

O LABORATÓRIO DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL HANS STAMMREICH NA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

O. Sala, Y. Kawano, P. S. Santos e M. L. A. Temperini

Instituto de Química, Universidade de São Paulo
Caixa Postal 20780, São Paulo, SP

Em comemoração ao cinquentenário da Universidade de São Paulo várias análises e retrospectivas sobre o papel que ela tem desempenhado social, política, econômica e cientificamente em nosso país tem sido feitas. Houve momentos de prosperidade e prestígio e, sobretudo, momentos de crise e abandono.

Torna-se difícil compreender como uma estrutura tão complexa e heterogênea tenha sobrevivido como unidade coesa, que prossegue imperturbável em sua missão de formação de valores humanos através seus trabalhos de pesquisas teóricas ou experimentais, acadêmicas ou tecnológicas.

Se examinarmos cada uma de suas unidades verificaremos que há uma força comum que move este mecanismo como um todo, o ideal de perfeição que transforma as dificuldades em incentivo e cria na perseverança a ponte que transpõe os momentos de crise. Este ideal e a tradição que se formou nos permite discordar dos que vaticinam o fim da liderança da USP, pois já se visualiza reação de vários grupos de pesquisadores.

Dentro deste contexto podemos focalizar o Instituto de Química, que sofreu nos últimos anos o impacto da evolução extremamente rápida deste campo da ciência, que acarretou enorme sofisticação tecnológica em sua instrumentação, tomando quase um milagre sua produção científica em linhas de vanguarda com equipamentos praticamente obsoletos. Somente a extrema dedicação à pesquisa e à formação dos estudantes podem justificar o número de trabalhos de alto nível que tem sido produzido no Instituto. Este espírito de devoção se encontra na própria origem do Instituto, no antigo Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, com a contratação dos Professores Heinrich Rheinboldt e Heinrich Hauptmann, na ocasião da fundação da Universidade de São Paulo. Estes Professores aqui se radicaram devotando suas vidas, com enorme entusiasmo, à esta Escola que nascia.

Em 1943 o Departamento de Física da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, localizado num antigo prédio na Av. Brigadeiro Luiz Antonio 784, contratava o Professor Hans Stammreich, que se radicara no Brasil em 1940. Após participar, durante a guerra, em projetos deste Departamento para o Ministério da Marinha passou o Prof. Stammreich a se interessar pela espectroscopia Raman. Em 1950 já iniciava, com a colaboração de O. Sala, R. Forneris e de A.G. Ayrosa, o desenvolvimento de uma

técnica em espectroscopia Raman que na época colocou numa posição internacionalmente conhecida o Laboratório que se formava.

Esta técnica substituiu os tradicionais arcos de mercúrio, para excitação dos espectros Raman, por lâmpadas de descarga em hélio. A utilização das intensas radiações no amarelo e vermelho (587,6, 667,8 ou 706,5 nm) destas lâmpadas permitia a investigação por espectroscopia Raman de substâncias coloridas (amarelas ou vermelhas) ou fotosensíveis, que não podiam ser estudadas com a radiação azul (435,8 nm) dos arcos de mercúrio.

Julgamos ser importante, ao se fazer esta retrospectiva, destacar alguns pontos do seu pioneirismo. A construção no próprio Laboratório, tanto das lâmpadas (incluindo a purificação do hélio que era obtido por aquecimento de areia monazítica) como dos espectrógrafos, colocava-o entre os pioneiros na construção de equipamentos científicos no Brasil.

Embora atualmente esta técnica seja de interesse histórico, após a introdução de espectroscopia Raman-laser no fim da década de 60, é útil analisar as razões deste Laboratório ter sido não somente pioneiro nas técnicas de obtenção de espectros Raman na região de comprimentos de onda longos, como também um dos poucos Laboratórios que se utilizaram desta técnica, sendo de nosso conhecimento somente o Laboratório do Prof. Woodward na Universidade de Oxford, Inglaterra, e do Prof. Mecke em Freiburg, Alemanha, sendo este último instalado pelo próprio Prof. Stammreich.

Outros centros de pesquisas tentaram técnicas semelhantes, com tubos de descarga em alta tensão ou com lâmpadas excitadas por microondas, mas nenhuma foi tão satisfatória para permitir uma rotina de trabalho como a mantida por este Laboratório.

A razão do sucesso foi devida a uma série de situações propícias. Na ocasião quase todos os laboratórios que se dedicavam a espectroscopia Raman eram laboratórios químicos, onde a ênfase dos trabalhos era na preparação de compostos e obtenção de seus espectros.

No início de suas atividades, por volta de 1950, embora o Laboratório possuísse na época um moderno espectrógrafo Raman, Lane-Wells, com arcos de mercúrio, ainda não estava engajado numa linha de pesquisa, pois quase todas substâncias incolores e não fotosensíveis já haviam sido examinadas por espectroscopia Raman. Graças à

visão científica do Prof. Stammreich e sua experiência em construção de lâmpadas de descarga em gases rarefeitos e em espectrometros, foi iniciado o projeto de construção das novas fontes de excitação Raman e de espectrógrafos com redes de difração, ao invés de prismas, como eram os espectrógrafos Raman. A construção dos instrumentos nas oficinas do Laboratório permitia uma extrema versatilidade dos mesmos, quanto a troca de redes de difração e câmaras fotográficas com diferentes distâncias focais e aberturas, dependendo do problema particular de resolução ou luminosidade. Contudo, não foi somente a introdução destas técnicas que situaram o Laboratório entre os mais famosos no mundo, mas principalmente o alto nível dos trabalhos publicados.

Do início de suas atividades até o fim da década de 60 o Laboratório contou com a participação de: B.C. Gonçalves, D. Bassi, Y. Tavares, T.T. Sans, K. Sone (Japão), K. Kawai (Japão), K. Hain (Alemanha), Y. Kawano, S. Isotani e R. Spragg (Inglaterra).

Dentre as pesquisas realizadas neste período podemos destacar algumas que tiveram particular relevância. Devemos lembrar que a própria Espectroscopia vibracional teve sua origem, no Brasil, associada ao nome da USP e esse é um fato de maior significado, pois foi através da espectroscopia que se tornou possível o desenvolvimento da Química Estrutural Moderna.

O primeiro trabalho publicado, com excitação pela radiação He-587,6 nm, foi o do espectro Raman do bromo no estado gasoso, em 1950. Foram observadas, além da frequência fundamental, duas harmônicas com intensidades praticamente iguais à da fundamental. Este fato foi bastante surpreendente, na ocasião, quando os efeitos Raman ressonante ou de fluorescência ressonante ainda não eram discutidos. Esta intensificação das harmônicas é hoje conhecida como efeito Raman ressonante discreto (ou fluorescência ressonante).

Merece destaque o estudo dos carbonilo metálicos, publicados entre 1959 e 1961, sendo um dos pontos altos desse estudo a obtenção e interpretação do espectro Raman do ferro pentacarbonilo. Esta espécie já havia suscitado muita discussão no que diz respeito à sua estrutura e natureza das ligações químicas envolvidas, sendo de vital importância para a Química de Coordenação o esclarecimento desses aspectos. A obtenção do seu espectro Raman se constituía num grande desafio, uma vez que a substância é colorida e fotossensível. Entretanto, graças ao pioneirismo do Prof. Stammreich e colaboradores a USP possuía o único laboratório de espectroscopia Raman que dispunha de fonte de excitação na região de comprimentos de onda longos.

Os espectros Raman do ferro pentacarbonilo foram obtidos com excitação em 667,8 ou 706,5 nm e a partir deles foi possível atribuir simetria D_{3h} para a molécula, ou seja, mostrar que a molécula de ferro pentacarbonilo tem estrutura de bipirâmide trigonal. Através da análise

de coordenadas normais obtiveram-se as constantes de força, mostrando que a ligação Fe-C tem considerável caráter de dupla ligação.

Dando seqüência ao estudo dos metais carbonilos foram investigados os espectros Raman de $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ e $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, que formam uma série isoeletrônica. Através da comparação das constantes de força obtidas com mesmo campo de forças, foi possível obter informações relevantes sobre as ligações químicas dessas moléculas e outras a elas relacionadas. Neste trabalho discute-se pela primeira vez a relação entre as constantes de força de estiramento M-C e C-O com a interação de retrodoação e a interação conjugativa.

Essa série de trabalhos a respeito dos metais carbonilos se tornaram clássicos, sendo citações obrigatórias mesmo nas revisões mais modernas sobre o assunto. Uma das melhores provas do impacto causado dentro do campo da Química é dado pela citação dos mesmos no afamado clássico de Linus Pauling, "The Nature of Chemical Bond", ainda hoje considerado pelos químicos como uma das obras mais importantes de Química Estrutural.

Para que esse alto nível científico fosse alcançado a USP teve a felicidade de ter em seus quadros, além do Prof. Stammreich e colaboradores, o Prof. Pawel Krumholz, cientista mundialmente reconhecido por suas inúmeras contribuições em vários campos da Química e em particular dentro da Química de Coordenação.

Se fosse necessária ainda mais alguma demonstração da relevância das pesquisas realizadas na USP em espectroscopia Raman, poderíamos citar a opinião de vários pesquisadores, muitos deles líderes dentro da Química de Coordenação, como por exemplo A. Cotton e W.F. Edgell, destacando a enorme importância desses estudos feitos na USP:

Dentro do espaço disponível para esta apreciação não é possível analisar em detalhes muitas outras contribuições igualmente relevantes, mas podemos citar a determinação da estrutura do íon octacianomolibdato em solução aquosa, o estudo dos compostos de coordenação de Cr(VI) (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_2Cl_2 , CrO_3Cl^- e CrO_3F^-), de íons polihaleto (ICl_2^- , ICl_4^- , BrCl_2^- e Br_3^-), entre outros.

Em 1966 o Laboratório se instalava no Conjunto das Químicas no Campus da Cidade Universitária e sofria em 1969 a perda irreparável do Prof. Stammreich. Com a reforma universitária, em 1970, o Laboratório foi integrado ao Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química. Nesta ocasião foi adquirido um espectômetro Raman-laser, o primeiro a ser instalado no Brasil.

Uma nova etapa foi iniciada, caracterizando-se pela investigação em novas áreas de pesquisa e colaboração com outros laboratórios do IQUSP. Para o sucesso dessa nova etapa muito contribuiu o Prof. Kiyoyasu Kawai, da Universidade de Toyama, Japão, que aqui passou vários meses prestando sua valiosa contribuição.

Em meados da década de 70 iniciava-se no Laboratório

estudo do efeito Raman ressonante, que então já se mostrava como uma das técnicas mais promissoras em termos das informações de interesse químico que podia fornecer. A primeira contribuição do Laboratório nesse novo campo foi a investigação do efeito Raman ressonante no Cu_3PS_4 , medindo-se com razoável precisão a constante de anarmonicidade, devido ao grande número de frequências harmônicas presentes nos espectros, e observando-se que a intensidade das harmônicas nem sempre decai com o aumento do número quântico vibracional.

Como curiosidade, como já mencionado, o primeiro trabalho realizado no Laboratório, utilizando excitação com lâmpada de hélio, foi a obtenção do espectro Raman de vapor de bromo, onde se chamava a atenção sobre a intensidade e o número de harmônicas presentes. Embora naquela época não se tenha interpretado como tal, esse foi talvez um dos primeiros exemplos de efeito Raman ressonante discreto a aparecer na literatura.

Outra contribuição importante foi através do estudo do efeito Raman ressonante no íon MoS_4^{2-} , onde se propõe uma explicação para a variação da relação de intensidades entre bandas Stokes/anti-Stokes da frequência fundamental do estiramento Mo-S e harmônicas, em função da posição da linha excitante e das radiações espalhadas dentro da banda de absorção eletrônica.

Dando seqüência ao estudo do efeito Raman ressonante, foram investigados: o íon $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, onde se fez uma reinterpretação de trabalho existente na literatura, mostrando-se a importância da transição contínua da pré-ressonância para ressonância, em amostras sólidas, onde a densidade de estados eletrônicos é muito grande; a espécie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 - \mu\text{pz}-\text{Cu}]$, onde através do efeito Raman ressonante pode-se detectar interessantes efeitos fotoquímicos; o íon $[\text{RuO}_4]^{2-}$, onde a presença de mais de uma transição eletrônica influenciando a intensidade Raman de um mesmo modo vibracional leva a uma interferência conhecida como efeito Raman anti-ressonante.

Como pode ser constatada através de uma análise da literatura recente, o efeito Raman ressonante continua despertando interesse crescente, não só no que diz respeito à suas inúmeras aplicações, mas também nos aspectos fundamentais de sua teoria. Nesse sentido o Laboratório tem continuado com essa linha, inclusive com trabalhos de colaboração com outros grupos de pesquisa.

A aproximadamente três anos iniciou-se no Laboratório uma nova linha de pesquisa relativa ao chamado efeito Raman intensificado por superfície (efeito SERS) e nesse intervalo relativamente curto de tempo já foi possível a publicação de vários trabalhos que acrescentam importantes contribuições no campo.

O efeito SERS, bastante importante no estudo de interfaces sólido-líquido, consiste na intensificação do espectro Raman de certas substâncias quando adsorvidas em eletrodos de prata, cobre ou ouro convenientemente ativados através de ciclos de oxidação-redução. O mecanismo

que origina essa intensificação ainda não é bem conhecido e um dos objetivos em nossa pesquisa é justamente obter resultados que tornem possível melhor compreensão desse mecanismo. Assim, investigamos os espectros Raman de piridina e metil-piridinas adsorvidas em eletrodo de prata e de cobre, estudando a dependência da intensidade Raman com o modo vibracional, potencial aplicado ao eletrodo e a frequência da radiação excitante.

Além desses trabalhos de pesquisa básica estudamos o efeito SERS de inibidores de corrosão, visando conhecer o mecanismo pelo qual eles atuam, identificando as espécies químicas que se formam na superfície do eletrodo em diferentes potenciais aplicados ao mesmo.

O estudo de substâncias adsorvidas em catalisadores é relativamente novo na espectroscopia Raman, mas mostra nítida vantagem sobre estudos análogos utilizando a espectroscopia no infravermelho. Também neste campo foram realizados alguns trabalhos no Laboratório, estudando-se os espectros Raman de bromo e iodo quimicamente adsorvidos em zeolitos, assim como os íons Br_3^- e I_3^- .

Uma dificuldade na obtenção dos espectros Raman de moléculas adsorvidas em catalisadores é a baixa relação sinal/ruído. Pretende-se continuar nesta linha de trabalho após terminarmos o acoplamento de um microcomputador ao espectrômetro Raman, que está sendo executado.

Outra linha de pesquisa introduzida no Laboratório pioneira no país, foi a técnica de isolamento de moléculas em matriz de gás inerte, condensado a 12 K. Esta técnica, pelas possibilidades que apresenta para o estudo de isomeria conformacional, pontes de hidrogênio, complexos moleculares fracos e espécies instáveis, entre outros problemas, é encarada com certa prioridade. Embora tenha sido largamente utilizada em espectroscopia no infravermelho, poucos trabalhos tem sido publicados utilizando esta técnica no Raman. Encontra-se em fase final o estudo de acetamida e α -halo-acetamidas isoladas em matrizes de argônio, após terem sido vencidas inúmeras dificuldades experimentais.

A aplicação da espectroscopia Raman a compostos macromoleculares é relativamente recente, entretanto seus resultados tem sido tão animadores que atualmente é uma das técnicas mais empregadas para caracterização de polímeros sintéticos. Vários aspectos importantes podem ser investigados por espectroscopia Raman como a cristalinidade do polímero, sua taxa, diferenciação entre polímeros constituídos de mesmos grupos funcionais porém em quantidades diferentes, etc. Foram realizados, no Laboratório, estudos sobre degradação de poli (cloretó de vinila) por raios X, utilizando espectroscopia vibracional Raman e infravermelho.

Em moléculas biológicas, as proteínas constituem os exemplos de maior aplicação da espectroscopia Raman, principalmente pela possibilidade de obtenção dos espectros em diferentes estados físicos (monocristal, pó liofi-

lizado, filmes, géis, suspensões e solução), permitindo comparar as estruturas nestes estados. Os trabalhos do Laboratório nesse campo visam o estudo conformacional da fosfolipase A₂ (Crotalus), através da espectroscopia Raman-laser, verificando-se a dependência com o estado físico, temperatura e pH.

Como resultado dos trabalhos efetuados no Laboratório foram realizados onze Dissertações de Mestrado e nove Doutoramentos.

Procuramos mostrar aqui o caráter pioneiro da Universidade de São Paulo no campo da espectroscopia vibracional, pioneirismo que tem se mantido até os dias atuais, apesar da grande discrepância em termos da sofisticação do equipamento disponível em relação aos laboratórios estrangeiros.

Damos a seguir uma relação dos trabalhos publicados pelo Laboratório nestes 35 anos.

Lista de Publicações do Laboratório

- ¹ H. Stammreich e B. C. Gonçalves, Espectros Raman de alguns ésteres benzóicos. *An. Acad. brasil. Ciênc.*, 21, 219 (1949).
- ² H. Stammreich, The Raman spectrum of Bromine. *Phys. Rev.* 78, 78 (1950).
- ³ H. Stammreich, Das Ramanspektrum des Azobenzols. *Experientia* 6, 224 (1950).
- ⁴ H. Stammreich, O. Sala e R. Forneris, Sobre uma anormalidade na razão entre as frequências Stokes e anti-Stokes no espectro Raman do CCl₄ excitado por fótons de baixa energia. *An. Acad. brasil. Ciênc.* 22, 307 (1950).
- ⁵ F. W. Eichbaum e H. Stammreich, Oxydising agents in snake venoms. *An. Acad. brasil. Ciênc.* 23, 91 (1951).
- ⁶ H. Stammreich, A. G. Ayrosa e A. G. Pavan, Registro fotoelétrico de movimentos de animais de laboratório. *An. Fac. Farm. Odont.* 9, 199 (1952).
- ⁷ H. Stammreich e R. Forneris, The Raman frequency of Bromine Monochloride. *J. Chem. Phys.* 21, 944 (1952).
- ⁸ H. Stammreich e R. Forneris, Das Ramanspektrum des p-Benzochinons. *Z. Naturforschung* 7a, 756 (1953).
- ⁹ H. Stammreich, O. Sala e R. Forneris, A frequência Raman do cloro. *An. Acad. brasil. Ciênc.* 25, 375 (1953).
- ¹⁰ H. Stammreich e R. Forneris, Contribuição para o conhecimento do monocloreto de bromo - A frequência fundamental do BrCl. *An. Acad. brasil. Ciênc.* 25, 379 (1953).
- ¹¹ H. Stammreich e R. Forneris, The Raman frequency of liquid Bromine. *J. Chem. Phys.* 22, 1624 (1954).
- ¹² H. Stammreich, R. Forneris, R. Fort e Léon Denivelle, Spectres Raman de Chlorocyclohexadiène-1.5 ones

-3 et de leurs isomères-1.4. *Compt. Rend. Acad. Sciences*, 239, 1516 (1954).

- ¹³ K. Sone, P. Krumholz e H. Stammreich, Studies on the Coordinate Bond. III. Absorption Spectra of Mono-alpha, alpha-dipyridyl and Mono-phenanthroline Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 777 (1955).
- ¹⁴ H. Stammreich, R. Forneris e K. Sone, The Raman spectrum of Sulfur Dichloride. *J. Chem. Phys.* 23, 972 (1955).
- ¹⁵ H. Stammreich Techniques, and results of excitation of Raman spectra in the red and near infrared region (Lecture delivered at the Oxford-meeting of the European Molecular Spectroscopy Group, 1955). *Spectrochim. Acta* 8, 41 (1956).
- ¹⁶ H. Stammreich e R. Forneris, The Raman Spectra of tetratomic Sulfur and Selenium-Halides. *Spectrochim. Acta* 8, 46 (1956).
- ¹⁷ H. Stammreich e R. Forneris, Raman Spectrum of Iodoform. *Spectrochim. Acta* 8, 52 (1956).
- ¹⁸ H. Stammreich, Le Spectroscopia Raman a undas longe. *Spectroscopia Molecular* (Chicago) 5, 19 (1956).
- ¹⁹ H. Stammreich, R. Forneris e Y. Tavares, Raman Spectra and Force Constants of PI₃ and AsI₃. *J. Chem. Phys.* 25, 580 (1956).
- ²⁰ H. Stammreich, R. Forneris e Y. Tavares, Raman Spectra and Force Constants of GeI₄ and SnI₄. *J. Chem. Phys.* 25, 1278 (1956).
- ²¹ H. Stammreich, R. Forneris e Y. Tavares, Raman Spectrum of Thyonyl Bromide. *J. Chem. Phys.* 25, 1277 (1956).
- ²² H. Stammreich, Ramanspektren fünfatomiger Quadratmoleküle der Symmetriegruppe D_{4h} (Conferência realizada no 4º Congresso Internacional de Espectroscopia Molecular, Freiburg i. Br. 1957).
- ²³ H. Stammreich e R. Forneris, Recent Improvements on Raman Spectroscopy in the red and near infrared. Results in Raman Spectra of (C10)⁻, (BrO)⁻ and polyhalide ions (Conferência realizada no Coloquio de Espectroscopia Raman, Stuttgart 1958).
- ²⁴ H. Stammreich, D. Bassi, O. Sala e H. Siebert, The Vibrational Spectrum of the Dichromate-ion. *Spectrochim. Acta* 13, 192 (1958).
- ²⁵ H. Stammreich, D. Bassi e O. Sala, The Raman Spectrum and Force Constants of the chromate-ion. *Spectrochim. Acta* 12, 403 (1958).
- ²⁶ H. Stammreich, O. Sala e Y. Tavares, Raman Spectra of Metal Carbonyl compounds I. Raman Spectrum and Structure of Iron-Pentacarbonyl. *J. Chem. Phys.* 39, 856 (1959).
- ²⁷ H. Stammreich, K. Kawai e Y. Tavares, Raman Spectrum and Normal-Coordinate analysis of Chromyl Chloride. *Spectrochim. Acta* 15, 438 (1959).
- ²⁸ F. A. Cotton, H. Stammreich e G. Wilkinson, The Raman and Infrared Spectra and Structure of Di-

- (π Cyclopentadienyliron Tetracarbonyl. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9, 3 (1959).
- ²⁹ H. P. Fritz, W. Lüttke, H. Stammreich e R. Forneris, Notiz über IR-und Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Struktur des Dibenzolchroms und seines Kations. *Chem. Ber.* 92, 3246 (1959).
- ³⁰ H. Stammreich, K. Kawai, Y. Tavares, P. Krumholz, J. Behmoiras e S. Bril, Raman Spectra of Metal Carbonyl Compounds. II. Raman Spectra, Structure and Force Constants of Cobalt and Iron Tetracarbonylate Anions. *J. Chem. Phys.* 32, 1482 (1960).
- ³¹ H. Stammreich e R. Forneris, Raman Spectra and Force Constants of planar square molecules of the type AB₄. *Spectrochim. Acta* 16, 363 (1960).
- ³² H. Stammreich e O. Sala, Ramanspektrum und Struktur des Ions (Mo(CN)₈)⁴⁻. *Zt. Elektrochem. Br. Bunsenges. Phys. Chem.* 64, 741 (1960).
- ³³ H. Stammreich, O. Sala e K. Kawai, Vibrational spectrum and force constants of the monochlorochromate ion. *Spectrochim. Acta* 17, 226 (1961).
- ³⁴ H. Stammreich e O. Sala, Schwingungsspektrum und Struktur des Ions (Mo(CN)₈)⁴⁻. *Zt. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 65, 149 (1960).
- ³⁵ H. Stammreich, Y. Tavares e D. Bassi, The Vibrational spectrum and force constants of carbon tetraiodide. *Spectrochim. Acta* 17, 661 (1961).
- ³⁶ H. Stammreich e R. Forneris, High-resolution Raman spectroscopy in the red and near infrared. I. Vibrational Raman spectrum of natural liquid chlorine. *Spectrochim. Acta* 17, 775 (1961).
- ³⁷ H. Stammreich, R. Forneris e Y. Tavares, High-resolution Raman spectroscopy. II. Vibrational frequencies and molecular interactions of halogens and diatomic interhalogens. *Spectrochim. Acta* 17, 1173 (1961).
- ³⁸ H. P. Fritz, W. Lüttke, H. Stammreich e R. Forneris, IR-und Raman-Untersuchungen zur Struktur des Di-Benzol-Chroms, seines Kations sowie verwandter Verbindungen. *Spectrochim. Acta* 17, 1068 (1961).
- ³⁹ W. B. Person, G. Anderson, J. Fordemwalt, H. Stammreich e R. Forneris, Infrared and Raman Spectra, Force Constante and the Structures of Some Polyhalide Ions: IC₁₂⁻, IC₁₄⁻, BrCl₂⁻ and Br₃⁻. *J. Chem. Phys.* 35, 908 (1961).
- ⁴⁰ H. Stammreich, K. Kawai, O. Sala e P. Krumholz, Raman Spectra of Metal carbonyl Compounds. III. Raman Spectrum, Vibrational Analysis and Bond Structure of Nickel Tetracarbonyl. *J. Chem. Phys.* 35, 2168 (1961).
- ⁴¹ H. Stammreich, K. Kawai, O. Sala e P. Krumholz, Raman Spectra of Metal Carbonyl Compounds. IV. Raman Spectra and Structure of Cadmium and Mercury Cobalt Carbonyl. *J. Chem. Phys.* 35, 2175 (1961).
- ⁴² H. Stammreich, Raman Spektren und Chemische Bindung einiger Komplex Verbindungen von Übergangmetallen. *Angewandte Chemie* 1962.
- ⁴³ H. Stammreich, A survey of the vibrational spectra of metal-carbonyl compounds and new Raman results; *Advances in Molecular Spectroscopy* (Proceedings of the 4th International Meeting on Molecular Spectroscopy) 3, 1135 (1962).
- ⁴⁴ H. Stammreich, Long wave excitation of Raman Spectra; (Proceedings of the 5th European Congress on Molecular Spectroscopy). *Pure and Applied Chemistry* 4, 97 (1962).
- ⁴⁵ H. Stammreich, Spectroscopie Raman à haute résolution dans le rouge et proche infrarouge-Spectre du chloro liquide; *Transactions IX Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Lyon 1961. G. A. M. S. 1962.
- ⁴⁶ H. Stammreich, O. Sala e D. Bassi, Vibrational spectrum and normal co-ordinate analysis of the monofluorochromate ion. *Spectrochim. Acta* 19, 593 (1963).
- ⁴⁷ H. Stammreich, Molecular Spectroscopy (Book Review); *Appl. Optics* 2, 740 (1963).
- ⁴⁸ H. Stammreich e T. T. Sans, Molecular Vibrations of Quinones. IV. Raman spectra of p-Benzoquinone and its centrosymmetrically substituted isotopic derivatives and assignment of observed frequencies. *J. Chem. Phys.* 3, 1288 (1964).
- ⁴⁹ H. Stammreich, Raman Colloquium, Freudenstad/Schwarzwald, Germany, 1964 (report on meeting). *Appl. Optics* 3, 1288 (1964).
- ⁵⁰ H. Stammreich e O. Sala, Vibrational Spectra and Structure of eight coordinated Cyanid Complex; Abstract of papers presented to the 7th European Congress on Molecular Spectroscopy, Copenhagen p. 63.
- ⁵¹ S. G. Frankiss, F. A. Miller, H. Stammreich e T. T. Sans, Infrared and Raman spectra and structure of P₂I₄. *Spectrochim. Acta* 23A, 543 (1967).
- ⁵² H. Bürger, H. Stammreich e T. T. Sans, Das Schwingungsspektrum des Tetrakis-dimethylamidentitan. *Mh. Chem.* 97, 1276 (1966).
- ⁵³ H. Stammreich e T. T. Sans, Hg-Hg Stretching Frequencies and Bond Lengths in Mercurous Compounds. *J. Mol. Struct.* 1, 55 (1967).
- ⁵⁴ H. Stammreich, B. M. Chadwick e S. G. Frankiss, Vibrational Spectrum and Structure of solid TlAu(CN)₂. *J. Mol. Struct.* 1, 191 (1967).
- ⁵⁵ H. Stammreich e Y. Kawano, The Raman spectrum of solid iodine trichloride. *Spectrochim. Acta* 24A, 899 (1968).
- ⁵⁶ R. A. Spragg, H. Stammreich e Y. Kawano, Raman spectra and structure of Bismuth Iodide Complex. *J. Mol. Struct.* 3, 305 (1969).
- ⁵⁷ R. A. Spragg, H. Stammreich e Y. Kawano, The Structure of the pentacyanonickelate (II) ion in aqueous solution: The Raman spectrum in the cyanide stretching region. *J. Mol. Struct.* 5, 359 (1970).

- ⁵⁸ B. Wladislaw, P. R. Olivato e O. Sala, The infrared and Raman spectra of some Thioacetals. *J. Chem. Soc. B.*, 2037 (1971).
- ⁵⁹ Y. Hase e O. Sala, Normal coordinate analysis of some H_3XYZ molecules. *An. Acad. brasil. Ciênc.* 45, 381 (1973).
- ⁶⁰ S. Isotani e O. Sala, A relation between bending and interaction force constants with the ionic character. *An. Acad. brasil. Ciênc.* 45, 349 (1973).
- ⁶¹ P. O. Dunstan, G. Vicentini e Y. Kawano, N,N-Dimethyldiphenylphosphinamide (DDPA) Adducts of Nitrate of some Bivalent Transitions Elements. *An. Acad. brasil. Ciênc.* 46, 23 (1974).
- ⁶² Y. Hase, K. Kawai e O. Sala, The infrared and Raman spectra of Pyromellitic Dianhydride. *J. Mol. Struct.* 26, 297 (1975).
- ⁶³ O. Sala e M. L. A. Temperini, Resonance Raman effect of solid Copper Thiophosphate. *Chem. Phys. Letters* 36, 652 (1975).
- ⁶⁴ Y. Hase, C. U. Davanzo, K. Kawai e O. Sala, The Vibrational spectra of Phthalic Anhydride. *J. Mol. Struct.* 30, 37 (1976).
- ⁶⁵ Y. Kawano, Y. Hase e O. Sala, Vibrational spectra of Adducts of Acetonitrile with Titanium and Tin Tetrachloride. *J. Mol. Struct.* 30, 45 (1976).
- ⁶⁶ Y. Hase e O. Sala, The Vibrational spectra of Mellitic Trianhydride. *J. Mol. Struct.* 31, 23 (1976).
- ⁶⁷ O. A. Serra, M. Perrier, V. K. L. Osorio e Y. Kawano, Hexafluorophosphate as a Non-Coordinating Anion in Lanthanide Complexes. II. Thioxane Oxide Complexes. *Inorg. Chim. Acta* 17, 135 (1976).
- ⁶⁸ N. Petragnani, J. V. Comasseto e Y. Kawano, New Anionic Species of Tellurium(IV). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 608 (1976).
- ⁶⁹ J. C. Andrade, Y. Gushikem e Y. Kawano, Complexes of Tin(IV) and Titanium(IV) Chloride with Aliphatic Imides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 694 (1976).
- ⁷⁰ Y. Hase, C. Airoidi, Y. Gushikem e Y. Kawano, Raman Spectra of $Zn(CH_3CN)_2X_2$ (X=Cl, Br and I). *Spectrosc. Lett.* 9, 105 (1976).
- ⁷¹ Y. Hase, C. Airoidi, Y. Gushikem e Y. Kawano, Raman Spectra of $Zn(CD_3CN)_2X_2$ (X=Cl, Br and I). *Spectrosc. Lett.* 9, 177 (1976).
- ⁷² Y. Kawano, Y. Gushikem e Y. Hase, Raman Spectra and Normal Coordinate Analysis of $TiCl_4 \cdot 2POCl_3$ and $SnCl_4 \cdot 2POCl_3$. *J. Mol. Struct.* 36, 182 (1977).
- ⁷³ Y. Gushikem, O. L. Alves, Y. Hase e Y. Kawano, Raman Spectra of Antimony and Niobium Pentachloride Complexes with Phosphoryl Chloride. *J. Coord. Chem.* 6, 179 (1977).
- ⁷⁴ Y. Kawano e V. K. Lakatos Osório, Vibrational Spectra of Dimethyl Sulfoxide Complexes of Some Lanthanide Nitrates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 701 (1977).
- ⁷⁵ P. S. Santos, K. Kawai e O. Sala, Vibrational spectra of some Acetylenic Derivatives of the Pentacyano-cobaltate(II) Ion. *Inorg. Chim. Acta* 22, 155 (1977).
- ⁷⁶ H. E. Toma e P. S. Santos, Mixed Valence Properties of a Pyrazine Bridged Ruthenium-Iron Complex. *Can. J. Chem.* 55, 3549 (1977).
- ⁷⁷ H. E. Toma e P. S. Santos, A resonance Raman investigation of the CT Spectrum and Photochromism of the Binuclear Complex $[NH_3]_5Ru-\mu pz-Cu$. *Inorg. Chim. Acta* 24, 61 (1977).
- ⁷⁸ Y. Kawano, Y. Gushikem e Y. Hase, Vibrational Spectra of Dimer Complex $(TiCl_4 \cdot POC1_3)_2$. *J. Coord. Chem.* 7, 227 (1978).
- ⁷⁹ Y. Hase, Y. Gushikem e Y. Kawano, Normal Coordinate Analysis and Force Constants of $(TiCl_4 \cdot POC1_3)_2$. *An. Acad. brasil. Ciênc.* 50, 137 (1978).
- ⁸⁰ Y. Hase e Y. Kawano, Infrared and Raman Spectra of 1,4-Oxathiane-4-Oxide. *Spectrosc. Lett.* 11, 151 (1978).
- ⁸¹ V. K. Lakatos Osorio, Y. Kawano, M. K. Kuya e M. Peerier, Dimethyl Sulfoxide Complexes of Rare Earth Perrhenates. *An. Acad. brasil. Ciênc.* 52, 273 (1980).
- ⁸² Y. Hase e Y. Kawano, Infrared and Raman Spectra of Pentamethylene Sulfoxide. *Spectrosc. Lett.* 11, 161 (1978).
- ⁸³ A. E. Mauro, O. Sala e Y. Hase, Vibrational spectra and analyses of $MFe(CO)_4$ (M=Cd, Hg). *J. Mol. Struct.* 48, 199 (1978).
- ⁸⁴ P. S. Santos, M. L. A. Temperini e O. Sala, Resonance Raman effect of the $Mo_2Cl_8^{4-}$ Ion: A re-examination. *Chem. Phys. Letters* 56, 148 (1978).
- ⁸⁵ M. L. A. Temperini, O. Sala e H. J. Bernstein, Resonance Raman effect of Cu_3PS_4 at low temperature. *Chem. Phys. Letters* 59, 10 (1978).
- ⁸⁶ M. L. A. Temperini, O. Sala e H. J. Bernstein, The dependence of Raman intensity on the scattering frequency. *J. Raman Spectrosc.* 7, 294 (1978).
- ⁸⁷ P. S. Santos e P. C. Isolani, The Pre-resonance Raman effect of the SO_2 Clathrate of Hydroquinone. *Chem. Phys. Letters* 67, 487 (1979).
- ⁸⁸ A. E. Mauro, Y. Hase e O. Sala, Metal Carbonyls with zinc-iron bond: synthesis and vibrational spectra. *J. Mol. Struct.* 51, 9 (1979).
- ⁸⁹ P. S. Santos, M. L. A. Temperini e O. Sala, The anti-resonance Raman effect of the RuO_4^{2-} ion. *J. Mol. Struct.* 53, 31 (1979).
- ⁹⁰ G. Filippini, A. M. Gramaccioli, M. Simonetta, G. Suffritti e O. Sala, Lattice-Dynamical Calculations on some Aromatic Fluoro Derivatives. *Chem. Phys. Letters* 39, 14 (1976).
- ⁹¹ J. C. Rubim e O. Sala, Raman spectra of chemisorbed bromine and iodine on zeolites. *J. Raman Spectrosc.* 9, 155 (1980).
- ⁹² C. Téllez, R. Knudsen e O. Sala, Vibrational spectra of the trans-trans and trans-cis conformers of Dimethyl Fumarate. *J. Mol. Struct.* 67, 189 (1980).

- ⁹³ M. L. A. Temperini, H. C. Chagas e O. Sala, Raman spectra of Pyridine adsorbed on Copper electrode. *Chem. Phys. Letters* 79, 75 (1981).
- ⁹⁴ J. C. Rubim e O. Sala, Raman spectra of Br_3^- and I_3^- adsorbed on zeolites. *J. Raman Spectrosc.* 11, 320 (1981).
- ⁹⁵ J. Korppi-Tommola, R. J. C. Brown, H. F. Shurvell e O. Sala, The temperature dependence of the low frequency modes in the Raman spectra of ammonium perrhenate and potassium perrhenate. *J. Raman Spectrosc.* 11, 363 (1981).
- ⁹⁶ H. F. Shurvell, B. U. Petelenz e O. Sala, The Raman spectrum of potassium meta-periodate. *Can. J. Spectrosc.* 26, 44 (1981).
- ⁹⁷ Y. Hase, P. O. Dunstan L. e M. L. A. Temperini, Raman active normal vibrations of Lanthanide Oxchlorides. *Spectrochim. Acta* 37A, 597 (1981).
- ⁹⁸ P. O. Dunstan L., Y. Hase e M. L. A. Temperini, A Raman spectral study of Lanthanide Oxybromides. *Spectrosc. Lett.* 14, 217 (1981).
- ⁹⁹ Y. Kawano, C. J. Laure e J. R. Giglio, Laser Raman Study of Crostamine. *Biochim. Biophys. Acta* 705, 20 (1982).
- ¹⁰⁰ Y. Hase e M. L. A. Temperini, Formate Ion Internal Vibrations in Lithium Formate Monohydrate. *Spectrosc. Lett.* 16, 441 (1983).
- ¹⁰¹ J. C. Rubim, I. G. R. Gutz, O. Sala e W. J. Orville-Thomas, Surface enhanced Raman spectra of benzotriazole adsorbed on a copper electrode. *J. Mol. Struct.* 100, 571 (1983).
- ¹⁰² J. C. Rubim, I. G. R. Gutz e O. Sala, Surface Enhanced Raman Spectra of Benzotriazole adsorbed on a silver electrode. *J. Mol. Struct.* 101, 1 (1983).
- ¹⁰³ M. L. A. Temperini, W. J. Barreto e O. Sala, The dependence of SERS on the vibrational mode, exciting radiation and applied potential. *Chem. Phys. Letters* 99, 148 (1983).
- ¹⁰⁴ R. A. Yadav, I. S. Singh e O. Sala, The Raman and infrared spectra and normal coordinate analysis for 1,2-Diiodotetrafluorobenzene. *J. Raman Spectrosc.* 14, 353 (1983).
- ¹⁰⁵ P. Muthusubramanian, P. S. Santos e O. Sala, Raman and infrared spectra of lithium sulphamate. *J. Mol. Struct.* 112, 233 (1984).

SITUAÇÃO DA QUÍMICA ANALÍTICA NA USP

Eduardo Almeida Neves

Instituto de Química da
Universidade de São Paulo
Caixa Postal 20780, São Paulo, SP

Introdução

O presente trabalho contém uma apreciação sucinta da área de Química Analítica nas diversas Unidades da USP. Relacionamos na parte final algumas publicações em revistas internacionais como amostragem para caracterizar o que se tem feito no âmbito da Química Analítica na Universidade.

A Química Analítica é ministrada na Capital do Estado pelo Instituto de Química (IQUSP), para diversos cursos de graduação, como resultado da reforma universitária. Constitui também uma das quatro áreas de concentração do Programa de pós-graduação em Química do Instituto que, já em 1970, era considerado "centro de excelência" pelo CNPq e a partir de 1973 vem sendo periodicamente credenciado pelo Conselho Federal de Educação, tendo também recebido sempre o conceito máximo nas avaliações da CAPES.

No interior do Estado, em Piracicaba, dois importantes grupos dão ênfase à aplicação intensiva da Química Analítica

em projetos de interesse comunitário: na Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ) e no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA). Em São Carlos, no Instituto de Física e Química (IFQSC), a pesquisa na área de Química Analítica está em pleno desenvolvimento. A investigação na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP-USP) é ainda incipiente na área, embora já haja docentes muito bem qualificados e ativos.

Passaremos a considerar, a seguir, as características principais de cada um desses centros, sendo inevitável que nos estendamos mais no caso do IQUSP em virtude de nossa vinculação direta com a instituição e mesmo pelo papel que historicamente lhe coube desempenhar.

Instituto de Química (IQUSP)

A área de Química Analítica conta com 19 docentes assim distribuídos: 2 Professores Titulares (T), 1 Profes-