UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESPECTROS VIBRACIONAIS E ANÁLISE EM COORDENADAS
NORMAIS DE ALGUNS ADUTOS DE TETRACLORETO DE
TITÂNIO COM LIGANTES ORGÂNICOS

Yoshio Kawano
Tese de Doutorado
Orientador:
Prof. Dr. Oswaldo Sala

SÃO PAULO
1 9 7 2

Aos meus pais e à Kumi

Ao saudoso Professor
Hans Stammreich

AGRADECEMOS

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala que orientou e contribuiu, paciente e cordialmente, com o seu tempo e os seus conhecimentos, para a realização desta tese.

Ao Prof. Dr. Kiyiyasu Kawai pela sugestão do tema.

Ao colega Yoshiyuki Hase pela valiosa colaboração e interesse demonstrado por nosso trabalho.

Ao Prof. Darwin Bassi pelo precioso apoio e estímulo.

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia Molecular, especialmente aos Srs. Antonio G. Ayrosa e Ricardo S. Sato pela valiosa colaboração na construção de equipamentos.

A Kumi Kawano pela sua compreensão, entusiasmo, apoio e pela execução de parte dos desenhos.

Aos professores e colegas do Instituto de Química que contribuíram para a realização deste trabalho, em particular, a Dra. Viktória K. L. Osório e Dr. Fernando Galembeck pelas sugestões muito valiosas referentes à Química.

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química que de uma forma ou de outra nos auxiliaram, em particular a Srta. Alice Martins pelo eficiente trabalho datilográfico.

Ao colega Matsuyoshi Mori pela execução de alguns desenhos.

Ao Setor de Matemática Aplicada (SEMA) do Instituto de Física da USP pela execução dos cálculos.

À FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Compostos de adição de tetracloreto de titânio . .	1
1.2 Desenvolvimento do estudo estereoquímico dos adutos de tetracloreto de titânio	2
1.3 Objetivo da Tese	7
2. CONFIGURAÇÃO DE ADUTOS DO TIPO $\text{MX}_4 \cdot 2\text{L}$	8
2.1 Simetrias possíveis e previsão espectral para o <u>es</u> queleto $\text{MX}_4 \cdot 2\text{L}$	8
2.2 Vibrações de estiramento do esqueleto $\text{MX}_4 \cdot 2\text{L}$. . .	
2.3 Vibrações de estiramento metal-halogênio	11
2.4 Simetria global do aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	12
3. PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1 Preparação dos adutos	16
3.2 Considerações gerais sobre a técnica de infraver- melho e Raman	18
3.3 Obtenção dos espectros de absorção no infravermelho	19
3.4 Obtenção dos espectros Raman	20
4. FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS OBSERVADAS	23
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	37
5.1 Determinação das estruturas mais prováveis do <u>esque</u> leto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ com base na análise vibracional . .	37
5.2 Tentativa de atribuição de frequências observadas .	42
A) Atribuição das frequências abaixo de 500 cm^{-1} .	43
5.2.1 Compostos do primeiro conjunto	43

	Página
5.2.1.1 Tentativa de atribuição das vibrações de estiramento $\nu(\text{Ti-Cl})$	45
5.2.1.2 Tentativa de atribuição das vibrações de estiramento $\nu(\text{Ti-N})$	54
5.2.1.3 Tentativa de atribuição das frequen-- cias fundamentais de deformação de â _n gulo	59
5.2.2 Compostos do segundo conjunto	62
B) Considerações sobre as frequências acima de 500 cm^{-1}	68
5.2.3 Compostos do primeiro conjunto	68
5.2.4 Compostos do segundo conjunto	73
5.2.5 Compostos do terceiro conjunto	73
6. ANÁLISE EM COORDENADAS NORMAIS PARA O ADUTO $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	75
6.1 Objetivo do cálculo	75
6.2 Campo de força molecular	75
6.3 Construção das coordenadas de simetria	79
6.4 Cálculos da matriz G e das frequências vibracionais	83
7. SUMÁRIO	97
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
APÊNDICE I - Reproduções de espectros Raman	103
APÊNDICE II - Análise em coordenadas normais	108

1. INTRODUÇÃO

1.1 Compostos de adição de tetracloreto de titânio

A interação entre moléculas aceptoras de elétrons, ou ácidos de Lewis, e moléculas doadoras de elétrons, ou bases de Lewis, constitui um fenômeno importante na química e resulta na formação de grande número de complexos moleculares.

Os haletos de metais tetravalentes do grupo IV, em geral, formam adutos do tipo $\text{MX}_4 \cdot \text{L}$ ou $\text{MX}_4 \cdot 2\text{L}$, onde L é um ligante, X um halogênio e M um átomo metálico.

Os tetrahaletos de titânio, principalmente o tetracloreto, comportando-se como ácidos de Lewis, formam uma série considerável de compostos de adição com ligantes orgânicos neutros. Estes compostos são, geralmente, de natureza covalente, sólidos e cristalinos.

O átomo de titânio, no estado de oxidação IV, apresenta alguma semelhança com os elementos Si, Ge, Sn e Pb, especialmente com o Sn^{IV} .

São conhecidos e caracterizados vários compostos de adição entre tetracloreto de titânio e ligantes neutros com as estequiometrias 1:1 e 1:2, com o átomo de titânio podendo apresentar número de coordenação 5, 6 ou 8.

Os complexos do primeiro grupo são do tipo $\text{TiCl}_4 \cdot \text{L}$. Se L for um ligante bidentado, o átomo de Ti terá número de coordenação 6, e a estereoquímica mais provável será cis-octaédrica. Entre os ligantes que formam adutos deste tipo podemos citar: 2,2'-bipiridilo, 1,10-fenantrolina, etilenodiamina, o-fenilenobisdimetilarsina, e outros. Se L for um

ligante monodentado, e o aduto estiver em estado sólido, o complexo poderá ser um monômero com número de coordenação 5, ou um dímero, com duas pontes de cloro, com número de coordenação 6. Formam adutos do tipo monomérico os seguintes ligantes: trimetilamina, fosfina, metilfosfina, dimetilfosfina, trimetilfosfina, trifenilfosfina e outros. São conhecidos apenas dois adutos do tipo dimérico, isto é, $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3)_2$ e $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{MeCOOEt})_2$.

Os complexos do segundo grupo são do tipo $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$. Para L monodentado, os adutos são essencialmente monômeros octaédricos, com número de coordenação 6, apresentando configuração cis ou trans. Complexos deste tipo são bastante numerosos e bem conhecidos. Entre os ligantes monodentados mais comuns podemos citar: acetonitrila, pirazina, piridina, benzonitrila, propionitrila, acrilonitrila, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, ftalonitrila, trifenilfosfina, trifenilarcina, 1,4-tioxano, dimetilsulfeto, dietilsulfeto, cloreto de fosforila e outros. Finalmente, se L for o ligante bidentado o-fenilenobisdimetilarcina³, o aduto é do tipo $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$, e o átomo de titânio apresenta número de coordenação 8.

1.2 Desenvolvimento do estudo estereoquímico dos adutos de tetracloreto de titânio

Poucos estudos relativos à determinação de estruturas de compostos de adição de TiCl_4 foram realizados.

Os únicos trabalhos que encontramos na literatura, a respeito de estudos por difração de raios-X de compostos de adição de TiCl_4 , são o de Brandén e Lindqvist⁴, do aduto $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3)_2$ e o de Brandén⁵, do aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$. A análise estrutural mostrou que o primeiro composto é um dímero, com pontes de cloro, com número de coordenação 6, e o último é um monômero, com número de coordenação 6, com os ligantes ocupando as posições cis.

O estudo dos espectros vibracionais, que dão informações valiosas e às vêzes decisivas sobre a simetria de complexos moleculares, tem sido bastante incompleto, limitando-se, quase exclusivamente, aos espectros infravermelho.

Faremos, a seguir, um retrospecto sobre alguns estudos vibracionais de compostos de adição, em particular, daqueles direta ou indiretamente relacionados com os adutos de tetracloreto de titânio.

Estudos vibracionais sobre os compostos de adição começaram na década de 50, utilizando-se apenas da espectroscopia no infravermelho. Os primeiros trabalhos publicados analisavam, unicamente, os deslocamentos das frequências fundamentais do ligante complexado. Pela perturbação provocada em algumas frequências fundamentais do ligante, concluía-se a formação do complexo.

Emeléus e Rao⁶ prepararam alguns complexos de tetrahaletos de titânio com ligantes orgânicos, do tipo $MX_4 \cdot 2L$, e investigaram as estabilidades relativas desses compostos. Os autores revelaram nada conhecer sobre a estrutura dos compostos estudados, exceto que a maior parte deles teria configuração octaédrica.

Coerver e Curran⁷, investigando a formação de compostos de adição entre as nitrilas e os haletos inorgânicos, estudaram o aumento observado na frequência de estiramento da ligação $C \equiv N$. Constataram, também, a extensão da dissociação dos compostos de adição em solução benzênica.

Por volta de 1960, iniciaram-se os estudos infravermelho na faixa de 250 a 500 cm^{-1} . Nesta região usualmente ocorrem as vibrações de estiramento metal-halogênio, principalmente metal-cloro, e algumas de metal-ligante. Esta ampliação da faixa de frequências aumentou consideravelmente a potencialidade da espectroscopia no infravermelho no estudo

vibracional dos compostos de adição. A partir de então, cresceu o interesse e aumentaram as publicações relativas às frequências vibracionais metal-halogênio e metal-ligante.

Beattie, McQuillan, Rule e Webster⁸ relataram a importância da espectroscopia no infravermelho, na região de brometo de césio, no estudo da estereoquímica e estabilidade de adutos em solução não aquosa. Analisaram as frequências vibracionais observadas no espectro infravermelho de alguns adutos de tetracloreto de germânio e estanho e fizeram atribuições estereoquímicas dos mesmos. Salientaram a existência de apenas dois estudos prévios do espectro infravermelho, de compostos de adição de tetrahaletos de metais do grupo IV, na região abaixo de $15\ \mu$, o primeiro de autoria de Rao⁹ e o segundo de Brown e Kubota¹⁰.

Beattie¹¹ publicou um trabalho resumindo as propriedades físico-químicas dos compostos de adição de tetrahaletos de Si, Ge, Sn e Pb, e ressaltou a importância da espectroscopia Raman e no infravermelho no estudo da estereoquímica e estabilidade de compostos de coordenação dos elementos não-transicionais em solução não aquosa.

Beattie e Webster¹², em suas pesquisas com espectroscopia no infravermelho abaixo de $500\ \text{cm}^{-1}$, estudaram alguns compostos de tetrahaletos de titânio, zircônio e molibdênio. Encontraram dificuldade na interpretação dos espectros em termos da estereoquímica das moléculas estudadas e fizeram uma tentativa de atribuição, ficando esta sujeita à confirmação com os espectros Raman.

Walton¹³ publicou um trabalho sobre os compostos formados entre haletos metálicos e cianetos de alquila. O autor discutiu as estequiometrias, as propriedades e as estereoquímicas de vários complexos de cianetos de alquila com haletos de metais de transição, e mencionou que, apesar desses complexos serem conhecidos desde 1858, poucos estudos fo-

ram realizados. Isto talvez se deva às dificuldades experimentais, principalmente à necessidade de se trabalhar em condições rigorosamente anidras.

Clark¹⁴, estudando o espectro infravermelho, na região de 200 a 500 cm^{-1} , de compostos metálicos com número de coordenação 4, 6 e 8, estabeleceu uma correlação entre as frequências observadas e o número de oxidação, a massa, o número de coordenação do metal central e a esteoquímica do complexo.

Westland e Westland¹⁵ prepararam uma série de compostos de adição de tetracloreto de titânio com ligantes mono e bidentados. Obtiveram os espectros infravermelho na faixa de 260 a 525 cm^{-1} , para alguns dos compostos, e procuraram atribuir as vibrações de estiramento M-L.

Ashley e Torrible¹⁶ fizeram a análise em coordenadas normais para o complexo $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{en})$, e determinaram o conjunto de constantes de força usando o campo de força Urey-Bradley.

Beattie e Colis¹⁷ obtiveram os espectros Raman e infravermelho dos compostos de adição de tetracloreto de titânio com os ligantes: fosfina, metilfosfina, dimetilfosfina, trimetilfosfina e trimetilamina. Discutiram os espectros visando a determinação da estrutura destes complexos.

Fowles, Rice e Walton¹⁸ obtiveram e analisaram os espectros Raman e infravermelho de compostos de adição de TiCl_4 , TiBr_4 e SnCl_4 com ligantes bidentados.

Kawai e Kanesaka¹⁹ obtiveram os espectros infravermelho de compostos de adição de haletos de cianogênio com alguns haletos inorgânicos, na faixa de 4000 a 250 cm^{-1} . Estudaram o deslocamento da vibração de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, atribuíram as frequências fundamentais obser-

vadas para a provável simetria dos compostos.

Fowles e Gadd²⁰, investigando as reações de acrilonitrila com haletos de metais de transição, concluíram que a coordenação se faz através do átomo de nitrogênio e não pela dupla ligação C=C. Verificaram que as propriedades magnéticas e espectroscópicas dos complexos são consistentes com um número de coordenação 6.

Recentemente, Roland, Gilbert e Duyckaerts²¹ estudaram, por espectroscopia Raman e infravermelho, os complexos formados entre o tributilfosfato ou o trietilfosfato e o tetracloreto de titânio, em solução em disulfeto de carbono e em ciclohexano, mencionando a dificuldade de, em solução, se determinar a simetria das diferentes espécies em equilíbrio.

Clark²² salientou a importância do cálculo de constante de força para o conhecimento da intensidade de ligação metal-ligante. O autor se referiu à falta de informações sobre os espectros vibracionais de complexos inorgânicos, particularmente de espectros Raman, para efetuar os cálculos de constante de força.

Adams²³ se referiu à falta de estudos vibracionais Raman sobre os compostos de adição, argumentando ser este fato devido à dificuldade de interpretação do espectro vibracional, mesmo quando se dispõe do espectro Raman e do infravermelho.

Num trabalho posterior, Adams²⁴ relatou a necessidade de se obter espectros completos e fazer melhor atribuição de frequências fundamentais, mencionando que para isto o instrumento Raman laser seria imprescindível.

Conforme evidenciado pelo retrospecto que acabamos de apresentar, relativamente poucos estudos espectroscópicos foram realizados

para compostos de adição de tetracloreto de titânio, usando a técnica Raman.

1.3 Objetivo da Tese

Um dos objetivos desta tese é, portanto, a obtenção dos espectros Raman de uma série de compostos de adição do tipo $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$. Obviamente, como a espectroscopia Raman e a infravermelho se complementam, utilizamos estas duas técnicas para reunir os dados que permitem uma contribuição para o conhecimento da estrutura destes compostos.

Em linhas gerais esta tese compreende a :

a) Preparação dos compostos de adição do tipo $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$, onde L representa os seguintes ligantes: CH_3CN , CD_3CN , $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ e $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$.

b) Obtenção dos espectros vibracionais Raman e infravermelho dos compostos acima mencionados.

c) Análise dos espectros observados, visando a determinação da estrutura dos compostos e a atribuição das frequências fundamentais.

d) Análise em coordenadas normais para confirmar as atribuições feitas com base em argumentos empíricos.

2. CONFIGURAÇÃO DE ADUTOS DO TIPO $\text{MX}_4.2\text{L}$

2.1 Simetrias possíveis e previsão espectral para o esqueleto $\text{MX}_4.2\text{L}$

Consideraremos os compostos de adição de fórmula geral $\text{MX}_4.2\text{L}$, onde L é um ligante monodentado, X um halogênio e M um átomo metálico com número de coordenação 6 e tentaremos, em base a estudos vibracionais, determinar suas simetrias.

Uma molécula não linear, com N átomos, apresenta $3N-6$ modos normais de vibração. Assim, $\text{TiCl}_4.2\text{L}$ com 7 átomos (para simplificar o tratamento, consideramos apenas o átomo doador da molécula do ligante) terá 15 modos vibracionais. Estes modos podem ser classificados em várias espécies, de acordo com as propriedades de simetria.

O tratamento que faremos a seguir apresenta aproximações, pois se refere à simetria local dos átomos que se coordenam ao metal e ignora os efeitos de campo cristalino.

Os compostos de fórmula $\text{MX}_4.2\text{L}$ apresentam 3 possibilidades de configuração:

- I - Os ligantes em posição trans e o grupo MX_4 com a simetria quadrado planar, o complexo correspondendo à simetria do grupo pontual D_{4h} .
- II - Os ligantes em posição trans e o grupo MX_4 em forma de um tetraedro achatado, correspondendo o complexo ao grupo pontual D_{2d} .
- III - Os ligantes em posição cis e o grupo MX_4 com 2 halo

gênios trans e 2 cis aos 2 ligantes, correspondendo o complexo ao grupo pontual C_{2v} .

A figura 2.1 mostra as 3 configurações possíveis.

Figura 2.1 Configurações possíveis para adutos $MX_4 \cdot 2L$

Pela aplicação da teoria de grupos pontuais, calculamos o número de vibrações normais para as várias espécies de cada grupo, bem como suas atividades no espectro Raman (R) e em absorção no infravermelho (iv).

Os resultados obtidos constam na tabela abaixo.

Tabela 2.1 Representação para os modos normais do esqueleto $MX_4 \cdot 2L$

D_{4h} :	$2A_{1g}(R) + B_{1g}(R) + B_{2g}(R) + E_g(R) + 2A_{2u}(iv) + B_{2u}(inat.) + 3E_u(iv)$
D_{2d} :	$3A_1(R) + B_1(R) + 3B_2(R, iv) + 4E_2(R, iv)$
C_{2v} :	$6A_1(R, iv) + 2A_2(R) + 3B_1(R, iv) + 4B_2(R, iv)$

Como o grupo pontual D_{4h} apresenta centro de inversão, pela regra de exclusão vibrações ativas no Raman são inativas no infravermelho e vice-versa. Teremos 5 vibrações ativas no Raman e 5 no infravermelho.

No grupo de ponto D_{2d} teremos 11 vibrações ativas no Raman e 7 no infravermelho, sendo estas coincidentes com as Raman.

No grupo C_{2v} teremos 15 vibrações ativas no Raman e 13 no infravermelho, com estas coincidentes com as Raman.

Assim, para uma molécula com três estruturas possíveis, cada uma pertencendo a diferentes grupos pontuais, em princípio, seria possível determinar a estrutura, comparando-se o espectro observado com o esperado pela teoria de grupo. Na prática, contudo, surgem dificuldades. Em alguns casos, o número de frequências fundamentais ativas não pode ser determinado precisamente, devido a algumas bandas extremamente fracas não serem observadas, à existência de degenerescência accidental ou à existência de bandas de combinações e/ou harmônicas.

2.2 Vibrações de estiramento do esqueleto $MX_4 \cdot 2L$

Para espectros de compostos em estado sólido, na região de baixo número de onda, poderão ocorrer vibrações da rede e combinação de vibrações da rede com vibrações internas que complicam a interpretação do espectro.

Em vista disso, é costume simplificar-se o problema analisando apenas determinada região do espectro, particularmente a região de estiramento das ligações M-X e M-L e procurar obter informações para a determinação da estrutura do complexo.

A tabela 2.2 contém os modos vibracionais de estiramento do esqueleto $MX_4 \cdot 2L$.

Tabela 2.2 Representação para os modos de estiramento do esqueleto $\text{MX}_4 \cdot 2\text{L}$

$$\begin{aligned} D_{4h} &: 2A_{1g}(\text{R}) + B_{1g}(\text{R}) + A_{2u}(\text{iv}) + E_u(\text{iv}) \\ D_{2d} &: 2A_1(\text{R}) + 2B_2(\text{R,iv}) + E(\text{R,iv}) \\ C_{2v} &: 3A_1(\text{R,iv}) + B_1(\text{R,iv}) + 2B_2(\text{R,iv}) \end{aligned}$$

O grupo de ponto D_{4h} terá 3 vibrações de estiramento ativas no Raman e 2 no infravermelho, o grupo D_{2d} terá 5 no Raman e 3 no infravermelho, coincidentes, e o C_{2v} terá 6 no Raman e 6 no infravermelho, coincidentes.

2.3 Vibrações de estiramento metal-halogênio

Ainda não foram bem atribuídas as vibrações normais de estiramento das ligações M-L, nos compostos de adição em estudo, assim, limitamos a região de estudos preliminares considerando só as vibrações de estiramento das ligações da molécula aceptora.

Para o grupo de átomos MX_4 , as representações para as vibrações de estiramento das ligações M-X, para as três configurações, encontram-se na tabela 2.3.

Tabela 2.3 Representação para os modos de estiramento M-X

$$\begin{aligned} D_{4h} &: A_{1g}(\text{R}) + B_{1g}(\text{R}) + E_u(\text{iv}) \\ D_{2d} &: A_1(\text{R}) + B_2(\text{R,iv}) + E(\text{R,iv}) \\ C_{2v} &: 2A_1(\text{R,iv}) + B_1(\text{R,iv}) + B_2(\text{R,iv}) \end{aligned}$$

Se a região que engloba as vibrações de estiramento M-X for bem definida, não apresentando outras bandas, então poderá ser decisiva na determinação da estrutura do complexo.

2.4 Simetria Global do aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Na figura 2.1, vimos as 3 configurações possíveis para um composto do tipo $\text{MX}_4 \cdot 2\text{L}$, onde ignoramos a simetria interna do ligante.

Designaremos por simetria global a simetria do complexo considerando-se também a simetria resultante das orientações relativas dos grupos metila dos dois ligantes no aduto.

Como veremos no capítulo 5, a simetria do esqueleto para o complexo $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ pertence ao grupo pontual C_{2v} .

Para a configuração C_{2v} , do esqueleto da molécula, as diferentes posições relativas dos dois ligantes, no complexo, dão origem a 5 possíveis conformações, pertencendo a um dos 3 grupos pontuais C_{2v} , C_2 ou C_s .

- I - C_{2v} : Os dois ligantes são simétricos aos planos σ_{xz} (plano perpendicular ao esqueleto da molécula) e σ_{yz} (plano que contém o esqueleto) com duas ligações C-H fora do plano σ_{yz} orientadas para o plano σ_{xz} .
- II - C_{2v} : Os dois ligantes são simétricos aos planos σ_{xz} e σ_{yz} , com as ligações C-H contidas no plano σ_{yz} voltadas para o plano σ_{xz} .
- III - C_2 : Os dois ligantes não estão em conformação simétrica em relação aos planos de simetria do esqueleto.

IV - C_s : Os dois ligantes são simétricos ao plano σ_{xz} .

V - C_s : Os dois ligantes são anti-simétricos em relação ao plano σ_{xz} , mas simétricos ao plano σ_{yz} .

A figura 2.2 mostra as 5 conformações possíveis.

Figura 2.2 Conformações possíveis para a simetria global do aduto $TiCl_4 \cdot 2CH_3CN$

A tabela 2.4 mostra a correlação²⁵ entre as espécies dos 3 grupos pontuais e as respectivas atividades no Raman e no infravermelho.

Tabela 2.4 Tabela de correlação

C_{2v}	C_2	$C_s(\sigma_{yz})$	$C_s(\sigma_{xz})$	Atividade
A_1	A	A'	A'	R e iv
A_2	A	A''	A''	R e iv (A_2 é inativa no iv)
B_1	B	A'	A''	R e iv
B_2	B	A''	A'	R e iv

Não temos espécies degeneradas nos 3 grupos pontuais, conseqüentemente, o número de vibrações normais esperadas é igual para as 3 simetrias. Exceto para o C_{2v} , onde a espécie A_2 é ativa só no Raman, todas as frequências são ativas no Raman e no infravermelho.

Neste caso, em que o número de vibrações ativas, previsto pela teoria de grupo, é igual para as diferentes estruturas prováveis, e sendo os espectros obtidos em estado sólido, o que não permite medidas de polarização no Raman, é difícil tirar conclusões definitivas.

Para a análise em coordenadas normais da molécula completa, teríamos de decidir a qual grupo ela pertence. Se as frequências correspondentes ao grupo metila, do ligante, não fossem desdobradas pela presença dos dois ligantes no complexo, tal fato indicaria que a interação entre os grupos metila é desprezível, de modo que estes grupos se comportariam como um grupo livre. (Isto foi realmente verificado nos espectros, conforme será mostrado no capítulo 4). Além disso, a posição destes grupos metilas não é rígida, pois eles podem girar ao redor do eixo $C-C\equiv N$, o que daria em média uma equivalência levando ao grupo C_{2v} para o complexo em estudo, de acordo com as considerações já feitas para o es

queleto da molécula.

O número de vibrações esperadas seria conforme a representação abaixo

$$C_{2v} : 15A_1(R,iv) + 8A_2(R) + 9B_1(R,iv) + 13B_2(R,iv)$$

prevendo-se, portanto, 45 vibrações ativas no Raman e 37 no infravermelho, coincidentes com as do Raman.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos adutos

Os compostos estudados estão bem caracterizados na literatura, quanto à preparação, estequiometria e propriedades químicas.

Todos os compostos são higroscópicos e sofrem hidrólise, ao ar, devendo ser manipulados em câmara seca ou linha de vácuo. Foram todos preparados de acordo com métodos descritos na literatura, dentro de duas alternativas:

a) Reação direta dos componentes, usando-se pequeno excesso do componente mais volátil (tetracloreto de titânio ou ligante).

b) Reação entre quantidades estequiométricas dos componentes, em solução, seguida de evaporação do solvente na linha de vácuo.

No caso (a) os dois componentes são sempre colocados em tubos graduados separados, na linha de vácuo, e destilados. As frações médias são coletadas em um tubo de vidro resfriado com nitrogênio líquido, no qual ocorre a reação. A seguir, o componente em excesso é evaporado com cuidado para evitar a sublimação do aduto.

O tubo contendo o aduto é fechado a vácuo e o composto é transferido para um tubo Raman, previamente soldado ao tubo de reação. Finalmente, o tubo Raman é selado em chama.

Alguns dos compostos foram também obtidos segundo (b), verificando-se a identidade dos espectros.

Sendo os compostos conhecidos, foi dispensada sua análise

completa. Para controle, foi feita a determinação de cloreto, por titulação potenciométrica (pilha de concentração), com solução-padrão de nitrato de prata.

Na tabela 3.1 constam as porcentagens de cloro calculadas, as obtidas e as referências bibliográficas correspondentes à preparação dos compostos.

Tabela 3.1 Resultados das análises de cloreto e bibliografia sobre preparação dos adutos

Nº	Composto	% de Cl calc.	% de Cl obs.	Bibliografia
1	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	52,2	52,0	6,7
2	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CD}_3\text{CN}$	51,1	52,6	
3	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	47,3	46,8	6,7
4	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$	47,9	46,8	20
5	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	35,8	34,5	6,7
6	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	40,8	41,8	6
7	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	39,6	39,4	
8	$\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$	45,2	46,4	15
9	$\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	38,3	39,2	15

Consideramos os resultados das análises bons para alguns dos compostos e razoáveis para outros. Na literatura, frequentemente, encontramos resultados de análise, para adutos de TiCl_4 , com desvios da ordem de 2 a 3%. Para estudos vibracionais acreditamos que esta porcentagem não é prejudicial, pois, se for devida à presença de impurezas, a sua quantidade é muito pequena não interferindo nos espectros. A análise

lise completa dos compostos poderia confirmar a pureza dos mesmos ou dar alguma indicação sobre as causas dos desvios verificados.

3.2 Considerações gerais sobre a técnica de infravermelho e Raman

Os espectros Raman são obtidos pelo espalhamento de uma radiação monocromática interagindo com os estados vibracionais de uma molécula e sua atividade depende da variação dos componentes do tensor de polarizabilidade, que relaciona o momento de dipolo induzido com a intensidade do campo elétrico da radiação excitante.

Os espectros de absorção no infravermelho são decorrentes de uma ressonância entre uma radiação incidente e as energias dos níveis vibracionais e sua atividade depende da variação do momento de dipolo da molécula com a vibração.

As duas técnicas dão, em princípio, o mesmo tipo de informações, no que se refere à obtenção das frequências vibracionais, mas o Raman transfere para a região do visível estas informações, que são obtidas por absorção, diretamente na região que envolve as energias vibracionais, isto é, no infravermelho.

Como decorrência, em todo instrumental e celas para conter as amostras, no caso do Raman, pode ser utilizado vidro como material transparente, enquanto que no infravermelho devem ser utilizados certos tipos de cristais (NaCl, KBr, CsI, etc.), ou materiais que sejam transparentes pelo menos em certas regiões.

Certas substâncias podem dar bandas de absorção muito intensas no infravermelho e ter pequeno espalhamento Raman, ou vice-versa. É o caso da água, por exemplo, que apresenta forte absorção no infravermelho, mas cujo espectro é difícil de observar no Raman. Este fato, juntamente

com o problema de celas, faz com que no Raman se possa utilizar solução aquosa, ao passo que no infravermelho seu uso já é mais problemático.

No infravermelho há grande dificuldade na obtenção de espectros na região de frequências baixas (abaixo de 1000 cm^{-1} - infravermelho distante), ao passo que no Raman pode-se facilmente investigar esta região.

Vemos assim que o Raman e o infravermelho devem ser considerados como técnicas complementares, onde a escolha de um ou outro, preferencialmente, depende do problema em particular. O ideal é sempre que possível obter-se os espectros com ambas as técnicas, pois como são devidas a fenômenos fisicamente diferentes podem dar informações adicionais, pelas intensidades relativas, medidas de polarização, etc., que permitem uma melhor análise dos espectros e consequente atribuição das frequências aos modos de vibração.

3.3 Obtenção dos espectros de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos nos espectrofotômetros, com redes de difração, Perkin-Elmer, modelos: IR-180 (4000 a 180 cm^{-1}), 457 (4000 a 250 cm^{-1}) e 337 (4000 a 400 cm^{-1}).

Usamos a técnica de emulsão em nujol, entre placas de iodeto de cério, para o primeiro e segundo instrumentos, e entre placas de brometo de potássio, para o terceiro. Para obtermos as bandas na região de 3000 cm^{-1} usamos a emulsão em fluorolube, ao invés de em nujol. Como os compostos em estudo são higroscópicos, as emulsões foram preparadas em câmara seca, com umidade relativa abaixo de 20%.

Os espectros foram obtidos repetindo-se a preparação da

emulsão e para alguns deles fizemos vários registros, a fim de constatar se algumas bandas variavam, ou se apareciam bandas novas, devido à hidrólise. Verificamos que os espectros não se alteravam.

Visando melhorar a qualidade dos espectros infravermelho, na região de 250 a 600 cm^{-1} , tentamos obtê-los em pastilha de polietileno²⁶, pela fusão da amostra com polietileno em pó.

Os espectros foram calibrados com as bandas de referência de um filme de poliestireno.

3.4 Obtenção dos espectros Raman

Os espectros foram obtidos com um espectrômetro Raman laser, duplo monocromador, Jarrell-Ash, modelo 25-300, utilizando-se como fonte de excitação laser de íon argônio (4880 e 5145 Å) e laser de íon kriptônio (5682 e 6471 Å), da Coherent Radiation, modelo 54G.

Obtivemos os espectros Raman em estado sólido, colocando-se os adutos em tubos de vidro de diâmetro interno de 2 a 4 mm fechados à vácuo, portanto, ao abrigo da umidade e de qualquer impureza.

O estudo dos espectros Raman em solução apresenta a vantagem de poder dar informações sobre o estado de polarização das bandas, o que permite atribuir as frequências devidas às vibrações totalmente simétricas. As vezes, é difícil a obtenção completa do espectro, assim como sua interpretação, pelas seguintes razões:

- a) Pequena solubilidade do composto em solventes inertes.
- b) Dissociação ou decomposição em solventes polares.
- c) Coincidência de bandas do composto com bandas do solvente.

- d) Diminuição da resolução do espectro, pois a largura da banda aumenta em solução, em relação à do espectro do sólido.
- e) Aumento do espalhamento Rayleigh, dificultando a obtenção de bandas abaixo de 100 cm^{-1} .
- f) Ocorrência de diferentes espécies em equilíbrio ou de isômeros.
- g) Mudança de estrutura de sólido para solução.

Para excitação, usamos as radiações laser com arranjo ótico para micro-amostra e geometria de espalhamento em 90° . As linhas atômicas do plasma²⁷ são eliminadas usando-se filtros de interferência apropriados para cada radiação.

A escolha da radiação excitante depende de certas propriedades da amostra. Em princípio, radiações de menor comprimento de onda são mais eficientes para a excitação, devido à dependência do espalhamento Raman com a 4ª potência da frequência da radiação. Por outro lado, se a amostra apresentar absorção, fotodecomposição ou fluorescência, deve-se usar radiações de maior comprimento de onda.

Assim, os compostos de adição amarelos foram excitados com as radiações 4880 e 5145 Å, os de cor vermelha ($\text{TiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$) e laranja ($\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$) foram excitados apenas com a radiação 6471 Å.

Sabemos que o espalhamento Raman é diretamente proporcional à intensidade da radiação excitante: quanto maior a potência do feixe incidente, maior a relação sinal/ruído. A intensidade do feixe laser depende da radiação propriamente dita, do arranjo ótico utilizado, do correto alinhamento do caminho ótico e do estado de limpeza dos componentes óticos atravessados pelo feixe, devido a pequena dimensão do feixe laser.

A intensidade do feixe a ser aplicado na amostra pode ser limitada pelas propriedades do composto. Feixe demasiado intenso poderá decompor ou sublimar a amostra.

O instrumento apresenta, na região abaixo de 100 cm^{-1} , uma linha falsa ou parasita, possivelmente proveniente de reflexão em alguma peça saliente interferindo no sistema ótico, no interior do duplo monocromador, originando a banda parasita. Esta linha aparece em 82 cm^{-1} para a radiação 4880 Å , em 73 cm^{-1} para a 5145 Å e em 43 cm^{-1} para a 6471 Å .

Os espectros foram registrados ajustando-se os vários parâmetros do instrumento que são interdependentes, tais como: largura das fendas, velocidade de varredura, constante de tempo, etc., num compromisso que corresponde a melhor utilização do aparelho.

Registramos o espectro várias vezes e também excitamos com as três radiações na região de maior interesse, isto é, de 20 a 500 cm^{-1} . A excitação com as três radiações serviu para definirmos melhor as bandas que aparecem na região abaixo de 100 cm^{-1} .

De 500 a 3200 cm^{-1} excitamos, de preferência, com as radiações verde e azul, pois a sensibilidade do fototubo (ITT-FW 130) e a eficiência relativa das redes de difração (brilho em primeira ordem em 5000 Å) diminuem bastante acima de 7000 Å .

Estimamos que os valores das frequências medidas estejam corretas dentro de $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ para as bandas finas e $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ para os ombros e as bandas largas.

A reprodução dos espectros observados, na região de 500 a 20 cm^{-1} , encontram-se nas figuras de 1 a 9, no apêndice I.

4. FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS OBSERVADAS

Encontram-se, nas tabelas 4.1 a 4.9, as frequências vibracionais observadas nos espectros Raman e infravermelho dos adutos de tetracloreto de titânio com os seguintes ligantes orgânicos: acetonitrila, acetonitrila deuterada, propionitrila, acrilonitrila, benzonitrila, piridina, piridina deuterada, dimetilsulfeto e dietilsulfeto, bem como as frequências destes ligantes livres.

Para todos os adutos acima mencionados, exceto os deuterados e o do dietilsulfeto, são conhecidas na literatura algumas bandas de absorção no infravermelho, principalmente na região compreendida entre 500 e 200 cm^{-1} ; estes valores constam nas tabelas acima, em comparação com os originais desta tese.

Nestas tabelas os números após os valores das frequências no Raman expressam as intensidades relativas, numa escala de 0 a 100, de acordo com a altura da banda. Para os espectros infravermelho em geral e alguns Raman do ligante livre usamos os símbolos convencionais (ingles) vs, s, m, w e vw, respectivamente para muito forte, forte, média, fraca e muito fraca e sh, br e P para ombro, banda larga e polarizada.

Nos espectros as vezes ocorrem bandas próximas, parcialmente superpostas, com características de dupla, ocasionando certa dificuldade em se atribuir as respectivas intensidades relativas. Neste caso deixamos indicada a intensidade relativa da banda dupla, assinalando o par com uma chave.

Tabela 4.1 Frequências vibracionais (cm^{-1})

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$		CH_3CN	
iv^{12}	iv	Raman	Raman
	2995 w	2997 (0)	3007 (3)
	2930 m	2929 (18)	2944 (100)
			2882 (0)
			2737 (2)
	2310 } _s	2315 } (12)	
	2305 } _s	2308 } (12)	2295 (3)
	2283 } _s	2288 } (12)	
	2278 } _s	2282 } (12)	2254 (60)
			2206 (1)
		1409 (0)	1450 (1)
		1361 (12)	1376 (5)
	1023 m	1023 (0)	1046 (0)
	946 m	950 (3)	921 (15)
	937 sh	939 (2)	
	888 w		
	805 w	811 (0)	
	780 w		756 (1)
		712 (0)	
		462 (0)	
		430 (15)	
422 m	419 sh	419 (2)	
		411 (5)	381 (10)
	400 sh		
387 s,br	385 vs,br	394 (90)	
		390 (sh)	
		372 (20)	
318 w	318 m	321 (40)	
		241 (8)	
		229 (1)	
		215 (3)	
		180 (10)	
		161 (5)	
		140 (40)	
		127 (sh)	
		112 (25)	
		71 (2)	
		63 (2)	
		57 (10)	
		44 (50)	
		28 (10)	

Tabela 4.2 Frequências vibracionais (cm^{-1})

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CD}_3\text{CN}$		CD_3CN
iv	Raman	Raman
2305 } 2300 } s	2304 } 2300 } (30)	2262 (50)
2253 vw	2248 (5)	
2200 vw	2200 (5)	2215 (3)
	2167 (0)	2179 (1)
2110 m	2105 (25)	2117 (40)
	2030 (0)	2061 (3)
	1800 (2)	
1088 w	1094 (2)	1104 (5)
1018 m	1020 (0)	1041 (5)
890 vw		
857 m	857 (15)	847 (0)
843 w	842 (0)	834 (13)
775 w		
		691 (1)
	432 (30)	
	396 (20)	
380 vs, br	387 (90)	351 (45)
	373 (10)	
315 m	319 (60)	
	237 (8)	
	221 (2)	
	207 (8)	
	178 (15)	
	158 (10)	
	138 (40)	
	113 (30)	
	106 (sh)	
	68 (5)	
	62 (5)	
	54 (2)	
	44 (40)	
	30 (5)	

Tabela 4.3 Frequências vibracionais (cm^{-1})

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$			$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$
iv^{12}	iv	Raman	Raman ²⁸
		3007 (1)	
	2996 m	2995 (1)	2998 vs
		2960 (sh)	
	2950 m	2951 (5)	2951 m
	2928 m	2930 (10)	2941 vs,P
	2888 w	2888 (1)	2896 vs,P
			2846 s,P
	2285 s	2290 (sh)	
		2286 (20)	2248 s,P
	1635 m		
	1540 m,br		
	1459 w	1458 (1)	1464 vs
	1409 m	1411 (3)	1433 vs
	1380 w	1383 (0)	1386 w
	1308 s	1310 (1)	1319 m
	1260 w	1259 (0)	1265 m
	1070 s	1072 (2)	1076 s,P
	1005 m	1008 (2)	1007 s,P
	885 w		
	854 w	855 (1)	837 vs,P
	772 vw	782 (1)	788 w
	560 s	560 (2)	544 s,P
		447 (2)	
		427 (20)	
379 s	385 s	393 (70)	382 s
		375 (23)	
	360 vs		
			346 w
325 w		328 (20)	
		292 (5)	
		226 (2)	220 vs
		212 (2)	
		175 (15)	
		144 (2)	
		132 (5)	
		113 (20)	
		45 (25)	

Tabela 4.4 Frequências vibracionais (cm^{-1})

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$			$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$
iv^{20}	iv	Raman	Raman ²⁹
			3207
3105 m		3113 (2)	3113 (14)
3057 m	3058 vw	3067 (2)	3068 (75)
		3030 (5)	3032 (45)
		2983 (0)	
2291 w	2297 vw	2302 (0)	
2267 s	2263 s	2272 (20)	2228 (100)
1965 w,br			
1601 m	1600 m	1605 (10)	1607 (36)
		1583 (0)	
1412 ms	1408 m	1418 (5)	1412 (20)
1279 w	1279 w	1284 (5)	1286 (14)
1091 w	1088 w	1098 (2)	1094 (2,8)
986 s		990 (2)	
980 s	976 w	984 (2)	970 (2,8)
957 s	954 m	965 (2)	
885 mw	878 m,br	891 (2)	871 (4,7)
		829 (0)	
	765 w		
678 m	677 vw	683 (0)	688 (3,0)
585 w		581 (2)	570 (4,5)
457 sh	465 sh		
		431 (sh)	
		423 (80)	
408 sh	410 sh		
383 s,br	390 s,br	395 (35)	
375 sh		372 (sh)	
			362
319 mw	325 sh	325 (20)	
272 w	280 vw	282 (5)	
			242 (10)
		229 (2)	
		218 (2)	
		179 (10)	
		155 (10)	
		133 (15)	
		117 (2)	
		85 (5)	
		68 (5)	
		39 (20)	

Tabela 4.5 Frequências vibracionais (cm^{-1})

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$
iv	Raman	Raman ³⁰	iv	Raman	Raman ³⁰
	3192 (0)		778 w	769 (15)	769
	3146 (0)		760 s		758
	3104 (0)		755 s		
3090 vw	3090 (0)	3080	685 s		686
	3076 (10)	3072	620 w	628 (5)	629
3067 vw	3064 (10)	3062	553 s	562 (5)	551
	3042 (0)	3042	543 w	558 (5)	548
	3028 (0)	3027	502 m	505 (10)	
2267 s	2269 (100)	2232	495 m		
	2252 (10)			449 (sh)	461
2240 vw				442 (0)	
2215 vw	2217 (10)		403 vs	408 (sh)	401
1595 m	1598 (50)	1599		399 (80)	
1570 w		1584	383 vs		381
1488 m	1486 (2)	1492		373 (3)	
1447 m	1449 (2)	1448	311 w	310 (25)	
		1337	275 m	267 (5)	
1293 w	1298 (0)	1289	250 w	246 (2)	
1197 w	1201 (10)	1192		200 (5)	
1178 w	1182 (10)	1178		174 (15)	172
1160 w	1161 (5)	1163		155 (2)	
	1116 (0)			128 (50)	
1095 w				111 (10)	
1068 w		1071		82 (10)	
1025 m	1029 (5)	1027		69 (15)	
998 w	1002 (35)	1001		59 (2)	
	990 (0)			50 (50)	
		978		44 (sh)	
	955 (0)			32 (2)	
936 w	937 (0)	925			
	850 (2)				
	803 (2)				

Tabela 4.6 Frequências vibracionais (cm^{-1})

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$		$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	
iv^{12}	iv	Raman	Raman ³¹
	3130 vw	3144 (1)	
	3106 vw		
	3089 vw	3092 (7)	3080
	3072 vw	3078 (sh)	3054
			3036
	1660 w	1660 (5)	
	1633 w		
	1606 s	1607 (7)	1583
	1570 w		1572
	1532 m	1538 (2)	
		1512 (7)	
	1482 m	1485 (2)	1482
	1443 s		1439
	1352 m	1355 (2)	1375
		1244 (2)	
	1233 m		
	1210 s	1215 (7)	1218
	1164 w	1159 (0)	1148
	1157 m		
	1087 m		1085
	1063 s	1067 (2)	1068
	1042 s	1048 (7)	1030
	1013 s	1019 (40)	
	1004 w		992
		978 (2)	981
	944 m		942
	860 m		886
		800 (0)	
	753 s	753 (2)	749
	702 w		700
	683 s		
	648 w	655 (3)	652
	640 s	646 (2)	
	608 w		605
		463 (0)	
436 m	433 s	435 (0)	
		406 (0)	405
		390 (0)	374
371 s	360 vs,br		
		321 (100)	
278 m	285 } s		
	273 }		
		252 (2)	
		193 (20)	
		171 (5)	
		121 (40)	
		75 (5)	
		60 (5)	

Tabela 4.7 Frequências vibracionais (cm^{-1})

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$		$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$
iv	Raman	Raman ³¹
2295 vw	2317 (2) 2294 (1)	2293 2285 2270 2254
1585 m	1595 (0)	
1562 s	1566 (2)	1542
1525 m		1530
1340 w	1341 (0)	1340
1322 s		1322 1301
1038 w		
1016 m	1017 (0)	1006
975 s	981 (15)	962 908
890 m	891 (1)	887
831 s	832 (1)	833 823
	805 (0)	798
777 w	779 (0)	762 690
616 s	625 (2)	625
587 vw		582 576
525 s		530
	413 (2)	
398 s	391 (1) 382 (1)	
357 vs,br	322 (95) 281 (0)	371 329
275 s	252 (2) 194 (12) 168 (4) 124 (sh) 113 (20) 75 (2) 55 (0)	

Tabela 4.8 Frequências vibracionais (cm^{-1})

iv^{12}	$\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$		$(\text{CH}_3)_2\text{S}$
	iv	Raman	iv^{32}
			2982 sh, vw
		2972 (0)	2965 s
	2924 m	2922 (2)	2915 s
			2901 sh, m
			2855 m, br
			2830 m
			1451 sh, w
	1420 s	1420 (0)	1429 vs
			1421 sh, s
	1326 m	1323 (0)	1329 vvw
	1304 w		1307 m
	1056 w		1038 s
	1030 s		
	978 sh		984 s
	971 m		
	918 w		909 w
	890 w		
	772 w		
		732 (2)	742 vw
	682 m	683 (5)	691 m
		392 (5)	
382 br	375 vs, br		
		370 (30)	
		322 (70)	
		303 (sh)	275 vw
		242 (5)	
		175 (sh)	
		160 (60)	
		126 (10)	
		98 (2)br	
		27 (10)	

Tabela 4.9 Frequências vibracionais (cm^{-1})

$\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$
iv	Raman	Raman
2977 s	2972 (0)	2965 (5)
2937 s	2933 (0)	2933 (100)
2880 m		2878 (20)
		2731 (8)
1457 m	1457 (0)	1455 (15)
1422 w	1424 (0)	1435 (5)
1280 m	1280 (1)	1276 (5)
1257 m	1250 (0)	
1075 m	1073 (0)	1078 (8)
1046 m	1051 (2)	1050 (20)
971 m	974 (1)	978 (10)
890 w		
770 m	780 (0)	
740 w	747 (0)	
668 vw	676 (3)	698 (25)
		662 (50)
620 m	628 (4)	643 (40)
	415 (sh)	389 (10)
397 s		
370 sh	372 (20)	
	358 (sh)	338 (15)
	314 (30)	308 (15)
		260 (3)
		206 (2)
		180 (3)
	199 (8)	
	173 (sh)	
	156 (30)	
	132 (8)	
	118 (8)	
	96 (5)	
	52 (3)	

Dividiremos os espectros vibracionais dos adutos em estudos em duas regiões, a primeira de 4000 a 500 cm^{-1} e a segunda de 500 a 20 cm^{-1} . A primeira região contém as frequências dos ligantes e eventualmente algumas bandas harmônicas ou de combinação do complexo. A segunda, que constitui a região principal para a análise vibracional dos adutos, contém as vibrações do conjunto de átomos coordenados ao metal central e provavelmente algumas bandas do ligante e da rede. O valor de 500 cm^{-1} foi escolhido como limite porque o tetracloreto de titânio livre apresenta a frequência fundamental mais alta, correspondente à vibração de estiramento anti-simétrico das ligações Ti-Cl, em 490 cm^{-1} , e sabemos que o efeito de complexação diminui as frequências vibracionais de estiramento da molécula aceptora.

Na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , constatamos que os espectros Raman e infravermelho por nos obtidos são praticamente iguais, para um mesmo composto.

Observamos nos complexos quase todas as frequências fundamentais correspondentes ao ligante livre, algumas com pequenos deslocamentos.

O único trabalho publicado com todas as frequências acima de 500 cm^{-1} no infravermelho é o de Fowles e Gadd²⁰ para o $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$; a concordância com os nossos resultados pode ser observada na tabela 4.4.

Coerver e Curran⁷ estudaram o espectro vibracional de uma série de adutos, entre eles o $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ e $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, abordando apenas as frequências fundamentais de estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ e registraram, respectivamente, os seguintes valores: 2304, 2285 e 2270 cm^{-1} ; a concordância com os nossos resultados pode ser observada nas tabelas 4.1, 4.3 e 4.5.

Não obstante termos manipulado as amostras em câmara seca observamos bandas de água, na região de 3400 e 1600 cm^{-1} , para quase todos os compostos.

Na região de 500 a 20 cm^{-1} , os espectros Raman são mais ricos do que os do infravermelho, o que evidencia a importância da espectroscopia Raman no estudo destes complexos.

Comparando os espectros no infravermelho da literatura com os nossos, notamos que quase todos os espectros apresentam uma banda de absorção muito forte e larga na faixa de 450 a 300 cm^{-1} , possivelmente resultante da superposição de bandas próximas. Para o aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, a tabela 4.1 mostra que os espectros são bastante concordantes. Para outros compostos verifica-se concordância para algumas bandas, ausência de outras e pequeno deslocamento de algumas frequências. As discordâncias observadas possivelmente estão relacionadas com a forma das bandas, pois nesta região elas são ou muito largas, ou ombros, ou muito fracas e em todos estes casos é difícil a sua localização precisa. Outra dificuldade que encontramos nesta região foi a presença de bandas de vapor de água (25 a 40 microns) que mascararam as bandas de intensidades relativas baixas.

Para o composto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, Beattie e Webster¹² observaram duas bandas, uma em aproximadamente 379 cm^{-1} e outra em 325 cm^{-1} , enquanto que nos observamos uma em 385 cm^{-1} e outra em 360 cm^{-1} e não observamos a banda em 325 cm^{-1} .

Para o aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$, nossas frequências são um pouco mais altas do que aquelas obtidas por Fowles e Gadd²⁰ e não observamos a banda em 375 cm^{-1} .

Para o composto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, observamos 4 bandas, em 433,

360, 285 e 273 cm^{-1} , enquanto que Beattie e Webster¹² observaram apenas 3, em 436, 371 e 278 cm^{-1} . A segunda banda, por ser muito larga, tem erro de medida que pode justificar o desvio apresentado, enquanto que a banda em 278 cm^{-1} , possivelmente nos a obtivemos resolvida.

Finalmente, para o $\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$, Beattie e Webster¹² observaram uma banda em 382 cm^{-1} e nos em 375 cm^{-1} . Como se trata de banda larga, pela razão já mencionada pode ser considerada razoavelmente concordante.

Como vimos, os espectros infravermelho nesta região são bastante incompletos, impossibilitando qualquer tentativa de elucidar a estrutura de complexos com base na análise vibracional.

Obtivemos os espectros Raman de todos os compostos de adição em estado sólido, para dois deles, o $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ e o $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, registramos também em solução nos respectivos ligantes.

Para o espectro em solução do $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, pudemos observar uma banda em 322 cm^{-1} , polarizada. Devido à banda forte da acetonitrila livre em 380 cm^{-1} , só pudemos observar um ombro em 398 cm^{-1} . Uma banda muito fraca em 945 cm^{-1} , que pode ser a vibração de estiramento da ligação C-C do ligante complexado, aparece em 921 cm^{-1} no ligante livre. O aparecimento desta banda deslocada mostra a complexação da acetonitrila, mas isto não é suficiente para concluir que temos apenas a espécie $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, em solução. É possível a existência de várias espécies em equilíbrio, com uma, duas ou três moléculas de acetonitrila coordenadas ao metal¹³.

Para o espectro em solução do $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ observamos na região abaixo de 500 cm^{-1} 6 bandas: em 401 vs, br, P, 326 vs, P, 223 m, 173 m, 125 sh e 107 cm^{-1} . O ligante livre apresenta as seguintes ban-

das: 382 s, 346 w e 220 vs cm^{-1} . A banda em 223 cm^{-1} , no complexo, pode ser atribuída ao ligante (220 cm^{-1}). As frequências no composto, que deveriam corresponder às do ligante em 382 e 346 cm^{-1} , estariam encobertas pelas bandas muito fortes em 401 e 326 cm^{-1} .

Tendo em vista a mudança de estado, podemos estabelecer, a-proximadamente, a seguinte correspondência entre as bandas obtidas em solução e àquelas em estado sólido: 401 - 393, 326 - 328, 173 - 175, 125 - 132 e 107 - 113 cm^{-1} .

Na região acima de 500 cm^{-1} observamos uma banda em 564 cm^{-1} , que também aparece no espectro do composto sólido, em 560 cm^{-1} , mas não aparece no ligante livre, uma banda muito fraca em 855 e outra em 2295 cm^{-1} , que corresponderiam às frequências em 837 e 2248 cm^{-1} no ligante livre. Estas bandas evidenciam a coordenação da propionitrila.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Determinação das estruturas mais prováveis do esqueleto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ com base na análise vibracional

No capítulo 4 foram apresentadas as frequências vibracionais observadas para os 9 adutos de tetracloreto de titânio em estudo. Dividimos as frequências obtidas em duas regiões, de 4000 a 500 cm^{-1} e de 500 a 20 cm^{-1} , separando as frequências essencialmente do ligante das frequências do esqueleto.

Comparando-se as frequências dos adutos com as dos respectivos ligantes livres, notamos que algumas frequências quase não variam, enquanto que outras são deslocadas com a coordenação. Em geral, as vibrações que envolvem diretamente o átomo doador sofrem sensíveis deslocamentos, devido à redistribuição eletrônica na sua vizinhança. As vibrações que sofrem estes deslocamentos independem da natureza do metal. As outras vibrações da molécula doadora praticamente não sofrem interações com as vibrações da molécula aceptora. A análise vibracional dos ligantes complexados, na região de frequências altas, não nos permite distinguir entre as diferentes configurações possíveis do esqueleto. Em vista deste fato as frequências vibracionais dos ligantes complexados costumam ser ignoradas.

A diferença essencial entre as configurações está na disposição geométrica das ligações coordenadas em torno do átomo metálico, isto é, na alteração do esqueleto da molécula aceptora. Consequentemente, a região espectral que contém as frequências fundamentais do esqueleto é decisiva para a análise vibracional; para os adutos de tetracloreto de titânio corresponde à região abaixo de 500 cm^{-1} .

No capítulo 2, fizemos a previsão espectral para as três configurações possíveis dos adutos do tipo $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$, com L ligante monodentado.

Observando-se os espectros Raman dos 9 adutos de tetracloreto de titânio, na região abaixo de 500 cm^{-1} , nota-se uma semelhança entre os cinco compostos com nitrilas (Apêndice I, figuras 1, 2, 3, 4 e 5), entre os dois adutos com piridina (Apêndice I, figuras 6 e 7) e finalmente entre os dois compostos com sulfetos (Apêndice I, figuras 8 e 9).

Para os 5 primeiros adutos concluímos que a análise vibracional é consistente com a simetria C_{2v} , pelas seguintes razões:

- I - Na tabela 2.1 vimos que, para o grupo pontual C_{2v} , são esperadas 15 vibrações fundamentais ativas no Raman e 13 no infravermelho. Observamos no Raman cerca de 15 frequências. O espectro infravermelho observado é muito pobre, mas serviu para confirmar a coincidência com as bandas do espectro Raman. Estes dois fatos excluem a possibilidade de simetria D_{4h} e, embora não de forma conclusiva, favorecem a simetria C_{2v} .
- II - Das três configurações possíveis, a C_{2v} permite prever 4 bandas devidas aos estiramentos das ligações Ti-Cl (tabela 2.3), enquanto que só três são previstas para a simetria D_{2d} . Estas frequências são esperadas na região de 270 a 450 cm^{-1} (vide item 5.2.2). Observando-se a tabela 5.4 vemos que há 4 frequências, aproximadamente em 430 , 390 , 370 e 320 cm^{-1} , observadas em todos os compostos e que podem ser

atribuídas a estes estiramentos, reforçando a escolha da simetria C_{2v} .

III - As frequências vibracionais de estiramento metal-halogênio dos adutos em estudo concordam com as correspondentes dos adutos com ligantes bidentados (vide tabela 5.2), onde a configuração é indubitavelmente cis-octaédrica, portanto, de simetria C_{2v} .

Para os adutos $TiCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ e $TiCl_4 \cdot 2C_5D_5N$, concluímos ser a estrutura D_{4h} a mais provável, pelas seguintes razões:

I - Quase todos os adutos conhecidos de tetrahaletos de elementos do grupo IV com piridina, isto é, $SiCl_4 \cdot 2py$ ³³, $SnCl_4 \cdot 2py$ ³⁴, $SnBr_4 \cdot 2py$ ³⁴ e $GeCl_4 \cdot 2py$ ³⁵, cujas estruturas foram determinadas por difração de raios-X, apresentam configuração trans-octaédrica, simetria D_{4h} . Pela semelhança entre o espectro Raman de $TiCl_4 \cdot 2py$ (vide figura 6, Apêndice I) desta tese, com o espectro Raman de $SnCl_4 \cdot 2py$ (vide figura 4, página 672 da referência³⁶), é plausível supor que ambos os adutos tenham a mesma configuração D_{4h} .

II - Embora o número de frequências observadas no Raman, na região do esqueleto, seja maior do que o previsto pela teoria de grupo (tabela 2.1), podemos justificar tal fato pela presença de bandas correspondentes ao ligante e à rede.

III - Sendo as vibrações metal-halogênio praticamente independentes da massa do ligante, deve-se esperar o mesmo valor para as frequências correspondentes nos dois

adutos com piridina. Na tabela 5.8, vemos que as frequências em 390, 360, 321, 252 e 193 cm^{-1} satisfazem esta condição. Contudo a frequência em 390 cm^{-1} é muito fraca para ser atribuída a este estiramento (e pode ser atribuída a uma combinação) e a 193 cm^{-1} é muito baixa para esta vibração (devendo ser atribuída a uma deformação de ângulo). Das três restantes, a 360 cm^{-1} é observada só no infravermelho e as outras duas são observadas só no Raman. Este fato concorda com a previsão feita na tabela 2.3 para a simetria D_{4h} .

Finalmente, os dois adutos $\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ e $\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ apresentam espectros semelhantes entre si, indicando que eles possuem a mesma simetria. Contudo, não foi possível, para estes compostos, chegarmos a uma conclusão sobre a provável simetria do esqueleto, pois, para as 3 simetrias possíveis podemos encontrar argumentos pró e contra.

A dificuldade em se encontrar nos espectros uma indicação decisiva sobre a simetria vem principalmente do infravermelho, onde obtivemos, na região de 400 cm^{-1} , uma banda muito larga, provavelmente com uma estrutura em direção às frequências mais baixas, que não foi possível resolver e também por não termos instrumento que permita registrar abaixo de 180 cm^{-1} .

Um espectro completo no infravermelho permitiria, pela coincidência ou não com as frequências Raman, decidir sobre a possibilidade de simetria D_{4h} , enquanto que entre as simetrias D_{2d} e C_{2v} a decisão seria baseada no número de bandas observadas.

Uma observação superficial dos espectros nos leva a pensar numa simetria alta, pelo pequeno número de bandas obtidas, como a sime-

tria D_{4h} , com 5 frequências no Raman e 5 no infravermelho, sendo algumas das bandas observadas (excedendo o número 5) atribuídas a frequências do ligante ou da rede. A dúvida maior sobre esta simetria é que as bandas no Raman em 370 e 322 cm^{-1} , para o aduto com dimetilsulfeto, e em 372 e 314 cm^{-1} , para o aduto com dietilsulfeto, pelas intensidades seriam atribuídas à vibração de estiramento $\nu(\text{Ti-Cl})$, mas a frequência mais baixa para cada composto é a mais intensa, portanto de espécie A_{1g} e a anti-simétrica B_{1g} teria um valor de frequência mais alta do que a simétrica, o que não é geralmente observado no Raman. Por outro lado, poderíamos atribuir as frequências mais altas destas duas, isto é, 370 e 372 cm^{-1} , para a vibração de estiramento $\nu(\text{Ti-S})$, mas teríamos dificuldade em atribuir a vibração $\nu(\text{Ti-Cl})$ de espécie B_{1g} .

Entre as simetrias D_{2d} e C_{2v} não podemos excluir em definitivo a possibilidade C_{2v} , pois nossos espectros podem não estar completos ou pode haver degenerescências acidentais. Entretanto, a simetria D_{2d} , com menor número de frequências, seria mais aceitável.

Para esta simetria D_{2d} são esperadas 3 vibrações de estiramento $\nu(\text{Ti-Cl})$ no Raman e duas no infravermelho (coincidentes) e duas de estiramento $\nu(\text{Ti-S})$ no Raman e uma no infravermelho (coincidente).

Uma atribuição possível para os estiramentos $\nu(\text{Ti-Cl})$ seria no aduto com dimetilsulfeto: 322, 370 e 392 cm^{-1} e para o aduto com dietilsulfeto: 314, 370 e 397 cm^{-1} .

Para os estiramentos $\nu(\text{Ti-S})$ é mais difícil uma atribuição. Pelo deslocamento apresentado ao substituirmos o dimetilsulfeto por dietilsulfeto, poderíamos atribuir as frequências que aparecem, nestes adutos, respectivamente em 242 e 199 cm^{-1} , ao estiramento simétrico $\nu(\text{Ti-S})$, embora nos pareçam um pouco baixas.

Devido à dúvida quanto à provável simetria, não iremos, co
mo para os outros compostos, fazer uma tentativa de atribuição.

Estão sendo estudados em nosso laboratório outros adutos
com sulfetos como ligantes, e pretendemos, reunindo estes resultados com
os de investigação que iremos continuar, tentar encontrar uma solução
mais satisfatória para a simetria destes complexos.

5.2 Tentativa de atribuição das frequências observadas

Monocristais com orientação bem definida, compostos em so
lução ou fundidos e compostos com estrutura de simetria alta ou com cen
tro de inversão fornecem, em geral, argumentos conclusivos para a atri
buição das frequências fundamentais.

Para compostos de adição molecular, em estado sólido, sem
centro de inversão e de simetria baixa, torna-se difícil qualquer tenta
tiva empírica de atribuição das frequências observadas. Um meio para au
xiliar a atribuição é efetuar a análise em coordenadas normais e determi
nar a distribuição de energia potencial. Isto só se tornou possível re
centemente, com o desenvolvimento dos computadores e de programas elabo-
rados para o cálculo de coordenadas normais.

A atribuição das frequências torna-se difícil quando as
frequências são próximas, mas o cálculo da distribuição de energia poten
cial permite uma descrição correta para as frequências, dentro de uma
mesma espécie, dando a proporção da mistura dos modos normais. Contudo é
necessário, para se efetuar este cálculo, que seja feita uma atribuição
prévia das frequências para as diferentes espécies, atribuição esta que
poderá ser modificada de acordo com os resultados calculados.

No capítulo 6, faremos a análise em coordenadas normais

para o aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, calculando a distribuição de energia potencial.

Dividiremos os compostos de adição, em estudo, em 3 conjuntos. Cada conjunto é constituído por compostos que apresentam espectros semelhantes, ou melhor, da mesma simetria. Assim, o primeiro conjunto é formado pelos seguintes adutos: $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CD}_3\text{CN}$, $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$, $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ e $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, o segundo conjunto é constituído pelos compostos $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ e $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ e finalmente o terceiro conjunto é formado pelos adutos $\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ e $\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$.

Examinaremos os espectros de cada conjunto na ordem acima estabelecida.

No capítulo 4, dividimos os espectros vibracionais observados em duas regiões, separando as frequências essencialmente do ligante daquelas dependentes do esqueleto. Neste capítulo, manteremos aquela separação e interpretaremos os espectros inicialmente na região de frequências abaixo de 500 cm^{-1} (do esqueleto) e finalmente na região de frequências altas (do ligante).

Os valores das frequências vibracionais, que consideraremos a seguir, sempre que possível serão aquelas observadas no espalhamento Raman.

A. ATRIBUIÇÃO DAS FREQUÊNCIAS ABAIXO DE 500 cm^{-1}

5.2.1 Compostos do primeiro conjunto

Podemos notar, nas tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5, que as frequências vibracionais, que ocorrem nesta região, são comparáveis, excepto para algumas bandas que são dos ligantes.

Para algumas bandas não verificamos, praticamente, desloca-

Tabela 5.1 Designação e descrição aproximada dos modos normais para o esqueleto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ (simetria C_{2v})

Espécie	Designação dos modos normais	Descrição aproximada
A_1	ν_1	estir. sim. $\nu_s(\text{Ti-Cl}_C)$
	ν_2	estir. sim. $\nu_s(\text{Ti-Cl}_T)$
	ν_3	estir. sim. $\nu_s(\text{Ti-N})$
	ν_4	def. de âng. "scissoring" $\delta(\text{Cl}_C\text{TiCl}_C)$
	ν_5	def. de âng. "scissoring" $\delta(\text{NTiN})$
	ν_6	def. de âng. "scissoring" $\delta(\text{Cl}_T\text{TiCl}_T)$
A_2	ν_7	def. de âng. "twisting" $\rho_t(\text{Cl}_C\text{TiCl}_C)$
	ν_8	def. de âng. "twisting" $\rho_t(\text{NTiN})$
B_1	ν_9	estir. anti-sim. $\nu_a(\text{Ti-Cl}_T)$
	ν_{10}	def. de âng. "wagging" $\rho_w(\text{Cl}_C\text{TiCl}_C)$
	ν_{11}	def. de âng. "wagging" $\rho_w(\text{NTiN})$
B_2	ν_{12}	estir. anti-sim. $\nu_a(\text{Ti-Cl}_C)$
	ν_{13}	estir. anti-sim. $\nu_a(\text{Ti-N})$
	ν_{14}	def. de âng. "scissoring" $\delta(\text{Cl}_C\text{TiN})$
	ν_{15}	def. de âng. "wagging" $\rho_w(\text{Cl}_C\text{TiN})$

C - cis, T - trans, s - simétrico, a - anti-simétrico
t - twisting, w - wagging

Os átomos Cl_C são os contidos no plano NTiN e os Cl_T não pertencem a este plano. (Na figura 6.1, os átomos 2 e 3 são Cl_T e os átomos 4 e 5 são Cl_C).

mentos, possivelmente, devidos ao efeito de massa e ao efeito eletrônico dos substituintes.

Os espectros vibracionais dos compostos deste conjunto são, como vimos, consistentes com a simetria C_{2v} . No capítulo 2, tabela 2.1, foram previstos 15 modos normais, distribuídos conforme a representação :

$$6A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2$$

Designaremos os modos normais de 1 a 15, seguindo a ordem das espécies acima e, dentro de cada espécie, a ordem decrescente de frequência. A descrição aproximada dos movimentos vibracionais é apresentada na tabela 5.1.

5.2.1.1 Tentativa de atribuição das vibrações de estiramento $\nu(Ti-Cl)$

A atribuição das frequências vibracionais de estiramento $\nu(Ti-Cl)$ é de extrema importância para a determinação da estrutura e para esta atribuição dispomos de argumentos que passaremos a expor.

I - A faixa de ocorrência da frequência de estiramento $\nu(Ti-Cl)$ é mais ou menos bem definida e conhecida.

Beattie e Webster¹², estudando os espectros infravermelho de alguns compostos de adição de tetracloreto de titânio, concluíram que, geralmente, ocorre uma banda forte na faixa de $371-395\text{ cm}^{-1}$ e outra fraca na faixa de $278-327\text{ cm}^{-1}$, atribuídas às frequências vibracionais de estiramento das ligações $Ti-Cl$.

Clark²² observou nos espectros infravermelho de adutos de tetracloreto de titânio uma banda forte, com caráter de banda múltipla, na faixa de $356-397\text{ cm}^{-1}$ e uma banda fraca na faixa de $278-328\text{ cm}^{-1}$, atribuindo-as à vibração de estiramento $\nu(Ti-Cl)$. Este autor¹⁴ su

gere ainda uma relação entre os modos de vibração de estiramento metal-halogênio e o número de coordenação do metal, com valores, 490 cm^{-1} para número de coordenação quatro (TiCl_4), 380 cm^{-1} para número de coordenação seis ($\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$) e 317 cm^{-1} para número de coordenação oito ($\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{D}$, com D ligante bidentado).

As faixas mencionadas por Beattie e Webster e por Clark não são rigorosamente mantidas para todos os adutos de tetracloreto de titânio com número de coordenação 6, pois Ashley e Torrible¹⁶, Kawai e Kanesaka¹⁹, Baldwin e Clark³⁷, estudando, respectivamente, os espectros vibracionais dos adutos $\text{TiCl}_4 \cdot \text{en}$, $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{ClCN})_2$ e $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{BrCN})_2$, e $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{an})_2$ (onde en = etilenodiamina e an = anilina), atribuíram à vibração de estiramento $\nu(\text{Ti-Cl})$ bandas observadas na região de 400 a 450 cm^{-1} .

Nossos espectros Raman confirmam a presença de bandas nestas regiões, que atribuímos também ao estiramento $\nu(\text{Ti-Cl})$.

II - A existência de espectros no infravermelho de três adutos de tetracloreto de titânio com os ligantes bidentados 1,10-fenantrolina (phen), etilenodiamina (en) e 2,2-bipiridilo (bpy), isto é, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{phen}$ ^{38,18}, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{en}$ ¹⁶ e $\text{TiCl}_4 \cdot \text{bpy}$ ¹⁸. Para o último complexo é conhecido o espectro Raman. Vimos na introdução que os compostos de adição de tetracloreto de titânio com ligantes bidentados apresentam uma única configuração, cis-octaédrica, e, por conseguinte, seus espectros são apropriados para fins de comparação com os espectros dos adutos do tipo $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$.

Verificamos que as frequências de estiramento (Ti-Cl) estão dentro das faixas já mencionadas. No único aduto cujo espectro Raman é conhecido, as bandas são mais intensas e bem definidas do que as correspondentes no infravermelho, onde se observam dois ombros.

Tabela 5.2 Frequências vibracionais (cm^{-1})

$\text{TiCl}_4 \cdot \text{en}^{16}$	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{phen}^{38}$	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{bpy}^{18}$		Atribuição
iv	iv	iv	Raman	
442				$\nu(\text{Ti-Cl})$
390				
372	379	384 s	382 s	$\nu(\text{Ti-Cl})$
	356	366 sh	365 s	$\nu(\text{Ti-Cl})$
350				
315	303	307 sh	311 vs	$\nu(\text{Ti-Cl})$
			200 w, br	
			175 sh	
			165 vs	
			141 w	
			123 sh	
			111 s	
			81 s	

III - A existência de espectros no infravermelho de adutos do mesmo tipo, com ligantes diferentes.

São conhecidos os espectros infravermelho dos seguintes complexos: $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{ClCN})_2^{19}$, $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{BrCN})_2^{19}$, $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{an})_2^{37}$.

A tabela 5.3 mostra as frequências vibracionais observadas nos espectros infravermelho dos referidos compostos.

Nesta série de compostos notamos, também, que as frequências vibracionais de estiramento $\nu(\text{Ti-Cl})$ estão contidas nas faixas já referidas.

Tabela 5.3 Frequências vibracionais no infravermelho (cm^{-1})

$\text{TiCl}_4 \cdot (\text{ClCN})_2$ ¹⁹	$\text{TiCl}_4 \cdot (\text{BrCN})_2$ ¹⁹	$\text{TiCl}_4 \cdot (\text{an})_2$ ³⁷	Atribuição
423 vs	406 vs	410 vs, br	$\nu(\text{Ti-Cl})$
410 vs			
393 vs	390 vs	387 s	$\nu(\text{Ti-Cl})$
		370	$\nu(\text{Ti-Cl})$
	354 w		
	317	320 sh	
285 m			

IV - As frequências vibracionais de estiramento metal-halogênio, normalmente, aparecem como bandas fortes no Raman e no infravermelho.

Na literatura só conhecemos um trabalho sobre espectros Raman de adutos de tetracloreto de titânio, o do $\text{TiCl}_4 \cdot \text{bpy}$ ¹⁸, onde as vibrações $\nu(\text{Ti-Cl})$ apresentam intensidades relativas muito forte e forte. Nos espectros Raman que obtivemos, constatamos que as bandas mais intensas são aquelas que estão contidas na faixa definida para o estiramento metal-halogênio.

No infravermelho, desde que o ligante não apresente banda na faixa de interesse, é possível obter bons espectros, isto é, bandas definidas e resolvidas. Podemos verificar nos compostos das tabelas 5.2 e 5.3 que as intensidades relativas são forte e muito forte, exceto para o composto $\text{TiCl}_4 \cdot \text{bpy}$, onde se observam duas bandas em forma de ombros.

Em geral, as vibrações totalmente simétricas são mais intensas no Raman do que as anti-simétricas, no infravermelho ocorre justamente o contrário.

V - Na série de adutos do primeiro conjunto, os espectros mostram muita semelhança nas faixas previstas, principalmente no Raman.

O exame dos espectros Raman da série de compostos do primeiro conjunto, na faixa de 270 a 500 cm^{-1} , mostra a existência de mais de 4 frequências. Contudo, apenas 4 frequências apresentam características similares quanto à posição, enquanto que apenas duas, destas quatro, apresentam semelhança quanto à intensidade relativa.

As bandas, que atribuímos ao estiramento $\nu(\text{Ti-Cl})$ para os vários adutos, podem ser agrupadas aproximadamente em 320, 370, 390 e 430 cm^{-1} (vide tabela 5.4). Para a primeira e a terceira as intensidades relativas, nos vários adutos, são forte e muito forte. Para as bandas em 370 e 430 cm^{-1} as intensidades relativas são semelhantes, para os complexos com ligantes nitrilas saturadas, diferindo dos com nitrilas conjugadas ou aromáticas.

As frequências em 320 cm^{-1} e 390 cm^{-1} por suas intensidades relativas no Raman poderiam ser atribuídas à vibração de espécie A_1 . Ainda mais, os espectros em solução para os adutos com acetonitrila e propionitrila, apresentam bandas, respectivamente em 322 e 398 cm^{-1} e em 326 e 401 cm^{-1} , polarizadas, que confirmam esta atribuição para a espécie totalmente simétrica.

A frequência de espécie B_1 corresponde ao estiramento $\nu(\text{Ti-Cl}_T)$ e a espécie B_2 ao estiramento $\nu(\text{Ti-Cl}_C)$. Seria difícil decidir sobre a atribuição das frequências a estas duas espécies. Podemos usar como argumento que, o movimento de espécie B_1 envolve maior variação de

momento de dipolo do que o movimento de espécie B_2 e poderíamos esperar uma maior intensidade, no infravermelho, para a banda de espécie B_1 . Desta forma, atribuímos às bandas na região de 370 cm^{-1} a vibração de espécie B_1 e às restantes, em 430 cm^{-1} , a espécie B_2 .

Considerando que em geral os movimentos anti-simétricos têm frequências mais altas do que os simétricos, poderíamos descrever as frequências em 320 cm^{-1} como estiramento $\nu(\text{Ti-Cl}_T)$ e as em 390 cm^{-1} à vibração de estiramento $\nu(\text{Ti-Cl}_C)$. Esta descrição é confirmada pelos cálculos de constantes de força (capítulo 6, tabela 6.4).

Para fins de comparação recorreremos às frequências vibracionais da molécula TiCl_4 e do ânion TiCl_6^{2-} , compilados por Nakamoto³⁹: para o TiCl_4 temos $\nu_{A_1}(\text{Ti-Cl}) = 388$, $\delta_E(\text{ClTiCl}) = 119$, $\nu_{T_2}(\text{Ti-Cl}) = 490$ e $\delta_{T_2}(\text{ClTiCl}) = 139\text{ cm}^{-1}$; para o ânion TiCl_6^{2-} temos, $\nu_{A_{1g}}(\text{Ti-Cl}) = 320$, $\nu_E(\text{Ti-Cl}) = 271$, $\nu_{F_{1u}}(\text{Ti-Cl}) = 316$, $\delta_{F_{1u}}(\text{ClTiCl}) = 183$ e $\delta_{F_{2g}}(\text{ClTiCl}) = 173\text{ cm}^{-1}$.

Na tabela 5.4 encontram-se as frequências vibracionais observadas na região de $270\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, com as vibrações de estiramento $\nu(\text{Ti-Cl})$ atribuídas de acordo com o que acabamos de discutir. As demais frequências, essencialmente dos ligantes, serão analisadas em seguida.

Na região de $270\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$, juntamente com as frequências de estiramento $\nu(\text{Ti-Cl})$, aparecem algumas frequências do ligante. Estas frequências nem sempre são fáceis de identificar, pois costumam ser perturbadas pela complexação. Para a análise vibracional das frequências nesta região, é necessário identificar as frequências correspondentes do ligante. Entre os métodos usados para distinguir as frequências do ligante, em casos de dúvidas, podemos citar:

Tabela 5.4 Atribuição das frequências de estiramento $\nu(\text{Ti-Cl})$
para $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$					
$\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$	CD_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	Atribuição
495 m					
462 (0)			465 sh		
		447 (2)	431 (sh)	449 sh	
430 (15)	432 (30)	427 (20)	423 (80)	442 (0)	ν_{12}
419 (2)					
411 (5)			410 sh	408 (sh)	
	396 (20)				
394 (90)	387 (90)	393 (70)	395 (35)	399 (80)	ν_1
390 (sh)					
372 (20)	373 (10)	375 (sh)	372 (sh)	373 (3)	ν_9
321 (40)	319 (60)	328 (20)	325 (20)	310 (25)	ν_2
		292 (5)	282 (5)		

As frequências cuja intensidade relativa encontram-se entre parênteses referem-se às frequências Raman e as demais às no infravermelho.

- i) Substituição do halogênio. Este método é aplicável quando as frequências do ligante ocorrem na mesma região das frequências de estiramento metal-halogênio. A substituição do halogênio deslocará as frequências de estiramento M-X, enquanto que as frequências do ligante permanecerão praticamente inalteradas.
- ii) Substituição isotópica. A substituição isotópica dos ligantes poderá deslocar suas frequências permitindo, assim, a identificação das bandas. No caso das nitrilas é possível substituir isotopicamente os hidrogênios ou o nitrogênio (^{14}N por ^{15}N).
- iii) A comparação com os espectros de adutos semelhantes com o mesmo ligante e diferentes aceptores.

O aduto com acetonitrila apresenta, na região de 280 a 500 cm^{-1} , bandas em 462, 419, 411 e 390 cm^{-1} , que não foram atribuídas como vibrações de estiramento $\nu(\text{Ti-Cl})$. A primeira banda, possivelmente, é a combinação das bandas em $321 + 140 = 461 \text{ cm}^{-1}$. A única banda do ligante livre, nesta região, ocorre em 381 cm^{-1} , correspondente à vibração de deformação de ângulo $\delta(\text{NCC})$. No aduto com duas moléculas de acetonitrila coordenadas, são previstas 4 vibrações de deformação de ângulo $\delta(\text{NCC})$, de espécies A_1 , A_2 , B_1 e B_2 . Em geral, estas bandas se deslocam para a região de frequências altas, com a coordenação. A segunda e a terceira bandas não aparecem no espectro do aduto com acetonitrila deuterada, e para adutos semelhantes Farona e Grasselli⁴⁰ observaram bandas em 412, 401 e 392 cm^{-1} que atribuíram à vibração de deformação de ângulo $\delta(\text{NCC})$. Em vista disso, atribuímos as bandas em 419 e 411 cm^{-1} à vibração de deformação de ângulo $\delta(\text{NCC})$. A última frequência em 390 cm^{-1} pode ser uma vibração de deformação de ângulo $\delta(\text{NCC})$ ou uma vibração de

estiramento devido ao isótopo de cloro.

A acetonitrila deuterada apresenta uma banda em 351 cm^{-1} , atribuída à vibração de deformação de ângulo $\delta(\text{NCC})$. Esta frequência é mais baixa do que a correspondente na acetonitrila, em 381 cm^{-1} . Correspondentemente, no aduto deuterado esta vibração deve ocorrer para frequências mais baixas do que para o aduto não deuterado (419 e 411 cm^{-1}), assim, atribuímos a frequência em 396 cm^{-1} para evitar esta vibração de deformação de ângulo $\delta(\text{NCC})$. Das duas bandas observadas no aduto não deuterado, somente uma é agora observada devido, provavelmente, à coincidência com a forte banda em 387 cm^{-1} .

No aduto com propionitrila, na região em análise, temos as frequências em 447 e 292 cm^{-1} que não foram atribuídas. O ligante livre apresenta duas frequências, em 383 e 346 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de deformação de ângulo $\delta(\text{NCC})$. Possivelmente, as frequências, no aduto em 447 e 292 cm^{-1} , correspondem, respectivamente, às combinações $328 + 113 = 441\text{ cm}^{-1}$ e $175 + 113 = 288\text{ cm}^{-1}$.

No aduto com acrilonitrila temos 4 frequências, em 465 , 431 , 410 e 282 cm^{-1} , que não foram atribuídas. O ligante livre apresenta duas frequências, uma em 362 e outra em 242 cm^{-1} , correspondentes à vibração de deformação de ângulo $\delta(\text{NCC})$. A frequência em 431 cm^{-1} não sabemos a que atribuir. A frequência em 410 cm^{-1} , provavelmente é uma vibração de deformação de ângulo $\delta(\text{NCC})$. A frequência em 282 cm^{-1} corresponderia à vibração que aparece em 242 cm^{-1} no ligante livre.

No aduto com benzonitrila temos as frequências em 495 , 449 e 408 cm^{-1} que não foram atribuídas. O ligante livre apresenta frequências em 461 , 401 e 381 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de deformação de ângulo $\alpha(\text{CCC})$, $\phi(\text{CC})$ e $\delta(\text{NCC})$. A frequência em 495 cm^{-1} possivelmente é uma combinação de $373 + 128 = 501\text{ cm}^{-1}$, ou vibração de defor-

mação de ângulo α (CCC) deslocada pela complexação. A frequência em 449 cm^{-1} corresponderia à frequência em 401 cm^{-1} no ligante livre e a banda em 408 cm^{-1} corresponderia à vibração de deformação de ângulo δ (NCC), deslocadas pela coordenação.

A identificação ou atribuição que acabamos de fazer para as frequências anteriormente não atribuídas, constitui apenas uma tentativa, pois, para espectros de sólidos costumam aparecer certas anomalias de difícil interpretação.

5.2.1.2 Tentativa de atribuição das vibrações de estiramento do ν (Ti-N)

As vibrações metal-ligante de compostos de coordenação são muito importantes, pois, fornecem informações diretas sobre a estrutura do complexo e a natureza da ligação metal-ligante.

Em geral, as vibrações metal-ligante aparecem em região de baixa frequência, devido a massa relativamente grande do átomo metálico e a natureza fraca da ligação metal-ligante. A intensidade da banda característica da vibração metal-ligante é fraca ou muito fraca, tanto no Raman quanto no infravermelho.

As vibrações metal-ligante não foram muito estudadas até recentemente, provavelmente por aparecer em região de frequência baixa.

Para atribuir a vibração de estiramento ν (Ti-Cl), pudemos contar com vários argumentos empíricos que facilitaram a tarefa de atribuição de frequências. O mesmo não acontece no caso da ligação (Ti-N). No estado sólido a interpretação fica bastante complicada, pelo aparecimento de bandas provenientes do efeito de campo cristalino, além das bandas do ligante, na região onde ocorrem as vibrações metal-ligante. Isto ocasiona muita incerteza na atribuição das vibrações metal-ligante.

Adams²³ compilou os trabalhos mais significativos relacionados às vibrações metal-ligante, até 1964, e num trabalho posterior²⁴ completou as referências até 1968 sobre o mesmo assunto, mencionando os fatores que afetam as vibrações metal-ligante.

Nakamoto³⁶ publicou um trabalho, bem recente, utilizando substituições isotópicas do metal para atribuir as vibrações metal-ligante. O autor expõe este método e menciona os outros cinco usados até então, para se atribuir as vibrações metálicas, assim como as limitações de cada um.

Em resumo, os 6 métodos se baseiam:

- I) Na comparação entre o espectro vibracional do ligante livre e do complexo metálico; a vibração metal-ligante estaria ausente no espectro do ligante livre.
- II) No argumento de que a vibração metal-ligante seria sensível ao metal e sofreria deslocamento pela substituição do metal ou variando seu estado de oxidação.
- III) No argumento de que a vibração de estiramento metal-ligante apareceria na mesma região se o metal for o mesmo e os ligantes forem semelhantes.
- IV) Nos deslocamentos da frequência metal-ligante com a substituição isotópica dos ligantes.
- V) Na previsão da frequência metal-ligante, através do cálculo de constantes de força, a partir de constantes de força transferidas de moléculas semelhantes.
- VI) Na preparação de um par de complexos, em que só o metal é substituído isotopicamente e seus espectros são

comparados na região de frequências baixas.

Usaremos os métodos I, II, III e IV para tentar atribuir as frequências de vibração $\nu(\text{Ti-N})$ dos adutos com os ligantes: acetonitrila, acetonitrila deuterada, propionitrila, acrilonitrila e benzonitrila. Sabemos que há limitações para cada um dos métodos, como por exemplo:

I) No primeiro método pode acontecer que alguma vibração do ligante se torne ativa no ligante coordenado e apareça na região da frequência metal-ligante.

II) O segundo método só é aplicável quando uma série de complexos metálicos tem a mesma estrutura para diferentes metais.

III) No terceiro método é necessário conhecer a frequência metal-ligante de um dos compostos da série similar, para estabelecer a comparação.

IV) No quarto método, às vezes, juntamente com as vibrações metal-ligante algumas frequências do ligante também sofrem deslocamentos, dificultando a atribuição.

Como acabamos de ver, a atribuição da vibração metal-ligante é difícil de se fazer, com base em argumentos empíricos, porque suas frequências são sensíveis ao metal e ao ligante e, em geral, são acopladas com outros modos de vibração.

São previstas, pela teoria de grupo pontual, duas vibrações de estiramento das ligações Ti-N, uma simétrica, de espécie A_1 , e outra anti-simétrica, de espécie B_2 .

Vimos que, para adutos com simetria C_{2v} , as frequências de estiramento $\nu(\text{Ti-Cl})$ estão compreendidas aproximadamente na faixa de 270 a 450 cm^{-1} .

Observando-se os espectros vibracionais dos ligantes livres, verificamos que a propionitrila, a acrilonitrila e a benzonitrila apresentam apenas uma frequência abaixo de 270 cm^{-1} , respectivamente em 220, 242 e em 172 cm^{-1} .

Farona e Grasselli⁴⁰, estudando os espectros infravermelho dos adutos de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ e $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, atribuíram as frequências em 222 e 207 cm^{-1} , 204 e 192 cm^{-1} , 248 e 220 cm^{-1} às vibrações de estiramento, respectivamente, simétrica e anti-simétrica da ligação Sn-N.

Nos espectros Raman dos 5 adutos do primeiro conjunto, encontramos duas ou mais frequências na faixa de 200 a 270 cm^{-1} .

As frequências, na região em análise, deslocam-se para a região de frequências baixas com a substituição de acetonitrila pela correspondente deuterada.

As observações acima nos possibilitam atribuir as frequências, que ocorrem na faixa de aproximadamente 200 a 270 cm^{-1} , à vibração de estiramento $\nu(\text{Ti-N})$.

Pela intensidade relativa das bandas, a frequência mais alta nesta região (241 cm^{-1} para o aduto com acetonitrila) é a mais intensa, no Raman, e pode ser atribuída à espécie totalmente simétrica A_1 .

Para os adutos com acetonitrila e o similar deuterado há possibilidade de atribuição para a vibração anti-simétrica, respectivamente das bandas em 229 e 215 cm^{-1} e em 221 e 207 cm^{-1} . Pelo cálculo de constantes de força as frequências menores apresentam maior congruência, por isso optamos pela atribuição das frequências mais baixas.

Na tabela 5.5 encontram-se as frequências vibracionais

Tabela 5.5 Atribuição das frequências de estiramento
 $\nu(\text{Ti-N})$ do $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$					
$\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$	CD_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	Atribuição
241 (8)	237 (8)	226 (2)	229 (2)	267 (5)	ν_3
229 (1)	221 (2)				
215 (3)	207 (8)	212 (2)	218 (2)	246 (2)	ν_{13}
				200 (5)	

contidas na faixa de 200 a 270 cm^{-1} e a tentativa de atribuição das frequências de estiramento $\nu(\text{Ti-N})$. As frequências não atribuídas serão comentadas em seguida.

Nos adutos com acetonitrila e com acetonitrila deuterada aparecem bandas, respectivamente, em 229 e 221 cm^{-1} que não foram atribuídas. É possível que estas bandas sejam harmônicas ($112 \times 2 = 224$, $113 \times 2 = 226 \text{ cm}^{-1}$), ou desdobramento das frequências de estiramento $\nu(\text{Ti-N})$, decorrente do efeito da simetria do grupo espacial, etc.

No aduto com benzonitrila aparece uma banda fraca em 200 cm^{-1} que possivelmente corresponde à frequência que aparece no ligante livre em 172 cm^{-1} .

5.2.1.3 Tentativa de atribuição das frequências fundamentais de deformação de ângulo

Para os adutos de tetracloreto de titânio, as vibrações de deformação de ângulo do esqueleto da molécula aparecem na região abaixo de 200 cm^{-1} . Os modos de vibração da rede também costumam ocorrer nesta região.

Não há praticamente nenhum argumento empírico para a atribuição de vibrações de deformação de ângulo. Os métodos utilizados para atribuir as vibrações metal-ligante não são aplicáveis. Em parte isto é compreensível, pois, relativamente, poucos estudos vibracionais tem sido realizados nesta região, para os compostos de adição. O único aduto de tetracloreto de titânio cujo espectro vibracional na região abaixo de 200 cm^{-1} é conhecido, é o $\text{TiCl}_4\cdot\text{bpy}$, que Fowles, Rice e Walton¹⁸ estudaram, por espalhamento Raman, sem contudo fazer uma atribuição das frequências. As frequências obtidas constam na tabela 5.2.

A tarefa de atribuição é dificultada ainda mais pela presença de modos da rede, pois é difícil, entre as bandas observadas, distinguir os modos internos dos externos. Além disso, o cálculo da distribuição de energia potencial efetuado para o aduto $\text{TiCl}_4\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (ver capítulo 6), mostra que as vibrações de deformação de ângulo, em geral, são bastante acopladas.

Fizemos a atribuição de frequências com base nos seguintes argumentos:

- I. Comparação entre as bandas correspondentes dos diferentes ligantes da série em estudo.
- II. Comparação com as vibrações de deformação de ângulo da molécula TiCl_4 e do ânion TiCl_6^{2-} .

III. Cálculo de constantes de força efetuado para o aduto com acetonitrila.

A tabela 5.6 mostra a atribuição das frequências observadas aos modos normais de deformação de ângulo do esqueleto do aduto, para os diferentes ligantes.

Tabela 5.6 Atribuição das frequências de deformação de ângulo para o esqueleto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$						Atribuição
$\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$	CD_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	bpy^{18}	
161 (5)	158 (10)	144 (2)	155 (10)	155 (2)	165	ν_4
140 (40)	138 (40)	132 (5)	133 (15)	128 (50)	141	ν_5
112 (25)	113 (30)	113 (20)	117 (2)	111 (10)	111	ν_6
---	---	---	---	---	---	ν_7
127 (sh)	---	---	---	---	123	ν_8
180 (10)	178 (15)	175 (15)	179 (10)	174 (15)	175	ν_{10}
---	---	---	---	---	---	ν_{11}
44 (50)	44 (40)	45 (25)	39 (20)	50 (50)	--	ν_{14}
---	---	---	---	---	---	ν_{15}

(---) frequências não observadas.

Na tabela 5.6 incluímos, para fins de comparação, as frequências do aduto $\text{TiCl}_4 \cdot \text{bpy}$, com atribuição nossa. Podemos notar que as frequências para este aduto são bastante próximas dos valores observados para

os adutos que estudamos. Este fato confirma decisivamente a estrutura C_{2v} para o esqueleto do complexo molecular, pois esta é a única estrutura possível para o aduto com bipyridilo, por ser bidentado.

As frequências ν_4 ($\sim 160 \text{ cm}^{-1}$), ν_{10} ($\sim 180 \text{ cm}^{-1}$) e ν_6 ($\sim 110 \text{ cm}^{-1}$) podem ser atribuídas às deformações de ângulos (ClTiCl).

Para o ânion TiCl_6^{2-} o ângulo (ClTiCl) é de 90° e a vibração correspondente é observada em 173 cm^{-1} . Para o TiCl_4 o ângulo (ClTiCl) é de 109° e a vibração correspondente é observada em 119 cm^{-1} . As frequências ν_4 e ν_{10} caem dentro deste intervalo e como para o TiCl_4 e TiCl_6^{2-} quanto maior o ângulo menor é a frequência correspondente, atribuímos a frequência mais baixa ν_4 à deformação de ângulo (ClTiCl_C) (ângulo compreendido entre 90° e 109°), e a ν_{10} à deformação de ângulo (Cl_TTiCl_C) (da ordem de 90°). Atribuímos a frequência ν_6 , a menor destas três, à deformação do ângulo (Cl_TTiCl_T), por ser este ângulo aproximadamente 180° .

Na região de aproximadamente 140 cm^{-1} , para o aduto com acetonitrila, aparece uma banda que se desloca sistematicamente para a região de frequência menor, com a substituição por ligantes de massa maior, abaixando para 128 cm^{-1} para o aduto com benzonitrila. A dependência com a massa dos ligantes levou-nos a atribuir esta frequência ν_5 à vibração de deformação de ângulo $\delta(\text{NTiN})$.

A frequência ν_{14} , (Cl_CTiN) ($\sim 45 \text{ cm}^{-1}$), foi atribuída com base no cálculo de constantes de força. Este cálculo confirmou a atribuição feita para as demais frequências.

A atribuição das frequências feita na tabela 5.6 não é definitiva, pois, ou faltam frequências, ou temos frequências que não foram atribuídas por não satisfazer a nenhum dos argumentos enunciados.

Por esta razão achamos que a atribuição feita estará sujeita à confirmação com a obtenção de espectros vibracionais mais completos, envolvendo os espectros no infravermelho abaixo de 200 cm^{-1} .

5.2.2 Compostos do segundo conjunto

O esqueleto dos adutos $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ e $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, que constituem o segundo conjunto, possui estrutura D_{4h} como foi visto no item 5.1, com a seguinte representação para os modos normais:

$$2A_{1g}(\text{R}) + B_{1g}(\text{R}) + B_{2g}(\text{R}) + E_g(\text{R}) + 2A_{2u}(\text{iv}) + B_{2u}(\text{inat.}) + 3E_u(\text{iv})$$

A designação e a descrição aproximada das vibrações fundamentais para os adutos acima encontram-se na tabela 5.7.

As 11 vibrações fundamentais designadas na tabela 5.7, exceto a ν_8 que é uma vibração inativa, aparecem na região abaixo de 500 cm^{-1} , sendo 5 ativas no Raman e 5 no infravermelho, e pela existência do centro de simetria obedecem à regra de mútua exclusão. As vibrações fundamentais de estiramento ν_1 , ν_2 e ν_4 são ativas no Raman e as ν_6 e ν_9 são ativas no infravermelho.

A piridina livre (piridina deuterada) apresenta duas vibrações em 405 e 374 cm^{-1} (371 e 329 cm^{-1}), correspondentes à vibração do anel. Estas frequências costumam se deslocar para a região de frequências altas com a coordenação.

Beattie e colaboradores⁴⁰ atribuíram a frequência em 436 cm^{-1} , no aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$, ao ligante, devido a esta frequência aparecer na região de aproximadamente 330 cm^{-1} nos espectros de vários adutos com piridina. Assim, atribuímos a frequência observada em 435 cm^{-1} , no Raman, ao ligante, correspondendo à frequência em 405 cm^{-1} no ligante livre. A banda

Tabela 5.7 Designação e descrição aproximada dos modos normais para o esqueleto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ (simetria D_{4h}).

Espécie	Designação dos modos normais	Descrição aproximada
A_{1g}	ν_1	estir. sim. $\nu_s(\text{Ti-Cl})$
	ν_2	estir. sim. $\nu_s(\text{Ti-N})$
B_{1g}	ν_3	estir. anti-sim. $\nu_a(\text{Ti-Cl})$
B_{2g}	ν_4	def. de âng. "scissoring" $\delta(\text{ClTiCl})$
E_g	ν_5	def. de âng. "scissoring" $\delta(\text{ClTiCl})$
A_{2u}	ν_6	estir. anti-sim. $\nu_a(\text{Ti-N})$
	ν_7	def. de âng. "Scissoring" $\delta(\text{ClTiN})$
B_{2u}	ν_8 (inat.)	def. de âng. fora do plano $\pi(\text{ClTiCl})$
E_u	ν_9	estir. degenerado $\nu_d(\text{Ti-Cl})$
	ν_{10}	def. de âng. degenerado $\delta_d(\text{ClTiCl})$
	ν_{11}	def. de âng. degenerado $\delta_d(\text{ClTiN})$

em 463 cm^{-1} talvez pudesse ser atribuída ao ligante, embora haja também a possibilidade de se tratar de banda de combinação, envolvendo alguma frequência não observada (região abaixo de 200 cm^{-1} no infravermelho).

As bandas em 413 e 398 cm^{-1} , no aduto com piridina deute

rada, atribuímos ao ligante. Beattie e colaboradores³³ observaram duas bandas em 422 e 399 cm^{-1} no espectro infravermelho do aduto $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ e atribuíram estas frequências ao ligante.

As bandas em 406 e 390 cm^{-1} , no aduto com piridina, corresponderiam a bandas de combinação, respectivamente, $279 + 121 = 400 \text{ cm}^{-1}$ e $321 + 75 = 396 \text{ cm}^{-1}$ ou $193 \times 2 = 386 \text{ cm}^{-1}$. A banda em 391 cm^{-1} , no aduto com piridina deuterada, possivelmente é de combinação entre $275 + 113 = 388 \text{ cm}^{-1}$.

Na região abaixo de 380 cm^{-1} , estão as bandas mais intensas tanto nos espectros Raman quanto no infravermelho. Além disso, observamos frequências que não variam e outras que variam com a substituição isotópica.

Levando em consideração os fatores acima mencionados e por analogia com o espectro e a atribuição feita para o aduto $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{py}$ por Nakamoto³⁶, usando o método de substituição isotópica do metal, fizemos a atribuição das frequências vibracionais para os adutos do segundo conjunto.

A frequência obtida no infravermelho em 360 cm^{-1} para o aduto com piridina e em 358 cm^{-1} para o aduto com piridina deuterada, não observadas no Raman, atribuímos à vibração de estiramento degenerado ν_9 , isto é, $\nu_d(\text{Ti-Cl})$. No aduto $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{py}$ a frequência mais alta e mais intensa no infravermelho foi atribuída à vibração de estiramento de espécie E_u .

A frequência em 321 (322) cm^{-1} , obtida apenas no Raman para o aduto com piridina (piridina deuterada), atribuímos à vibração de estiramento ν_1 , ou seja, $\nu_s(\text{Ti-Cl})$. A frequência mais intensa no espectro Raman do aduto $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{py}$ foi atribuída para a espécie totalmente simé-

trica, correspondendo à vibração de estiramento $\nu_s(\text{Ti-Cl})$.

A frequência na região de 280 cm^{-1} , observada só no infravermelho, atribuímos à vibração de estiramento anti-simétrico ν_6 , ou seja, $\nu_a(\text{Ti-N})$. Teoricamente é esperada apenas uma frequência no infravermelho, devida à vibração de estiramento anti-simétrico da ligação Ti-N, mas obtivemos duas bandas em 285 e 273 cm^{-1} . Nenhuma destas duas foram observadas no Raman. Beattie e Webster¹² observaram esta banda em 278 cm^{-1} , que é aproximadamente a média aritmética das frequências que observamos. Para o aduto com piridina deuterada, obtivemos esta banda em 275 cm^{-1} . Para a atribuição consideramos o valor médio das duas frequências, isto é 279 cm^{-1} . Anomalias deste tipo são muito frequentes em espectros de sólidos.

A banda fraca em 252 cm^{-1} , observada apenas no Raman tanto para o aduto com piridina como o com piridina deuterada, atribuímos à vibração fundamental ν_3 , isto é, vibração de estiramento anti-simétrico $\nu_a(\text{Ti-Cl})$, de espécie B_{1g} . No espectro Raman do aduto $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{py}$, a banda correspondente a esta espécie também apresenta fraca intensidade e é a menor das 3 frequências de estiramento.

Na região abaixo de 200 cm^{-1} não dispomos dos espectros infravermelho, assim ficarão faltando as vibrações fundamentais ν_7 , ν_{10} e ν_{11} .

A frequência em 193 (194) cm^{-1} , obtida no Raman do aduto com piridina (piridina deuterada), por não apresentar variação com a substituição isotópica atribuímos à vibração de deformação de ângulo ν_4 , de espécie B_{2g} .

A banda em 171 (168) cm^{-1} no aduto com piridina (piridina deuterada) aparece com frequência ligeiramente deslocada para a região de

frequência menor no aduto deuterado. Em vista disso atribuímos à vibração ν_2 , de espécie A_{1g} .

A frequência em 121 (113) cm^{-1} no aduto com piridina (piridina deuterada), devido a sua variação com a substituição isotópica, atribuímos à vibração ν_5 , de deformação de ângulo degenerado $\delta_d(\text{ClTiN})$. Esta vibração apresenta intensidade média no espectro Raman do aduto $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{py}$, portanto, de acordo com o espectro que obtivemos para o aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$.

No aduto com piridina deuterada observamos um ombro em 124 cm^{-1} . Todas as vibrações do esqueleto, ativas no Raman foram atribuídas; conseqüentemente, a banda acima não é uma vibração genuína do esqueleto, podendo ser uma vibração da rede ou uma vibração inativa que, devido a pequena distorção tornou-se ativa no Raman.

Beattie e colaboradores^{33,34} efetuaram a análise em coordenadas normais para os adutos $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{py}$, $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ e $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ e obtiveram quatro frequências, calculadas na região abaixo de 100 cm^{-1} , que atribuíram às vibrações de "rocking" pySn . Possivelmente, as bandas em 75 e 60 cm^{-1} (75 e 55 cm^{-1}) no aduto com piridina (piridina deuterada) correspondem também às vibrações "rocking" pyTi .

A atribuição das frequências observadas nos espectros infravermelho e Raman, na região abaixo de 500 cm^{-1} , encontram-se na tabela 5.8.

Tabela 5.8 Atribuição das frequências observadas (simetria D_{4h})

$TiCl_4 \cdot 2C_5H_5N$		$TiCl_4 \cdot 2C_5D_5N$		Atribuição
iv	Raman	iv	Raman	
	463 (0)		413 (2)	ligante
433 s	435 (0)	398		ligante
	406 (0)			combinação
	390 (0)		391	combinação
			382 (1)	?
360 vs,br		358 vs,br		v9
	321 (100)		322 (95)	v1
279 s		275 s		v7
	252 (2)		252 (2)	v3
	193 (20)		194 (12)	v4
	171 (5)		168 (4)	v2
			124 (sh)	
	121 (40)		113 (20)	v ₅
	75 (5)		75 (2)	"rocking" pyTi
	60 (5)		55 (0)	"rocking" pyTi

B. CONSIDERAÇÕES SOBRE AS FREQUÊNCIAS ACIMA DE 500 cm^{-1} 5.2.3 Compostos do primeiro conjunto

Conhecendo-se as frequências do ligante, bem como as respectivas atribuições, pode-se estabelecer a correspondência entre as frequências do aduto e as do ligante livre. Geralmente, as vibrações normais que envolvem o átomo doador sofrem sensíveis deslocamentos de frequências e as demais vibrações são pouco perturbadas com a coordenação. Isto se verifica para os diferentes adutos possuindo o mesmo ligante.

Para as nitrilas há um conjunto de vibrações normais que são afetadas pela complexação. Assim, na região acima de 500 cm^{-1} a frequência geralmente mais deslocada corresponde à vibração de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, que para os adutos do primeiro conjunto é de 30 a 50 cm^{-1} mais alta. Este acréscimo na frequência $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ tem sido interpretado por vários autores. Purcell e Drago⁴¹ atribuíram ao aumento da constante de força da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ com a coordenação. Kawai e Kanesaka¹⁹ interpretaram como parcialmente devido a um fortalecimento da ligação σ na ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ e, principalmente, ao acoplamento mecânico entre o estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ e outros modos normais. Finalmente, Shriver e Swanson⁴² atribuíram ao fortalecimento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$.

Outra vibração das nitrilas que normalmente se desloca para a região de frequências altas é a frequência de estiramento $\nu(\text{C}-\text{C})$. Shriver e Swanson⁴² se referem à dificuldade em interpretar o deslocamento em termos de encurtamento da ligação $\text{C}-\text{C}$ ou aumento da constante de força. O cálculo da distribuição de energia potencial que os referidos autores fizeram para os adutos de trihaletos de boro e acetonitrila mostra que os modos atribuídos a $\nu(\text{C}-\text{C})$ tem grande contribuição do estiramento $\nu(\text{B}-\text{N})$ e, portanto, o aumento em $\nu(\text{C}-\text{C})$ é parcialmente devido ao acoplamento

mento mecânico com o estiramento $\nu(\text{B-N})$. O cálculo da distribuição de energia potencial que fizemos (capítulo 6) para o aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, mostra que a vibração normal $\nu(\text{C-C})$ é acoplada com a vibração $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ e muito pouco com a vibração $\nu(\text{Ti-N})$.

As demais vibrações das nitrilas apresentam variações sensíveis ou desprezíveis dependendo da nitrila.

O aduto com acetonitrila apresenta deslocamentos sensíveis em quase todas as vibrações fundamentais. As frequências de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ e a $\nu(\text{C-C})$ se deslocam para a região de frequências altas e as demais frequências se deslocam para a região de frequências baixas.

A frequência de vibração de deformação de ângulo $\delta(\text{CH}_3)$ anti-simétrica deslocou-se consideravelmente de 1450 cm^{-1} , no ligante livre, para 1409 cm^{-1} no aduto, enquanto a frequência de vibração de deformação de ângulo simétrica deslocou-se de 1376 cm^{-1} para 1361 cm^{-1} .

As frequências de vibração de estiramento $\nu(\text{C-H})$ sofreram pequeno deslocamento (10 a 15 cm^{-1}) para a região de frequências baixas.

A frequência de estiramento $\nu(\text{C-C})$ se desdobra de 921 para 939 e 950 cm^{-1} no aduto, correspondendo, respectivamente, à vibração de estiramento simétrico e anti-simétrico.

A frequência de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ apresenta um aspecto interessante, pois teoricamente são esperadas duas frequências, uma de estiramento simétrico e outra anti-simétrico, no entanto aparecem quatro frequências, formando duas duplas em 2282 e 2288 cm^{-1} e 2308 e 2315 cm^{-1} . A acetonitrila livre e vários adutos dela obtidos⁴² apresentam na região de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ uma banda atribuída à combinação das vibrações $\delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{C-C})$, bastante intensa, devido ao fenômeno de ressonância de Fermi com a vibração fundamental $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

Usando-se a expressão para a correção de frequências devido à ressonância de Fermi⁴³, isto é,

$$\begin{aligned} E_n^0 &= (E_n + E_m + \Delta E^0)/2 \quad \text{e} \\ E_m^0 &= (E_n + E_m - \Delta E^0)/2 \end{aligned} \quad (5.1)$$

onde E_n^0 e E_m^0 se referem às frequências não perturbadas, sendo a primeira usualmente a vibração fundamental, E_n e E_m se referem às frequências observadas e ΔE^0 a separação entre as frequências não perturbadas. Somando-se as duas expressões teremos :

$$E_n^0 + E_m^0 = E_n + E_m \quad (5.2)$$

Considerando-se E_m^0 a frequência de combinação não perturbada e conhecendo-se as frequências referentes a E_n e E_m podemos determinar, aproximadamente, a frequência de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ não perturbada: $(E_m^0) = \delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$, onde $\delta(\text{CH}_3) = 1361 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_s(\text{C}-\text{C}) = 939 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_a(\text{C}-\text{C}) = 950 \text{ cm}^{-1}$, portanto, teremos dois valores de E_m^0 , isto é, 2300 cm^{-1} de espécie A_1 e 2311 cm^{-1} de espécie B_2 , que constituem as frequências de combinação calculadas. Por outro lado, as frequências observadas são: E_n igual a $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N}) = 2282 \text{ cm}^{-1}$ (A_1) e $\nu_a(\text{C}\equiv\text{N}) = 2288 \text{ cm}^{-1}$ (B_2) e E_m igual a 2308 cm^{-1} e 2315 cm^{-1} .

Teremos várias possibilidades de combinar estas frequências e substituir na expressão (5.2), para calcular E_n^0 .

	E_n	E_m	E_m^O	E_n^O
1)	2282 2288	2308 2315	2300 2311	2290 2292
2)	2282 2288	2308 2315	2311 2300	2279 2303
3)	2282 2288	2315 2308	2300 2311	2297 2285
4)	2282 2288	2315 2308	2311 2300	2286 2296

A segunda e a terceira possibilidades podem ser desprezadas porque a frequência corrigida é menor do que as duas frequências em ressonância, isto é, $2279 < 2282$ e 2308 e $2285 < 2288$ e 2308 .

A quarta possibilidade também podemos negligenciar, pois, a frequência de combinação em 2300 cm^{-1} é de espécie A_1 e a frequência corrigida torna-se maior na espécie A_1 do que na espécie B_2 . O cálculo de constantes de força, no capítulo 6, mostra o contrário.

Portanto, a solução mais provável é a primeira, isto é, ocorrência de ressonância de Fermi entre as frequências fundamentais de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2282\text{ cm}^{-1}$ com a frequência de combinação em 2308 cm^{-1} , e a $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2288\text{ cm}^{-1}$ com a frequência em 2315 cm^{-1} , resultando a frequência não perturbada em 2290 e 2292 cm^{-1} .

No aduto com acetonitrila deuterada não ocorre ressonância de Fermi (devido a variação de frequência de $\delta(\text{CH}_3)$ para $\delta(\text{CD}_3)$), sendo observado somente o deslocamento de 38 cm^{-1} ($2300-2262$) em relação à frequência do ligante livre. Para o aduto não deuterado, corrigindo-se a frequência devido à ressonância de Fermi, temos um deslocamento de 36 cm^{-1} ($2290-2254$) em relação ao ligante livre, que concorda com o valor

obtido para o deuterado.

O cálculo das coordenadas normais mostra uma diferença de a proximadamente 5 cm^{-1} entre as frequências de estiramento simétrico e anti-simétrico, diferença esta observada no espectro do aduto com acetonitrila deuterada.

A acetonitrila deuterada quando coordenada apresenta deslocamentos sensíveis nas frequências vibracionais $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$, $\delta(\text{CD}_3)$ e nas demais frequências apresenta deslocamentos pequenos. Assim, a frequência de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ desloca-se de 2262 cm^{-1} , no ligante livre para 2300 cm^{-1} , no complexo; a $\nu(\text{C}-\text{C})$ desloca-se de 834 para 857 cm^{-1} , no complexo, e a $\delta(\text{CD}_3)$ de 1041 para 1020 cm^{-1} , no complexo.

O aduto com propionitrila também apresenta maior variação nas frequências que envolvem o átomo doador, principalmente a $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, que se desloca de 2248 para 2286 cm^{-1} no complexo; a frequência $\nu(\text{C}-\text{CN})$ se desloca de 837 para 855 cm^{-1} , no aduto. Outra que sofre sensível deslocamento é a vibração de deformação de ângulo $\delta(\text{CH}_3)$, que se desloca de 1433 para 1411 cm^{-1} , no aduto. A frequência $\delta(\text{CCC})$ se desloca de 544 para 560 cm^{-1} , no aduto. As demais frequências apresentam deslocamentos pequenos.

O aduto com acrilonitrila apresenta maior deslocamento (44 cm^{-1}) na frequência de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, isto é, de 2228 para 2272 cm^{-1} no complexo. A frequência de estiramento $\nu(\text{C}-\text{CN})$ se desloca de 871 para 891 cm^{-1} . As demais frequências foram pouco perturbadas com a coordenação.

No aduto com benzonitrila a frequência de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ se desloca de 2232 para 2269 cm^{-1} , no aduto, e as demais frequências não sofreram deslocamentos sensíveis com a coordenação.

5.2.4 Compostos do segundo conjunto

A molécula de piridina pertence ao grupo pontual C_{2v} . Possuindo 11 átomos ela apresenta 27 vibrações, sendo 19 no plano e 8 fora dele, distribuídas em $10A_1 + 9B_1$, no plano, e $5B_2 + 3A_2$, fora do plano.

Algumas vibrações da piridina (piridina deuterada) são deslocadas com a complexação. Na região acima de 500 cm^{-1} verificamos que apenas as vibrações de estiramento do anel, no ligante livre em 605 (582), 992 (962), 1030 (1006) e 1583 (1542) cm^{-1} , são deslocadas respectivamente para 640 (616), 1019 (981), 1048 (1017) e 1607 (1566) cm^{-1} . As demais frequências apresentaram deslocamentos desprezíveis, tendo em vista a mudança de estado.

5.2.5 Compostos do terceiro conjunto

A molécula de dimetilsulfeto pertence à simetria C_{2v} e apresenta 21 vibrações normais. Estes modos internos sofrem deslocamentos relativamente pequenos com a coordenação (tabela 4.8). Observa-se somente pequena variação (da ordem de 10 cm^{-1}) no modo de estiramento $\nu(\text{C-S})$, com a complexação. Para outros compostos de coordenação Allkins e Hendra⁴⁴ observaram deslocamentos da mesma ordem de grandeza para o estiramento $\nu(\text{C-S})$.

Um fato interessante, neste caso, acontece com a vibração de deformação de ângulo "rocking" $\rho_r(\text{CH}_3)$ de espécie A_2 , inativa no infravermelho do ligante livre mas que se torna ativa com a coordenação. Allkins e Hendra⁴⁴ observaram no espectro infravermelho de compostos de coordenação de fórmula MX_2Y_2 , onde $X = \text{Cl, Br, ou I}$, $M = \text{Pd ou Pt}$ e $Y = (\text{CH}_3)_2\text{S}$, uma frequência na região de 950 cm^{-1} que atribuíram à vibração "rocking" $\rho_r(\text{CH}_3)$. Para os nossos adutos corresponderia à fre

quência observada em 971 cm^{-1} .

Adutos com dietilsulfetos foram relativamente pouco pesquisados. Espectros infravermelho recentes do dietilsulfeto⁴⁵ mostram a existência de três isômeros rotacionais em estado líquido, cujas conformações apresentam, respectivamente, as simetrias C_{2v} , C_2 e C_1 . Em estado sólido apenas a conformação C_{2v} foi evidenciada.

Podemos notar, na tabela 4.9, que excetuando as frequências na região abaixo de 700 cm^{-1} , as demais frequências praticamente não são alteradas com a complexação.

No aduto, obtivemos as frequências em 676 e 628 cm^{-1} correspondentes às vibrações de estiramento $\nu(\text{C-S})$. No aduto com dimetilsulfeto a frequência de estiramento $\nu(\text{C-S})$ se deslocou para a região de frequências baixas; provavelmente o mesmo ocorreu neste caso caso, assim, as frequências em 628 e 676 cm^{-1} corresponderiam às frequências em 643 e 698 cm^{-1} no aduto livre.

6. ANÁLISE EM COORDENADAS NORMAIS PARA O ADUTO $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

6.1 Objetivo do cálculo

Segundo Shimanouchi⁴⁶, não podemos dizer que o presente estágio da interpretação das constantes de força moleculares esteja bem desenvolvido, mas há vários modos de utilizar os valores das constantes de força com real proveito. Um deles é o cálculo de frequências vibracionais para comparação com as bandas observadas no infravermelho e Raman.

O cálculo das constantes de força permite, assim, confirmar as atribuições feitas com argumentos empíricos e através do cálculo da distribuição de energia potencial mostrar o grau de acoplamento dos modos normais.

Efetuamos a análise em coordenadas normais para o composto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, visando confirmar a atribuição de frequências.

6.2 Campo de força molecular

Um dos problemas em análise de coordenadas normais é a escolha de uma função potencial conveniente para expressar as forças interatômicas numa molécula.

Escolhemos o campo de força molecular de Urey-Bradley, para expressar a energia potencial da molécula, pelas seguintes razões^{46,47}:

- a) As constantes de força têm um significado físico claro.
- b) As constantes de força são transferíveis.
- c) O número de constante de força é menor.

d) É uma boa aproximação para vibração de átomos pesados.

Constituem desvantagens do método a falta de constantes de interações entre vibrações de estiramentos não adjacentes e entre vibrações de deformação de ângulo.

A análise em coordenadas normais foi efetuada utilizando-se 4 programas, elaborados por Hase⁴⁸, que adaptou, com pequena modificação, o programa original de Shimanouchi⁴⁹, no computador IBM/360, modelo 44 (SEMA).

Os 4 programas usados foram:

1. Programa FSMP

Este programa calcula, a partir das coordenadas cartesianas, dos vetores coordenadas internas e da matriz U , os elementos das matrizes Z_R e Z_S (vide Apêndice II).

2. Programa BSMP

A partir das coordenadas cartesianas e dos vetores coordenadas internas, calcula os elementos da matriz B_R , pelo método dos vetores S de Wilson.

3. Programa GSMP

Calcula a matriz L_G^O a partir das matrizes B_R e U .

4. Programa NCA 02

A partir das matrizes L_G^O e Z_S e das constantes de força este programa calcula:

- a) As frequências vibracionais.
- b) A distribuição de energia potencial para as coordenadas de simetria.

- c) A distribuição de energia potencial para as constantes de força.
- d) As constantes de força pelo processo de mínimos quadrados (opcional) e sua dispersão.
- e) Os auto-valores e auto-vetores da matriz $\tilde{JMJ}$
- f) A matriz de correlação para as constantes de força.

A figura 6.1 mostra o modelo molecular correspondente ao grupo pontual C_{2v} e a definição das coordenadas internas escolhidas para o aduto com acetonitrila.

O conjunto de coordenadas de deslocamento interno escolhido de acordo com a figura 6.1 encontra-se na tabela 6.1.

Tabela 6.1 Coordenadas de deslocamento interno

$R_1 = \Delta r_1$	$R_{13} = \Delta r_{13}$	$R_{25} = \Delta \delta_{2,3}$	$R_{38} = \Delta \epsilon_{12,14}$
$R_2 = \Delta r_2$	$R_{14} = \Delta r_{14}$	$R_{26} = \Delta \delta_{2,4}$	$R_{39} = \Delta \epsilon_{12,16}$
$R_3 = \Delta r_3$	$R_{15} = \Delta r_{15}$	$R_{27} = \Delta \delta_{2,5}$	$R_{40} = \Delta \epsilon_{14,16}$
$R_4 = \Delta r_4$	$R_{16} = \Delta r_{16}$	$R_{28} = \Delta \delta_{2,6}$	$R_{41} = \Delta \theta_6$
$R_5 = \Delta r_5$	$R_{17} = \Delta \alpha$	$R_{29} = \Delta \rho_{9,11}$	$R_{42} = \Delta \theta'_6$
$R_6 = \Delta r_6$	$R_{18} = \Delta \beta$	$R_{30} = \Delta \rho_{9,13}$	$R_{43} = \Delta \theta_7$
$R_7 = \Delta r_7$	$R_{19} = \Delta \gamma_1$	$R_{31} = \Delta \rho_{9,15}$	$R_{44} = \Delta \theta'_7$
$R_8 = \Delta r_8$	$R_{20} = \Delta \gamma_2$	$R_{32} = \Delta \rho_{10,14}$	$R_{45} = \Delta \theta_8$
$R_9 = \Delta r_9$	$R_{21} = \Delta \delta_{1,3}$	$R_{33} = \Delta \rho_{10,16}$	$R_{46} = \Delta \theta'_8$
$R_{10} = \Delta r_{10}$	$R_{22} = \Delta \delta_{1,4}$	$R_{34} = \Delta \rho_{10,12}$	$R_{47} = \Delta \theta_9$
$R_{11} = \Delta r_{11}$	$R_{23} = \Delta \delta_{1,5}$	$R_{35} = \Delta \epsilon_{11,13}$	$R_{48} = \Delta \theta'_9$
$R_{12} = \Delta r_{12}$	$R_{24} = \Delta \delta_{1,6}$	$R_{36} = \Delta \epsilon_{11,15}$	$R_{49} = \Delta \tau_1$
		$R_{37} = \Delta \epsilon_{13,15}$	$R_{50} = \Delta \tau_2$

Figura 6.1 Modelo molecular e definição das coordenadas internas para o aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Δr_1 representa as coordenadas de deslocamento interno das ligações interatômicas, ou seja, a variação entre as distâncias interatômicas em uma configuração distorcida e as correspondentes na posição de equilíbrio.

$\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma_j$, $\Delta\delta_k$, $\Delta\rho_l$, $\Delta\epsilon_m$, $\Delta\theta_n$, $\Delta\theta'_p$ e $\Delta\tau_q$ representam as coordenadas de deslocamento interno de deformação de ângulos, isto é, a variação dos ângulos formados entre ligações interatômicas adjacentes, numa configuração distorcida e na correspondente posição de equilíbrio.

Na figura 6.1, os átomos são numerados de 1 a 17 e as distâncias interatômicas de 1 a 16; as coordenadas de deslocamento interno, na tabela 6.1, são numeradas de 1 a 50. Esta indicação numérica independente e arbitrária é necessária para o uso do programa de análise em coordenadas normais.

Temos 50 coordenadas internas, sendo 16 de estiramento das ligações, 24 de deformação de ângulo entre ligações adjacentes não colineares, 8 de deformação de ângulo entre ligações adjacentes colineares e 2 de deformação de ângulo de torção do grupo metila.

O aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, com 17 átomos, terá 45 modos normais de vibração. Portanto, 45 coordenadas internas serão necessárias para descrever as vibrações do aduto. Como temos 50 coordenadas internas escolhidas, conseqüentemente, 5 delas não são independentes, acarretando 5 condições de redundância.

6.3 Construção das coordenadas de simetria

As coordenadas de simetria interna são combinações lineares das coordenadas de deslocamento interno.

Vimos no item 2.4, que o aduto com acetonitrila apresenta

45 vibrações normais de acordo com a seguinte representação:

$$15A_1 + 8A_2 + 9B_1 + 13B_2$$

Apresentaremos, a seguir, as coordenadas de simetria interna correspondentes aos modos vibracionais das espécies acima indicadas.

ESPÉCIE A_1

Coordenada de simetria

$$\begin{aligned} S_1 &= (\Delta r_{13} + \Delta r_{14} + \Delta r_{15} + \Delta r_{16})/2 \\ S_2 &= (\Delta r_{11} + \Delta r_{12})/\sqrt{2} \\ S_3 &= (\Delta r_7 + \Delta r_8)/\sqrt{2} \\ S_4 &= (\Delta \epsilon_{13,15} + \Delta \epsilon_{14,16})/\sqrt{2} \\ S_5 &= (\Delta \rho_{9,11} + \Delta \rho_{10,12})/\sqrt{2} \\ S_6 &= (\Delta r_9 + \Delta r_{10})/\sqrt{2} \\ S_7 &= (\Delta \rho_{9,13} + \Delta \rho_{9,15} + \Delta \rho_{10,14} + \Delta \rho_{10,16})/2 \\ S_8 &= (\Delta r_3 + \Delta r_4)/\sqrt{2} \\ S_9 &= (\Delta \theta_8 + \Delta \theta_9)/\sqrt{2} \\ S_{10} &= (\Delta r_1 + \Delta r_2)/\sqrt{2} \\ S_{11} &= (\Delta r_5 + \Delta r_6)/\sqrt{2} \\ S_{12} &= (\Delta \alpha - \Delta \beta)/\sqrt{2} \\ S_{13} &= (\Delta \alpha - \Delta \beta - \Delta \gamma_1 - \Delta \gamma_2)/2 \\ S_{14} &= (\Delta \delta_{1,3} + \Delta \delta_{1,4} - \Delta \delta_{1,5} - \Delta \delta_{1,6} + \\ &\quad + \Delta \delta_{2,3} + \Delta \delta_{2,4} - \Delta \delta_{2,5} - \Delta \delta_{2,6})/2\sqrt{2} \\ S_{15} &= (\Delta \theta_6 + \Delta \theta_7)/\sqrt{2} \end{aligned}$$

$$S_I = (\Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2)/2 \quad \text{Coordenada redundante}$$

$$S_{II} = (\Delta\delta_{1,3} + \Delta\delta_{1,4} + \Delta\delta_{1,5} + \Delta\delta_{1,6} + \Delta\delta_{2,3} + \Delta\delta_{2,4} + \Delta\delta_{2,5} + \Delta\delta_{2,6})/2\sqrt{2} \quad \text{Coordenada quase redundante}$$

$$S_{III} = (\Delta\epsilon_{11,13} + \Delta\epsilon_{11,15} + \Delta\epsilon_{13,15} + \Delta\epsilon_{12,14} + \Delta\epsilon_{12,16} + \Delta\epsilon_{14,16} + \Delta\rho_{9,11} + \Delta\rho_{9,13} + \Delta\rho_{9,15} + \Delta\rho_{10,12} + \Delta\rho_{10,14} + \Delta\rho_{10,10})/2\sqrt{3} \quad \text{Coordenada redundante}$$

ESPÉCIE A_2

Coordenada de simetria

$$S_{16} = (-\Delta r_{13} + \Delta r_{14} + \Delta r_{15} - \Delta r_{16})/2$$

$$S_{17} = (\Delta\epsilon_{11,13} - \Delta\epsilon_{11,15} + \Delta\epsilon_{12,14} - \Delta\epsilon_{12,16})/2$$

$$S_{18} = (-\Delta\rho_{9,13} + \Delta\rho_{9,15} - \Delta\rho_{10,14} + \Delta\rho_{10,16})/2$$

$$S_{19} = (-\Delta\theta'_8 + \Delta\theta'_9)/\sqrt{2}$$

$$S_{20} = (\Delta\delta_{1,3} - \Delta\delta_{1,4} - \Delta\delta_{2,3} + \Delta\delta_{2,4})/2$$

$$S_{21} = (\Delta\tau_1 + \Delta\tau_2)/\sqrt{2}$$

$$S_{22} = (\Delta\delta_{1,5} - \Delta\delta_{1,6} - \Delta\delta_{2,5} + \Delta\delta_{2,6})/2$$

$$S_{23} = (\Delta\theta'_6 - \Delta\theta'_7)/\sqrt{2}$$

ESPÉCIE B_1

Coordenada de simetria

$$S_{24} = (-\Delta r_{13} - \Delta r_{14} + \Delta r_{15} + \Delta r_{16})/2$$

$$S_{25} = (-\Delta\epsilon_{11,13} + \Delta\epsilon_{11,15} + \Delta\epsilon_{12,14} - \Delta\epsilon_{12,16})/2$$

$$S_{26} = (-\Delta\rho_{9,13} + \Delta\rho_{9,15} + \Delta\rho_{10,14} - \Delta\rho_{10,10})/2$$

$$S_{27} = (\Delta\theta'_8 + \Delta\theta'_9)/\sqrt{2}$$

$$S_{28} = (\Delta r_1 - \Delta r_2)/\sqrt{2}$$

$$S_{29} = (\Delta\delta_{1,3} + \Delta\delta_{1,4} - \Delta\delta_{2,3} - \Delta\delta_{2,4})/2$$

$$S_{30} = (\Delta\delta_{1,5} + \Delta\delta_{1,6} - \Delta\delta_{2,5} - \Delta\delta_{2,6})/2$$

$$S_{31} = (\Delta\tau_1 - \Delta\tau_2)/\sqrt{2}$$

$$S_{32} = (\Delta\theta'_8 + \Delta\theta'_9)/\sqrt{2}$$

ESPÉCIE B_2

Coordenada de simetria

$$S_{33} = (\Delta r_{11} - \Delta r_{12})/\sqrt{2}$$

$$S_{34} = (\Delta r_{13} - \Delta r_{14} + \Delta r_{15} - \Delta r_{16})/2$$

$$S_{35} = (\Delta r_7 - \Delta r_8)/\sqrt{2}$$

$$S_{36} = (\Delta\epsilon_{13,15} - \Delta\epsilon_{14,16})/\sqrt{2}$$

$$S_{37} = (\Delta\rho_{9,11} - \Delta\rho_{10,12})/\sqrt{2}$$

$$S_{38} = (\Delta r_9 - \Delta r_{10})/\sqrt{2}$$

$$S_{39} = (\Delta\rho_{9,13} + \Delta\rho_{9,15} - \Delta\rho_{10,14} - \Delta\rho_{10,16})/2$$

$$S_{40} = (\Delta r_3 - \Delta r_4)/\sqrt{2}$$

$$S_{41} = (-\Delta\theta_8 + \Delta\theta_9)/\sqrt{2}$$

$$S_{42} = (\Delta r_5 - \Delta r_6)/\sqrt{2}$$

$$S_{43} = (\Delta\delta_{1,3} - \Delta\delta_{1,4} + \Delta\delta_{1,5} - \Delta\delta_{1,6} + \\ + \Delta\delta_{2,3} - \Delta\delta_{2,4} + \Delta\delta_{2,5} - \Delta\delta_{2,6})/2\sqrt{2}$$

$$S_{44} = (\Delta\theta_6 - \Delta\theta_7)/\sqrt{2}$$

$$S_{45} = (\Delta\gamma_1 - \Delta\gamma_2)/\sqrt{2}$$

$$S_{IV} = (-\Delta\delta_{1,3} + \Delta\delta_{1,4} + \Delta\delta_{1,5} - \Delta\delta_{1,6} - \Delta\delta_{2,3} + \Delta\delta_{2,4} + \Delta\delta_{2,5} - \Delta\delta_{2,6})/2\sqrt{2}$$

Coordenada quase redundante

$$S_V = (\Delta\epsilon_{11,13} + \Delta\epsilon_{11,15} + \Delta\epsilon_{13,15} + \Delta\rho_{9,11} + \Delta\rho_{9,13} + \Delta\rho_{9,15} - \Delta\epsilon_{16,12} - \Delta\epsilon_{12,14} - \Delta\epsilon_{14,16} - \Delta\rho_{10,12} - \Delta\rho_{10,16} - \Delta\rho_{10,14})/2\sqrt{3}$$

Coordenada redundante

6.4 Cálculos da matriz G e das frequências vibracionais

A energia cinética no problema vibracional molecular é representada pela matriz G^{-1} , que depende dos parâmetros geométricos e das massas atômicas.

Para a escolha dos parâmetros geométricos, na ausência de informações sobre estruturas cristalográficas do aduto com acetonitrila, adotamos as aproximações:

a) As distâncias interatômicas Ti-Cl foram deduzidas dos trabalhos de difração de raios-X do composto $(TiCl_4 \cdot POCl_3)_2$ ⁴ e da molécula $TiCl_4$ ⁵⁰.

b) Para os ângulos do esqueleto da molécula e os parâmetros geométricos da acetonitrila, consideramos aproximadamente aqueles observados no estudo de difração de raios-X, do composto $SnCl_4 \cdot 2CH_3CN$ ⁵¹, devido aos raios covalentes octaédricos de Sn^{IV} (1,45 Å) e Ti^{IV} (1,36 Å) serem próximos.

c) Para a distância interatômica Ti-N, consideramos a soma

dos raios covalentes dos respectivos átomos.

d) Para o grupo CH_3 usamos a aproximação tetraédrica.

A tabela 6.2 mostra os valores dos parâmetros geométricos de equilíbrio escolhidos e as massas atômicas usadas para o cálculo da matriz G.

Tabela 6.2 Parâmetros geométricos e massas atômicas para o aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

$r_1 = r_2 = r_3 = r_4 = r_5 = r_6 = 2,20 \text{ \AA}$		
$r_7 = r_8 = 1,10 \text{ \AA} \quad r_9 = r_{10} = 1,44 \text{ \AA}$		
$r_{11} = r_{12} = r_{13} = r_{14} = r_{15} = r_{16} = 1,11 \text{ \AA}$		
$\alpha = 100^\circ \quad \beta = 78^\circ \quad \gamma_1 = \gamma_2 = 91^\circ$		
$\delta_{1,3} = \delta_{1,4} = \delta_{2,3} = \delta_{2,4} = 95^\circ \quad \delta_{1,5} = \delta_{1,6} = \delta_{2,5} = \delta_{2,6} = 85^\circ$		
$\rho_{9,11} = \rho_{9,13} = \rho_{9,15} = \rho_{10,12} = \rho_{10,14} = \rho_{10,16} = 109^\circ 28'$		
$\epsilon_{11,13} = \epsilon_{11,15} = \epsilon_{13,15} = \epsilon_{12,14} = \epsilon_{12,16} = \epsilon_{14,16} = 109^\circ 28'$		
$\theta_6 = \theta'_6 = \theta_7 = \theta'_7 = \theta_8 = \theta'_8 = \theta_9 = \theta'_9 = 180^\circ$		
$\tau_1 = \tau_2 = 0^\circ$		
$m_{\text{Ti}} = 47,90$	$m_{\text{Cl}} = 35,453$	$m_{\text{N}} = 14,0067$
$m_{\text{C}} = 12,0111$	$m_{\text{H}} = 1,00797$	$m_{\text{D}} = 2,014102$

Cálculos recentes⁵² mostram que um desvio de 10° nos ângulos podem afetar a frequência calculada de aproximadamente 10 cm^{-1} , considerando apenas a variação na matriz G. Assim, acreditamos que os valores

dos parâmetros geométricos escolhidos, por serem aproximados, não alteraram muito os resultados obtidos.

Para representar as forças interatômicas no aduto consideramos 30 constantes de força, especificadas na tabela 6.3, cujos valores foram escolhidos, inicialmente, após o exame das constantes de força obtidas para o TiCl_4 ⁵⁰, CH_3CN ⁵³, $\text{TiCl}_4.\text{en}$ ¹⁶ e CsTiCl_6 ⁵⁴, tendo em vista o campo de força e a simetria molecular usada.

Foram feitas várias tentativas para refinar as constantes de força, até se obter uma concordância razoável entre as frequências calculadas e as observadas.

Na tabela 6.3 encontram-se os valores das constantes de força finais, com as quais obtivemos melhores resultados. Para fins de comparação colocamos as constantes de força do acceptor, do ligante, do aduto $\text{TiCl}_4.\text{en}$ e do ânion TiCl_6^{2-} .

Comparando-se as constantes de força da acetonitrila livre, obtida por Kanesaka e colaboradores⁵³, usando o campo de força de Urey-Bradley, com os valores que obtivemos para o aduto com acetonitrila, notamos pequeno decréscimo em quase todas as constantes de força, exceto para as constantes $K(\text{C}\equiv\text{N})$ e $K(\text{C}-\text{C})$ que sofreram aumento de 17,488 para 17.860 mdina/Å e de 3,945 para 4.100 mdina/Å. A variação destas constantes indicam, aproximadamente, a intensidade de interação entre o acceptor e o doador.

A constante de força $K(\text{Ti}-\text{Cl})$ da molécula TiCl_4 obtida por Clark e colaboradores⁵⁰, usando o campo de forças de Urey-Bradley, é maior do que as constantes de força $K_1(\text{Ti}-\text{Cl}_\text{T})$ e $K_2(\text{Ti}-\text{Cl}_\text{C})$ que obtivemos para o aduto em estudo. As constantes de força de deformação de ângulo e de repulsão são menores no TiCl_4 , em parte, devido ao maior ân-

gulo entre as ligações adjacentes.

Em relação ao ânion TiCl_6^{2-} a constante de força $K(\text{Ti-Cl})$ calculada por Bronsweyk e colaboradores⁵⁴, usando o campo de força de Urey-Bradley modificado, é menor do que os valores que obtivemos para o aduto com acetonitrila.

As constantes de força obtidas por Ashley e Torrible¹⁶, usando o campo de força de Urey-Bradley, considerando apenas as frequências acima de 300 cm^{-1} e um modelo octaédrico, apresentam uma concordância razoável para a constante de força de estiramento $K(\text{Ti-Cl})$.

A aproximação octaédrica que Ashley e Torrible usaram permitiram obter apenas uma constante de força $K(\text{Ti-Cl})$, enquanto que nós usamos um modelo onde distinguimos as duas constantes de força de estiramento $K_1(\text{Ti-Cl}_T)$ e $K_2(\text{Ti-Cl}_C)$; os resultados mostram que há uma diferença entre as duas constantes de força. Esta diferença possivelmente é relacionada com a interação entre os ligantes.

Para a constante de força $K(\text{Ti-N})$ nosso valor $0,830\text{ mdina/\AA}$ é quase o dobro daquele observado para o TiCl_4 em $0,48\text{ mdina/\AA}$, mas esta diferença não é significativa, pois a comparação não é rigorosa em vista do campo de força e das aproximações usadas.

O conjunto de constante de força da tabela 6.3 foram usadas para calcular as frequências vibracionais. As frequências observadas, as calculadas, os respectivos desvios e a distribuição de energia potencial por coordenadas de simetria (valores menores do que 10 são omitidos), encontram-se nas tabelas 6.4.A₁, 6.4.A₂, 6.4.B₁ e 6.4.B₂.

Nestas tabelas a distribuição de energia potencial indica a contribuição das coordenadas de simetria (S_1 , S_2 , etc.) no modo normal

Tabela 6.3 Constantes de força (mdina/Å e Y em mdina.Å)

Constantes de Força	TiCl ₄ .2CH ₃ CN	CH ₃ CN ⁵³	TiCl ₄ ⁵⁰	TiCl ₄ .en ¹⁶	Cs ₂ TiCl ₆ ⁵⁴
1. K ₁ (Ti-Cl _T)	1,44		2,509	1,55	1,093
2. K ₂ (Ti-Cl _C)	1,750		2,509	1,55	1,093
3. K ₃ (Ti-N)	0,830			0,84	
4. K ₄ (N≡C)	17,860	17,488			
5. K ₅ (C-C)	4,100	3,945			
6. K ₆ (C-H)	4,480	4,480			
7. K ₇ (C-H)	4,440	4,480			
8. H ₁ (Cl _C TiCl _C)	0,090		0,035	0,1	0,055
9. F ₁ (Cl _C ..Cl _C)	0,300		0,163	0,18	0,183
10. H ₂ (NTiN)	0,010			0,09	
11. F ₂ (N..N)	0,030			0,02	
12. H ₃ (Cl _C TiN)	0,010			0,1	
13. F ₃ (Cl _C ..N)	0,050			0,17	
14. H ₄ (Cl _T TiN)	0,015			0,1	
15. F ₄ (Cl _T ..N)	0,080			0,17	
16. H ₅ (Cl _C TiCl _T)	0,040		0,035	0,1	
17. F ₅ (Cl _C ..Cl _T)	0,220		0,163	0,18	0,055
18. H ₆ (CCH)	0,165	0,188			
19. F ₆ (C..H)	0,600	0,624			
20. H ₇ (CCH)	0,167	0,188			
21. F ₇ (C..H)	0,610	0,624			
22. H ₈ (HCH)	0,391	0,394			
23. F ₈ (H..H)	0,067	0,071			
24. H ₉ (HCH)	0,380	0,394			
25. F ₉ (H..H)	0,067	0,071			
26. H ₁₀ (TiNC)	0,080			0,09	
27. H ₁₁ (NCC)	0,135				
28. Y(Ti..CH ₃)	0,031				
29. I ₁ (Ti-N, Ti-Cl _C)	0,350				
30. I ₂ (Ti-Cl _T , Ti-Cl _T)	0,100				

Tabela 6.4.A₁ Frequências observadas, calculadas, desvios e distribuição de energia potencial entre as coordenadas de simetria e os modos normais para o $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Modos	Descrição	Freq.Obs.	Freq.Calc.	$\Delta\nu$	Distribuição de energia Potencial
ν_1	$\nu_s(\text{C-H})_{\text{fp}}$	2997	2994	3	$76S_1 + 26S_2$
ν_2	$\nu_s(\text{C-H})_{\text{dp}}$	2929	2931	- 2	$73S_2 + 25S_1$
ν_3	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$	2290 [*]	2285	50	$88S_3 + 12S_6$
ν_4	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1361	1363	- 2	$72S_4 + 30S_7$
ν_5	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1023	1024	- 1	$92S_5$
ν_6	$\nu_s(\text{C-C})$	939	948	- 9	$87S_6 + 10S_3$
ν_7	$\delta(\text{CCH})$	780	780	0	$70S_7 + 27S_4 + 11S_5$
ν_8	$\delta_1(\text{NCC})$	419	416	3	$58S_8 + 28S_9 + 14S_{15}$
ν_9	$\nu_s(\text{Ti-Cl}_C)$	394	406	-12	$47S_8 + 39S_9 + 13S_{15}$
ν_{10}	$\nu_s(\text{Ti-Cl}_T)$	321	325	- 4	$86S_{10}$
ν_{11}	$\nu_s(\text{Ti-N})$	241	249	- 8	$61S_{11} + 14S_{10} + 11S_{12}$
ν_{12}	$\delta(\text{Cl}_C\text{TiCl}_C)$	161	168	- 7	$24S_{12} + 23S_{13} + 18S_{11}$
ν_{13}	$\delta(\text{NTiN})$	140	137	3	$65S_{13} + 44S_{12} + 28S_{15}$ $+ 21S_9 + 15S_{14}$
ν_{14}	$\delta(\text{Cl}_T\text{TiCl}_T)$	112	111	1	$87S_{14} + 13S_{12}$
ν_{15}	$\delta_l(\text{TiNC})$	28	31	- 3	$92S_{12} + 92S_{13} + 36S_{15}$

Tabela 6.4.A₂ (Continuação)

Modos	Descrição	Freq.Obs.	Freq.Calc.	Δv	Distribuição de energia Potencial
ν_{16}	$\nu_a(\text{C-H})_{fp}$	2997	3000	- 3	$100S_{16}$
ν_{17}	$\rho_t(\text{HCH})_{fp}$	1409	1408	1	$93S_{17}$
ν_{18}	$\rho_r(\text{HCH})_{fp}$	1023	1021	2	$90S_{18}$
ν_{19}	$\delta_l(\text{NCC})$	410	406	4	$70S_{19} + 28S_{23}$
ν_{20}	$\rho_t(\text{Cl}_C\text{TiCl}_C)$	161	162	- 1	$74S_{20} + 21S_{22}$
ν_{21}	$\tau(\text{Ti} \dots \text{CH})$	127	128	- 1	$84S_{21} + 16S_{22}$
ν_{22}	$\rho_t(\text{NTiN})$	112	120	- 8	$63S_{22} + 26S_{20} + 11S_{21}$
ν_{23}	$\delta_1(\text{TiNC})$	112	112	0	$72S_{23} + 28S_{19}$

Tabela 6.4.B₁

Modos	Descrição	Freq.Obs.	Freq.Calc.	Δv	Distribuição de energia Potencial
ν_{24}	$\nu_a(\text{C-H})_{fp}$	2997	3000	- 3	$100S_{24}$
ν_{25}	$\delta(\text{HCH})_{fp}$	1409	1408	1	$93S_{25}$
ν_{26}	$\delta(\text{HCH})_{fp}$	1023	1021	2	$90S_{26}$
ν_{27}	$\delta_l(\text{NCC})$	410	405	5	$70S_{27} + 27S_{32}$
ν_{28}	$\nu_a(\text{Ti-Cl}_T)$	372	377	- 5	$113S_{28} + 11S_{29}$
ν_{29}	$\delta(\text{Cl}_C\text{TiCl}_C)$	180	178	2	$90S_{29}$
ν_{30}	$\rho_w(\text{NTiN})$	150	147	3	$94S_{30}$
ν_{31}	$\tau(\text{Ti} \dots \text{CH}_3)$	127	124	3	$89S_{31}$
ν_{32}	$\delta_1(\text{TiNC})$	112	104	8	$73S_{32} + 27S_{27}$

Tabela 6.4.B₂ (Continuação)

Modos	Descrição	Freq.Obs.	Freq.Calc.	$\Delta\nu$	Distribuição de energia Potencial
ν_{33}	$\nu_a(\text{C-H})_{dp}$	2997	2994	3	$76S_{33} + 26S_{34}$
ν_{34}	$\nu_a(\text{C-H})_{fp}$	2929	2931	- 2	$73S_{34} + 25S_{33}$
ν_{35}	$\nu_a(\text{C}\equiv\text{N})$	2292 [*]	2290	2	$83S_{35} + 12S_{38}$
ν_{36}	$\delta(\text{HCH})_{fp}$	1361	1363	- 2	$72S_{36} + 30S_{39}$
ν_{37}	$\delta(\text{CCH})_{dp}$	1023	1024	- 1	$92S_{37}$
ν_{38}	$\nu_a(\text{C-C})$	950	949	1	$87S_{38}$
ν_{39}	$\rho_r(\text{HCH})_{fp}$	780	780	0	$70S_{39} + 27S_{36} + 11S_{37}$
ν_{40}	$\nu_a(\text{Ti-Cl})_C$	430	427	3	$83S_{40}$
ν_{41}	$\delta_1(\text{NCC})$	410	404	6	$62S_{41} + 22S_{44} + 12S_{40}$
ν_{42}	$\nu_a(\text{Ti-N})$	215	215	0	$81S_{42} + 10S_{40}$
ν_{43}	$\rho_w(\text{Cl}_T\text{TiCl}_T)$	141	141	- 1	$55S_{43} + 14S_{45}$
ν_{44}	$\delta_1(\text{TiNC})$	112	115	- 3	$39S_{44} + 28S_{43} + 19S_{41}$ $+ 14S_{45}$
ν_{45}	$\delta(\text{Cl TiN})$	44	47	- 3	$68S_{45} + 25S_{44}$

fp - fora do plano e dp - do plano

(*) As frequências em 2290 e 2292 cm^{-1} correspondem às frequências corrigidas para a ressonância de Fermi, de acordo com o item 5.2.3.

(ν_1 , ν_2 , etc.). Por exemplo, no modo normal ν_1 , as coordenadas de simetria S_1 e S_2 estão na proporção de 76 para 26, isto é, a coordenada S_1 (estiramento C-H fora do plano) é o movimento predominante. Isto justifica a descrição dos movimentos indicada na mesma tabela.

Nas 4 tabelas de 6.4.A₁ a 6.4.B₂ podemos notar boa concordância entre as frequências observadas e as calculadas. Tivemos de introduzir duas constantes (números 29 e 30 da tabela 6.3) de interações para que as frequências de estiramentos (Ti-Cl) se convergissem.

O cálculo da distribuição de energia potencial mostra quais modos vibracionais são essencialmente puros e quais são bastantes acoplados. Podemos notar que os modos vibracionais de frequências acima de 500 cm^{-1} , em geral, são mais puros do que os abaixo de 500 cm^{-1} . Notamos, também, que os modos de deformação de ângulo são mais acoplados do que os modos de estiramentos; por isso a atribuição de frequências para estes modos é difícil de se fazer.

Para o aduto com acetonitrila, observa-se um deslocamento da frequência de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ da ordem de 36 cm^{-1} (2290-2254) com a complexação. O cálculo das constantes de força mostra um aumento de 0,372 mdina/Å (17,860-17,488) na constante de força $K_4(\text{N}\equiv\text{C})$, (tabela 6.3).

O cálculo da distribuição de energia potencial mostra que os modos normais ν_3 e ν_{35} (tabela 6.4.A₁ e 6.4.B₂) são uma mistura das coordenadas de simetria, respectivamente, $88S_3 + 12S_6$ e $83S_{35} + 12S_{38}$.

Vimos na página 68 que o aumento da frequência $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ pode ser devido ao aumento da constante de força e/ou ao acoplamento mecânico. Neste caso, encontramos dificuldade em saber qual dos dois fatores é predominante. Baseando-se em cálculos simples, isto é, pela diferença entre as frequências calculadas, usando-se constantes de força 17,488 e 17,860

mdina/ $\text{\AA}$, obtivemos aproximadamente 25 cm^{-1} . Como o deslocamento observado no aduto foi 36 cm^{-1} , 25 cm^{-1} possivelmente seriam devidos ao aumento da constante de força e os 11 cm^{-1} restantes poderiam ser atribuídos ao efeito de acoplamento mecânico. Assim, com base nesse raciocínio podemos dizer que a contribuição do aumento da constante de força é maior do que a do acoplamento mecânico.

Na página 68 referimo-nos ao aumento da frequência de estiramento $\nu(\text{C-C})$. Podemos verificar, na tabela 6.4.A₁, que o modo atribuído a $\nu(\text{C-C})$ é uma mistura de $87S_6 + 10S_3$, sendo muito pequena a contribuição do estiramento $\nu(\text{Ti-N})$, conforme evidenciado pelo coeficiente relativamente baixo da coordenada de simetria S_{11} ($\sim 4S_{11}$) nesta mistura. Portanto, é improvável, neste caso, que o aumento da frequência de estiramento $\nu(\text{C-C})$ seja devido ao acoplamento mecânico com o estiramento $\nu(\text{Ti-N})$.

No acoplamento $\text{NCCH}_2\text{CN}^{55}$, de simetria C_{2v} , são observadas 4 frequências de vibrações "bending" $\delta(\text{CCN})$, com valores: $167 (A_1)$, $371 (A_2)$, $366 (B_1)$ e $337 \text{ cm}^{-1} (B_2)$. Os movimentos relacionados com deformações de ângulo são semelhantes aos dos nossos adutos (C_{2v}) e poderíamos esperar uma relação análoga para os valores de frequências entre as várias espécies.

A análise em coordenadas normais mostrou uma frequência de espécie A_1 em 31 cm^{-1} , devida à vibração de deformação de ângulo linear $\delta(\text{TiNC})$, enquanto, para as outras espécies, as frequências desta deformação foram $112 (A_2)$, $104 (B_1)$ e $114 (B_2)$, guardando entre si aproximadamente a mesma relação que no caso do NCCH_2CN , acima exposto.

Usando-se o mesmo conjunto de constantes de força, da tabela 6.3, para o aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CD}_3\text{CN}$, obtivemos os resultados que se encontram nas tabelas 6.5.A₁, 6.5.A₂, 6.5.B₁ e 6.5.B₂.

Tabela 6.5.A₁ Frequências observadas, calculadas, desvios e distribuição de energia potencial entre as coordenadas de simetria e os modos normais para o $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CD}_3\text{CN}$.

Modos	Descrição	Freq.Obs.	Freq.Calc.	$\Delta\nu$	Distribuição de energia Potencial
ν_1	$\nu_s(\text{C-D})_{dp}$	2200	2216	-16	$71s_1 + 32s_2$
ν_2	$\nu_s(\text{C-D})_{fp}$	2105	2100	5	$68s_2 + 30s_1$
ν_3	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$	2298	2289	9	$87s_3 + 11s_6$
ν_4	$\nu_s(\text{CD}_3)$	1094	1050	44	$47s_4 + 42s_6 + 24s_7$
ν_5	$\rho_r(\text{CD}_3)$	775	798	-23	$73s_5 + 19s_7$
ν_6	$\nu_s(\text{C-C})$	890	885	5	$54s_6 + 25s_3$
ν_7	$\delta(\text{CCD})$		581		$56s_7 + 25s_4 + 23s_5$
ν_8	$\delta_1(\text{NCC})$	396	389	7	$56s_9 + 26s_{15}$
ν_9	$\nu_s(\text{Ti-Cl}_C)$	387	412	-25	$98s_8 + 13s_{11}$
ν_{10}	$\nu_s(\text{Ti-Cl}_T)$	319	325	- 6	$88s_{10}$
ν_{11}	$\nu_s(\text{Ti-N})$	237	245	- 8	$59s_{11} + 13s_{10} + 12s_{12}$
ν_{12}	$\delta(\text{Cl}_C\text{TiCl}_C)$	158	166	- 8	$23s_{12} + 22s_{13} + 20s_{11}$
ν_{13}	$\delta(\text{NTiN})$	138	132	6	$64s_{13} + 42s_{12} + 23s_{15} +$ $+ 22s_{14} + 20s_9$
ν_{14}	$\delta(\text{Cl}_T\text{TiCl}_T)$	113	110	3	$81s_{14} + 18s_{12}$
ν_{15}	$\delta_1(\text{TiNC})$	30	28	2	$88s_{12} + 87s_{13} + 38s_{15}$

Tabela 6.5.A₂ (Continuação)

Modos	Descrição	Freq.Obs.	Freq.Calc.	$\Delta\nu$	Distribuição de energia Potencial
ν_{16}	$\nu_a(\text{C-D})_{\text{fp}}$	2248	2226	22	100S ₁₆
ν_{17}	$\rho_t(\text{DCD})_{\text{fp}}$	1020	1021	- 1	99S ₁₇
ν_{18}	$\rho_r(\text{DCD})_{\text{fp}}$	842	824	18	92S ₁₈
ν_{19}	$\delta_1(\text{NCC})$	396	387	9	63S ₁₉ + 30S ₂₃
ν_{20}	$\rho_t(\text{Cl}_C\text{TiCl}_C)$	158	161	- 3	76S ₂₀ + 22S ₂₂
ν_{21}	$\tau(\text{Ti} \cdots \text{CD}_3)$	84	91	- 7	98S ₂₁
ν_{22}	$\rho_t(\text{NTiN})$	113	122	- 9	78S ₂₂ + 21S ₂₀
ν_{23}	$\delta_1(\text{TiNC})$	106	106	0	70S ₂₃ + 30S ₁₉

Tabela 6.5.B₁

Modos	Descrição	Freq.Obs.	Freq.Calc.	$\Delta\nu$	Distribuição de energia Potencial
ν_{24}	$\nu_a(\text{C-D})_{\text{fp}}$	2248	2226	22	100S ₂₄
ν_{25}	$\delta(\text{DCD})_{\text{fp}}$	1020	1021	- 1	99S ₂₅
ν_{26}	$\delta(\text{DCD})_{\text{fp}}$	842	824	18	92S ₂₆
ν_{27}	$\delta_1(\text{NCC})$	396	386	10	68S ₂₇ + 29S ₃₂
ν_{28}	$\nu_a(\text{Ti-Cl}_T)$	373	377	- 4	113S ₂₈ + 10S ₂₉
ν_{29}	$\delta(\text{Cl}_C\text{TiCl}_C)$	178	177	1	95S ₂₉
ν_{30}	$\rho_w(\text{NTiN})$	142	142	0	98S ₃₀
ν_{31}	$\tau(\text{Ti} \cdots \text{CD}_3)$	84	87	- 3	95S ₃₁
ν_{32}	$\delta_1(\text{TiNC})$	106	98	8	70S ₃₂ + 29S ₂₇

Tabela 6.5.B₂ (Continuação)

Modos	Descrição	Freq.Obs.	Freq.Calc.	$\Delta\nu$	Distribuição de energia Potencial
ν_{33}	$\nu_a(\text{C-D})_{dp}$	2200	2216	-16	$70S_{33} + 32S_{34}$
ν_{34}	$\nu_a(\text{C-D})_{fp}$	2105	2100	5	$68S_{34} + 30S_{33}$
ν_{35}	$\nu_a(\text{C}\equiv\text{N})$	2298	2294	4	$86S_{35} + 10S_{38}$
ν_{36}	$\delta(\text{DCD})_{fp}$	1094	1050	44	$46S_{36} + 42S_{38} + 24S_{39}$
ν_{37}	$\delta(\text{CCD})_{dp}$	775	798	-23	$73S_{37} + 19S_{36}$
ν_{38}	$\nu_a(\text{C-C})$	890	886	4	$54S_{38} + 23S_{36}$
ν_{39}	$\rho_r(\text{DCD})_{fp}$		582		$56S_{39} + 25S_{36} + 23S_{37}$
ν_{40}	$\nu_a(\text{Ti-Cl}_C)$	432	425	7	$92S_{40}$
ν_{41}	$\delta_1(\text{NCC})$	396	385	11	$57S_{41} + 27S_{44}$
ν_{42}	$\nu_a(\text{Ti-N})$	207	210	- 3	$79S_{42}$
ν_{43}	$\rho_w(\text{Cl}_T\text{TiCl}_T)$	138	139	- 1	$59S_{43} + 12S_{45}$
ν_{44}	$\delta_1(\text{TiNC})$	113	110	3	$38S_{44} + 23S_{43} + 21S_{41} + 19S_{45}$
ν_{45}	$\delta(\text{Cl}_C\text{TiN})$	44	45	- 1	$66S_{45} + 27S_{44}$

Para o aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CD}_3\text{CN}$ os desvios entre as frequências observadas e as calculadas aumentam nas frequências altas, enquanto que nas frequências baixas os desvios foram da ordem de 10 cm^{-1} ou menos, exceto para a frequência ν_9 , $\nu_s(\text{Ti-Cl})$, onde o desvio é de 25 cm^{-1} .

Hase e Kanesaka⁵⁶ calcularam as constantes de força, usando a aproximação de oscilador harmônico, para a acetonitrila livre e acetonitrila deuterada e para alguns adutos com estes ligantes e encontraram considerável diferença entre as constantes de força $K(\text{C-H})$ e $K(\text{C}\equiv\text{N})$ e as constantes correspondentes nos compostos deuterados, $K(\text{C-D})$ e $K(\text{C}\equiv\text{N})$. Portanto é compreensível que, usando os mesmos valores de constantes de força, as frequências vibracionais calculadas não apresentem boa concordância.

Quanto à distribuição de energia potencial, notamos que os acoplamentos dos vários modos normais são semelhantes aos verificados no aduto não deuterado.

7. SUMÁRIO

Foram preparados adutos de tetracloreto de titânio com ligantes orgânicos monodentados do tipo $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$, onde $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, CD_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ e $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$.

Foram feitas as previsões espectrais, pela aplicação da teoria de grupo, para o esqueleto do aduto $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$, tendo em vista as três possíveis configurações: D_{4h} , D_{2d} e C_{2v} .

Os espectros vibracionais foram obtidos em estado sólido, sendo que para os adutos $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ e $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ também o foram em solução, usando como solventes os respectivos ligantes. Os espectros Raman de todos os compostos e os espectros infravermelho dos adutos com os ligantes: acetonitrila deuterada, piridina deuterada e dietilssulfeto, são originais.

Para maior facilidade na discussão e interpretação dos espectros os adutos foram agrupados em três conjuntos, caracterizados pela semelhança dos espectros vibracionais, especialmente, Raman. O primeiro conjunto compreende os adutos com nitrilas, o segundo os com piridina e o terceiro os com sulfetos.

A análise dos espectros sugere que:

a) Os compostos de adição do primeiro conjunto pertencem à configuração cis-octaédrica, grupo pontual C_{2v} .

b) O esqueleto dos adutos do segundo conjunto possuem à configuração trans-octaédrica, simetria D_{4h} .

Para os complexos do terceiro conjunto não foi possível con
cluir, com base nos espectros vibracionais, a configuração do esqueleto.

Foi feita uma tentativa de atribuição das frequências dos es
queletos para os adutos do primeiro e do segundo conjunto, com a utiliza
ção de vários argumentos empíricos. São discutidos alguns deslocamentos
de frequências do ligante devido à coordenação.

A análise em coordenadas normais, usando o campo de força de
Urey-Bradley com duas interações, para os adutos de tetracloreto de titânio com acetonitrila e acetonitrila deuterada, confirma a atribuição fei
ta.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cotton, F.A. & Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, 3a. edição, New York, Interscience, 1972, p. 808.
2. Referência (1), p. 812.
3. Crisp, W.P., Deutscher, R.L. & Kepert, D.L., J. Chem. Soc. A, 2199 (1970).
4. Brandén, C.I. & Lindqvist, I., Acta Chem. Scand., 14, 726 (1960).
5. Brandén, C.I., Acta Chem. Scand., 16, 1806 (1962).
6. Emeléus, H.J. & Rao, G.S., J. Chem. Soc., 4245 (1958).
7. Coerver, H.J. & Curran, C., J. Amer. Chem. Soc., 80, 3522 (1958).
8. Beattie, I.R., McQuillan, G.P., Rule, L. & Webster, M., J. Chem. Soc., 1514 (1963).
9. Rao, G.S., Z. Naturforsch., 14b, 689 (1959).
10. Brown, T.L. & Kubota, M., J. Amer. Chem. Soc., 83, 4175 (1961).
11. Beattie, I.R., Quart. Rev. Chem. Soc., 17, 382 (1963).
12. Beattie, I.R. & Webster, M., J. Chem. Soc., 3507 (1964).
13. Walton, R.A., Quart. Rev., 19, 126 (1965).
14. Clark, R.J.H., Spectrochim. Acta, 21, 955 (1965).
15. Westland, A.D. & Westland, L., Can. J. Chem., 43, 426 (1965).
16. Ashley, P.J., & Torrible, E.G., Can. J. Chem., 47, 167 (1969).
17. Beattie, I.R. & Collis, R., J. Chem. Soc., A, 2960 (1969).
18. Fowles, G.W.A., Rice, D.A. & Walton, R.A., Spectrochim. Acta, 25A, 1035 (1969).
19. Kawai, K. & Kanesaka, I., Spectrochim. Acta, 25A, 263 (1969).
20. Fowles, G.W.A. & Gadd, K.F., J. Chem. Soc., A, 2232 (1970).
21. Roland, G., Gilbert, B. & Duyckaerts, G., Spectrochim. Acta, 28A, 835 (1972).

22. Clark, R.J.H., Halogen Chemistry, New York, Academic Press, Edited by Viktor Gutman, V.3, 85-121 (1967).
23. Adams, D.M., Metal-Ligand and Related Vibrations, London, Edward Arnold, 1967.
24. Adams, D.M., Molecular Spectroscopy, Amsterdam, Elsevier, Edited by Peter Hepple, 29-41, 1968.
25. Wilson, E.B., Decius, J.C. & Cross, P.C., "Molecular Vibrations", New York, McGraw-Hill, p.334, 1955.
26. Barish, W.B., Behnke, G.T. & Nakamoto, K., "Applied Spectroscopy", 22 337 (1968).
27. Loader, J., "Basic Laser Raman Spectroscopy", Heyden & Son, p. 32, 1970.
28. Klaboe, P. & Grundnes, J., Spectrochim. Acta, 24A, 1905 (1968).
29. Halverson, F., Stamm, R.F. & Whalen, J.J., J. Chem. Phys., 16, 808 (1948).
30. Jakobsen, R.J., Spectrochim. Acta, 21, 127 (1965).
31. Stanoin, I., Paraschiv, M., Romas, E. & Balaban, A.J., Spectrochim. Acta, 28A, 1001 (1972).
32. Ohsaku, M., Shiro, Y. & Murata, H., Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 113 (1972).
33. Beattie, I.R., Gilson, T.R. & Ozin, G.A., J. Chem. Soc. (A), 2772 (1968).
34. Beattie, I.R., Milne, M., Webster, M., Blayden, H.E., Jones, P.J., Killeen, R.C.G. & Lawrence, J.L., J. Chem. Soc. (A), 482 (1969).
35. Hulme, R., Leigh, G.L. & Beattie, I.R., J. Chem. Soc. 366 (1960).
36. Nakamoto, K., Angew. Chem. Internat. Edit./vol. 11, 8, 666 (1972).
37. Baldwin, D.A. & Clark, R.J.H., J. Chem. Soc. (A), 1725 (1971).
38. Clark, R.J.H. & Errington, W., Inorg. Chem., 5, 650 (1966).
39. Nakamoto, K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Second Ed., New York, Wiley-Interscience, p. 109 e p. 123, 1070.
40. Beattie, I.R., McQuillan, G.P., Rule, L. & Webster, M., J. Chem. Soc. 1514 (1963).

41. Purcell, K.F. & Drago, R.S., J. Amer. Chem. Soc. 88, 919 (1966).
42. Shriver, D.F. & Swanson, B., Inorg. Chem. 10, 1354 (1971).
43. Overend, J. "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", M. Davies American Elsevier, New York, Cap. 10, 352, 1963.
44. Allkins, J.R. & Hendra, P.J., Spectrochim. Acta, 24A, 1305 (1968).
45. Ohsaku, M., Shiro, Y. & Murata, H., Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 956 (1972).
46. Shimanouchi, T., "Physical Chemistry an Advanced Treatise", Edit. by Eyring, Henderson and Jost, Academic Press, cap. 6, 233, 1970.
47. Nakamoto, K., "Developments in Applied Spectroscopy", Edit. by J.E. Forrete and E. Lauterman, Plenum Press, V. 3, 158, 1964.
48. Hase, Y., comunicação particular.
49. Shimanouchi, T., "Computer Program, BGLZ and LSMB", The University of Tokyo (1968).
50. Clark, R.J.H., Hunter, B.K. & Rippon, D.M., Inorg. Chem., 11, 56 (1972).
51. Webster, M. & Blayden, H.E., J. Chem. Soc. (A), 2443 (1969).
52. Benedetti, E. & Cecchi, P., Spectrochim. Acta, 28A, 1007 (1972).
53. Kanesaka, I., Takeda, K. & Kawai, K., Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 650 (1972).
54. Bronswyk, W., Clark, R.J.H. & Maresca, L., Inorg. Chem., 8, 1395 (1969).
55. Fujiyama, T. & Shimanouchi, T., Spectrochim. Acta, 20, 829 (1964).
56. Kanesaka, I. Hase, Y. & Kawai, K., Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1595 (1972).

APÊNDICE I

REPRODUÇÕES DE ESPECTROS RAMAN

Nas figuras de 1 a 9 encontram-se as reproduções dos espectros Raman dos 9 adutos em estudo, na região de 500 a 20 cm^{-1} , bem como as condições experimentais em que eles foram obtidos.

(*) Nos espectros a banda assinalada refere-se à banda para_sita do instrumento.

fig.1 - Espectro Raman de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

fig.2 - Espectro Raman de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CD}_3\text{CN}$ fig.3- Espectro Raman de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$

EXC 5145 Å
 VOL 1400 V
 FEN 150/150/150μ
 VAR 20 cm⁻¹/min
 REG .5"/min
 GAN 1 x 10⁻⁹ A
 C T 3 seg

fig.4- Espectro Raman de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

EXC 6471 Å
 VOL 1400
 FEN 250/250/250μ
 VAR 10 cm⁻¹/min
 REG .25"/min
 GAN 3 x 10⁻⁹ A
 C T 10 seg

fig.5- Espectro Raman de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$

fig.6 - Espectro Raman de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ fig.7- Espectro Raman de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$

fig. 8 - Espectro Raman de $\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ fig.9 - Espectro Raman de $\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$

APÊNDICE II

ANÁLISE EM COORDENADAS NORMAIS

1. Definições

Em cálculos de constantes de força são de uso corrente os seguintes símbolos com seus respectivos significados:

X - Coordenadas cartesianas dos átomos.

R - Coordenadas de deslocamento interno.

B_R - Matriz de transformação de coordenadas cartesianas para coordenadas internas, isto é,

$$R = B_R X$$

S - Coordenadas de simetria interna.

U - Matriz de transformação de coordenadas internas para as de simetria, ou seja,

$$S = U R$$

B_S - Matriz de transformação de coordenadas cartesianas para as de simetria, ou melhor,

$$S = B_S X$$

F_R - Matriz das constantes de força no espaço das coordenadas internas.

F_S - Matriz das constantes de força no espaço das coordenadas de simetria.

G_R - Inverso da matriz da energia cinética no espaço das coordenadas internas.

G_S - Inverso da matriz da energia cinética no espaço das coordenadas de simetria.

M - Matriz diagonal cujos elementos são as massas atômicas.

M^{-1} - Matriz diagonal cujos elementos são os recíprocos da massa do i -ésimo átomo, μ_i .

2. Cálculo das frequências vibracionais e distribuição da energia potencial

O cálculo foi efetuado utilizando-se 4 programas.

I - Programa FSMP

Este programa calcula os elementos da matriz Z_S . São necessários os seguintes dados de entrada:

- a) Coordenadas cartesianas dos átomos.
- b) Índices das coordenadas de deslocamento interno.
- c) Índices das constantes de força.
- d) Matriz U.

Estes dados permitem calcular a matriz Z_S pela expressão:

$$Z_S = U Z_R \tilde{U}$$

onde $\tilde{U}$ é a matriz transposta de U e Z_R é a matriz dos coeficientes das constantes de força da matriz F_R .

II - Programa BSMP

Este programa calcula os elementos da matriz B_R . Dados de entrada:

- a) Coordenadas cartesianas dos átomos.
- b) Índices das coordenadas de deslocamento interno.

A matriz B_R é calculada usando o método de vetor S de Wilson. Neste método a matriz σ é obtida pela expressão:

$$R = \sigma \cdot \rho$$

onde ρ é o vetor de deslocamento dos átomos.

As componentes σ_{ij} dos elementos da matriz, nas direções x, y e z, correspondem aos elementos da matriz B_R , que satisfaz a expressão:

$$R = B_R X$$

III - Programa GSMP

Destina-se ao cálculo da matriz L_G^0 .

Entrada:

- a) Matriz B_R .
- b) Massas atômicas.
- c) Matriz U .

A partir das matrizes U e B_R calcula-se a matriz B_S .

$$B_S = U B_R \tilde{U}$$

Utilizando-se as matrizes B_S e M^{-1} , calcula-se a matriz G_S .

$$G_S = B_S M^{-1} \tilde{B}_S$$

Em seguida, diagonaliza-se a matriz G .

$$\tilde{L}_G G_S L_G = \Lambda_S$$

onde Λ_S é a matriz auto-valor e a matriz L_G^0 é a matriz auto-valor.

Finalmente, calcula-se a matriz L_G^0 .

$$L_G^0 = L_G \Lambda_S^{-1/2}$$

onde

$$\tilde{L}_G^0 G_S L_G^0 = E.$$

IV - Programa NCA 02

Este programa calcula as frequências vibracionais e a distribuição de energia potencial.

Entrada:

- a) Constante de força.
- b) Matriz L_G^0
- c) Matriz Z_S

As frequências vibracionais são calculadas da seguinte forma:

Calcula-se a matriz F_S a partir de:

$$F_S = \sum_{h=1}^m Z_S^h k_h$$

Utilizando-se as matrizes L_G^0 e F_S calcula-se a matriz F_C .

$$F_C = \tilde{L}_G^0 F_S L_G^0$$

Diagoniza-se a matriz F_C e obtém-se a matriz auto-valor Λ_C .

$$\tilde{L}_C F_C L_C = \Lambda_C$$

A matriz auto-valor Λ e a matriz auto-vetor L da matriz GF é dada por:

$$\Lambda = \Lambda_C$$

$$\Lambda = \begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & 0 & .. \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 & .. \\ 0 & 0 & \lambda_3 & 0 & .. \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_4 & . \\ . & . & . & . & . \end{vmatrix}$$

$$L_S = L_G^O L_C$$

As frequências vibracionais são calculadas pela expressão:

$$\nu_i = 1302,83 \times \lambda_i^{1/2}$$

Os elementos da distribuição de energia potencial entre as coordenadas de simetria e os modos normais são calculados por:

$$(DEP)_{ij} = \frac{(L_{ij})^2 (F_S)_{ii} \times 100}{\lambda_j}$$

Os elementos da matriz Jacobiana são calculados pela expressão:

$$J_{ih} = 848686,0 \times \frac{(\tilde{L}_S z_S^h L_S)_{ii}}{\nu_i}$$

Os elementos da matriz da distribuição de energia potencial, entre as constantes de força e os modos normais, são calculados utilizando os elementos da matriz Jacobiana, através da expressão:

$$(DEPFC)_{ij} = \frac{J_{ij} k_j}{\nu_i} \times 200$$

O cálculo desta distribuição de energia potencial determina a contribuição de cada constante de força, permitindo ajustar mais facilmente seus valores.