

A Absorção no UV-Vis de Moléculas Seleccionadas

Objetivo

Comparação entre energias de transição eletrónica, obtidas experimentalmente para várias moléculas, e os valores previstos pela aplicação das soluções da equação de Schrödinger para a partícula numa caixa e para uma partícula num anel ao modelo dos eletrões livres.

Introdução

Em compostos conjugados os eletrões π movem-se ao longo de todo o sistema e não se encontram, portanto, restritos a núcleos ou posições específicas. A deslocalização dos eletrões é parcialmente conferida pela existência de ligações simples e duplas alternadas. Assim, para o caso de compostos com eletrões deslocalizados, é possível utilizarem-se as soluções da equação de Schrödinger para a partícula numa caixa ou para uma partícula num anel, uma vez conhecida a geometria molecular. Podem então prever-se as energias e funções de onda dos níveis eletrónicos, o que permite localizar a gama de energia correspondente ao espectro de absorção.

Nas aplicações, assume-se por hipótese, que os eletrões se movimentam livremente, sujeitos a um potencial constante, num espaço confinado à zona molecular onde existe a deslocalização. Na versão mais simples, tal espaço é restrito a uma única dimensão e o problema resume-se à conhecida situação da partícula na caixa unidimensional, cujas funções de onda e energias são dadas por:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \quad 0 \leq x \leq L \quad (1)$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

onde L é o comprimento da caixa, x a coordenada de posição, n o número quântico principal e os restantes parâmetros têm o significado habitual.

No caso da partícula no anel, a determinação da energia do eletrão deve considerar as condições de contorno cíclicas em que o perímetro do anel ($L=2\pi r$) é um múltiplo do comprimento de onda ($L = m_l \lambda$, com $m_l = 0, 1, 2, 3, \dots$). Assim, é possível demonstrar que as energias permitidas para este caso podem ser dadas por:

$$E_{m_l} = \frac{m_l^2 h^2}{2mL^2} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3)$$

Sendo m_l o número quântico do momento magnético.

A configuração do estado fundamental para um sistema conjugado linear corresponde à colocação de dois elétrons em cada um dos níveis de energia. Convém, no entanto, não esquecer que os níveis de energia para o modelo da partícula num anel são duplamente degenerados, com exceção do nível para $m_l = 0$.

O primeiro estado eletrónico excitado da molécula é atingido pela promoção de um elétron da orbital preenchida de maior energia (HOMO) para a orbital vazia de menor energia (LUMO). As energias requeridas para esta transição, ΔE , são dadas pelas equações 4 e 5, respetivamente para os modelos da partícula numa caixa unidimensional e num anel:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n + 1) \frac{h^2}{8 mL^2} \quad (4)$$

e

$$\Delta E = E_{m_l+1} - E_{m_l} = (2m_l + 1) \frac{h^2}{2 mL^2} \quad (5)$$

Recorde-se que:

$$\Delta E \approx h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (6)$$

Apesar das hipóteses assumidas, nomeadamente potencial constante e ausência de repulsão intereletrónica, o modelo prevê de forma qualitativa a região espectral da absorção eletrónica e estabelece uma proporcionalidade entre λ e L^2 .

Material e Reagentes

Espectrofotómetro de UV-Vis; um par de células de absorção em quartzo, com 1 cm de percurso ótico. Quatro *gobelets* de 15 cm³; quatro vidros de relógio pequenos; um *gobelet* de 200 cm³ para resíduos. Soluções etanólicas de DPH e DPO (4.5×10^{-5} e 5.8×10^{-5} mol dm⁻³); solução etanólica de azuleno (1.2×10^{-4} mol dm⁻³); etanol.

Procedimento

Trace os espectros das soluções de DPH, DPO e azuleno (Figura 1) na gama de 300-500 nm, a 298 K.

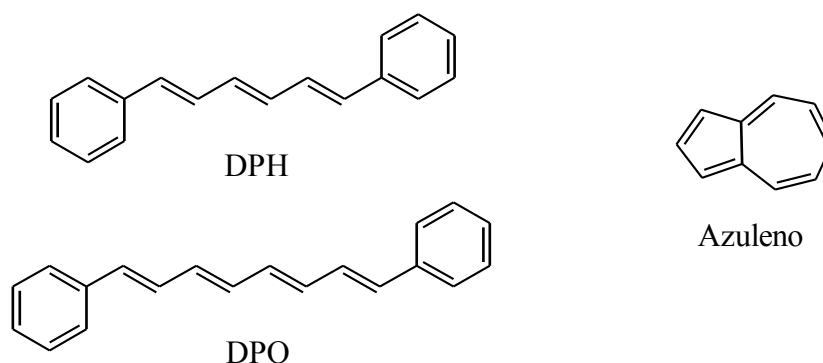


Figura 1. Estruturas do DPH (1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno), DPO (1,8-difenil-1,3,5,7-octatetraeno) e azuleno.

Tratamento de Resultados

1. Aplique o modelo do elétron livre na caixa às moléculas de DPH e DPO e estime os valores de L . Compare estes valores experimentais com os valores de L calculados, usando o valor médio para o comprimento de ligação entre os átomos de carbono no sistema conjugado.
2. Aplique o modelo do elétron livre no anel à molécula de azuleno e estime o comprimento de onda resultante da sua transição de mais baixa energia. Compare este valor estimado com o obtido experimentalmente.
3. Discuta a validade destas aplicações.

Bibliografia

J. J. Farrell *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 351.

B. D. Anderson *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 985.

A. Vincent *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 1001.

M. A. R. B. Castanho *J. Chem. Educ.* **2002**, 79, 1092.

P. W. Atkins, J. de Paula *Elements of Physical Chemistry*, 5th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2009.

Agregação em Corantes: Um Estudo Espectrofotométrico no UV-Vis**Objetivo**

Estudo da dimerização do iodeto de pinacianol (cianina) por intermédio de alterações espectrais UV-Vis. Cálculo da constante de equilíbrio monómero-dímero.

Introdução

Os corantes podem sofrer auto-agregação, dando origem principalmente a dímeros mesmo para concentrações baixas no caso de se usarem solventes de constante dielétrica elevada. O conhecimento dos equilíbrios de agregação é fundamental, uma vez que na coloração de materiais é o monómero que é inicialmente adsorvido na superfície do material. Poderá haver crescimento subsequente de unidades de agregados de corante. Porém, a camada inicial deverá ser composta de monómeros.

As unidades de monómero associam-se devido às forças de dispersão, formando dímeros com as moléculas orientadas em planos paralelos. Forças de Coulomb contrariam esta atração se o corante é carregado, mas um solvente com constante dielétrica elevada, tal como a água, pode baixar esse efeito.

O aumento da concentração do corante poderá levar à formação de uma maior quantidade de dímero em solução, dando origem a desvios à lei de Lambert-Beer. No entanto, mesmo para baixas concentrações de soluto, é possível haver dimerização.

O estudo da auto-agregação de alguns corantes pode ser efetuado usando a espectroscopia de absorção eletrónica. O espectro UV-Vis da cianina apresenta 3 bandas de absorção na gama do visível. É razoável atribuir a banda de menor energia à absorção do monómero, apresentando as outras duas bandas contribuições significativas do dímero.

A constante de dimerização (K_D) da reação $2M \rightleftharpoons D$ poderá ser estimada através da seguinte equação:

$$K_D = \frac{C_T - C_M}{2C_M^2} \quad (1)$$

em que C_T é a concentração total de cianina na solução, C_M é a concentração do monómero e $(C_T - C_M)/2$ é a concentração do dímero.

Material e Reagentes

Espectrofotómetro de UV-Vis; um par de células de absorção em quartzo, com 1 cm de percurso ótico. Dez balões volumétricos de 10 cm³; pipetas de 1 a 5 cm³. Soluções de iodeto de pinacianol em água e em etanol (1.2×10^{-5} mol dm⁻³); água destilada; etanol.

Procedimento

1. Prepare, por diluição, 10 cm³ de cinco soluções mais diluídas, pipetando volumes de 1, 2, 3, 4 e 5 cm³ da solução mãe de cianina em água (1.2×10^{-5} mol dm⁻³).
2. Trace os espectros respectivos na zona de 400-800 nm, a 298 K. Registe os valores de absorvância das amostras em função do comprimento de onda.
3. Repita os procedimentos 1. e 2. usando agora a solução mãe de cianina em etanol (1.2×10^{-5} mol dm⁻³).

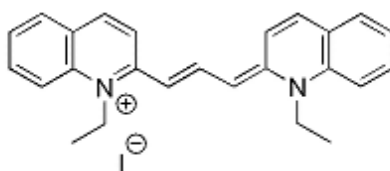


Figura 1. Estrutura do iodeto de pinacianol (iodeto de 1,1'-dietil-2,2'-carbocianina)

Tratamento de Resultados

1. A partir das absorvâncias obtidas para as diferentes soluções (aquosas e etanólicas), discuta a validade da lei de Lambert-Beer para as duas bandas mais intensas, assumindo que a concentração total de cianina corresponde à soma da concentração do monómero e do dímero.
2. Calcule as concentrações do monómero em água e em etanol, retirando da literatura os respectivos coeficientes de absorvidade molar nas condições experimentais adequadas.
3. Determine a concentração do dímero em cada solução, a partir da concentração total e da concentração do monómero (calculada em 2) para ambos os sistemas.
4. Calcule as constantes de dimerização para a cianina em cada solvente.
5. Discuta os valores obtidos e comente o efeito do solvente.

Bibliografia

- F. Walmsley *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 583.
S. J. Khouri, V. Buss *J. Solution Chem.* **2010**, 39, 121.
R. Sabaté, J. Estelrich *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4137.
R. Sabaté, J. Estelrich *Spectrochim. Acta A* **2008**, 70, 471.
R. Sabaté, M. Gallardo, .A. de la Maza, J. Estelrich *Langmuir* **2001**, 17, 6433
P. Atkins, J. Paula *Elements of Physical Chemistry*; 5th ed.; Oxford: New York, 2009.

Transições de Transferência de Carga Intramoleculares e Efeito Solvatocrômico

Objetivo

Estudar o efeito solvatocrômico sobre a molécula de 4-nitroanilina utilizando a espectrofotometria no UV-Vis e os parâmetros empíricos de polaridade do solvente de Kamlet-Taft.

Introdução

A 4-nitroanilina (4-NA) é uma das estruturas moleculares mais simples de uma classe geral de cromóforos que, quando fotoexcitados, podem ser representados como D^+ArA^- , onde D e A são, respetivamente, grupos doadores e aceptadores de eletrões e Ar um sistema aromático π . No caso específico da 4-NA, D corresponde ao grupo amino ($-NH_2$), A ao grupo nitro ($-NO_2$), enquanto o sistema aromático π é representado por um anel fenílico. A 4-NA possui propriedades solvatocrômicas significativas (figura 1). Isto quer dizer que mudanças do solvente causam alterações na posição, intensidade e forma do seu espectro de absorção eletrónico. A primeira banda de absorção da 4-NA em diferentes solventes é ilustrada na figura 1.

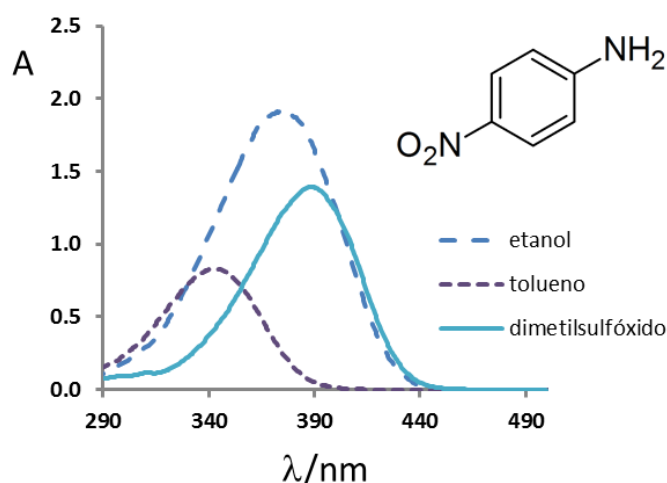


Figura 1 – Efeito solvatocrômico da 4-NA, a $T = 298$ K.

A primeira banda de absorção da 4-NA tem origem numa excitação eletrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ associada à transferência de carga do grupo amino ($-NH_2$) para o grupo nitro ($-NO_2$) e é, usualmente, descrita na literatura como sendo uma banda de transferência de carga. O momento dipolar do estado fundamental da 4-NA é $\mu \approx 6$ D em ciclohexano. A transferência de carga associada à excitação eletrónica pode conduzir a um aumento significativo do momento dipolar. Por outro lado, as interações soluto-solvente podem modificar a estrutura eletrónica da 4-NA no estado gasoso (molécula isolada), em particular as energias das suas

orbitais e o momento dipolar. Estas modificações serão mais relevantes em solventes de maior polaridade e poderão assim contribuir para diminuir a energia da transição associada à transferência de carga intramolecular, aumentando o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvância observado (desvio batocrômico ou solvatocromismo positivo).

O desvio solvatocrômico pode ser definido pela diferença entre a posição do máximo da primeira banda de excitação ($\tilde{\nu}_{4-NA}$) num solvente específico e a respetiva posição num sistema de referência que, muitas vezes, corresponde à molécula isolada. Para a molécula isolada de 4-NA, $\tilde{\nu}_{4-NA}/(10^3 \text{ cm}^{-1}) = 34.246$.

A forma da banda de absorção é definida pelo conjunto das interações soluto-solvente. Estas interações podem distinguir-se entre não específicas, ou de longo alcance, que dependem da dipolaridade/polarizabilidade do solvente, e entre interações específicas ou interações locais, que envolvem a formação de pontes de hidrogénio e a transferência de carga soluto-solvente. A constante dielétrica do solvente não se tem mostrado um parâmetro adequado para a descrição quantitativa da polaridade do solvente, uma vez que este é um meio não contínuo e com uma estrutura definida pelas interações solvente-solvente. Atualmente é comum aceitar como *polaridade de um solvente* a sua capacidade para solvatar reagentes e complexos ativados, solutos no estado fundamental ou no estado excitado. Esta capacidade vai depender de todas as interações específicas e não específicas soluto-solvente, ou seja, de todas as forças intermoleculares entre o solvente e as moléculas de soluto. Na tentativa de interpretar os efeitos de solvente têm surgido várias escalas empíricas de polaridade, baseadas em processos de referência sonda-solvente bem conhecidos. Os parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft : π^* (medida da dipolaridade/polarizabilidade), α (medida da acidez) e β (medida da basicidade) têm sido largamente usados na tentativa de correlacionar efeitos de solvente sobre uma dada propriedade (constantes de equilíbrio e de velocidade, números de onda, etc) com diferentes tipos de mecanismos de interação entre as moléculas de soluto e o solvente usando Relações Lineares de Energia de Solvatação (Ex: equação (1)).

A possibilidade da utilização de parâmetros solvatocrômicos para investigar as propriedades espectrais da 4-NA foi explorada utilizando-se um conjunto de doze solventes: água, etanol, n-butanol, etilenoglicol, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, acetato de etilo, dimetilformamida, clorobenzeno, clorofórmio, diclorometano e tolueno. Através da determinação experimental da posição do máximo da banda de absorção eletrónica $\tilde{\nu}_{4-NA}$ nos diferentes solventes e da utilização dos parâmetros solvatocrômicos da literatura obteve-se, por ajuste de dados, a seguinte equação empírica triparamétrica:

$$\tilde{\nu}_{4-NA}/(10^3 \text{ cm}^{-1}) = (31,1 \pm 0,3) - (3,2 \pm 0,4)\pi^* - (0,70 \pm 0,2)\alpha - (2,7 \pm 0,2)\beta$$

$$(N = 12; s = 0,26; R^2 = 0,97; F = 76.99) \quad (1)$$

sendo N o número de solventes usados, s o desvio padrão da regressão, R^2 o coeficiente de determinação e F a estatística de Fisher. Os coeficientes de ajuste descrevem a contribuição de cada parâmetro no processo de solvatação da 4-NA. A equação 1 permite calcular o valor do comprimento de onda de máxima absorvância da 4-NA num dado solvente.

A 4-NA pode ainda atuar como um soluto doador de átomos de hidrogénio (HBD), via grupo amina, se estiver num solvente aceitador de átomos de hidrogénio (HBA), mas também pode ser um aceitador de átomos de hidrogénio (HBA), via grupo nitro, num solvente que seja um doador de átomos de hidrogénio (HBD). O papel desempenhado pela 4-NA em interação com

duas moléculas de água, como doadora e aceitadora de átomos de hidrogénio, é ilustrada na figura 2. Assim, quer a acidez quer a basicidade do solvente, no que diz respeito à sua capacidade de doar átomos de hidrogénio ao soluto ou aceitar átomos de hidrogénio do soluto, contribuirão também para a estabilização do estado excitado relativamente ao estado fundamental. Durante a transição eletrónica os átomos de hidrogénio do grupo amina ficarão mais disponíveis para interatuar com um solvente que os átomos de oxigénio do grupo nitro ficarão com um excesso de carga negativa e, por isso, poderá ser um melhor doador de eletrões ou um melhor aceitador de átomos de hidrogénio do que o mesmo grupo da molécula de 4-NA no estado fundamental. Isto está de acordo com os sinais negativos dos coeficientes da equação 1, contribuindo também para um desvio batocrómico.

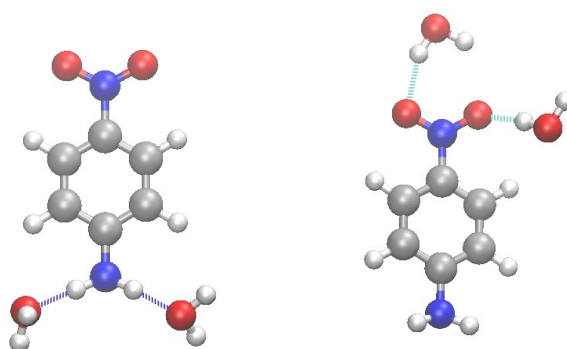


Figura 2 –Interação dos grupos amino ($-NH_2$) e nitro ($-NO_2$) da 4-NA com duas moléculas de água.

Material e Reagentes

Espectrofotómetro de UV-Vis; um par de células de quartzo com 1 cm de percurso ótico. Um *gobelet* de 500 cm³ para resíduos; cinco tubos de ensaio com tampa e suporte; cinco funis. Soluções de 4-nitroanilina em água, etanol, etilenoglicol, clorobenzeno e dimetilsulfóxido (6×10^{-5} mol dm⁻³) e respetivos solventes.

Procedimento

Trace os espectros de absorção da 4-NA em cada solvente, no domínio 290-500 nm à temperatura de 298 K, usando na célula de referência o respetivo solvente.

Tratamento de Resultados

1. Construa uma tabela com os valores dos parâmetros de Kamlet-Taft e das constantes dielétricas para os solventes que usou, consultando a literatura.
2. Para os cinco solventes usados, indique dois pares, em que a constante dielétrica do solvente não explica por si só o comportamento observado nas variações de λ correspondente ao máximo de absorção da 4-NA.
3. Com base na equação 1:
 - a) Preveja qual o valor de λ , em nm, correspondente ao máximo de absorção da 4-NA em cada solvente usado e compare -o com o obtido experimentalmente, comentando as diferenças observadas.

- b) Preveja o valor de λ , em nm, correspondente ao máximo de absorção da 4-NA em ciclohexano. Compare com valores da literatura.
- c) Estime o valor de λ , em nm, correspondente ao máximo de absorção da 4-NA em fase gasosa a partir da equação 1. Comente o resultado obtido.
- d) Indique, justificando, qual o mecanismo de interação soluto-solvente mais relevante no processo de solvatação da 4-NA.

Bibliografia

P. Atkins, J. Paula *Elements of Physical Chemistry*; 5th ed.; Oxford: New York, 2009.

J. A. Martinho Simões, M. A. R. Botas Castanho, I. M. S. Lampreia, F. J. V. Santos, C. A. Nieto de Castro, M. F. Norberto, M. T. Pamplona, L. Mira, M. M. Meireles *Guia do Laboratório de Química e Bioquímica*, 2^a ed.; Lidel: Lisboa, 2008.

S. A. Kovalenko, R. Schanz, V.M. Farztdinov, H. Hennig, N.P. Ernsting *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 323, 312.

Vadim M. Farztdinov, Roland Schanz, Sergey A. Kovalenko, Nikolaus P. Ernsting *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 11486.

Mortimer J. Kamlet, José Luis M. Abboud, Michael H. Abraham, R. W. Taft *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2877.

S. Millefiori, G. Favini, D. Grasso *Spectrochim. Acta*, **1977**, 33A, 21.

Interpretação de Espectros de IV com base nas Frequências de Grupo

Objetivo

Traçar e interpretar espectros de infravermelho (IV) de vários tipos de moléculas orgânicas, com base nas frequências de grupo mais características.

Introdução

As moléculas são constituídas por átomos com uma determinada massa, unidos por ligações químicas elásticas (obedecendo à lei de Hooke). Como consequência, as moléculas possuem graus de liberdade vibracionais: os movimentos dos átomos, uns relativamente aos outros, são uma sobreposição dos chamados *modos normais de vibração*. Em cada vibração normal todos os átomos vibram em fase (atingem o máximo e o mínimo de amplitude de vibração ao mesmo tempo) e com a mesma frequência chamada *frequência normal de vibração*, ν_k .

De acordo com o modelo do oscilador harmónico linear, uma molécula não linear com N átomos executa $3N-6$ vibrações normais ($3N-5$, se for linear) que originam o seu *espectro vibracional* após incidência de radiação com energia adequada. Contudo, em geral, as vibrações das moléculas são anarmónicas (não obedecem rigorosamente à lei de Hooke), pelo que, nos seus espectros vibracionais, além das vibrações normais, podem também ser observadas *vibrações harmónicas ou de sobretons* (frequências múltiplas das de uma vibração normal, $2\nu_k$, $3\nu_k$, etc.) e *vibrações de combinação*, envolvendo duas ou mais vibrações normais (frequências soma de duas ou mais vibrações normais, $\nu_k + \nu_j$, etc.).

No IV médio, região do IV onde se trabalha mais frequentemente, as frequências vibracionais estendem-se de 4000 a 400 cm^{-1} (os espectroscopistas chamam indiferentemente frequência ao número de onda, visto as duas grandezas serem proporcionais).

O espectro vibracional de cada molécula depende das massas dos átomos que a constituem, dos seus arranjos geométricos e das forças das ligações químicas. Deste modo, cada material origina um espectro vibracional característico que pode ser interpretado como a sua impressão digital e que, por comparação com espectros de referência, permite a sua identificação.

Alguns grupos funcionais presentes nas moléculas possuem frequências de vibração típicas que cobrem uma gama relativamente estreita de valores, independentemente da molécula onde se encontram, e são chamadas *frequências de grupo* (FG). Por exemplo, a frequência de vibração do grupo carbonilo, $\nu_{\text{C=O}}$, ocorre na gama de 1815 - 1630 cm^{-1} , independentemente do composto onde se encontre. Porém, a gama de frequências torna-se mais estreita para cada classe específica de compostos que contém o grupo carbonilo. Por exemplo, em cetonas insaturadas, $\nu_{\text{C=O}}$ varia na gama 1725 - 1705 cm^{-1} , num éster insaturado, 1750 - 1725 cm^{-1} , etc.

Para cada composto particular, $\nu_{\text{C=O}}$ tem um determinado valor. A comparação das FG observadas com as FG existentes em tabelas permite identificar os grupos funcionais presentes numa molécula e determinar o tipo de composto a que ela pertence.

Os espectros vibracionais são obtidos por duas técnicas diferentes: *espectroscopia de IV* e *espectroscopia Raman*, que se baseiam em diferentes mecanismos de interação da radiação com a matéria, possuindo *regras de seleção* também distintas. As vibrações que fazem variar o momento dipolar permanente da molécula são permitidas ou “ativas” (dão origem a uma banda) nos espectros de IV; as vibrações que fazem variar a polarizabilidade molecular são permitidas nos espectros Raman. É a simetria da molécula que determina quais são as vibrações permitidas, proibidas ou inativas num ou noutro tipo de espectro, ou nos dois simultaneamente.

Neste trabalho pretende-se traçar espectros de IV (transmitância vs. frequências vibracionais) de vários tipos de compostos orgânicos e interpretá-los com base nas frequências de grupo mais características.

Material e Reagentes

Espectrofotômetro de IV; um par de janelas de NaCl e respetivo suporte. Acetato de etilo, benzaldeído, 1-butanol, ácido propanóico e metiletilcetona (p.a. e previamente secos), que se encontram aleatoriamente numerados de 1-5.

Procedimento

Trace os espectros dos compostos numerados de 1 a 5, seguindo as instruções do espectrofotômetro de IV:

Espectro do “background”: Limpe bem as janelas de NaCl (com diclorometano na *hotte*), monte-as no respetivo suporte, não apertando demasiado os parafusos para não as partir, e coloque o conjunto no compartimento de amostras. Nunca lave as janelas de NaCl com água, uma vez que o NaCl é solúvel em água!

Espectro das amostras: Deposite duas gotas da amostra numa das janelas de NaCl, coloque a outra por cima, evitando bolhas, monte-as no respetivo suporte e coloque o conjunto no compartimento de amostras. Sempre que mudar de amostra, lave muito bem as janelas com diclorometano na *hotte*.

Tratamento de Resultados

1. Com base numa tabela de FG (disponível no Moodle; ver “Aulas de Laboratório”), atribua cada um dos espectros que obteve a um dos compostos mencionados acima. Justifique as correspondências efetuadas apenas com base nas atribuições das frequências das bandas mais características de cada espectro aos respetivos grupos funcionais. Desenvolva a argumentação que entender necessária para mostrar que estes compostos podem ser distinguidos uns dos outros, apenas pelos seus espectros de IV.
2. Refira a diferença fundamental que ocorre entre os espectros de IV do 1-butanol em fase líquida e em fase gasosa. Justifique.
3. Tendo em conta o modelo do oscilador e, usando os valores de 425, 960 e 1600 N m⁻¹ para as constantes de força das ligações C-C, C=C, C≡C, respetivamente, preveja os valores das frequências (ou número de onda) de alongação dessas ligações (suponha que não há interação com as outras ligações). Compare os valores calculados com os valores incluídos nas tabelas de FG.

Bibliografía

E. F. H. Britain, W. O. George, C. H. J. Wells *Introduction to Molecular Spectroscopy - Theory and Experiment*; Academic Press: London, 1970.

P. W. Atkins, J. de Paula *Elements of Physical Chemistry*, 5th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2009.

W. William Simons (Ed.) *The Sadtler Hand Book of Infrared Spectra*; Spectroscopist Sadtler Research Laboratories, Inc., 1978.

Interpretação de Espectros de Absorção no Infravermelho com base na Simetria Molecular e na Teoria dos Grupos

Objetivo

Ilustrar a utilidade da simetria molecular e da teoria dos grupos na interpretação de espectros de absorção no infravermelho, através da série de compostos CCl_4 , CHCl_3 e CH_2Cl_2 .

Introdução

Muitas questões relacionadas com a estrutura molecular ficam simplificadas se se tomar em consideração a simetria das moléculas. O tratamento quantitativo da simetria faz-se usando a teoria dos grupos e dá origem às tabelas de caracteres dos grupos pontuais de simetria, onde todas as moléculas podem ser incluídas.

As bandas observadas nos espectros de infravermelho (IV) são devidas aos movimentos vibracionais dos átomos nas moléculas que façam variar o seu momento dipolar permanente, μ . A interpretação desses espectros com base na simetria molecular e na teoria dos grupos faz-se aplicando a seguinte regra de selecção: “um modo normal de vibração é permitido nos espectros de IV se pertencer à mesma representação irreduzível de, pelo menos, uma das componentes μ_i ($i = x, y, z$) do momento dipolar permanente”.

Os $3N - 6$ ou $3N - 5$ modos normais de vibração de uma molécula geram uma representação redutível do grupo pontual a que a molécula pertence. Esta representação pode ser obtida diretamente, com base nas coordenadas normais, se estas forem conhecidas, ou indiretamente, com base num conjunto de $3N$ vectores x, y, z , colocados nos N átomos da molécula, ou ainda, com base nas coordenadas internas (ligações e ângulos), que estão mais ligadas à estrutura molecular. Decompondo aquela representação nas representações irreduzíveis que a compõem ficam a conhecer-se as representações irreduzíveis dos modos normais de vibração.

As representações irreduzíveis das componentes do momento dipolar, μ_i , coincidem com as das coordenadas (x, y, z), podendo determinar-se por simples consulta da tabela de caracteres do grupo pontual da molécula.

Por aplicação da regra de selecção enunciada, pode, então, prever-se o número de bandas que espera observar-se nos espectros de IV. Em particular, quando se usam coordenadas internas para gerar a representação dos modos normais de vibração, é ainda possível atribuir algumas das bandas observadas nos espectros vibracionais aos respetivos modos normais de vibração.

Material e Reagentes

Espectrofotómetro de IV. Um par de células de NaCl (adequadas à região de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) e respetivo suporte. Tetracloreto de carbono p.a.; clorofórmio p.a.; diclorometano p.a.

Procedimento

Registe os espectros de IV do CCl_4 , CHCl_3 e CH_2Cl_2 , entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Tratamento de Resultados

Para as três moléculas referidas:

1. Determine a representação redutível dos modos normais de vibração, com base nas $3N$ coordenadas x, y, z , associadas aos N átomos.
2. *Facultativamente*, obtenha a mesma representação com base nas coordenadas internas.
3. Determine as representações irredutíveis dos modos normais de vibração.
4. Preveja o número de bandas permitidas nos espectros de IV e compare estas previsões com os espectros registados. Tente fazer a atribuição de algumas das bandas observadas.

Bibliografia

P. W. Atkins *Physical Chemistry*, 9th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2010.

A. Vincent *Molecular Symmetry and Group Theory*, 2nd ed.; Wiley, Chichester, 2001.

F. A. Cotton *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1971.

G. Davidson *Group Theory for Chemists*, MacMillan: Londres, 1991.

P.J. Linstrom, W.G. Mallard, Editors *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69 (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).