

ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS DA MOLÉCULA
(CH₃)₃PO LIVRE E EM COMPLEXOS COM MCl₅
(M = Sb, Nb e Ta)

*Normal coordinate analyses of (CH₃)₃PO as free molecule and
in complexes with MCl₅ (M = Sb, Nb e Ta)*

O.L. Alves e Y. Hase
Universidade de Campinas — Instituto de Química,
Campinas, SP — CP. 1170

RESUMO

As análises de coordenadas normais para a molécula (CH₃)₃PO livre e coordenada aos pentacloreto dos metais Sb, Nb e Ta foram feitas usando-se o campo de força de Urey-Bradley modificado. As constantes de força foram ajustadas aplicando-se o método dos quadrados mínimos para reproduzir as frequências fundamentais observadas. As constantes de força de estiramento das ligações químicas PO e PC mostraram consideráveis variações após a coordenação.

ABSTRACT

Normal coordinate analyses of (CH₃)₃PO as free molecule and coordinated to metal pentachlorides of Sb, Nb, and Ta were carried out using modified Urey-Bradley force field. The force constants were adjusted applying the least squares method to reproduce the fundamental frequencies observed. The stretching force constants K_{PO} and K_{PC} have shown considerable variations upon coordination.

INTRODUÇÃO

O espectro vibracional e a análise de coordenadas normais do trimetilfosfinóxido (TMPO) têm sido estudados por diversos autores⁽¹⁻⁵⁾. Entretanto na maioria dos trabalhos,

as constantes de força calculadas provém de modelos simplificados de campo de força ou tratam os grupos metálicos como pontos de massa.

O TMPO por outro lado forma um número muito grande de complexos não só com metais de transição (6-10) como também com haletos dos grupos III, IV e VB (11-13) daí, o interesse em se estudar as mudanças verificadas nas frequências deste ligante após a complexação.

Neste trabalho é feita a análise de coordenadas normais para o TMPO livre e nos complexos com $SbCl_5$, $NbCl_5$ e $TaCl_5$. Usaremos os valores das constantes de força calculados para discutir as principais variações ocorridas já que elas, em princípio, podem nos dar uma idéia da natureza das ligações.

ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS

As análises de coordenadas normais foram realizadas usando-se o método da matriz GF de Wilson (14). As matrizes foram calculadas usando-se um programa escrito em linguagem Fortran IV por Hase (15-16) e processados no Centro de Computação da UNICAMP em um computador eletrônico modelo PDP-10. As distâncias de ligação utilizadas nestes cálculos foram $r(PO) = 1,49 \text{ \AA}$, $r(PC) = 1,81 \text{ \AA}$ e $r(CH) = 1,09 \text{ \AA}$ (6). Todos os ângulos de valência foram assumidos como tetraédricos.

O TMPO pode ser interpretado como pertencente ao grupo pontual C_{3v} . Desta forma teremos 36 vibrações distribuídas entre três espécies de simetria: $8A_1$, $4A_2$ e $12E$. As vibrações das espécies A_1 e E são ativas, tanto no espectro infravermelho como no Raman, enquanto que as da espécie A_2 são inativas em ambos. As frequências usadas nos cálculos foram obtidas da literatura (17-18).

Os cálculos foram realizados usando-se o campo de força de Urey-Bradley Modificado (19) sendo usadas as coordenadas internas definidas na Fig. 1 e as coordenadas de simetria da Tabela 1. O modo torsional de espécie E foi assumido com frequência igual a zero. Foram introduzidas as constantes de força de tensão intramolecular para os grupos OPC, e

CCH_3 , como também as interações trans e gauche para os ângulos OPC-PCH e CPC-PCH. As constantes de força foram definidas em mdinas/Å exceto para as constantes de interação trans, gauche e tensão intramolecular definidas em mdinas.Å.

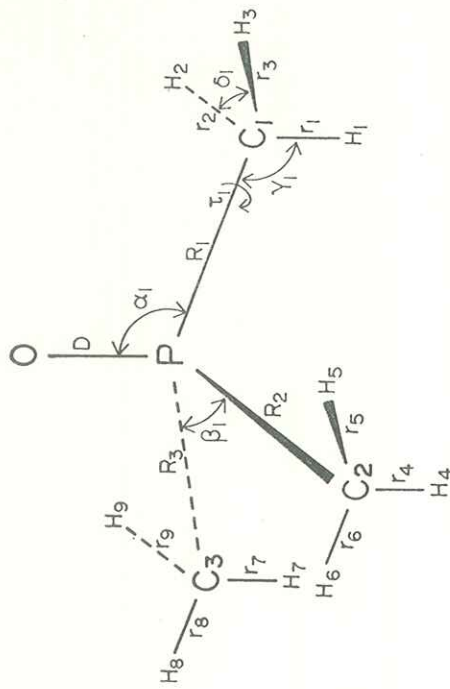


FIGURA 1 — Coordenadas Internas

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O TMPO sofre, após a complexação, algumas variações nas suas frequências fundamentais como pode ser visto nas Tabelas de 2 à 5. Todavia, três delas merecem particular atenção já que estão associadas às ligações PO e PC as quais, devido a maior proximidade com a nova ligação formada, é de se esperar, que sejam as que sofram seus efeitos em maior extensão. As discussões das atribuições de frequência do ligante livre e dos complexos $SbCl_5 \cdot TMPO$, $NbCl_5 \cdot TMPO$ e $TaCl_5$ foram feitas em detalhe (17-18).

Os resultados da análise de coordenadas normais mostram uma boa concordância entre as frequências calculadas e observadas, o que não só confirma as atribuições propostas, como também, que os conjuntos de constantes de força calculados são bastante aceitáveis (Tabela 6).

TABELA 1 — (continuação)

Espécie A ₁		
S ₁	= ΔD	ρ CH ₃
S ₂	= Δ[R ₁ +R ₂ +R ₃]/√3	δ _a CH ₃
S ₃	= Δ[r ₁ +r ₂ +r ₃ +r ₄ +r ₅ +r ₆ +r ₇ +r ₈ +r ₉]/3	δ _a CH ₃
S ₄	= Δ[(2r ₁ -r ₂ -r ₃)+(2r ₄ -r ₅ -r ₆)+(2r ₇ -r ₈ -r ₉)]/√18	τ(P-C)
S ₅	= Δ[(α ₁ +α ₂ +α ₃)-(β ₁ +β ₂ +β ₃)]/√6	
S ₆	= Δ[(δ ₁ +δ ₂ +δ ₃ +δ ₄ +δ ₅ +δ ₆ +δ ₇ +δ ₈ +δ ₉)-(γ ₁ +γ ₂ +γ ₃ +γ ₄ +γ ₅ +γ ₆ +γ ₇ +γ ₈ +γ ₉)]/√18	
S ₇	= Δ[(2γ ₁ -γ ₂ -γ ₃)+(2γ ₄ -γ ₅ -γ ₆)+(2γ ₇ -γ ₈ -γ ₉)]/√18	
S ₈	= Δ[(2δ ₁ -δ ₂ -δ ₃)+(2δ ₄ -δ ₅ -δ ₆)+(2δ ₇ -δ ₈ -δ ₉)]/√18	
Espécie A ₂		
S ₉	= Δ[(r ₂ -r ₃)+(r ₅ -r ₆)+(r ₈ -r ₉)]/√6	ν _a CH ₃
S ₁₀	= Δ[(γ ₂ -γ ₃)+(γ ₅ -γ ₆)+(γ ₈ -γ ₉)]/√6	ρ CH ₃
S ₁₁	= Δ[(δ ₂ -δ ₃)+(δ ₅ -δ ₆)+(δ ₈ -δ ₉)]/√6	δ _a CH ₃
S ₁₂	= Δ[(τ ₁ +τ ₂ +τ ₃)]/√3	τ(P-C)
Espécie E		
S ₁₃	= Δ[2R ₁ -R ₂ -R ₃]/√6	ν _a PC ₃
S ₁₄	= Δ[2(r ₁ +r ₂ +r ₃)-(r ₄ +r ₅ +r ₆)-(r ₇ +r ₈ +r ₉)]/√18	ν _s CH ₃
S ₁₅	= Δ[2(2r ₁ -r ₂ -r ₃)-(2r ₄ -r ₅ -r ₆)-(2r ₇ -r ₈ -r ₉)]/6	ν _a CH ₃
S ₁₆	= Δ[(r ₅ -r ₆)-(r ₈ -r ₉)]/2	ν _a CH ₃
S ₁₇	= Δ[2α ₁ -α ₂ -α ₃]/√6	ρP ₀
S ₁₈	= Δ[2β ₁ -β ₂ -β ₃]/√6	δ _s PC ₃
S ₁₉	= Δ[2(δ ₁ +δ ₂ +δ ₃ -γ ₁ -γ ₂ -γ ₃)-(δ ₄ +δ ₅ +δ ₆ -γ ₄ -γ ₅ -γ ₆)-(δ ₇ +δ ₈ +δ ₉ -γ ₇ -γ ₈ -γ ₉)]/6	δ _s CH ₃
S ₂₀	= Δ[2(2γ ₁ -γ ₂ -γ ₃)-(2γ ₄ -γ ₅ -γ ₆)-(2γ ₇ -γ ₈ -γ ₉)]/6	ρ CH ₃

$$S_{21} = \Delta[(\gamma_5 - \gamma_6) - (\gamma_8 - \gamma_9)]/2$$

$$S_{22} = \Delta[2(2\delta_1 - \delta_2 - \delta_3) - (2\delta_4 - \delta_5 - \delta_6) - (2\delta_7 - \delta_8 - \delta_9)]/6$$

$$S_{23} = \Delta[(\delta_5 - \delta_6) - (\delta_8 - \delta_9)]/2$$

$$S_{24} = \Delta[\tau_2 - \tau_3]/\sqrt{2}$$

v = estiramento; δ = deformação; ρ = "rocking"; τ = torção;

s = simétrico e a = assimétrico.

TABELA 2

Frequências Observadas e Calculadas (cm⁻¹), e Distribuição de Energia Potencial para o TMPO Livre

Espécie	Obs.	Calc.	DEPa
A ₁ :	2980	2980	100S ₂
	2945	2945	100S ₃
	1419	1423	62S ₇ + 20S ₈
	1335	1320	97S ₆
	1150	1150	85S ₁
	860	866	80S ₈ + 49S ₇
	669	671	98S ₂
	321	327	118S ₅
E:	2980	2983	92S ₁₆
	2980	2978	93S ₁₅
	2945	2945	100S ₁₄
	1444	1443	61S ₂₁ + 15S ₂₃
	1409	1406	55S ₂₀ + 22S ₂₂
	1292	1305	105S ₁₉
	949	946	74S ₂₃ + 21S ₂₁
	860	858	75S ₂₂ + 43S ₂₀
	743	742	94S ₁₃
	364	360	99S ₁₈ + 17S ₂₁
	250	248	172S ₁₇ + 76S ₂₀
	0	0	—

* Os valores menores que 10 foram omitidos.

TABELA 3

Frequências Observadas e Calculadas (cm⁻¹), e Distribuição de Energia Potencial para o TMPO (SbCl₃).

Espécie	Obs.	Calc.	Dep ^a
A ₁ :	3003	3003	100S ₄
	2928	2928	100S ₃
	1426	1419	62S ₇ + 21S ₈
	1323	1315	103S ₆
	1043	1042	81S ₁ + 10S ₈
	879	890	71S ₈ + 43S ₇
	690	691	95S ₂
	289	291	104S ₅
	3003	3005	79S ₁₆ + 21S ₁₅
	3003	3002	80S ₅₁ + 21S ₁₆
	2928	2928	100S ₁₄
	1417	1426	63S ₁₂ + 19S ₂₃
	1395	1396	58S ₂₀ + 25S ₂₂
	1306	1309	105S ₁₉
E:	962	947	75S ₂₄ + 26S ₂₁
	879	886	75S ₂₂ + 47S ₂₀
	772	773	99S ₁₃
	403	401	94S ₁₇
	275	275	108S ₁₈ + 18S ₁₇ + 16S ₂₁
	0	0	—

^a Os valores menores que 10 foram omitidos.

TABELA 4

Frequências Observadas e Calculadas (cm⁻¹), e Distribuição de Energia Potencial para o TMPO (NbCl₅).

Espécie	Obs.	Calc.	Dep ^a
A ₁ :	2990	2990	100S ₄
	2913	2913	100S ₃
	1403	1406	62S ₇ + 21S ₈
	1313	1307	103S ₆
	1058	1057	85S ₁
	867	880	75S ₈ + 45S ₇
	682	683	96S ₂
	286	293	106S ₅
	2990	2992	80S ₁₆ + 20S ₁₅
	2990	2989	80S ₁₅ + 20S ₁₆
	2913	2913	100S ₁₄
E:	1414	1420	62S ₁ + 18S ₂₃
	1393	1386	57S ₂₀ + 25S ₂₂
	1304	1305	103S ₁₉
	957	942	75S ₂₃ + 24S ₂₁
	867	873	74S ₂₂ + 47S ₂₀
	771	772	101S ₁₃
	413	409	97S ₁₇
	264	262	116S ₁₈ + 30S ₁₇ + 19S ₂₁ + 11S ₂₀
	0	0	—

^a Os valores menores que 10 foram omitidos.

TABELA 5

Frequências Observadas e Calculadas (cm⁻¹), e Distribuição de Energia Potencial para o TMPO (TaCl₅).

Espécie	Obs.	Calc.	Dep ^a
A ₁ :	2991	2991	100S ₄
	2913	2913	100S ₃
	1405	1408	61S ₇ + 21S ₈
	1314	1364	100S ₆
	1079	1079	86S ₁ + 46S ₇
	868	881	75S ₈
	683	684	96S ₂
	295	290	112S ₅ + 13S ₆
	2991	2993	80S ₁₆ + 21S ₁₅
	2991	2990	80S ₁₅ + 21S ₁₆
E:	2913	2913	100S ₁₄
	1413	1420	62S ₂₁ + 18S ₂₂
	1394	1386	56S ₂₀ + 25S ₂₂
	1302	1302	104S ₁₉
	958	946	74S ₂₃ + 23S ₂₁
	868	873	73S ₂₂ + 47S ₂₀
	771	772	99S ₁₃
	413	415	97S ₁₇
	264	268	116S ₁₈ + 30S ₁₇ + 20S ₂₁ + 11S ₂₀
	0	0	—

^a Os valores menores que 10 foram omitidos.

TABELA 6

Constantes de Força Calculadas.^a

	TMPO (SbCl ₅)	TMPO (NbCl ₅)	TMPO (TaCl ₅)
K _{PO}	8,135	6,352	6,619
K _{PC}	1,971	2,256	2,231
K _{CH}	4,598	4,620	4,577
H _{OPC}	0,360	0,458	0,503
H _{CPC}	0,350	0,203	0,191
H _{PCH}	0,347	0,329	0,326
H _{HCH}	0,190	0,201	0,198
F _{O...C}	-0,172	0,006	-0,005
F _{C...C}	0,381	0,201	0,216
F _{P...H}	0,404	0,427	0,422
F _{H...H}	0,057	0,055	0,056
κ _{OPC₃}	-0,031	-0,388	-0,455
κ _{CCH₃}	-0,163	-0,153	-0,150
Y _{PC}	0,000	0,000	0,000
I _{PC,PC}	0,023	0,119	0,069
I _{CH,CH}	0,045	0,003	-0,001
I _{rOPC, PCH}	0,230	-0,002	0,006
I _{tOPC, PCH}	-0,463	-0,363	-0,480
I _{rCPC, PCH}	0,071	-0,021	-0,047
I _{tCPC, PCH}	0,283	0,166	0,168

^a K = const. de força de estiramento, H = constante de força de deformação de ângulo de valência, F = const. de força de repulsão entre dois átomos não ligados, κ = const. de força de tensão intramolecular, I_r, I_t = const. de força de interação trans e gauche e I = const. de força de interação estiramento-estiramento.

A distribuição de energia potencial (DEP) para todos os casos estudados mostram que as frequências de estiramento PO e PC, esta simétrica e assimétrica, são muito pouco acopladas com outras vibrações de modo que, as variações ocorridas sugerem modificações na natureza destas ligações.

A experiência tem mostrado que podemos correlacionar as constantes de força com a força das ligações, apesar disto não ser uma relação necessária, desde que a constante de força mede a curvatura da superfície potencial dos núcleos na posição de equilíbrio, enquanto que, a força de ligação está associada com a altura do potencial.

A constante de força K_{PO} , cujo valor no ligante livre é 8,135 mdinas/Å, passa para os valores 6,352, 6,619 e 6,968 mdinas/Å respectivamente para Sb, Nb, e Ta. Estes dados indicam que a ligação PO sofreu um enfraquecimento após a coordenação que, no caso, foi mais acentuada para o complexo com o antimônio.

Por sua vez a constante de força K_{PC} , que no TMPO livre tem o valor de 1,971 mdinas/Å, e nos complexos apresenta os valores 2,256, 2,231 e 2,223 mdinas/Å refletem um fortalecimento da ligação PC. Podemos interpretar todos estes resultados como decorrentes de variações na estrutura eletrônica do ligante como um todo, na complexação.

Os elementos de matriz L para as vibrações PO sugerem a existência de acoplamento mecânico com a vibração de deformação CPC simétrica, não obstante os dados de distribuição de energia potencial não o indicar.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) L.W. Daasch e D.C. Smith, J. Chem. Phys., 19, 22 (1951).
- 2) R. Pantzer, W. Schmidt e J. Goubeau, Z. anorg. all. Chem., 395, 262 (1973).
- 3) D. Köttgen, H. Stoll, R. Pantzer, A. Lentz e J. Goubeau, 389, 269 (1972).
- 4) H. Rojhtantalab e J.W. Nibler, Spectrochim. Acta, 32A, 519 (1976).

- 5) F. Choplin e G. Kaufmann, ibidem, 26A, 1481 (1970).
- 6) R.H. Pickard e J. Kenyon, J. Chem. Soc., 89, 262 (1906).
- 7) A.M. Brodie, S.H. Hunter, G.A. Rodley e C.J. Wilkins, J. Chem. Soc. (A), 2039 (1968).
- 8) F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame e R.D. Soderberg, Inorg. Chem., 6, 1162 (1963).
- 9) F.A. Cotton e R.H. Soderberg, J. Am. Chem. Soc., 85, 2402 (1963).
- 10) P. Gans e B.C. Smith, J. Chem. Soc., 4172 (1964).
- 11) M. Zackrisson e K.I. Aldén, Acta Chem. Scand., 14, 994 (1960).
- 12) S.H. Hunter, V.M. Langford, G.A. Rodley e C.J. Wilkins, J. Chem. Soc., 305 (1968).
- 13) I. Lindqvist e G. Olofsson, Acta Chem. Scand., 13, 1753 (1959).
- 14) E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius and P.C. Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, New York (1955).
- 15) Y. Hase e O. Sala, "Programas de Computação para a Análise de Coordenada Normal", Instituto de Química, USP (1973).
- 16) Y. Hase e O. Sala, "Input Instructions of Computer Programs for Normal Coordinate Analysis", Instituto de Química, USP (1973).
- 17) O.L. Alves, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, (1977).
- 18) Y. Hase e O.L. Alves, (a ser publicado).
- 19) T. Shimanouchi, "Physical Chemistry-An Advanced Treatise", Academic Press, Inc., New York, cap. 6 (1970).