UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESPECTROS E ANÁLISE VIBRACIONAL DE ALGUNS HALOGENO
COMPLEXOS DE PLATINA (II) COM DIETILSULFETO

MARCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI
Dissertação de Mestrado

Orientador:
Prof. Dr. OSWALDO SALA

SÃO PAULO
1974

Aos meus pais,
minhas tias Odete e Ilará
e ao Aparício

AGRADEÇO :

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala pela orientação e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano por valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Luiz R. M. Pitombo pelas sugestões e por nos ceder os produtos químicos básicos.

Ao Yoshiyuki Hase pela colaboração na parte de cálculos e discussões.

Aos colegas Paulo Sérgio Santos, Celso Ulysses Davanzo e Wanda de Oliveira pelas várias contribuições.

Ao Francisco Moral pelo estímulo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão das Bolsas.

SUMÁRIO

Os espectros vibracionais Raman e infravermelho dos isômeros cis e trans dos complexos dicloro-bis(dietil sulfeto)platina(II), $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$, e dibromo-bis(dietilsulfeto)platina(II), $\text{PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$, foram estudados na região das frequências do esqueleto PtX_2S_2 .

Considerando para o esqueleto de forma trans simetria do grupo de ponto D_{2h} e para o de forma cis simetria do grupo de ponto C_{2v} foi feita a atribuição das frequências observadas. Uma análise de coordenadas normais foi feita empregando um campo de força de valência modificado e um programa de computação em linguagem Fortran IV.

Os resultados da atribuição vibracional e dos cálculos de constantes de força são discutidos em termos da "influência trans".

ABSTRACT

The Raman and infrared vibrational spectra of the cis and trans isomers of bis(diethylsulfide)dichloro platinum(II), $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$, and bis(diethylsulfide)dibromo platinum(II), $\text{PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$, have been studied in the region of the skeletal PtX_2S_2 frequencies.

Assuming the symmetry of the point group D_{2h} for the trans skeleton and C_{2v} for the cis skeleton, the observed frequencies were assigned. A normal coordinate analysis was carried out using a modified valence force field and a Fortran IV computer program.

The results of the vibrational assignments and force constants calculations are discussed in terms of the trans influence.

ÍNDICE

	pág.
1. INTRODUÇÃO	1
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	
2.1 - Estrutura de Complexos de Platina(II) . . .	6
2.2 - Influência Trans em Complexos de Platina(II) .	8
2.3 - Análise pela Teoria de Grupo	12
3. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1 - Preparação dos Compostos	23
3.2 - Obtenção dos Espectros	26
4. ATRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS	39
4.1 - Atribuição para o esqueleto dos complexos trans-PtCl ₂ (SEt ₂) ₂ e trans-PtBr ₂ (SEt ₂) ₂	
a) Estiramento da ligação Pt-X	40
b) Estiramento da ligação Pt-S	41
c) Deformação de ângulo S-Pt-X	42
4.2 - Atribuição para o esqueleto dos complexos cis-PtCl ₂ (SEt ₂) ₂ e cis-PtBr ₂ (SEt ₂) ₂	
a) Estiramento da ligação Pt-X	45
b) Estiramento da ligação Pt-S	46
c) Deformação de ângulos: S-Pt-S, X-Pt-X e S-Pt-X	47
4.3 - Outras frequências na região abaixo de 500 cm ⁻¹ .	48
5. DISCUSSÕES	52
BIBLIOGRAFIA	57

1. INTRODUÇÃO

O tema que aqui desenvolvemos teve origem quando tentamos identificar, através da espectroscopia vibracional, as estruturas cis e trans do complexo dicloro-bis(difenilsulfeto)platina(II), $\text{PtCl}_2(\text{SPh}_2)_2$, em trabalho de colaboração com um grupo da Química Analítica.

No decorrer desse trabalho vimos que havia grande controvérsia na literatura em relação às atribuições das frequências de estiramento do esqueleto. Como o problema era ainda agravado pela complexidade do ligante, passamos a estudar complexos com ligantes mais simples.

O objetivo do presente trabalho é estudar sob o ponto de vista vibracional alguns complexos cis e trans de platina(II) do tipo PtX_2L_2 , onde X é um halogênio e L é um dialquilsulfeto. Procuraremos caracterizar as frequências do esqueleto PtX_2S_2 , que seriam inclusive indicativas das formas isoméricas. Em particular examinaremos os compostos dicloro-bis(dietilsulfeto)platina(II), $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$, e dibromo-bis(dietilsulfeto)platina(II), $\text{PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$, tanto na forma trans como na cis.

Como dados auxiliares utilizaremos os resultados descritos na literatura para halogeno complexos de platina(II) e paládio(II) com outros ligantes, como trimetil e trietil fosfina e dimetil sulfeto.

Daremos a seguir um retrospecto sobre essa literatura.

Um dos primeiros trabalhos sobre complexos cis e trans PtX_2L_2 utilizando a espectroscopia de absorção no infravermelho é o de Adams e col. [1] em 1964, onde estão

incluídos os complexos $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ e $\text{PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$. Estes autores examinaram a região de 460 a 170 cm^{-1} e caracterizaram as frequências de estiramento metal-halogênio, mostrando a dependência destas frequências com o ligante L nos compostos cis (L trans ao halogênio) e a pequena sensibilidade no caso de compostos trans.

Durig e col. [2] investigaram os espectros infravermelho, na região de 600 a 250 cm^{-1} , de complexos do tipo PdCl_2L_2 (L= ligante com N ou S como átomo doador) com o objetivo de verificar a influência do ligante sobre o estiramento Pd-Cl, apontando a dificuldade em localizar as frequências de estiramento Pd-S, bem como a complexidade da banda Pd-Cl.

Hendra e Lippincott [3] estudaram o espectro Raman laser de monocristais do complexo $\text{PtBr}_2(\text{SMe}_2)_2$ (Me= metila) em várias orientações, sem contudo fazer medidas de polarizabilidade. Propuseram uma atribuição de frequência para o estiramento Pt-Br e Pt-S e para a deformação de ângulo S-Pt-S no plano.

Allkins e Hendra [4] obtiveram os espectros Raman laser e infravermelho ($500\text{ a }100\text{ cm}^{-1}$) de compostos trans MX_2Y_2 onde M= Pt(II) ou Pd(II), X= Cl, Br ou I e Y= SMe_2 , SeMe_2 ou TeMe_2 . Fizeram a atribuição das frequências vibracionais incluindo as de estiramento M-X e M-Y para os complexos de forma cis.

Allkins e col. [5] estudaram o efeito de altas pressões (50 kbar) nas vibrações dos complexos do tipo MX_2L_2 , onde M= Pt(II) ou Pd(II), X= Cl ou Br e L= SMe_2 , através dos espectros no infravermelho na região de 4000 a 200 cm^{-1} ; observaram que a intensidade das bandas dos modos simétricos é mais sensível à variação de pressão do

que a dos modos anti-simétricos. Este fato permitiu, a estes autores, que fosse feita uma atribuição de frequências.

Goodfellow e col. [6] estudaram os espectros no infravermelho, de 400 a 250 cm^{-1} , de soluções contendo os íons $[\text{MCl}_3]^-$, onde $\text{M} = \text{Pt}$ ou Pd e $\text{L} =$ ligante do tipo SR_2 , PR_3 ou AsR_3 . A presença de ligações $\text{M}-\text{Cl}$ em ambas as posições, cis e trans ao ligante L , permitiu fazer considerações sobre efeitos direcionais de L e atribuir as frequências de estiramento.

Adams e Chandler [7] estudaram os complexos binucleares $\text{M}_2\text{X}_2\text{L}_2$ no infravermelho, na região de 450 a 80 cm^{-1} , incluindo neste trabalho os complexos cis- $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ e trans $\text{PtX}_2(\text{SMe}_2)_2$, onde $\text{X} = \text{Br}$ ou I , fazendo atribuição das frequências do esqueleto.

Clark e col. [8] sintetizaram uma série de compostos do tipo trans- $\text{PdX}_2(\text{SR}_2)_2$, incluindo $\text{SR}_2 = \text{SEt}_2$. Obtiveram os espectros Raman laser do sólido e de solução, com medidas de polarização, e infravermelho do sólido na região de 400 a 70 cm^{-1} , discutindo a atribuição de frequências para o esqueleto. Apontam a dificuldade de atribuir a frequência de estiramento $\text{Pd}-\text{S}$.

Aires e col. [9] prepararam uma série de complexos do tipo trans MX_2L_2 , onde $\text{M} = \text{Pd}$ ou Pt , $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br e $\text{L} = \text{SeEt}_2$ ou SR_2 ($\text{R} = \text{Bu}^n$, Bu^i , Bu^s ou Pr^n), que foram estudados através das técnicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear. Apresentam uma atribuição de frequência para as vibrações de esqueleto.

Allen e Wilkinson [10] obtiveram os espectros Raman e infravermelho na região de 400 a 90 cm^{-1} de uma série de complexos cis e trans PtX_2L_2 onde $\text{X} = \text{Cl}$, Br ou I e $\text{L} =$ dialquilsulfeto, incluindo SEt_2 . Estes autores fizeram

uma atribuição das frequências do esqueleto e compararam com os dados para os correspondentes complexos de paládio. Neste trabalho evidenciaram a necessidade de melhores da dos Raman e ressaltaram que a maioria dos trabalhos se retringiam ao estudo das vibrações de estiramento metal-li-gante.

Tranquille e Forel [11] publicaram os espectros Raman e infravermelho de complexos do tipo trans PdX_2L_2 , onde $\text{L} = \text{SMe}_2$ ou Me_2SO , e dos correspondentes complexos deu-terados. Atribuíram as frequências levando em consideração os deslocamentos devido a deuteração e as medidas de polarização no Raman. Observaram que os bromo-complexos são sensíveis à radiação do laser, sofrendo decomposição.

Goggin e col. [12] investigaram os espectros vibracionais e de ressonância magnética nuclear de halogeno complexos de paládio(II) e de platina(II) com dimetil sul-feto. Propuseram uma atribuição das frequências abaixo de 800 cm^{-1} . Para o composto cis- $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ observaram a existência de três formas sólidas com acentuada diferença nos espectros vibracionais.

Analisando a literatura citada observamos uma falta de concordância entre os dados experimentais, para um mesmo composto, e também entre as atribuições feitas por di-ferentes autores, tornando difícil a compreensão do compor-tamento vibracional destes complexos. Esta situação ainda é agravada pela irregularidade de dados, proveniente do fa-to de geralmente uma série de complexos não ser estudada por um mesmo grupo de pesquisadores ou pela insuficiência de resultados no Raman; surgem, assim, dúvidas se certas discórdâncias são devidas aos compostos (por ex., presença

de isômeros conformacionais) ou à condições experimentais.

A controvérsia existente na literatura quanto à atribuição das frequências vibracionais do esqueleto do complexo é justificável, pois o problema é realmente bastante difícil. Além da dificuldade de obter dados experimentais mais completos, a grande mistura dos modos vibracionais, nesta região de baixas frequências, pode ocasionar grande acoplamento entre as vibrações com conseqüente deslocamento de seus valores.

Para uma análise de coordenadas normais ser satisfatória é necessário um espectro completo e uma atribuição correta das frequências entre as diferentes espécies de simetria. Na impossibilidade de uma análise de coordenadas normais completa, nosso objetivo foi dar uma colaboração para o melhor conhecimento destes compostos completando com dados experimentais algumas lacunas existentes na literatura e fazendo uma tentativa de atribuição baseada nos cálculos de coordenadas normais para os esqueletos dos complexos.

. . .

Apresentaremos algumas considerações gerais sobre a estrutura dos complexos de platina(II) e sobre estudos a respeito da influência trans nestes compostos. Faremos uma análise de coordenadas normais para os esqueletos trans e cis e com base nesta análise discutiremos a atribuição das frequências observadas através dos espectros Raman e infravermelho.

A contribuição original neste trabalho diz respeito, principalmente, a valores de frequências Raman e cálculo de coordenadas normais para os esqueletos.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 - Estrutura de Complexos de Platina(II)

Os compostos de coordenação podem ser considerados como resultado da interação entre moléculas aceptoras de elétrons (ácidos de Lewis) e moléculas doadoras de elétrons (bases de Lewis).

Do acúmulo de dados experimentais sobre estabilidade de complexos, vários autores tentaram explicar quais os fatores que governam a tendência de complexação. Entre eles, Ahrlund, Chatt e Davies [13] classificaram os ácidos (metais ou íons metálicos) em duas classes, (a) e (b); posteriormente, Pearson [14] estendeu esta classificação para as bases (ligantes) e utilizou o termo "duro" e "mole" para descrever, respectivamente, as classes (a) e (b). Ácidos "duros" (metais da classe (a)) são os que se ligam com bases duras, isto é, com bases que têm tendência a se unirem com o próton, e ácidos "moles" (metais da classe (b)) são os que se ligam a bases altamente polarizadas.

O íon platina(II) é um ácido mole, formando complexos com bases que têm como átomo doador: P, As, Sb (na forma, por exemplo, de trialquil fosfinas, arsinas e estilbinas), S, Se e Te (como dialquil sulfetos, selenetos e teluretos). Forma também complexos com amônia, trialquilaminas, halogenetos, cianetos e outros, mas tem pequena afinidade por fluoretos e éteres.

O número de coordenação mais comum para os complexos de platina(II) é quatro. As duas configurações geométricas mais prováveis para este número de coordenação 4 são a tetraédrica e a de quadrado plano.

As primeiras experiências que comprovaram que os complexos de platina(II) têm configuração de quadrado plano foram feitas por Werner ao verificar a existência de dois compostos com a composição $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, fato este não compatível com uma estrutura tetraédrica.

O desenvolvimento da técnica de raios X para a determinação estrutural forneceu evidências adicionais a favor do arranjo de quadrado plano para os complexos de platina (II). Um dos primeiros trabalhos nesse sentido foi com o composto K_2PtCl_4 .

Jensen [15] através de medidas de momento dipolar mostrou a existência de isômeros trans, em complexos de platina(II).

Pauling explicou a estrutura plana nos complexos de Pt(II) utilizando o conceito de hibridação dos orbitais do átomo central. Partindo de que as ligações covalentes são formadas pelo recobrimento dos orbitais atômicos do átomo central e do ligante e que o arranjo dessas ligações é aquele que resulta num máximo de recobrimento, admite que a hibridação da platina(II) é dsp^2 . Essa hibridação pode ser confirmada através das propriedades magnéticas destes complexos. O íon Pt(II), cuja configuração é $[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^8$, pela regra de Hund da máxima multiplicidade apresenta dois elétrons desemparelhados, sendo portanto paramagnético. Entretanto, se Pt(II) formar compostos quadrado plano com hibridação dsp^2 esses elétrons serão emparelhados, resultando no diamagnetismo dos complexos formados. Experimentalmente constata-se que os complexos de Pt(II) são diamagnéticos; pelo raciocínio inverso, eles devem ter estrutura de quadrado plano.

2.2 - Influência Trans em Complexos de Platina(II)

A "influência trans" de um ligante num complexo metálico foi definida por Pidcock e col. [16], em 1966, como a capacidade deste ligante em enfraquecer a ligação trans a ele, no complexo. Este termo foi aceito pelos químicos inorgânicos porque distingue essa propriedade do ligante do "efeito trans", que é o efeito de um ligante sobre a velocidade de reação de substituição do grupo oposto (trans) a ele. Portanto, o efeito trans implica num conceito cinético ao passo que a influência trans implica num conceito termodinâmico. O efeito trans de um ligante pode estar ou não relacionado com a sua influência trans.

A primeira teoria da influência trans foi a teoria da polarização de Grinberg. Essa teoria é baseada no postulado da distribuição de cargas. A carga do íon metálico induz um dipolo num ligante L, o qual, por sua vez induz um dipolo no metal. A orientação desse dipolo no metal é tal que repele a carga negativa do ligante trans a L, enfraquecendo essa ligação. A maior objeção a essa teoria é por ser essencialmente eletrostática, enquanto que a influência trans é mais pronunciada nos complexos metálicos onde a ligação metal-ligante tem alto grau de covalência.

A influência trans pode ser explicada em termos de hibridação. Considerando os complexos de estrutura plana de Pt(II), os orbitais puros do metal que irão sofrer hibridação são, $5d_{x^2-y^2}$, 6s, $6p_x$ e $6p_y$. Devido às energias dos orbitais $5d_{x^2-y^2}$ e 6s serem praticamente iguais e menores do que a do 6p, o orbital híbrido tem maior contri-buição dos orbitais 5d e 6s.

Os ligantes L e X, trans entre si, vão comparti-lhar do mesmo orbital híbrido, s+d; se L formar uma forte ligação covalente com o metal, a maior participação do or

bita $s+d$ nessa ligação tornará esse orbital menos acessível para ligação com X, resultando num enfraquecimento da ligação M-X. Como o ligante cis à L usa o orbital híbrido independente $s-d$ ele será afetado em menor extensão.

Vários autores tentaram relacionar a influência trans de um ligante com a sua capacidade de formar ligação π . Na década de 1950 o comportamento dos complexos metálicos era discutido dando ênfase à formação de uma ligação π (por retrodoação) entre o metal e o ligante. Essa teoria foi desenvolvida especialmente para ligantes como PR_3 , SR_2 , CO e C_2H_4 , que têm orbitais vazios de simetria apropriada, que podem combinar com os orbitais cheios d_{π} do metal.

Foi observado por Chatt e Wilkins [17] que a ligação M-P é menos estável quando em posição trans a uma fosfina, no $trans-PtX_2(PR_3)_2$, do que trans a um halogênio, no $cis-PtX_2(PR_3)_2$. A explicação deste fato foi dada em termos de competição pelos elétrons d_{π} disponíveis do metal; no complexo trans, as trialquilfosfinas compartilham o mesmo orbital d_{π} do metal, assim a ligação M-P será mais fraca do que no complexo cis, onde as trialquilfosfinas compartilham os orbitais d_{π} com os halogênios. Como as fosfinas têm maior possibilidade de formar ligação π do que o halogênio, a ligação M-P será fortalecida.

Por outro lado, Pidcock [16] mostrou que a força de ligação M-P pode ser melhor explicada considerando que o ligante fosfina tem alto efeito σ -indutivo; assim, uma alta influência trans não estaria relacionada com a grandeza da ligação π retrodoativa.

Uma teoria mais recente para explicar a influência trans e o efeito trans foi proposta por Lanford e Gray. Nesta teoria os ligantes em posição trans competem pelo or

bita p do metal no eixo L-M-X. O ligante que compete mais eficientemente monopoliza o orbital p em detrimento à ligação trans a ele.

Existe, portanto, certa contradição entre as teorias que tentam explicar a influência trans. Frequências vibracionais de estiramento podem mostrar a influência trans mas não explicam qual o tipo de rearranjo orbital envolvido. Recente trabalho de raios X [18] tenta explicar, através de medidas de distâncias e ângulos de ligação, o tipo de hibridação envolvido. Vários trabalhos de ressonância magnética nuclear foram feitos nesse sentido [19].

Nos trabalhos sobre espectros vibracionais de complexos de platina(II) onde se estuda a influência trans basicamente é estudado o deslocamento da frequência de estiramento platina-halogênio com a troca do ligante L. A maior parte dos trabalhos, se referem aos complexos onde o halogênio é o cloro, sendo a técnica mais empregada a de absorção no infravermelho. Esta preferência se deve à forte intensidade da banda de estiramento Pt-Cl e por ela estar numa região de fácil observação. As bandas de estiramento Pt-Br e Pt-I tem menor intensidade e são observadas numa região abaixo de 250cm^{-1} , onde se encontram frequências de rede e de deformação de ângulo, tornando mais difícil sua atribuição.

Os ligantes mais estudados foram, amônia, piridina, etilenodiamina, triálquil e triarilfosfina, arsina e estilbina, sendo poucos os trabalhos com ligantes como dialquilsulfetos, selenetos e teluretos. Destes trabalhos pode-se verificar que a frequência de estiramento Pt-X nos complexos trans PtX_2L_2 é insensível à troca do ligante L, como seria de esperar, por ser ele cis em relação à ligação

ção Pt-X [1, 20-22].

Um trabalho interessante onde é examinada a influência trans em complexos de platina(II) de forma trans $PtCl_2LL'$ (L = amina) é o de Chatt e col. [23]. Utilizando somente a técnica de infravermelho estudaram a variação da frequência de estiramento N-H com a troca de L.

Appleton e col. [24] apresentam uma tabela relacionando a influência trans com os valores experimentais da frequência de estiramento Pt-Cl. Reproduzimos abaixo alguns resultados mais relacionados com o presente trabalho, estando indicados o ligante trans ao cloro seguido do valor da frequência de estiramento Pt-Cl (cm^{-1}), na ordem decrescente da frequência e crescente da influência trans:

Complexos do tipo cis $PtCl_2L_2$

$SMe_2(336) \leq SeEt_2(325) \leq SEt_2(324) < NH_3(321) < PPh_3(305) \leq$
 $AsMe_3(303) \approx SeMe_2(303) \approx SbMe_3(303) \leq AsEt_3(301) \leq PEt_3(294) \leq$
 $TeMe_2(293) \leq TeEt_2(292) \leq PMe_3(290).$

O conceito de influência trans não é totalmente aceito entre os que trabalham nesse campo. Alguns autores acreditam que o pequeno alongamento de uma ligação pode ser devido a outros fatores como: força iônica (se o complexo for iônico), ponte de hidrogênio e empacotamento molecular. Afirmam que a diferença na distância de ligação causada pela influência trans é muito pequena e, frequentemente, da ordem de grandeza do erro experimental.

Como exemplo, citam que os primeiros trabalhos da determinação estrutural do sal de Zeise, $K[PtCl_3.C_2H_4].H_2O$, mostravam que a distância Pt-Cl trans ao C_2H_4 era da ordem de $2,42 \text{ \AA}$, significativamente maior do que as outras duas cis ao ligante, $2,32 \text{ \AA}$. Entretanto, uma redetermina

ção da estrutura mostrou não existir aquela diferença, dando para a distância Pt-Cl trans ao C_2H_4 $2,34 \text{ \AA}$ e para a média das outras duas ligações Pt-Cl, $2,31 \text{ \AA}$.

Ammann e col. [25] na determinação estrutural do complexo cis-diclorobis(4,4'-dicloro difenilsulfeto)platina(II) chegaram a conclusão que a unidade PtS_2Cl_2 tem estrutura quadrada, não havendo alongamento da distância Pt-Cl devido ao tioéter em trans.

Uma posição tomada pelos pesquisadores foi claramente colocada no trabalho de Graham [26], onde o autor opina ser duvidoso acreditar que a influência trans seja completamente ausente nos complexos metálicos, até que se encontre evidência em contrário.

2.3 - Análise pela Teoria de Grupo

Os complexos trans-dicloro-bis(dietilsulfeto)platina(II), $PtCl_2(SET_2)_2$, e trans-dibromo-bis(dietilsulfeto)platina(II), $PtBr_2(SET_2)_2$, considerando o ligante SET_2 representado somente pelo átomo doador S, têm simetria pertencente ao grupo de ponto D_{2h} .

Para os movimentos de vibração no plano podemos definir quatro coordenadas internas de estiramento, R_1 , R_2 (associadas à ligação Pt-S) r_1 e r_2 (associadas à ligação Pt-X) e quatro coordenadas internas de deformação de ângulo, ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 e ϕ_4 , indicadas na figura ao lado.

Para as deformações de ângulo fora do plano as coordenadas internas podem ser escolhidas

das como γ_1 e γ_2 , para os movimentos envolvendo os átomos de halogênio, e σ_1 e σ_2 para os movimentos envolvendo os átomos de enxofre num mesmo lado do plano; uma mudança de sinal significa deslocamento no outro lado do plano.

Na tabela 2.1 apresentamos o resultado da análise pelo grupo de ponto do esqueleto trans-PtX₂S₂. O procedimento e os símbolos usados estão descritos no capítulo 6 da referência [27]. Desta tabela tiramos a representação:

$\Gamma = 2a_g(R) + 1b_{1g}(R) + 2b_{1u}(iv) + 2b_{2u}(iv) + 2b_{3u}(iv)$,
onde (R) e (iv) significam atividade no Raman ou no infravermelho.

As coordenadas de simetria para este esqueleto podem ser escritas:

$$\begin{aligned} \text{Espécie } a_g & \begin{cases} S_1 = (R_1 + R_2)/\sqrt{2} \\ S_2 = (r_1 + r_2)/\sqrt{2} \end{cases} \\ \text{Espécie } b_{1g} & S_3 = (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4)/2 \\ \text{Espécie } b_{1u} & \begin{cases} S_4 = (\gamma_1 + \gamma_2)/\sqrt{2} \\ S_5 = (\sigma_1 + \sigma_2)/\sqrt{2} \end{cases} \\ \text{Espécie } b_{2u} & \begin{cases} S_6 = (R_1 - R_2)/\sqrt{2} \\ S_7 = (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4)/2 \end{cases} \\ \text{Espécie } b_{3u} & \begin{cases} S_8 = (r_1 - r_2)/\sqrt{2} \\ S_9 = (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)/2 \end{cases} \end{aligned}$$

Na espécie a_g os movimentos são descritos como estiramentos simétricos das ligações platina-enxofre, Pt-S e platina-halogênio, Pt-X. Na espécie b_{1g} o único modo envolvido é a deformação de ângulo enxofre-platina-halogênio no plano, δ (S-Pt-X). Na espécie b_{1u} estão envolvidas duas deformações de ângulo fora do plano, halogênio-platina-halogênio, π (X-Pt-X), e enxofre-platina-enxofre, π (S-Pt-S).

TABELA 2.1

Análise pelo Grupo de Ponto do Esqueleto Trans- PtX_2S_2

D _{2h}	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ(xy)	σ(xz)	σ(yz)	n _R (γ)	n _r (γ)	n _b (γ)	n _γ (γ)	n _σ (γ)	n _Q (γ)	Atividade
a _g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1 ⁺	0	0	2	R
b _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	0	0	1	0	0	1	R
b _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	0	0	0	1 ^(a)	0	0	R
b _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0	0	0	0	1 ^(b)	0	R
a _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	in
b _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0	0	0	1	1	2	iv
b _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	0	1	0	0	2	iv
b _{3u}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	0	1	1	0	0	2	iv
χ _j	9	1	-1	-1	-3	5	3	3	+ condição de redundância: Σ φ _i = 0 (a) rotação : γ, -γ ₂ (b) " " : σ, -σ ₂						
χ _j (R)	2	0	2	0	0	2	0	2							
χ _j (r)	2	0	0	2	0	2	2	0							
χ _j (φ)	4	0	0	0	0	4	0	0							
χ _j (γ)	2	0	0	-2	0	-2	2	0							
χ _j (σ)	2	0	-2	0	0	-2	0	2							

Na espécie b_{2u} temos um estiramento anti-simétrico platina enxofre, $\nu_{as}(\text{Pt-S})$ e uma combinação das coordenadas internas ϕ_1 que corresponde a uma deformação de ângulo halogênio-platina-halogênio no plano, $\delta(\text{X-Pt-X})$. Na espécie b_{3u} há um estiramento anti-simétrico platina-halogênio, $\nu_{as}(\text{Pt-X})$, e uma combinação de coordenadas internas ϕ_1 que corresponde a uma deformação de ângulo enxofre-platina-enxofre no plano, $\delta(\text{S-Pt-S})$.

Em relação às deformações de ângulo nas espécies b_{2u} e b_{3u} cabe a observação de Goggin [12], de que a notação $\delta(\text{X-Pt-X})$ ou $\delta(\text{S-Pt-S})$ para as deformações de ângulo no plano não é correta, desde que as coordenadas internas envolvidas são de deformação do ângulo (X-Pt-S) . Contudo, faremos uso dessa notação, embora imprecisa, para distinguir entre os modos das espécies b_{2u} e b_{3u} .

Para os complexos cis-dicloro-bis(dietilsulfeto) platina(II) e cis-dibromo-bis(dietilsulfeto)platina(II) o esqueleto PtX_2S_2 tem simetria pertencente ao grupo de ponto C_{2v} .

As coordenadas internas para os movimentos no plano da molécula estão representados na figura ao lado, com quatro coordenadas de estiramento, R_1 , R_2 (envolvendo Pt-S), r_1 e r_2 (envolvendo Pt-X) e quatro coordenadas de deformação de ângulo no plano, α , β , ϕ_1 e ϕ_2 . Para os movimentos de deformação de ângulo fora do plano definimos, como para a forma trans, as coordenadas internas γ_1 , γ_2 , σ_1 e σ_2 .

Na tabela 2.2 apresentamos o resultado da análise pelo grupo de ponto C_{2v} do esqueleto cis-PtX₂S₂. A representação para este modelo é portanto:

$$\Gamma = 4a_1(R,iv) + 1a_2(R) + 3b_1(R,iv) + 1b_2(R,iv).$$

Para a espécie a_1 há uma condição de redundância envolvendo as coordenadas α , β e ϕ_1 ($\alpha + \beta + \phi_1 + \phi_2 = 0$); as duas coordenadas de simetria de deformação de ângulo podem ser geradas pelas combinações destas coordenadas internas, como veremos adiante.

Para as espécies a_2 e b_2 , por envolverem condições de redundância, temos de considerar como coordenadas geradoras as combinações $(\gamma_1 + \sigma_1)$ e $(\gamma_1 - \sigma_1)$. Para a espécie a_2 a coordenada de simetria resultante da segunda combinação, $\gamma_1 + \gamma_2 - \sigma_1 - \sigma_2$, não representa uma vibração, mas uma rotação. O mesmo ocorre com a espécie b_2 .

As coordenadas de simetria para este esqueleto podem ser escritas:

$$\begin{aligned} \text{Espécie } a_1 & \left\{ \begin{array}{l} S_1 = (R_1 + R_2)/\sqrt{2} \\ S_2 = (r_1 + r_2)/\sqrt{2} \\ S_3 = (\alpha + \beta - \phi_1 - \phi_2)/2 \\ S_4 = (\alpha - \beta)/\sqrt{2} \end{array} \right. \\ \text{Espécie } a_2: S_5 & = (\gamma_1 - \gamma_2 + \sigma_1 - \sigma_2)/2 \\ \text{Espécie } b_1 & \left\{ \begin{array}{l} S_6 = (R_1 - R_2)/\sqrt{2} \\ S_7 = (r_1 - r_2)/\sqrt{2} \\ S_8 = (\phi_1 - \phi_2)/\sqrt{2} \end{array} \right. \\ \text{Espécie } b_2: S_9 & = (\gamma_1 + \gamma_2 + \sigma_1 + \sigma_2)/2 \end{aligned}$$

Na espécie a_1 os movimentos podem ser descritos como estiramentos simétricos das ligações platina-enxofre, $\nu_s(\text{Pt-S})$, e platina-halogênio, $\nu_s(\text{Pt-X})$, além de duas deformações de ângulo no plano, uma envolvendo todos os ângu

los e outra conservando o ângulo S-Pt-X, variando só α e β .

Nas espécies a_2 e b_2 temos as deformações de ângulo fora do plano do esqueleto. Na espécie b_1 há os movimentos dos estiramentos anti-simétricos $\nu_{as}(Pt-S)$ e $\nu_{as}(Pt-X)$, além da deformação de ângulo no plano, S-Pt-X, conservando os ângulos α e β .

A análise de coordenadas normais foi feita pelo método das matrizes GF de Wilson [27], sendo utilizados para os cálculos o Computador IBM 360, modelo 44, da Seção de Matemática Aplicada do Instituto de Física da USP, empregando-se um programa de linguagem Fortran IV [28, 29], que permite também calcular a distribuição de energia potencial para as coordenadas de simetria, dando uma descrição mais correta dos modos vibracionais.

Utilizando um campo de força de valência modificado, ajustamos as constantes de força de modo a reproduzir os valores das frequências fundamentais.

Nas tabelas 2.3 e 2.4 encontram-se os elementos das matrizes G e F.

. . .

É interessante observar a correlação existente entre as formas de vibração do esqueleto trans (D_{2h}) e do esqueleto cis (C_{2v}). Como eles não se correlacionam diretamente, pois não há eixos de simetria comuns nas duas formas, esta correlação pode ser feita indiretamente através do grupo de ponto D_{4h} , ao qual pertence o esqueleto PtX_4 . Esta correlação é mostrada na figura 2.1, onde usamos combinações das coordenadas de simetria já definidas, para maior clareza.

TABELA 2.2

Análise pelo Grupo de Ponto do Esqueleto Cis-PtX₂S₂

C _{2v}	E	C ₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	$n_R^{(\gamma)}$	$n_r^{(\gamma)}$	$n_\alpha^{(\gamma)}$	$n_\rho^{(\gamma)}$	$n_\phi^{(\gamma)}$	$n_\gamma^{(\gamma)}$	$n_\sigma^{(\gamma)}$	$n_Q^{(\gamma)}$	Atividade
a ₁	1	1	1	1	1	1	1 ⁺	1 ⁺	1 ⁺	0	0	4	R, iv
a ₂	1	1	-1	-1	0	0	0	0	0	1 ⁺	1 ⁺	1	R
b ₁	1	-1	1	-1	1	1	0	0	1	0	0	3	R, iv
b ₂	1	-1	-1	1	0	0	0	0	0	1 ⁺	1 ⁺	1	R, iv
X _j	9	1	5	1	+ condição de redundância, V. texto.								
X _{j(R)}	2	0	2	0									
X _{j(r)}	2	0	2	0									
X _{j(α)}	1	1	1	1									
X _{j(ρ)}	1	1	1	1									
X _{j(φ)}	2	0	2	0									
X _{j(γ)}	2	0	-2	0									
X _{j(σ)}	2	0	-2	0									

TABELA 2.3

Matriz F e G - Trans-PtX₂S₂ (D_{2h})

MATRIZ F

Espécie a_{1g}: $F_{11} = f_R + f_{RR}^t$

$$F_{12} = 2f_{Rr}^c$$

$$F_{22} = f_r + f_{rr}^t$$

Espécie b_{1g}: $F_{11} = f_\alpha - f_{\alpha\alpha}^s - f_{\alpha\alpha}^x + f_{\alpha\alpha}^o$

Espécie b_{2u}: $F_{11} = f_R - f_{RR}^t$

$$F_{12} = \sqrt{2}(f_{R\alpha}^a - f_{R\alpha}^o)$$

$$F_{22} = f_\alpha + f_{\alpha\alpha}^s - f_{\alpha\alpha}^x - f_{\alpha\alpha}^o$$

Espécie b_{3u}: $F_{11} = f_r - f_{rr}^t$

$$F_{12} = \sqrt{2}(f_{r\alpha}^a - f_{r\alpha}^o)$$

$$F_{22} = f_\alpha - f_{\alpha\alpha}^s + f_{\alpha\alpha}^x - f_{\alpha\alpha}^a$$

MATRIZ G

trans-PtCl ₂ S ₂	trans-PtBr ₂ S ₂
a _{1g} : $\begin{pmatrix} 0,031191 & 0 \\ 0 & 0,028209 \end{pmatrix}$	a _{1g} : $\begin{pmatrix} 0,031191 & 0 \\ 0 & 0,012513 \end{pmatrix}$
b _{1g} : $(0,022561)$	b _{1g} : $(0,016314)$
b _{2u} : $\begin{pmatrix} 0,041436 & -0,006299 \\ -0,006299 & 0,014538 \end{pmatrix}$	b _{2u} : $\begin{pmatrix} 0,041436 & -0,006087 \\ -0,006087 & 0,008035 \end{pmatrix}$
b _{3u} : $\begin{pmatrix} 0,038453 & -0,006326 \\ -0,006326 & 0,015803 \end{pmatrix}$	b _{3u} : $\begin{pmatrix} 0,022757 & -0,006326 \\ -0,006326 & 0,015803 \end{pmatrix}$

Obs. As constantes de força com um único índice são as constantes principais. As constantes de força com dois índices são as de interação entre as coordenadas indicadas pelos índices. Os índices superiores indicam: t, para interação entre coordenadas em posição trans; c, para as em posição cis; a e o respectivamente para coordenadas adjacentes ou opostas; s e x quando há um átomo S ou X em comum.

TABELA 2.4

Matriz F e G - Cis-PtX₂S₂ (C_{2v})

MATRIZ F

Espécie a₁:

$$F_{11} = f_R + f_{RR}^c$$

$$F_{12} = f_{Rr}^t + f_{Rr}^c$$

$$F_{13} = (f_{R\alpha} - f_{R\phi}^a + f_{R\beta} - f_{R\phi}^o) \sqrt{2}/2$$

$$F_{14} = f_{R\alpha} - f_{R\beta}$$

$$F_{22} = f_r - f_{rr}^c$$

$$F_{23} = (f_{r\beta} - f_{r\phi}^a + f_{r\alpha} - f_{r\phi}^o) \sqrt{2}/2$$

$$F_{24} = f_{r\alpha} - f_{r\beta}$$

$$F_{33} = (f_\alpha + f_\beta)/4 + f_\phi/2 - f_{\alpha\phi} - f_{\beta\phi} + (f_{\alpha\beta} + f_{\phi\phi})/2$$

$$F_{34} = (f_\alpha - f_\beta) \sqrt{2}/4 + (f_{\beta\phi} - f_{\alpha\phi}) \sqrt{2}/2$$

$$F_{44} = (f_\alpha + f_\beta)/2 - f_{\alpha\beta}$$

Espécie b₁:

$$F_{11} = f_R - f_{RR}^c$$

$$F_{12} = f_{Rr}^c - f_{Rr}^t$$

$$F_{13} = f_{R\phi}^a - f_{R\phi}^o$$

$$F_{22} = f_r - f_{rr}^c$$

$$F_{23} = f_{r\phi}^a - f_{r\phi}^o$$

$$F_{33} = f_\phi - f_{\phi\phi}$$

Obs. O significado dos índices nas constantes de força é o mesmo que foi definido na tabela 2.3.

MATRIZ G

cis-PtCl₂S₂

$$\text{Espécie } a_1: \begin{pmatrix} 0,036314 & -0,005122 & -0,000014 & -0,004464 \\ -0,005122 & 0,033331 & 0,000014 & 0,004464 \\ -0,000014 & 0,000014 & 0,022561 & 0,000882 \\ -0,004464 & 0,004464 & 0,000882 & 0,015170 \end{pmatrix}$$

(continua)

(tabela 2.4, continuação)

$$\text{Espécies } b_1: \begin{pmatrix} 0,036314 & 0,005122 & -0,004464 \\ 0,005122 & 0,033331 & -0,004464 \\ -0,004464 & -0,004464 & 0,015170 \end{pmatrix}$$

cis-PtBr₂S₂

$$\text{Espécies } a_1: \begin{pmatrix} 0,036314 & -0,005122 & -0,000120 & -0,004389 \\ -0,005122 & 0,017635 & 0,000120 & 0,004389 \\ -0,000120 & 0,000120 & 0,016317 & 0,005390 \\ -0,004389 & 0,004389 & 0,005390 & 0,011918 \end{pmatrix}$$

$$\text{Espécies } b_1: \begin{pmatrix} 0,036314 & 0,005122 & -0,017635 \\ 0,005122 & 0,017635 & -0,004389 \\ -0,017635 & -0,004389 & 0,011918 \end{pmatrix}$$

Figura 2.1

Correlação entre D_{2h} e C_{2v} através de D_{4h}

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Preparação dos Compostos

a) Trans e Cis $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$

A obtenção dos isômeros cis e trans puros é complicada e a separação dos mesmos é muito difícil sendo, como salientou Jensen [30], mais conveniente adotar um método de preparação em que resulte praticamente um só dos isômeros. Um dos critérios mais empregados para a determinação da pureza destes compostos é o da medida do ponto de fusão.

Um dos problemas é a isomerização que estes complexos sofrem, como foi observado por Angell e col. [31] em 1930, que isolaram os isômeros cis e trans $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ e notaram qualitativamente que ocorria isomerização cis-trans em solução alcoólica.

Para a preparação e recristalização dos complexos cis e trans $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ seguimos em linhas gerais o procedimento sugerido por Kauffman e Cowan [32]. Estes autores descreveram detalhadamente o método de preparação, salientando que a presença de traços de impurezas, tais como o outro isômero, sulfetos ou mercaptanas, abaixa sensivelmente o ponto de fusão. Observaram que devido aos átomos de cloro serem bastante lábeis nestes compostos ocorre interconversão cis-trans durante a recristalização de água.

Segundo Kauffman e Cowan a preparação desses compostos pode ser esquematizada da seguinte forma:

Assim, um excesso do ligante SEt_2 favorece a

formação do isômero cis.

Em nossa preparação utilizamos como compostos de partida K_2PtCl_4 produto p.a. de procedência BDH e dietil sulfeto (SEt_2) de procedência BDH. Este último foi purificado conforme o método recomendado por Kauffman e Cowan [32], por agitação durante uma hora com óxido de mercúrio (II) seguida de destilação à pressão normal, colhendo-se a fração de ponto de ebulição no intervalo 89-91°C.

Para a preparação do complexo $trans-PtCl_2(SEt_2)_2$ partimos de 400 mg de K_2PtCl_4 dissolvido em 5 ml de água adicionando lentamente e com agitação 0,2 ml de dietilsulfeto. O precipitado formado foi separado por filtração, lavado com álcool gelado e em seguida com água. A recristalização foi feita de solução alcoólica.

Para o complexo $cis-PtCl_2(SEt_2)_2$ partimos de 400 mg de K_2PtCl_4 dissolvido em 5 ml de água, adicionando de uma só vez 0,4 ml de dietilsulfeto. A mistura depois de agitada é mantida por vinte e quatro horas, para o excesso de ligante entrar em contato com o isômero trans que se forma inicialmente, após o que, a solução é evaporada. O isômero cis é extraído do resíduo com benzeno quente. Após filtração, a solução é concentrada por evaporação e em seguida resfriada em gelo, separando-se os cristais por filtração.

Ambos os isômeros, de cor amarelo pálido, são insolúveis em água e solúveis em benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio e etanol.

Das várias preparações que fizemos os melhores valores do ponto de fusão foram no intervalo 104-106 °C para o complexo trans e 101-103 °C para o complexo cis.

Kauffman e Cowan obtiveram, tanto para o complexo trans como para o cis, ponto de fusão no intervalo 106-107 °C.

Preparamos também o cis-PtCl₂(SEt₂)₂ em solução alcoólica em vez de solução aquosa; em meio aquoso obtivemos melhor valor do ponto de fusão.

b) Trans e Cis PtBr₂(SEt₂)₂

Devido a falta de trabalhos mais detalhados sobre as preparações do trans e cis PtBr₂(SEt₂)₂ resolvemos seguir o mesmo procedimento usado na preparação dos compostos análogos com cloro.

Como não dispunhamos de K₂PtBr₄ para preparar o isômero trans, partimos de uma solução aquosa de 400 mg de K₂PtCl₄ e adicionamos KBr em excesso, em relação ao valor estequiométrico necessário à substituição dos cloretos por brometos no íon [PtCl₄]²⁻; procedemos em seguida como na preparação do trans-PtCl₂(SEt₂)₂ descrito na referência [32]. O composto obtido, de cor amarela, apresentou ponto de fusão no intervalo 126-128 °C. Jensen [30] obteve para o trans-PtBr₂(SEt₂)₂ ponto de fusão no intervalo 128-129 °C.

Preparamos, também, o complexo trans-PtBr₂(SEt₂)₂ a partir de uma solução alcoólica do trans-PtCl₂(SEt₂)₂, seguindo o procedimento de Angell e col. [31], e obtivemos o composto com mesmo intervalo de ponto de fusão do complexo obtido com o procedimento anterior.

Para a preparação do cis-PtBr₂(SEt₂)₂ um procedimento análogo ao da preparação do cis-PtCl₂(SEt₂)₂ não foi bem sucedida. O mesmo aconteceu quando tentamos seguir o método descrito por Angell e col. [31], a partir de uma solução aquosa a frio do cis-PtCl₂(SEt₂)₂ com KBr.

Testamos o método de preparação proposto por Allen [10] para o $\text{cis-PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ mas não obtivemos o composto. cremos que neste método o tempo longo que o isômero cis fica em solução, leva ao isômero trans.

Das observações de Jensen [30], de que o composto $\text{cis-PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ armazenado se transforma lentamente no isômero trans e mais rapidamente quando em solução alcoólica, resolvemos reduzir o tempo de contato do isômero trans com o excesso de ligante de vinte e quatro horas para uma hora. O composto obtido com este procedimento, de cor amarela, deu ponto de fusão no intervalo 90-95 °C, sem ser recristalizado. Angell e col. [31] obtiveram para este complexo ponto de fusão 93-95 °C.

Observamos que após a fusão, ao redor de 90 °C, há solidificação e novamente fusão ao redor de 123 °C; este fato, de que o $\text{cis-PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ funde dando o isômero trans, havia sido constatado por Angell e col.

3.2 - Obtenção dos Espectros

a) Espectros no Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Perkin-Elmer IR-180, na região de 4000 a 180 cm^{-1} .

Tanto para o espectro à temperatura ambiente como à baixa temperatura (N_2 líquido), usamos a técnica de emulsão em Nujol entre placas de iodeto de cério ou de polietileno. Na região abaixo de 250 cm^{-1} , onde as placas de iodeto de cério já começam a absorver, o polietileno permite a obtenção de espectros de melhor qualidade, devido sua transparência.

Não observamos nenhuma reação entre as emulsões em Nujol e as janelas de iodeto de césio.

Nas figuras 3.1, 3.2 e 3.3 estão reproduzidos os espectros infravermelho, em temperatura ambiente, na região abaixo de 500 cm^{-1} .

Na tabela 3.1 encontram-se os valores das frequências observadas na região abaixo de 500 cm^{-1} .

No espectro à baixa temperatura do trans- $\text{PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ observa-se bandas coincidentes com as do cis- $\text{PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$; é possível que isto decorra de isomerização pelo abaixamento de temperatura.

b) Espectros Raman

Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro Raman laser, duplo monocromador, Jarrell-Ash, modelo 25-300, utilizando-se como fonte de excitação a radiação 5145 Å de um laser de íon de argônio e a 6471 Å de um laser de íon de criptônio, da Coherent Radiation, modelo 54 G.

Os espectros Raman em temperatura ambiente e em baixa temperatura (N_2 líquido), foram feitos das amostras em pó prensado. Devido à pequena quantidade de substância as pastilhas eram feitas no próprio suporte, tendo dimensões da ordem de 1,5 mm de diâmetro por 1 mm de espessura.

Para os compostos trans e cis $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ e trans- $\text{PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ utilizamos tanto a radiação excitante 5145 Å como a 6471 Å . Para a 5145 Å a potência do laser foi reduzida a 60 mw, pois para potências maiores havia de composição da amostra, com formação de pontos escuros no local de incidência do feixe.

Nas figuras 3.4 a 3.7 estão reproduzidos os espectros Raman em temperatura ambiente excitados pela radiação 6471 Å.

Para o complexo $\text{cis-PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ quando usamos para excitação a radiação 5145 Å, mesmo com potência reduzida a 20 mw, notamos variação da intensidade relativa das bandas, indicando mudança para a forma trans. Este efeito de isomerização com a irradiação é mostrado na figura 3.8, onde podemos comparar os espectros das formas puras cis (espectro a) e trans (espectro e) com os espectros intermediários, que na seqüência de a para e correspondem a maior tempo de irradiação da amostra cis original.

Usando a radiação 6471 Å não verificamos variação no espectro com o tempo de irradiação, utilizando a potência total deste laser, 60 mw.

Na tabela 3.1 encontram-se os valores das frequências observadas na região abaixo de 500 cm^{-1} , onde estão localizadas as frequências do esqueleto.

No espectro Raman em baixa temperatura observa-se desdobramento de algumas bandas, talvez devido ao afinamento das bandas e ao acoplamento no cristal.

FIGURA 3.1

Espectro infravermelho

Trans-PtCl₂(SEt₂)₂

FIGURA 3.2

Espectro infravermelho

FIGURA 3.3

Espectros infravermelho

a) $\text{Trans-PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$

b) $\text{Cis-PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$

FIGURA 3.4
Espectro Raman
Trans-PtCl₂(SEt₂)₂

FIGURA 3.5
Espectro Raman
 $\text{Cis-PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$

FIGURA 3.6

Espectro Raman

Trans-PtBr₂(SEt₂)₂

FIGURA 3.8

Variação do espectro
Raman mostrando a iso
merização do cis-
 $\text{PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$.
Espectros na sequência
de a (cis) até e (trans).

TABELA 3.1
Frequências Observadas (cm^{-1})

a) $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$

Trans				Cis			
Raman		infravermelho		Raman		infravermelho	
B.T.	T.A.	T.A.	B.T.	B.T.	T.A.	T.A.	B.T.
				54(1)	65(7)		
				116(1)	110(2)		
					135(1)		
142(4)	140(5)			154(3)	152(4)		
163(6)	159(5)			177(3)	172(4)		
207(2)	200(2)		216w				224vw
	246(1)						
		250vw	250vw	254(1)	250(1)	250w	260w
260(2)	313sh	312ms	316s	317(1)	315(2)	315vs	317vs
326sh	327(10)			330(10)	327(10)	328vs	330vs
330(7)							
333(10)	334(9)						
343(8)	342(7)	343vs	344vs	343(2)	340(3)		342w
346(8)							
356(2)				359(1)	354(2)		
		363sh	366w	366(1)	362(1)	360vw	360w
			390vw				
		443vw	445vw			444vw	450vw
		455w	460w			462vw	465w

(continua)

B.T. = baixa temperatura (N_2 líquido)

T.A. = temperatura ambiente

No Raman os números entre () indicam intensidades relativas medidas pela altura do pico. No infravermelho usamos a notação usual em inglês.

TABELA 3.1 (continuação)
Frequências Observadas (cm⁻¹)

b) PtBr₂(SEt₂)₂

Trans				Cis			
Raman		infravermelho		Raman		infravermelho	
B.T.	T.A.	T.A.	B.T.	B.T.	T.A.	T.A.	B.T.
105(2)	106(2)						
118(3)	118(3)				125(7)		
150(2)	150(2)				154(2)	190vw ?	
						198w	
209(10)	208(10)		208w		210(6)	210sh	
			220wm		224(10)	220m	
		236m				236sh	
247(1)	245(1)		244wm			240m	
		252wm	252w		248(2)	252w	
						265w	
						280wm	
		320vw	320vw		320(1)	322w	
355(2)	333(2)	336m	336wm			336wm	
345(2)	343(2)				340(3)		
					350(3)		
		392m	392wm			392wm	
		422w	422w				
		440sh	440sh				
		448m	448m			450m	
		462m	460m			462m	

4. ATRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS

A proximidade entre as bandas na região abaixo de 400 cm^{-1} e a presença de bandas do ligante e de vibrações da rede tornam difícil a atribuição das frequências do esqueleto PtX_2S_2 dos complexos em estudo. O fato dos valores das frequências serem próximos e do número de frequências em cada espécie, na forma cis (C_{2v}) e trans (D_{2h}), ser diferente, acarretando acoplamento diferente, faz com que mesmo utilizando cálculo de coordenadas normais a atribuição deva ser considerada com cuidado.

O procedimento para este cálculo é procurar um conjunto de constantes de força que reproduza corretamente as frequências observadas. Assim, é necessário que se faça previamente uma atribuição das frequências; se esta atribuição for incorreta pode-se ter dificuldades em tentar reproduzir as frequências observadas ou encontrar valores para as constantes de força com comportamento anômalo em relação aos da série em estudo.

Consideramos inicialmente várias possibilidades de atribuição para os compostos em estudo. Efetuamos os cálculos para estas diferentes possibilidades e analisamos o conjunto dos resultados obtidos, procurando o de comportamento mais regular. Além dos cálculos levamos em consideração o conjunto dos espectros, pelos valores de frequência e intensidade relativa das bandas.

Foram experimentadas diferentes funções potenciais, correspondendo a várias simplificações em relação à função potencial completa, cujos elementos de matriz foram apresentados nas tabelas 2.3 e 2.4. Foram consideradas as constantes de interação mais significativas.

O campo de força de valência modificado que utilizamos contém as seguintes constantes de força:

f_R para o estiramento Pt-S; f_{RR}^c e f_{RR}^t para a interação entre os estiramentos Pt-S respectivamente em posições cis e trans; f_r para o estiramento Pt-X; f_{rr}^c e f_{rr}^t para a interação entre os estiramentos Pt-X em posições cis e em trans; f_α , f_ρ , e f_ϕ respectivamente para as deformações de ângulo S-Pt-S, X-Pt-X e S-Pt-X; f_{RR}^c e f_{RR}^t para as interações entre os estiramentos Pt-S e Pt-X em posição cis e em trans. Para os complexos cis consideramos $f_\alpha = f_\rho = f_\phi$ e $f_{RR}^c = f_{rr}^c = f_{Rr}^c$.

Discutiremos a seguir as atribuições de frequências, comparando com as de Allen [10] e também com as de Goggin [12] e Hendra [4] para os complexos $PtX_2(SMe_2)_2$.

4.1 Atribuição para o esqueleto dos complexos

trans- $PtCl_2(SET_2)_2$ e trans- $PtBr_2(SET_2)_2$

a) Estiramento da ligação Pt-X

Conforme a análise apresentada no item 2.3 espera-se para estes compostos de forma trans, D_{2h} , um estiramento simétrico $\nu_s(Pt-X)$ de espécie a_g e um estiramento anti-simétrico $\nu_{as}(Pt-X)$ de espécie b_{3u} . Estes modos de estiramento metal-halogênio podem ser facilmente identificados, tanto no Raman como no infravermelho, pela forte intensidade e pelo deslocamento sofrido quando se passa do composto com cloro para o com bromo.

Atribuímos para o estiramento simétrico $\nu_s(Pt-Cl)$ do trans- $PtCl_2(SET_2)_2$ a frequência 327 cm^{-1} (Raman); para o estiramento anti-simétrico $\nu_{as}(Pt-Cl)$ consideramos duas possibilidades, a banda 343 cm^{-1} ou a 312 cm^{-1} . Chamaremos

de conjunto I o conjunto com a banda 343 cm^{-1} e conjunto II o com a banda 312 cm^{-1} . Para o $\text{trans-PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ atribuímos a banda 208 cm^{-1} (R) para $\nu_s(\text{Pt-Br})$ e a 236 cm^{-1} (iv) à $\nu_{as}(\text{Pt-Br})$.

A atribuição de Allen [10] concorda com a nossa para o conjunto I do composto com cloro, mas para o composto com bromo Allen atribuiu para $\nu_{as}(\text{Pt-Br})$ a banda em 255 cm^{-1} . É difícil decidir entre nossa atribuição e a de Allen. O argumento que nos levou a escolha da 236 cm^{-1} para $\nu_{as}(\text{Pt-Br})$ é que nos espectros infravermelho dos complexos estudados aparece sempre uma banda em aproximadamente 250 cm^{-1} , que seria preferivelmente atribuída a uma frequência do ligante.

Para os complexos $\text{trans-PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ Goggin [12] e Hendra [4] atribuíram as bandas 329 cm^{-1} à $\nu_s(\text{Pt-Cl})$ e 344 cm^{-1} à $\nu_{as}(\text{Pt-Cl})$. Para o composto $\text{trans-PtBr}_2(\text{SMe}_2)_2$ Goggin atribuiu a 213 cm^{-1} para $\nu_s(\text{Pt-Br})$ e 245 cm^{-1} para $\nu_{as}(\text{Pt-Br})$, em concordância com Hendra.

Como foi mostrado por Adams e col. [1], as frequências de estiramento da ligação Pt-X nos compostos de forma $\text{trans-PtX}_2\text{L}_2$ são insensíveis à natureza do ligante L cis a esta ligação, como se observa pela concordância entre nossos valores (considerando o conjunto I) com o ligante $\text{L} = \text{SEt}_2$ e os de Goggin e Hendra com $\text{L} = \text{SMe}_2$.

b) Estiramento da ligação Pt-S

A atribuição dos modos de estiramento da ligação Pt-S é bem mais difícil do que para a ligação Pt-X, pois as bandas são menos características, havendo bastante controvérsia na literatura. Podemos esperar que nos compostos de forma trans a mudança dos halogênios não produza va

riações nas frequências de estiramento Pt-S. Para os complexos de forma cis não se pode fazer esta afirmação, de antemão, devido a possibilidade de haver influência trans.

Atribuímos para o $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ a banda 342 cm^{-1} (R) à $\nu_s(\text{Pt-S})$; para $\nu_{as}(\text{Pt-S})$ temos, em correspondência à atribuição do estiramento Pt-Cl, duas possibilidades, atribuir a 312 cm^{-1} (conjunto I) ou a 343 cm^{-1} (conjunto II). Allen [10] atribuiu a 317 cm^{-1} à $\nu_{as}(\text{Pt-S})$, concordando com o nosso conjunto I, e não observou no Raman a $\nu_s(\text{Pt-S})$.

Para o $\text{trans-PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ atribuímos à $\nu_s(\text{Pt-S})$ a banda 343 cm^{-1} (R) e para $\nu_{as}(\text{Pt-S})$ a banda 320 cm^{-1} (iv). Allen [10] atribuiu para $\nu_{as}(\text{Pt-S})$ a banda 336 cm^{-1} , não observando no Raman a banda $\nu_s(\text{Pt-S})$. Preferimos atribuir a banda 336 cm^{-1} , observada também nos outros complexos, ao ligante SEt_2 .

Goggin [12] atribuiu, no $\text{trans-PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$, a banda 343 cm^{-1} à $\nu_s(\text{Pt-S})$ e a 311 cm^{-1} à $\nu_{as}(\text{Pt-S})$, em acordo com Hendra [4]. Se considerarmos o conjunto I observamos uma concordância entre as frequências de estiramento Pt-S dos complexos trans com os ligantes SEt_2 e SMe_2 , da mesma forma que foi notada para os estiramentos Pt-Cl.

Para o composto $\text{trans-PtBr}_2(\text{SMe}_2)_2$ Goggin [12] atribuiu para $\nu_s(\text{Pt-S})$ a frequência 341 cm^{-1} , no Raman, e para a $\nu_{as}(\text{Pt-S})$ a 315 cm^{-1} , no infravermelho, em concordância com Hendra.

c) Deformação de ângulo S-Pt-X

Envolvendo a deformação de ângulo S-Pt-X espera-se uma frequência no Raman (b_{1g}) e duas no infravermelho (b_{2u} e b_{3u}). Como estas bandas se situam abaixo de 200 cm^{-1} , portanto fora da região de observação do nosso espectrofotô

metro infravermelho, a atribuição se torna ainda mais difícil, devendo ser considerada somente como uma tentativa.

Supondo as constantes de força de interação $f_{\phi\phi} = 0$ os valores das frequências de deformação de ângulo das espécies b_{2u} e b_{3u} seriam calculadas através da constante de força f_{ϕ} , determinada pelo valor da frequência Raman de espécie b_{1g} .

Consideramos para a deformação de ângulo S-Pt-X b_{1g} , no trans-PtCl₂(SEt₂)₂, duas possibilidades de atribuição, a 159 cm⁻¹ ou a 140 cm⁻¹, que são da ordem de grandeza do valor para a deformação de ângulo Cl-Pt-Cl no K₂PtCl₄ determinado por Stammreich e Forneris [33]. Pela semelhança de raio e massa do Cl e S esta comparação é justificável.

Allen [10] atribuiu a banda 173 cm⁻¹ para a espécie b_{2u} , a 106 cm⁻¹ para b_{3u} e a 128 cm⁻¹ para b_{1u} (fora do plano). Pelos valores da matriz G deveria-se esperar para as espécies b_{2u} e b_{3u} frequências menores do que as da espécie b_{1g} . A atribuição de Allen requer constantes de força de interação muito altas, não justificáveis. Pelos cálculos obtivemos para as espécies b_{2u} e b_{3u} mesmo valor de frequência, aproximadamente.

Considerando a 159 cm⁻¹ para a deformação b_{1g} obtivemos para b_{2u} e b_{3u} o valor calculado 122 e 128 cm⁻¹. O valor aparentemente baixo calculado para b_{2u} , em comparação ao da correspondente vibração e_u (190 cm⁻¹) no K₂PtCl₄, pode ser explicado considerando o trabalho de Hiraishi e Shimanouchi [34]. Estes autores calcularam para as deformações de ângulo Cl-Pt-Cl as frequências 164 (b_{2g}) e 192 cm⁻¹ (e_u), em boa concordância com resultados experimentais; mostraram que o valor alto para e_u é devido a uma constan

te de força de interação entre os átomos de cloro e os íons de potássio, no cristal. Sem esta interação o valor calculado para e_u seria 142 cm^{-1} . Como nosso composto é molecular, e não iônico, podemos desprezar esta constante de interação.

Para o $\text{trans-PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ atribuímos a banda 118 cm^{-1} à $\delta(\text{S-Pt-Br})$ da espécie b_{1g} . Consideramos também a possibilidade de atribuir a banda em 150 cm^{-1} , mas a constante de força obtida se torna maior do que a obtida para o complexo com cloro, o que não é razoável. Além disso a banda em 150 cm^{-1} é observada em todos os compostos da série estudada, sendo melhor atribuída a um modo do ligante. Considerando-se a 118 cm^{-1} para b_{1g} os valores calculados para as deformações de ângulo de espécie b_{2u} e b_{3u} foram respectivamente 78 e 108 cm^{-1} .

Allen [10] observou uma banda no infravermelho em 105 cm^{-1} que atribuiu à deformação de ângulo b_{3u} . Esse resultado está em concordância com o nosso cálculo.

Para o $\text{trans-PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ Goggin [12] atribuiu as bandas 170 e 158 cm^{-1} para a deformação de ângulo S-Pt-X ativa no Raman e as bandas 173 , 138 , 131 , 118 e 95 cm^{-1} , ativas no infravermelho, para deformações de ângulo e vibrações da rede. Hendra [4] atribuiu as bandas no infravermelho 220 cm^{-1} para $\delta(\text{S-M-S})$ e 170 cm^{-1} para $\delta(\text{Cl-M-Cl})$.

Para o $\text{trans-PtBr}_2(\text{SMe}_2)_2$ Goggin [12] atribuiu a banda 140 cm^{-1} para (S-Pt-X) no Raman e as bandas 134 , 110 , 80 e 70 cm^{-1} , no infravermelho, para deformações de ângulo e vibrações da rede. Hendra [3] atribuiu a banda em 143 cm^{-1} , no Raman, para $\delta(\text{S-Pt-S})$. Esta descrição nos parece imprópria para a espécie b_{1g} , pois ela envolve o movimento S-Pt-X e não S-Pt-S . Na referência [4] Hendra não ci

ta este valor no Raman e atribue a banda 213 cm^{-1} , no infravermelho à $\delta(\text{S-Pt-S})$.

4.2 Atribuição para o esqueleto dos complexos

a) Estiramento da ligação Pt-X

Para estes complexos de forma cis espera-se um estiramento simétrico a_1 e um estiramento anti-simétrico b_1 ativos tanto no Raman como no infravermelho. Para o complexo $\text{cis-PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ atribuímos as bandas $327\text{ cm}^{-1}(\text{R})$ e $328\text{ cm}^{-1}(\text{iv})$ à $\nu_s(\text{Pt-Cl})$ e $315\text{ cm}^{-1}(\text{R e iv})$ à $\nu_{as}(\text{Pt-Cl})$, em concordância com Allen [10]. Para esta atribuição levamos em consideração a maior intensidade da banda $327(10)\text{ cm}^{-1}$ em relação a $315(2)\text{ cm}^{-1}$.

Para o complexo $\text{cis-PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ Goggin [12] atribuiu a banda 322 cm^{-1} à $\nu_s(\text{Pt-Cl})$ e 310 cm^{-1} à $\nu_{as}(\text{Pt-Cl})$. Este autor observou a existência de três formas para este complexo, A, B e C, que dão diferentes espectros vibracionais, e atribuiu estas formas à diferentes estruturas isoméricas. Os valores que reproduzimos são da forma C. Este autor observou que os resultados de Hendra [4] não concordam com os de nenhuma destas formas. Hendra atribuiu, sem comentários, as bandas 342 e 330 cm^{-1} aos estiramentos Pt-Cl. Nossos resultados têm semelhança com os de Goggin.

Para o $\text{cis-PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ atribuímos as bandas $224\text{ cm}^{-1}(\text{R})$ e $220\text{ cm}^{-1}(\text{iv})$ à $\nu_s(\text{Pt-Br})$ e a banda $210\text{ cm}^{-1}(\text{R e iv})$ à $\nu_{as}(\text{Pt-Br})$.

Allen [10] atribuiu ao estiramento Pt-Br as frequências 230 e 218 cm^{-1} , no infravermelho, e 230 e 220 cm^{-1} no Raman, sem considerar quais as de estiramento simétrico

ou anti-simétrico. É possível que a diferença entre nossos resultados e os de Allen seja devida a estruturas conformacionais diferentes, como foi observado por Goggin para o $\text{cis-PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$.

Para o complexo $\text{cis-PtBr}_2(\text{SMe}_2)_2$ Hendra [4] atribuiu as bandas 240 e 227 cm^{-1} aos estiramentos Pt-Br, sem distinguir entre modos simétricos e anti-simétricos. Consideramos com reserva estes resultados desse autor devido a falta de informações em seu trabalho.

Goggin [12] não obteve o composto $\text{cis-PtBr}_2(\text{SMe}_2)_2$, mas o espectro de ressonância magnética nuclear de solução foi essencialmente o da forma cis, que sofre isomerização para a trans.

b) Estiramento da ligação Pt-S

Para o $\text{cis-PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ atribuímos à $\nu_s(\text{Pt-S})$ a banda $354\text{ cm}^{-1}(\text{R})$ e à $\nu_{as}(\text{Pt-S})$ as bandas $340\text{ cm}^{-1}(\text{R})$ e $342\text{ cm}^{-1}(\text{iv-baixa temperatura})$.

Allen [10] atribuiu ao estiramento Pt-S somente uma banda, observada no infravermelho, em 360 cm^{-1} .

Goggin [12] atribuiu para o $\text{cis-PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ as bandas $353\text{ cm}^{-1}(\text{R})$ e $349\text{ cm}^{-1}(\text{iv})$ à $\nu_s(\text{Pt-S})$ e para o estiramento $\nu_{as}(\text{Pt-S})$ as bandas $336\text{ cm}^{-1}(\text{R})$ e $337\text{ cm}^{-1}(\text{iv})$. Hendra [4] atribuiu as bandas 320 e 310 cm^{-1} , sem mencionar se ao modo simétrico ou anti-simétrico.

Para o $\text{cis-PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ atribuímos as bandas $350\text{ cm}^{-1}(\text{R})$ à $\nu_s(\text{Pt-S})$ e $340\text{ cm}^{-1}(\text{R})$ à $\nu_{as}(\text{Pt-S})$.

Allen [10] atribuiu as bandas 345 e 330 cm^{-1} , no infravermelho, para o estiramento Pt-S, não observando bandas correspondentes no Raman.

Para o $\text{cis-PtBr}_2(\text{SMe}_2)_2$ Hendra [4] atribuiu ao

estiramento Pt-S as frequências 317 e 305 cm^{-1} , sem discutir a atribuição; Goggin [12] não obteve os espectros para este complexo.

A falta de concordância no caso deste complexo pode ser devida a instabilidade do mesmo, principalmente no Raman, sob a ação da radiação excitante.

c) Deformação de ângulo: S-Pt-S, X-Pt-X e S-Pt-X

Para os complexos de forma cis são esperadas duas frequências de deformação de ângulo no plano de espécie a_1 e uma de espécie b_1 .

É difícil fazer uma atribuição única para estas frequências. Considerando para o $\text{cis-PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ as frequências observadas no Raman, 172, 152, 135 e 110 cm^{-1} , fizemos a seguinte tentativa de atribuição: a banda em 152 cm^{-1} , que comparece nos outros complexos, atribuímos a uma vibração do ligante e a 172 cm^{-1} atribuímos a uma das deformações de ângulo de espécie a_1 . Os cálculos, considerando as constantes de força $f_\alpha = f_\beta = f_\phi$ levam à atribuição da banda 135 cm^{-1} para as outras duas deformações de ângulo, a_1 e b_1 , por degenerescência accidental. A 110 cm^{-1} seria atribuída a uma vibração da rede. Poderíamos atribuir a banda 135 cm^{-1} para uma das a_1 e a 110 cm^{-1} , por degenerescência accidental, para b_1 e a outra a_1 ; nesse caso não encontramos uma explicação para a 172 cm^{-1} . Considerando a 152 cm^{-1} para a_1 e 135 cm^{-1} para a_1 e b_1 não obtivemos resultado satisfatório de cálculo, empregando o método de mínimos quadrados; o mesmo aconteceu escolhendo-se a 172 e 152 cm^{-1} .

Allen [10] atribuiu para estas deformações de ângulo as bandas no infravermelho em 180 e 123 cm^{-1} .

Para o $\text{cis-PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ Goggin [12] atribuiu

para as deformações de ângulo do esqueleto e para as vibrações da rede bandas na região de 180 a 30 cm^{-1} .

Para o $\text{cis-PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ observamos na região de deformação do esqueleto as bandas em 154 e 125 cm^{-1} . Tentativa de cálculo considerando estas duas bandas não deram bons resultados, empregando-se o método de mínimos quadrados. Preferimos atribuir a 125 cm^{-1} para a deformação de ângulo a_1 , por sua maior intensidade, ficando a 154 cm^{-1} para uma vibração envolvendo o ligante SEt_2 .

Allen [10] atribuiu para estas deformações de ângulo as bandas no infravermelho em 120 e 108 cm^{-1} .

Para o complexo $\text{cis-PtBr}_2(\text{SMe}_2)_2$ não há na literatura atribuição para estes modos de deformação de ângulo.

. . .

Nas tabelas 4.1a e 4.1b apresentamos a atribuição das frequências aos modos vibracionais do esqueleto PtX_2S_2 , comparando com os valores calculados e os de Allen [10], e os valores das constantes de força. Os valores destas constantes, em $\text{mdyn/\AA}^\circ$, estão dados com 3 algarismos significativos, embora nos cálculos com mínimo quadrado para obter um desvio zero entre as frequências calculadas e observadas foram considerados mais algarismos significativos. A descrição aproximada dos movimentos é justificada pelo cálculo de distribuição de energia potencial.

4.3 Outras frequências na região abaixo de 500 cm^{-1}

Notamos para os quatro complexos estudados a presença de algumas bandas que podem ser descritas como envolvendo o movimento do ligante em relação ao esqueleto.

Por não envolverem o átomo de halogênio as frequências destas bandas devem permanecer praticamente constantes em todos os compostos da série.

As bandas observadas em aproximadamente 250cm^{-1} em todos os complexos e a 200 cm^{-1} no $\text{trans-PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ podem ser atribuídas a deformação de ângulo Pt-S-C.

Na região de 460 a 360 cm^{-1} as bandas observadas envolvem provavelmente deformações de ângulo S-C-C do grupo etila, pois não foram observadas nos complexos com o ligante SMe_2 .

Na região abaixo de 110 cm^{-1} as frequências podem ser atribuídas à vibrações da rede.

TABELA 4.1a

Atribuição das frequências (cm^{-1}) e
valores de constantes de força ($\text{mdyn/\AA}$)

		Trans-PtCl ₂ (SEt ₂) ₂			Trans-PtBr ₂ (SEt ₂) ₂		
Espécie	Descrição	Obs.	Calc.	Ref. 10	Obs.	Calc.	Ref. 10
a _{1g}	$\nu_s(\text{Pt-S})$	342	342	. . .	343	343	. . .
	$\nu_s(\text{Pt-X})$	327	327	330	208	208	212
b _{1g}	$\delta(\text{S-Pt-X})$	159	156	. . .	118	117	. . .
b _{2u}	$\nu_{as}(\text{Pt-S})$	312	312	317	320	319	336
	$\delta(\text{X-Pt-X})$	. .	120	128	. .	77	. . .
b _{3u}	$\nu_{as}(\text{Pt-X})$	343	344	343	236	236	255
	$\delta(\text{S-Pt-S})$	. .	125	106	. .	106	105
f _R		1,79			1,83		
f _r		2,01			1,71		
f _{ϕ/Rr}		0,12			0,09		
f _{RR} ^t		0,42			0,39		
f _{rr} ^t		0,22			0,32		

TABELA 4.1b

Atribuição das frequências (cm^{-1}) e
valores de constantes de força ($\text{mdyn/\AA}^0$)

		Cis-PtCl ₂ (SEt ₂) ₂			Cis-PtBr ₂ (SEt ₂) ₂		
Espécie	Descrição	Obs.	Calc.	Ref. 10	Obs.	Calc.	Ref. 10
a ₁	$\nu_s(\text{Pt-S})$	354	356	360 ^a	350	350	345 ^a
	$\nu_s(\text{Pt-X})$	327	327	330 ^a	224	224	230 ^a
	$\delta(\alpha+\beta)$	172	174	180 ^a	125	126	120 ^a
	$\delta(\alpha-\beta)$	135	136	123 ^a	. .	79	. .
b ₁	$\nu_{as}(\text{Pt-S})$	340	339	. .	340	340	330 ^a
	$\nu_{as}(\text{Pt-X})$	315	313	320 ^a	210	209	220 ^a
	$\delta(\text{S-Pt-X})$	135	137	123 ^a	. .	93	108 ^a
f_R		1,97			1,91		
f_r		1,87			1,63		
$f_{\alpha/\pi^2} \quad f_{\beta/\pi^2} \quad f_{\phi/\pi r}$		0,15			0,09		
f_{Rr}^t		0,31			0,10		
$f_{RR}^c = f_{rr}^c = f_{Rr}^c$		0,10			0,09		

^a estas bandas foram atribuídas por Allen aos movimentos de estiramento e deformação de ângulo sem especificar a espécie.

5. DISCUSSÕES

Procuraremos, neste capítulo, mostrar que há um comportamento regular das frequências observadas e das constantes de força calculadas para os complexos *cis* e *trans* $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ e $\text{PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ e analisar este comportamento geral em termos da "influência *trans*".

Admitindo a influência *trans* podemos fazer algumas previsões sobre o espectro esperado para a série estudada; o acerto ou não dessas previsões permitirá que se escolha uma atribuição de frequências que melhor corresponda a realidade.

A influência *trans* decresce na ordem $\text{S} > \text{Br} > \text{Cl}$ e é importante nos isômeros *cis*, onde temos um átomo de enxofre em posição *trans* a um átomo de halogênio.

Podemos fazer as seguintes previsões:

- (a) Nos complexos *cis* a ligação Pt-S é mais forte no complexo com cloro do que com bromo, pois a diferença de influência *trans* é maior entre S e Cl do que entre S e Br. Em termos de constante de força podemos esperar que $f_R(\text{Cl}) > f_R(\text{Br})$, indicando com o parêntesis o complexo com cloro ou com bromo.
- (b) A ligação Pt-S nos complexos *cis* deve ser mais forte do que nos complexos *trans*, ou seja, $f_R(\text{cis}) > f_R(\text{trans})$.
- (c) Como consequência do item anterior a ligação Pt-X nos complexos *cis* deve enfraquecer em relação aos complexos de forma *trans*, isto é, $f_R(\text{cis}) < f_R(\text{trans})$.
- (d) Nos complexos *cis* deve valer a relação entre as constantes de força de interação: $f_{\text{Rr}}^{\text{t}} > f_{\text{Rr}}^{\text{c}}$, pois há maior deslocamento de elétrons entre os átomos em *trans* do que em *cis* (V. item 2.2).

Na tabela 5.1 apresentamos vários conjuntos possíveis de atribuições de frequências. Estes conjuntos foram obtidos utilizando programas com o método de mínimos quadrados, considerando-se somente os conjuntos em que houve boa convergência. Veremos que é possível eliminar vários destes conjuntos considerando os itens que apresentamos na página anterior.

Examinando a tabela 5.1 observamos que os conjuntos para os complexos cis satisfazem o item (a).

Pelo item (b) podemos eliminar os conjuntos I, II e V do complexo trans com bromo, pois só os conjuntos III e IV tem constante de força ($f_R = 1,83$) menor do que para o complexo cis ($f_R = 1,91$).

Pelo item (c) podemos excluir os conjuntos II e IV do complexo trans com cloro, pois as constantes de força f_R são menores do que para o complexo cis com cloro.

O item (d) é satisfeito para os complexos cis.

Para o complexo trans- $\text{PtBr}_2(\text{SEt}_2)_2$ a escolha entre os conjuntos III e IV recai no III, devido a presença da banda 252 cm^{-1} em todos os espectros dos compostos e pela menor intensidade em relação à 236 cm^{-1} .

Dos conjuntos que restaram para cada composto, a diferença entre eles é somente no valor das frequências de deformação de ângulo. Não temos nenhum critério para a escolha destes conjuntos através das constantes de força.

É interessante observar a correspondência entre as frequências dos complexos na forma trans e na forma cis. No esquema que damos na página 55, representamos os níveis correspondentes às frequências vibracionais dos estiramentos Pt-X e Pt-S, mostrando os deslocamentos sofridos

TABELA 5.1

Conjuntos Possíveis de Atribuição de Frequências

Cis-PtCl ₂ (Set ₂) ₂			Cis-PtBr ₂ (Set ₂) ₂		Trans-PtCl ₂ (Set ₂) ₂				Trans-PtBr ₂ (Set ₂) ₂					
espécie	I	II	I	II	esp.	I	II	III	IV	I	II	III	IV	V
a ₁	354	354	350	350	a _{1g}	342	342	342	342	343	343	343	343	343
	327	327	224	224		327	327	327	327	208	208	208	208	208
	172	152	154	125	b _{1g}	159	140	140	159	118	118	118	118	150
b ₁	135	(119)	(94)	(76)	b _{2u}	312	343	312	343	336	336	320	320	336
	340	340	340	340		(122)	(108)	(108)	(123)	(78)	(78)	(78)	(78)	(99)
	315	315	210	210	b _{3u}	343	312	343	312	236	252	236	252	236
	135	(119)	(112)	(91)		(128)	(113)	(113)	(128)	(108)	(107)	(108)	(108)	(134)
f _R	1.97	1.97	1.91	1.91	f _R	1.79	1.93	1.79	1.93	1.91	1.91	1.83	1.83	1.91
f _r	1.87	1.88	1.61	1.63	f _r	2.01	1.85	2.01	1.85	1.71	1.82	1.71	1.82	1.69
f _{g,φ}	0.15	0.11	0.13	0.09	f _φ	0.12	0.10	0.10	0.12	0.09	0.09	0.09	0.09	0.15
f _{Rr} ^t	0.31	0.30	0.11	0.10	f _{RR} ^t	0.42	0.27	0.42	0.28	0.31	0.31	0.39	0.39	0.32
f _{RRRr} ^c	0.10	0.09	0.09	0.09	f _{rr} ^t	0.22	0.38	0.22	0.38	0.32	0.22	0.32	0.22	0.34

quando se passa da forma trans para a cis. Representamos ,
também, as constantes de força de estiramento.

Observa-se nesse esquema que a diferença das frequências ν(Pt-S) ou das constantes de força f_R entre as formas trans e cis é maior para os compostos com cloro do

que com bromo, coerentemente com a ordem de influência trans, $S > Br > Cl$.

O andamento que se observa no esquema acima é semelhante ao que se observa para os complexos $PtX_2(SMe_2)_2$, $PtX_2(PMe_3)_2$ e $PtX_2(PEt_3)_2$ para os casos onde foram observados os espectros e feitas as atribuições.

Outras tentativas de atribuição de frequências conduziram a esquemas não coerentes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.M.Adams, J.Chatt, J.Gerratt e A.D.Westland, J.Chem. Soc., 734 (1964)
- [2] J.R.Durig, R.Layton, D.W.Sink e B.R.Mitchell, Spectrochim. Acta, 21, 1367 (1965)
- [3] P.J.Hendra e E.R.Lippincott, Nature, 212, 1448 (1966)
- [4] J.R.Allkins e P.J.Hendra, J.Chem. Soc.(A), 1325(1967)
- [5] J.R.Allkins, R.J.Obremski, C.W.Brown e E.R.Lippincott, Inorg. Chem., 8, 1450 (1969)
- [6] R.J.Goodfellow, P.L.Goggin e D.A.Duddell, J. Chem. Soc.(A), 504 (1968)
- [7] D.M.Adams e P.J.Chandler, J. Chem. Soc.(A), 588 (1969)
- [8] R.J.H.Clark, G.Natile, U.Belluco, L.Cattalini e C. Filippin, J.Chem. Soc.(A), 659 (1970)
- [9] Barbara E.Aires, J.E.Ferguson, D.T.Howarth e J.M. Miller, J. Chem. Soc.(A), 1144 (1971)
- [10] E.A.Allen e W.Wilkinson, Spectrochim. Acta, 28, 725 (1972)
- [11] M.Tranquille e M.T.Forel, Spectrochim. Acta, 28, 1305 (1972)
- [12] P.L.Goggin, R.J.Goodfellow, S.R.Haddock, E.J.S.Reed, J.G.Smith e K.M.Thomas, J. Chem. Soc. Dalton, 1904 (1972)
- [13] S.Ahrland, J.Chatt e N.R.Davies, Quart. Rev.(London) 12, 265 (1958)
- [14] R.G.Pearson, J.Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963)
- [15] K.A.Jensen, Z. anorg. Chem., 225, 97 (1935)
- [16] A.Pidcock, R.E.Richards e L.M.Venanzi, J. Chem. Soc. (A), 1707 (1966)

- |17| J.Chatt e R.G.Wilkins, J. Chem. Soc., 4300 (1952) e 525 (1956)
- |18| R.Mason e L.Randaccio, J. Chem. Soc.(A), 1150 (1971)
- |19| G.G.Mather, A.Pidcock e G.J.N.Rapsey, J. Chem. Soc. Dalton, 2095 (1973)
- |20| R.J.Goodfellow, J.G.Evans, P.L.Goggin e D.A.Duddell, J. Chem. Soc.(A), 1604 (1968)
- |21| K.Nakamoto, P.J.Mac Carthy, J.Fujita, R.A.Condrate e G.T.Behnke, Inorg. Chem. 4, 36 (1965)
- |22| G.E.Coates e C.Parkin, J. Chem. Soc.(A), 421 (1963)
- |23| J.Chatt, L.A.Duncanson e L.M.Venanzi, J. Chem. Soc. 4461 (1955)
- |24| T.G.Appleton, H.C.Clark, L.E.Manzer, Coord. Chem. Rev. 10,335 (1973)
- |25| E.L.Amma, "Platinum Group Metals and Compounds" cap.9 pag.127, Am.Chem.Soc.Publications -Washington (1971)
- |26| W.A.G.Graham, Inorg. Chem. 7, 315 (1968)
- |27| E.B.Wilson, J.C.Decius e P.C.Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, N.Y. (1955)
- |28| Y.Hase e O.Sala, "Programas de Computação para a Análise de Coordenada Normal", Inst.de Química, USP-1973
- |29| Y.Hase e O.Sala, "Input Instructions of Computer Programs for Normal Coordinate Analysis", Instituto de Química-USP (1973)
- |30| K.A.Jensen, Z. anorg. Chem., 225, 97 (1935)
- |31| F.G.Angell, H.D.K.Drew e W.Wardlaw, J. Chem. Soc. 349 (1930)
- |32| G.B.Kauffman e D.O.Cowan, Inorg. Syn., 6, 211 (1960)
- |33| H.Stammreich e R.Forneris, Spectrochim. Acta, 16, 363 (1960)
- |34| J.Hiraishi e T.Shimanouchi, Spectrochim. Acta, 22, 1483 (1966)