeno, 66, 79, 91-98, 127
Bifenilo, 94
Bimesitileno, 94
4-Bromofenilacetofenona, 47, 48
Butadieno-1,3, 49, 86

Buteno-1, 82, 86

C

Carbonílicos insaturados- α,β , 80, 81, 89, 90
 β -Caroteno, 88
CD (ver Dicroísmo Circular), 108-110, 113, 114, 117-120
Célula
 de amostra, 31, 37, 41, 69-72, 110, 111
 de CaF_2 , 36
 de NaCl , 45
 de Pockels, 110, 111
 de quartzo, 78
 de referência, 31, 72
 para gases, 36
Centro de massa, 16
Cetona, 47-49, 65, 66, 68, 89, 90, 117, 140
Ciclo-hexano, 79, 90
Ciclopentadieno – 1,3, 86
Ciclopenteno, 86
Classe espectroscópica, 79
Cloretos de ácido, 47, 140
Clorofórmio, 38, 79, 90
Colimador, 69
Compostos
 azo e diazo, 89
 Tiocarbonílicos, 89
Comprimento
 da ligação, 16, 27, 28
 de onda, 9, 13, 26, 32, 34, 38,

42, 52-54, 62, 64, 66, 67, 70-74,
79-84, 105, 108-114, 121, 125-129,
135
Confórmeros, 108, 109
Constante de força, 15, 49
Conversão interna, 122, 124, 126
Cor visível, 85
Cristal de calcite, 102, 103
Cromatografia, 7, 40
Cromóforos, 81, 82, 88, 89, 93,
111, 113, 114
Cruzamento inter-sistemas, 122,
124
Curvas
 de calibração, 53, 54, 78
 de energia potencial, 17, 21, 62,
63, 126, 135

D

Desconvolução, 76, 131
Desvio
 azul, 80, 84
 de Stokes, 127
 vermelho, 80, 83, 85, 86-89
Detector, 30, 31, 33, 38, 53, 57, 69-
75, 110, 111, 125, 130
Dextrorrotatório, 107, 108
Diagrama de Jablonski, 121-123,
128
 α -Dicetonas, 89
Diclorometano, 79
Dicroísmo circular (ver CD), 101,
108-110, 112
Dieno, 80, 85, 86, 88
1,4-Dihidroxiantraquinona, 129
Dínodos, 72

Dioxano, 90
Dispersão
 de Raman, 54, 57
 de Rayleigh, 54, 55
 elástica, 54
 inelástica, 56
 óptica rotatória (ver ORD), 101,
106, 111
Dissulfato de quinina, 129
Distância internuclear, 16, 20, 21,
63, 64
Dupla ligação, 29, 49, 82, 85, 86
 exocíclica, 86, 90,

E

Efeito
 Cotton, 108, 111, 114, 115, 117-
119
 Doppler, 26
Elipticidade, 109, 110, 112
Enatiômeros, 116, 119, 120
Energia do ponto zero, 19
Epímeros, 116
Equação de Schrödinger, 18
Espectrômetro
 Beckman DU, 69, 70
 Cary-14, 71, 72
 de emissão de fluorescência, 125
 de infravermelho, 30, 32, 51
 de Raman, 56, 57, 125
 de Vis/ UV, 69-71, 74, 75, 80,
81, 125
 dispersivo, 31, 34, 35
 interferométrico-FTIR, 32, 34,
35, 40, 59
Espectropolarímetro, 110

Espectros
ATR, 41, 42
MIR, FMIR, CIR, 41, 42

Espectroscopia
de infravermelho, 35, 42, 51
de Raman, 54, 59
de reflectância, 40
electrónica, 8, 61, 77, 78, 81, 83,

91
vibracional, 8, 13, 64,

Espelho, 71-74, 104, 126, 127

Estado
electrónico, 63, 91, 122, 123
estacionário, 54, 61, 62
excitado, 62-64, 66, 70, 92, 95,

124, 126-129, 132-134
fundamental, 10, 19, 20, 59, 62-
64, 66, 70, 121-125, 128, 135
vibracional, 23, 54, 63

Ésteres, 47, 140

Esteróides, 114, 119

Etanol, 79, 86, 90, 92, 94

Éter
etílico, 90
di-isopropílico, 46

Éteres, 46, 79, 99

Etileno, 29, 61, 62, 80, 82

F
Factor de desarejamento, 128, 129
Fenantreno, 96, 97
Fenda, 31, 51, 53, 57, 69, 70, 72,
125
1-Feniletanol, 45, 50
Filamento de Nernst, 30
Fluoreno, 76, 77

Fluorenteno, 76, 77
Fluoresceína, 129
Fluorescência, 54, 56, 59, 70, 122-
136
Fluorímetro, 131
Fluoróforo, 134
Fosforescência, 54, 70, 122-124,
132, 135, 136
Fotoemissor, 71, 72
Fotomultiplicador, 71, 72, 79
Fototubo, 70
Frequência, 9, 10, 15, 18, 22, 23,
26-28, 30-34, 37, 47-49, 61, 73, 75,
84, 110, 130-132, 134
Furano, 94

G

GLC, 7
Globar, 31
Grupo
alquilo, 82
carbonilo, 46-50, 58, 82, 1142,
118, 140, 141
fenilo, 48, 50
hidroxilo, 45, 46, 94, 114
isopropilo, 117, 118
metileno, 27, 28
metilo, 42, 43, 118
NH₂, 27, 83, 90, 132, 139
nitroso, 89
NO₂, 27, 139

H

H₂, 21
HCl, 25, 26
Hexano, 79, 90, 92-94, 98

2-Hidroxi piridina, 95
Hipercrômico, 84, 93
Hipocrômico, 84
Hipsocrômico, 84
HOMO, 98, 99
HPLC, 76, 77

I

Imagem no espelho, 126, 127
Impressão digital, 7, 27, 28, 58, 142
Incandescência, 123
Índice de refração, 41, 102, 103, 128
Interferograma, 32-34, 73, 75
Interferômetro, 32, 34, 35, 73-75
 de Michelson, 32
Isobutileno, 29, 82
Isomentona, 117-119

L

Lâmpada
 de deutério, 69
 de filamento de tungstênio, 69
 de infravermelho, 38
 de mercúrio, 56
Largura da fenda, 51, 53
Laser, 33, 35, 56, 57

Lei

 de Beer-Lambert, 51, 77, 81
 de Drude, 113
 de Hooke, 14, 15
 de Newton, 8, 9
Levorrotatório, 107, 108
Linha
 de anti-Stokes, 55
 de Rayleigh, 54, 55

de Stokes, 55

Luminescência, 123
LUMO, 98, 99
Luz polarizada, 101, 103-107, 110

M

Massa reduzida, 17, 18
Medianização de sinal, 34
Mentona, 117, 118
Mesitileno, 94
Metanol, 79, 90
Modelo da mola, 14
Momento de dipolo, 25, 29, 56, 57
Monocromador, 31, 73, 110, 111, 125
Movimentos rotacionais, 13

N

Naftaleno, 95-97
Níveis energéticos, 10, 14, 66, 80, 92, 95
 electrônicos, 24, 61
 rotacionais, 10, 23
 vibracionais, 14, 23, 58
Nujol, 39, 43, 44
Número de onda, 9, 28, 30, 31, 35, 42-48

O

Orbitais moleculares, 61, 91, 92, 95, 98
 anti-ligantes, 61, 65
 ligantes, 61, 65
 não-ligantes, 65, 81, 82
ORD (ver Dispersão Óptica Rotatória), 106, 110-119

Orientação enantiomórfica, 105
Oscilador
 anarmónico, 22, 23
 harmónico, 14-16, 18-23, 25, 27,
49, 50

P

Perileno, 127
pH, 131, 134
Picratos, 99
Pireno, 96, 97
Piridina, 94
Piridona-2, 95
Pirrol, 94
Polarímetro, 103, 104, 108, 110
Polarizabilidade, 80
Poliamida, 58
Polieno, 88
Potencial de Morse, 21, 22
Princípio
 de Frank- Condon, 64, 126
 de Heisenberg, 13
Prisma, 31, 32, 40, 41, 69, 70, 72-
74, 103, 104
Prisma de Nicol, 101, 102, 103
Propeno, 29
Propiolato de metilo, 43, 44

Q

Quinino, 101
Quiral, 107, 113, 114

R

Radiação electromagnética, 9-11,
14, 23, 25, 61, 63, 70, 82, 84, 101,
121, 123

Rede de difracção, 31, 32, 70, 73
Reflectância, 40
Regras
 de Fieser e Scott, 85
 de selecção, 24, 122, 123-124,
135

 de Woodward, 86, 87, 89, 90
 dos octantes, 117

Relação sinal/ruído, 34, 56

Rendimento quântico, 127-129,
133, 136

Risca

 D, 105
 amarela do sódio, 105
 verde do mercúrio, 105

Rotação

 específica, 101, 105, 106, 110,
111, 112, 114
 molecular, 106
 óptica, 105

S

Singuleto, 122, 123, 125, 128, 135,
136

Sistema microfísico, 10, 14

Spin

 electrónico, 10, 11, 122, 123
 nuclear, 10, 11

Sulfato de iodo, 101

T

Tartarato de etilo, 30

Tempo de vida, 54, 123, 124, 127,
129-133, 136

Tetracianoetileno, 99

Tetracloroeto de carbono, 38, 79

Tetraeno, 88
 Tetra-hidrofurano, 79
 5,10,15,20-Tetraquis(2,6-difluorofenil) porfirina, 133
 5,10,15,20-Tetraquis(3-hidroxifenil)-porfirina, 133
 5,10,15,20-Tetraquisfenilporfirina, 129, 133
 Tetrametiletileno, 29
 TLC, 7
 Tolueno, 129
 Transformada de Fourier, 32, 34, 51, 73
 Transição
 $\pi \rightarrow \pi^*$, 62, 80, 82, 86, 89, 90
 (0,0), 126
 $\sigma \rightarrow \sigma^*$, 71
 de spin nuclear e electrónico, 11
 electrónicas, 11, 126
 $n \rightarrow \pi^*$, 82, 114,
 permitida, 25, 56, 68, 123
 proibida, 25, 69, 124, 135
 rotacional, 11, 23
 vibracionais, 11, 23, 24, 56
 Transmitância, 31, 51, 52, 67, 70
 Trieno, 86, 88
 Tripleto, 122-124, 135, 136
 Turmalina, 101

V

Vibração
 de deformação angular, curva-
 ção ou tesourada, 27, 28, 30, 139
 abano, torção, varejamento, 27
 Vibrações combinadas, 27
 Vibrações de elongação, 27, 28, 30,
 43, 45, 57, 137-141
 antissimétrica, 43, 56, 57
 simétrica, 43, 56, 57
 Vibrações normais, 27

Série

Ensino

•

Coimbra
Imprensa da Universidade

2005