

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURA DE CARBONIL METALS

A.E. Mauro* e O. Sala**

*Instituto de Química de Araraquara, UNESP

**Instituto de Química da USP.

SUMÁRIO

A espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman), além de fornecer elementos para distinguir um composto de outro e de possibilitar o reconhecimento de similaridades estruturais dentro de uma série, permite obter informações a respeito da natureza da ligação química (ordem de ligação) e da simetria molecular. Seu emprego na química de carbonilos é muito grande.

ABSTRACT

Vibrational spectroscopy (infrared and Raman), besides to give means for distinguishing a compound from another and to make possible recognize structural similarities in a serie, permits to gain informations about the nature of the chemical bond (bond order) and of the molecular symmetry. Its use in carbonyl chemistry is extensive.

1. Frequências de Estiramento CO. Importância do Estado Físico da Amostra.

A maioria dos trabalhos em que se faz uso da espectroscopia vibracional para o estudo de carbonil metais, com fins estruturais, limita-se à observação do número de bandas na região de estiramento CO ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$). Basicamente o procedimento adotado é o seguinte: admitindo uma determinada estrutura para a molécula e por conseguinte um grupo de ponto, calcula-se o número de bandas de estiramento CO esperadas. Dependendo da concordância deste valor com o experimental a estrutura postulada é aceita ou recusada.

Apesar do elevado número de trabalhos publicados adotando o procedimento descrito julgamos conveniente efetuar uma apreciação do mesmo. Em compostos contendo, além dos grupos CO, outro(s) ligante(s) considera-se muitas vezes ao invés da simetria global da molécula, apenas a simetria local do agrupamento carbonilos-metal, admitindo neste caso simetria esférica para o(s) outro(s) ligante(s). A concordância do espectro vibracional com a simetria de um agrupamento local da molécula, ao invés da concordância com a simetria global, ocorre quando o acoplamento entre estes grupos locais é pequeno.

Para compostos octaédricos do tipo $\text{RM}(\text{CO})_5$ (R = C_6H_5 , C_6F_5 , CH_3 , HCFClCF_2 , HCF_2CFCl , etc.; M = Mn, Re) a simetria local seria C_{4v} , sendo previstas 4 frequências de estiramento CO ($2A_1$, E, B_1). Desses modos, os de espécies A_1 e E são ativos tanto no Raman quanto no infravermelho e B_1 apenas no Raman. Contudo, os espectros de absorção no infravermelho (iv)

das amostras em solução (1,2), mostrando o desdobramento da banda correspondente ao modo E e o aparecimento de outra correspondente ao modo B₁ à medida em que o ligante torna-se mais assimétrico (HCFClF₂, HCF₂CFCl), denotam um abaixamento de simetria.

Os espectros no iv de carbonilos do tipo : Fe(CO)_{5-n}L⁽³⁾ (L= fosfina terciária), Ni(CO)_{4-n}L⁽⁴⁾ em solução e de (H₃Ge)₂Fe(CO)₄⁽⁵⁾ em estado gasoso também são consistentes com as regras de seleção resultantes da simetria local. O mesmo ocorre com os espectros em solução de derivados contendo ligação metal-metal^(6,7) R₃MCo(CO)₄ (R= C₂H₅, Cl, etc. ; M = Ge, Sn, Pb), entretanto a medida em que o ligante torna-se mais assimétrico há o desdobramento da banda de espécie E como em H₂MeSiCo(CO)₄⁽⁸⁾.

Os espectros no iv dos polinucleares [M(CO)₄X]₂ (X= Cl, Br, I e M= Mn, Tc, Re) e Os₃(CO)₁₂⁽¹⁰⁾ em solução também são concordantes com o previsto pela simetria local. Para os Os₃(CO)₁₂, p.ex., a simetria global é D_{3h} ao passo que os espectros vibracionais concordam com a simetria local ao redor do metal, que é C_{2v}. Já para o Co₄(CO)₁₂ o espectro na região de 2000 cm⁻¹ é governado pelas regras de seleção da simetria total da molécula⁽¹¹⁾.

Espectros vibracionais dos íons X₃MFe(CO)₄⁻ (X= Cl, Br; M= Ge, Sn) em solução foram interpretados com base numa simetria C_{3v}⁽¹²⁾. O mesmo foi possível para compostos do tipo LFe(CO)₄ (L= (C₆H₅)₃P, (CH₃O)₃P, (C₆H₅O)₃P, etc.)⁽¹³⁾, embora

quando L= (CH₃O)₃P haja levantamento da degenerescência.

O estado no qual os espectros são obtidos é importante e merece ser abordado. A comparação dos espectros Raman e iv somente é plausível caso se refira ao composto no mesmo estado. Atribuições incorretas das frequências de estiramento CO podem resultar em virtude da comparação de espectros Raman e iv em estados diferentes. No estado gasoso as forças de interação entre as moléculas são praticamente desprezíveis e portanto o número e a atividade dos modos de estiramento CO correspondem aos preditos pelo grupo de ponto da molécula isolada. Entretanto, é escasso o número de trabalhos em tal estado⁽¹⁴⁾.

Espectros em soluções, quando possíveis devem preferencialmente ser medidos em solventes apolares. O emprego de solventes polares pode acarretar interações soluto-solvente e um consequente abaixamento na simetria da molécula. Além dos usuais deslocamentos nas frequências de estiramento CO e aumento na largura da banda, os espectros em solução evidenciam em alguns casos modificações na própria estrutura dos complexos e devem, portanto, ser analisados com a máxima cautela. Cite-se como exemplo as alterações nas estruturas dos compostos [Fe(CO)₂(π-C₅H₅)₂ e Co₂(CO)₈⁽¹⁵⁾ (figura 1), onde os solventes são respectivamente CHCl₃ e C₅H₁₂.

Nos espectros de amostras no estado sólido surgem os efeitos de campo cristalino ocasionando frequentemente o desdobramento de bandas. Se as interações intermoleculares são pequenas os espectros serão semelhantes aos de soluções. As re-

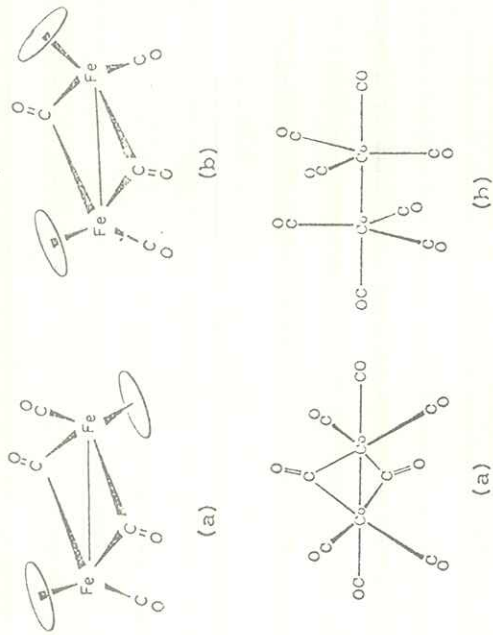


FIGURA 1 - Estruturas de $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ e $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.
(a) - no estado sólido; (b) - em solução.

gras de seleção são governadas muitas vezes pelo grupo de ponto da simetria local ("site") da molécula no cristal, sendo este um subgrupo do grupo de ponto da molécula isolada. Em outros casos, a interpretação dos espectros somente é possível caso seja considerado o grupo de fator, ou seja, a simetria da própria cela unitária.

É comum ocorrer apenas o desdobramento de bandas correspondentes à vibrações degeneradas, ou por efeito de campo cristalino ou pelo fato da simetria local da molécula no cristal ser menor que a simetria da molécula isolada.

Uma situação mais complexa pode ocorrer quando houver mais de uma molécula por cela unitária com acoplamento não desprezível. É o caso, p.ex., de $\text{Co}(\text{CO})_4\text{SiCl}_3$ cuja simetria molecular é C_{3v} e cristaliza no sistema monoclinico com quatro moléculas por cela unitária. O elevado número de frequências de estiramento C_0 observado foi interpretado pelo método do grupo de fator. Como o grupo de espaço era conhecido por medidas de raio-x, foi possível prever o número de frequências de estiramento C_0 ativas no Raman e no iv através da correlação entre o grupo molecular (molécula isolada), o grupo local ("site") da molécula no cristal e o grupo de fator.

Segundo o grupo de ponto da molécula (C_{3v}) seriam esperadas 3 frequências de estiramento C_0 , duas de espécie A_1 e uma de espécie E. Entretanto, no sólido cada vibração de espécie A_1 dá origem a 4 bandas ($A_g + B_g + A_u + B_u$) e cada vibração de espécie E dá origem a 8 bandas ($2A_g + 2B_g + 2A_u + 2B_u$).

Uma comparação rigorosa entre o número de bandas

de estiramento CO predito teoricamente e o obtido experimentalmente ainda é sujeito a outros fatores limitantes. O espectro no iv do composto $(\text{SiH}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁽¹⁷⁾ exemplifica um deles, a degenerescência accidental entre modos de estiramento CO no presente caso envolvendo os modos A_1^{eq} e B_1 .

Outras bandas podem eventualmente ser pouco intensas, fato este que dificulta a atribuição das mesmas como vibrações fundamentais. Nos espectros iv da série $\text{Os}(\text{CO})_4$ ⁽¹⁸⁾ (X = Cl, Br, I) os modos A_1^{eq} e B_2 ocorrem como ombros de uma banda forte associada ao modo de estiramento B_1 . Bandas resultantes da combinação de soma ou diferença de bandas fundamentais correspondentes aos modos de estiramento CO e deformação do ângulo C-M-C contribuem para aumentar as dificuldades na atribuição.

Por fim, a própria natureza química de alguns carbonilos, determinando em alguns casos extrema sensibilidade ao ar e à radiação, requer do experimentador cuidados especiais na obtenção dos espectros iv e Raman para que seja evitada a decomposição das amostras.

2. Vibrações de Estiramento Fe-C e Deformação de Ângulo Fe-C-O e C-Fe-C.

Outras vibrações características no estudo de carbonil metais são as de estiramento Fe-C e deformações de ângulo Fe-C-O e C-Fe-C, contudo a utilidade das mesmas em estudos com fins estruturais é extremamente restrita.

As frequências associadas aos modos de estiramen-

to Fe-C e deformação de ângulo Fe-C-O estão localizadas na faixa espectral compreendida entre 300 e 750 cm^{-1} , aproximadamente. Além da baixa intensidade de algumas bandas fundamentais, degenerescência accidental e levantamento de degenerescência, a presença nesta região de bandas devido ao ligante impossibilita uma atribuição inequívoca dos modos em questão.

Em decorrência do exposto não é de se estranhar que atribuições completas nesta região somente foram viáveis para compostos simples. Entretanto, foi possível pelo menos estabelecer-se regiões de ocorrência dos modos de estiramento e de deformação de ângulo, os primeiros entre 300-500 cm^{-1} e os últimos entre 450-750 cm^{-1} .

Obviamente, há maneiras de se amenizar toda essa problemática, sendo uma delas a substituição isotópica. Substituição isotópica no ligante ou no próprio grupo CO conduz a um acréscimo de resultados possibilitando através da comparação dos espectros (com e sem substituição) uma maior segurança na atribuição. Os modos correspondentes aos estiramentos Ni-C e às deformações Ni-C-O puderam ser distinguidos nos espectros de compostos do tipo $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ (L = PMe_3 , AsMe_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$, PF_3) graças a obtenção de derivados substituídos isotopicamente $\text{Ni}(\text{C}^{18}\text{O})_{4-n}\text{L}_n$ ⁽¹⁹⁾.

As frequências correspondentes aos modos de deformação de ângulo C-Fe-C situam-se em aproximadamente 100 cm^{-1} , podendo ser obtidas pela medida dos espectros Raman. Convém mencionar que nesta mesma região aparecem vibrações do retículo cristalino.

3. *Vibração de Estiramento Metal-Metal*

Atualmente o termo ligação metal-metal é lugar comum em química inorgânica, contudo há alguns anos atrás eram raros os exemplos conhecidos e consequentemente tidos como curiosidade.

A espectroscopia Raman aparece como técnica de primeira linha para detectar a presença de ligações metal-metal em complexos. Embora os modos de estiramento de tais ligações, usualmente situados abaixo de 250 cm^{-1} , sejam inativos ou tenham uma intensidade muito baixa no iv, eles envolvem uma grande variação na polarizabilidade apresentando portanto alta intensidade no espalhamento Raman. Assim, é característico nos espectros Raman de compostos com ligação metal-metal a presença de uma banda forte e fina ao redor de 200 cm^{-1} .

Cronologicamente credita-se a Woodward (20) a primeira evidência por espectroscopia Raman da presença de uma ligação metal-metal, a existente no íon Hg_2^{2+} em meio aquoso.

Outro trabalho pioneiro neste campo foi o de Stamerich e col. (21) que mediram os espectros Raman em solução dos compostos $\text{Hg}|\text{Co}(\text{CO})_4|_2$ e $\text{Cd}|\text{Co}(\text{CO})_4|_2$, efetuando a atribuição das bandas correspondentes aos estiramentos Hg-Co e Cd-Co.

É notório que a introdução de lasers como fontes de excitação ampliou enormemente a gama de aplicação da espectroscopia Raman no estudo dos compostos com ligação metal-metal.

BIBLIOGRAFIA

01. J.B. Wilford e F.G.A. Stone, J. Organometal. Chem., 2, 371 (1964).
02. J.B. Wilford e F.G.A. Stone, Inorg. Chem., 4, 389 (1965).
03. A. Reckziegel e M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., 3, 341 (1965).
04. W.F. Edgell e M.P. Dunkle, Inorg. Chem., 4, 1629 (1965).
05. S. R. Stobart, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 219 (1971).
06. O. Kahn e M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., 10, 137 (1967).
07. D. J. Patmore e W. A. G. Graham, Inorg. Chem., 7, 771 (1968).
08. A. P. Hagen e A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem., 6, 686 (1967).
09. M. A. El-Sayed e H. D. Kaesz, Inorg. Chem., 2, 158 (1963).
10. D. K. Huggins, N. Flitcroft e H. D. Kaesz, Inorg. Chem., 4, 166 (1965).
11. D.L. Smith, J. Chem. Phys., 42, 1460 (1965).
12. W. M. Butler, W. A. McAllister e W. M. Risen Jr., Inorg. Chem., 7, 1702 (1974).
13. D. J. Darensbourg, H.H. Nelson e C. L. Hyde, Inorg. Chem., 9, 2135 (1974).
14. L. M. Haines e M. H. B. Stiddard, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 12, 53 (1969).
15. D.M. Adams, Metal Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Ltd., London, 1967.

16. O. Kahn, M. Bigorgne, M. F. Koenig e A. Loutellier, *Spec trochim. Acta.*, 30A, 1929 (1974).
17. B. J. Ayllett, J.M. Campbell e A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, 12010 (1969).
18. C. W. Bradford, W. van Bronswyk, R. J. H. Clark e R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc. (A)*, 2456 (1968)
19. M. Bigorgne e G. Bouquet, *Compt. Rend.*, C264, 1485 (1967)
20. L. A. Woodward, *Phil. Mag.*, 18, 823 (1934).
21. H. Stammreich, K. Kawai, O. Sala e P. Krumholz, *J. Chem. Phys.*, 35, 2175 (1961).