



INSTITUTO DE QUÍMICA

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE  $TiCl_4$  E  $SnCl_4$

COM IMIDAS ACÍCLICAS

TESE DE MESTRADO

JOÃO CARLOS DE ANDRADE

ORIENTADOR: PROF. DR. YOSHITAKA GUSHIKEM

AN24C  
CAMPINAS  
1975

*Aos meus pais e à Liliانا*

## AGRADEÇO

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem pela excelente e dedicada orientação.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, do Laboratório de Espectroscopia Molecular da U.S.P., pelos espectros Raman.

Ao colega e amigo Oswaldo Luiz Alves pela colaboração, sugestões e comentários.

Ao Prof. Dr. Aderbal Farias Magalhães por algumas contribuições.

Ao Prof. Lauro E.S. Barata pelos espectros  $H^1$ RNM.

Ao Sr. Roberto Siqueira Camargo pelos espectros de massa.

Ao Prof. Dr. Luis Guillermo Bravo e à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ruiess Van Fossen de Bravo pelo auxílio prestado na discussão dos espectros de massa.

À Srta. Rosemary Piva pelo eficiente trabalho datilográfico.

Aos colegas e amigos do Instituto de Química da UNICAMP que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

À direção do Instituto de Química da UNICAMP pelas facilidades que me foram oferecidas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas de estudo recebidas.

## ÍNDICE

	<u>Página</u>
I - Introdução .....	1
II - Objetivos do trabalho .....	5
III - Parte Experimental .....	8
1 - Preparação e Identificação dos Ligantes .....	8
2 - Preparação dos Complexos .....	14
3 - Análises Químicas .....	20
IV - Espectro Vibracional .....	22
a - Discussão dos espectros dos complexos de DA, DP e AP entre 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ .....	23
b - Discussão dos espectros dos complexos de NMDA entre 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ .....	38
c - Discussão do espectro entre 450-200 $\text{cm}^{-1}$ .....	43
V - Espectros de Massa .....	56
VI - Sumario .....	72
VII - Bibliografia .....	74

## I - INTRODUÇÃO

Titânio e Estanho formam uma quantidade inumerável de compostos. Foram preparados compostos de Titânio com número de oxidação - I, 0, II, III e IV, sendo que o seu estado de oxidação IV é o mais comum. O Estanho forma compostos com números de oxidação II e IV.

No estado IV existem algumas semelhanças entre Titânio e Estanho, dentre as quais os raios iônicos (Sn (IV) =  $0,71 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ; Ti (IV) =  $0,68 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ) e os raios covalentes octaédricos (Sn (IV) =  $1,45 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ; Ti (IV) =  $1,36 \overset{\circ}{\text{Å}}$ )<sup>1</sup>.

Os tetrahaletos de Titânio e Estanho, principalmente os tetracloreto, comportam-se como Ácidos de Lewis, e portanto possuem a habilidade de formar adutos com moléculas doadoras de pares eletrônicos. Estes adutos são geralmente sólidos, sendo que o átomo doador nestes complexos pode ser N, P, As, O, S ou Se. Normalmente são obtidas espécies químicas com estequiometrias 1:1 e 1:2, com o metal hexacoordenado. São diversos os tipos de geometrias apresentadas por estes compostos.

Os adutos obtidos podem ser do tipo  $\text{MX}_4 \cdot \text{L}$ ,  $\text{MX}_4 \cdot 2\text{L}$ ,  $\text{MX}_4 \cdot \text{B}$  e  $\text{TiX}_4 \cdot 2\text{B}$  (M = Ti, Sn; X = Halogênio; L = Ligante Monodentado; B = Ligante Bidentado).

Os complexos  $\text{MCl}_4 \cdot \text{L}$  podem ser monômeros com número de coordenação cinco, tais como os complexos  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{PPh}_3$ <sup>2</sup>,  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>3</sup>,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PH}_3$ ,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PH}_2(\text{CH}_3)$ ,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{SeEt}_2$ <sup>5</sup>, e outros, os quais podem possuir simetrias  $\text{C}_{3v}$  ou  $\text{C}_{2v}$ , dependendo se o ligante está ligado ao metal em sua posição axial ou equatorial, respectivamente, ou dímeros com duas pontes de Cloro, com número de coordenação seis, tais como os complexos  $|\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3|_2$  e  $|\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)|_2$ , os quais tiveram suas estruturas determinadas por difração de Raios-X<sup>6,7</sup>.

A maior parte, entretanto, dos complexos formados pelos tetracloreto de Titânio e Estanho são os adutos hexacoordenados do tipo 1:1 e 1:2 ( $MCl_4 \cdot B$  e  $MCl_4 \cdot 2L$ ).

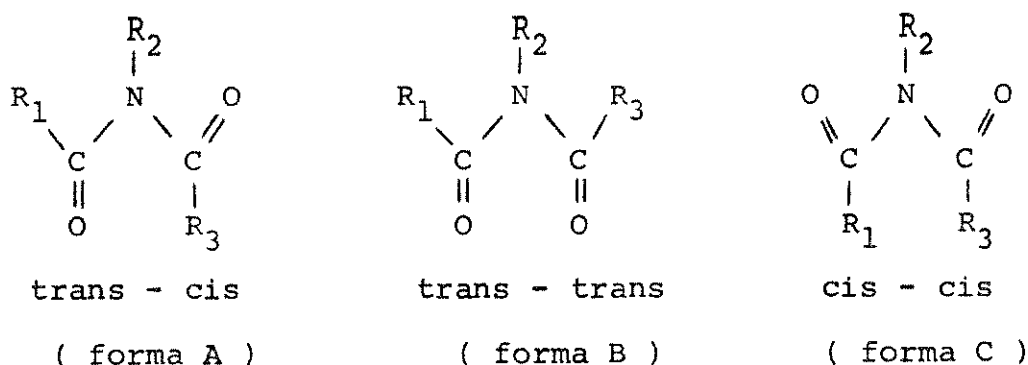
As espécies  $MCl_4 \cdot 2L$  são essencialmente monômeros octaédricos e apresentam configuração cis ou trans, sendo que dentro desta classe de compostos pode-se citar, dentre outros, os adutos de  $TiCl_4$  com dimetilformamida<sup>8</sup>, piridina<sup>9,10,11</sup> (trans), trifenilfosfina, trietilfosfina<sup>5,12</sup>, tetrahydrofurano<sup>13</sup>, acetonitrila<sup>10,14</sup> (cis) e dimetilsulfeto<sup>5</sup> e os de  $SnCl_4$  com piridina<sup>11, 15</sup> (trans), trimetilfosfina (trans), trifenilfosfina (trans)<sup>16,17, 18,19</sup>, acetonitrila (cis)<sup>20</sup>, tetrahydrofurano (trans)<sup>21,22,23</sup>, trifenilarcina<sup>2</sup>, tetrahydrotiofeno (trans)<sup>21,23,24</sup> e oxidicloreto de selênio (cis)<sup>22,25</sup>. O composto de Titânio com oxitricloreto de fósforo, além de formar o dímero<sup>6</sup>, também pode formar um monômero no estado sólido com estequiometria 1:2, o qual teve sua estrutura determinada por Raios-X<sup>26</sup>. Este complexo é isoestrutural do cis- $SnCl_4 \cdot 2POCl_3$ <sup>27</sup>. As estereoquímicas de muitos adutos deste tipo ainda não foram muito bem esclarecidas.

Os complexos do tipo  $MCl_4 \cdot B$  deverão possuir número de coordenação seis com uma estereoquímica mais provável cis-octaédrica. Como exemplos desta série de compostos podemos citar os complexos de  $TiCl_4$  com 2,2' dipiridilo<sup>12,28,29</sup>, 1,10 fenantrolina<sup>28</sup> o-fenilenobis(dimetilarcina)<sup>30</sup>, 1,2 dimetoxietano<sup>31</sup>, etilenobis(dimetilfosfina)<sup>12</sup> e os de  $SnCl_4$  com 2,2' dipiridilo, 1,10 fenantrolina<sup>11</sup>, 1,2 dimetiltioetano, 1,2 dietiltioetano<sup>31</sup> e outros.

O ligante o-fenilenobis(dimetilarcina), além do complexo cis coordenado, forma também com  $Ti(IV)$  um complexo octacoordenado,  $TiCl_4 \cdot 2$  Diars (Diars = o-fenilenobis(dimetilarcina))<sup>30,32</sup>. Além deste, consta também da literatura<sup>33</sup> complexos de  $TiCl_4$  com difosfinas com número de coordenação oito.

Por outro lado, a habilidade de Coordenação das Imidas acíclicas ( $R_1CONR_2COR_3$ ,  $R_1 = R_3 = \text{Alquil}$ ;  $R_2 = H$ ) tem sido demonstrada pelos complexos formados com metais de transição<sup>34</sup> e elementos lantanídicos<sup>35,36,37</sup>.

Nas Imidas acíclicas, a presença de dois grupos  $C = O$  nos possibilita sugerir três configurações com o grupo ( $-CONR_2CO-$   $R_2 = H$ ) planar, diferenciadas pelas posições relativas das duas ligações  $C = O$  com respeito à ligação  $>N-R_2$  ( $R_2 = H$ ) central. São elas:



Entretanto, a possibilidade da existência de estruturas não planares não pode ser desprezada nos casos onde  $R_2 = \text{Alquil}$ , devido a efeitos estéricos.

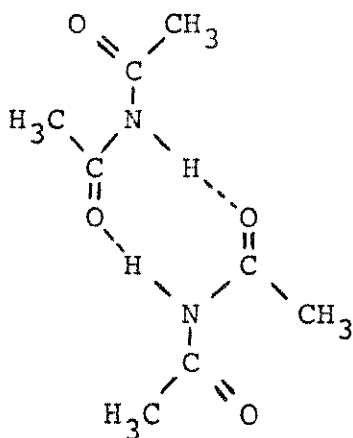
O isomerismo rotacional do grupo Imida ( $-CONR_2CO-$ ;  $R_2 = H$ ) foi estudado para o primeiro membro da série homóloga das Imidas alifáticas, a Diacetamida, DA ( $R_1 = R_3 = CH_3$ ;  $R_2 = H$ )<sup>38,39</sup>. Concluiu-se que a forma trans - cis é a mais comum no estado cristalino e que ela ocorre também em soluções concentradas quando o solvente é não polar, enquanto que a forma B (trans - trans), de simetria mais alta, é instável na forma cristalina, à temperatura ambiente. O espectro vibracional desta Imida foi registrado, sendo que as atribuições foram feitas com base na análise em coordenadas normais deste composto, tanto para sua forma A como para a B<sup>40,41,42</sup>.

Outras Imidas também já foram estudadas, tais como a Di - propionamida, DP ( $R_1 = R_3 = C_2H_5$  ;  $R_2 = H$ ) e a N-Acetilpropionamida, AP ( $R_1 = CH_3$  ;  $R_2 = H$  ;  $R_3 = C_2H_5$ ).

Foi sugerido que a Dipropionamida pode assumir duas configurações, A e B, no estado cristalino e em solução de  $CCl_4$ , respectivamente<sup>39,43</sup>. A análise cristalográfica por Raios-X mostrou que a simetria do cristal requer a equivalência dos dois átomos de Oxigênio<sup>44</sup>, implicando que a sua forma estável é a trans-trans. Para este composto (trans-trans) foi feito um estudo do seu espectro vibracional com base em sua análise em coordenadas normais<sup>45</sup>.

Outros homólogos mais altos na série das Imidas, dentre os quais a N-Acetilpropionamida, AP, tiveram seus espectros infravermelho analisados comparativamente com o da Diacetamida e Diacetamida N-deuterada no estado cristalino<sup>46</sup>. Foram observadas as mesmas bandas de absorção características que para a DA na forma B, o que sugere que, neste estado, eles tomam uma configuração trans-trans como a mais estável, tal como na DP.

Na forma A, estas espécies orgânicas devem apresentar Pontes de Hidrogênio (quando  $R_2 = H$ ), como foi mostrado para a Diacetamida, por estudos de difração de Raios-X<sup>47</sup>.



Estrutura Dimérica para a Diacetamida na forma A<sup>38</sup>.



Sobre a N-Metildiacetamida (NMDA), onde ( $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ ), quase nada se tem feito. Propuzemo-nos a estudar complexos contendo esta espécie química como ligante, porque este estudo é particularmente interessante, pois, ao contrário das outras Imidas, ela não apresenta problemas relacionados com as Pontes de Hidrogênio.

Com os metais de transição e elementos lantanídicos<sup>34,35,36,37</sup> as Imidas coordenam através das duas pontas de Oxigênio, portanto com a configuração B. Entretanto, foram obtidos alguns compostos com  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{DA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot 1,5\text{DA}$ ,  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{DA}$ ,  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{DA}$  (DA = Diacetamida)<sup>48</sup> em que o ligante possui a configuração A (trans - cis). Até o momento não foi isolado nenhum complexo com o ligante na forma C, justificando talvez o fato desta configuração ter sido prevista como extremamente instável<sup>38</sup>.

Com base no que foi exposto, espera-se que com  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{SnCl}_4$ , a coordenação das Imidas ocorra através das duas Carbonilas (configuração trans-trans para o ligante).

## II - OBJETIVOS DO TRABALHO

Apesar de já terem sido determinadas as estruturas de alguns adutos de  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{SnCl}_4$  por difração de Raios-X, tais como  $|\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3|_2$ <sup>6</sup>,  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ <sup>26</sup>,  $|\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)|_2$ <sup>7</sup>,  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ <sup>27</sup>,  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{Py}$ <sup>15</sup> (Py = piridina),  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ <sup>24</sup> ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$  = tetrahidrotiofeno) e outros, poucos estudos têm sido feitos neste campo, se levarmos em consideração que estes adutos existem em grande número.

Por outro lado, sabe-se que o estudo do espectro vibracional dos compostos de Coordenação pode se tornar valioso e decisivo na determinação de suas simetrias. Estes estudos, que tiveram início na década de 50 restringiam-se apenas à utilização da espectros

copia na região do infravermelho para a observação de deslocamento de algumas das frequências fundamentais do ligante complexado.

Entretanto, após o desenvolvimento de espectrofotômetros I.V. capazes de atingir  $200\text{ cm}^{-1}$  ou abaixo, tornou-se possível o estudo das frequências de estiramento M-X (M = Metal; X = Halogênio, S, P, O, N), bem como as frequências dos modos de deformação de ângulo nesta região, tais como  $\delta(\text{MCO})$  e  $\delta(\text{MCN})$  nos compostos de Metal-Carbonila e Metal-Cianeto. Além disso, com o aprimoramento da técnica de espectroscopia Raman, dispõem-se de um meio muito útil na determinação de simetrias moleculares.

A importância da espectroscopia vibracional na região de baixas frequências já havia sido ressaltada no estudo da estereoquímica de adutos de  $\text{SnCl}_4$ <sup>11,21</sup>. Mostrou-se que o número de bandas de estiramento Sn-Cl é útil na determinação das estruturas destes adutos.

Clark<sup>49</sup> estudou uma variedade de complexos com números de coordenação 4, 6 e 8 entre  $500 - 200\text{ cm}^{-1}$  e estabeleceu correlações entre as frequências e o número de oxidação, número de massa, número de coordenação e a estereoquímica destes complexos.

Especificamente no caso de adutos de Ti(IV) e Sn(IV), vários autores obtiveram os espectros I.V. e/ou Raman de vários complexos e procuraram atribuir as vibrações de estiramento que envolviam o metal coordenado. Como exemplo podemos citar Westland e Westland<sup>5</sup>, Beattie e Collis<sup>4</sup>, Baldwin e Clark<sup>50</sup>, Ashley e Torrible<sup>51</sup>, Fowles, Rice e Walton<sup>29</sup>, Farona, Grasselli, Grossman e Ritchey<sup>52</sup>, Jain e Rivest<sup>53</sup>, Douek e Spickett<sup>54</sup> e Fowles e Gadd<sup>55</sup>.

Atualmente dispõem-se do método de substituição isotópica do metal nos complexos, o qual tem demonstrado inequivocamente a vibração Metal-Ligante<sup>56,57,58,59</sup>.

De nossa parte, com o intuito de darmos uma contribuição a

mais no campo do estudo vibracional dos complexos, preparamos os adutos de  $TiCl_4$  e  $SnCl_4$  com as Imidas acíclicas alifáticas Diacetamida (DA), Dipropionamida (DP), N-Acetilpropionamida (AP) e N-Metildiacetamida (NMDA), seus análogos N-deuterados e obtivemos seus espectros I.V. e Raman.

Para a determinação da estequiometria dos adutos obtidos foram efetuadas análises químicas para o Metal, Halogênio e Nitrogênio. Sendo estes compostos muito sensíveis à umidade, as manipulações foram feitas em atmosfera inerte.

Com os dados vibracionais é nossa intenção sugerir as geometrias prováveis destes compostos. Para tal se faz necessário tentar localizar nos espectros dos complexos, as bandas características dos ligantes que se deslocaram com a complexação e os estiramentos M-Cl (M = Ti, Sn) que aparecem na região de baixa frequência. A localização destas bandas nos adutos é importante para a determinação da geometria do ligante, e conseqüentemente, da simetria molecular.

No caso dos complexos cujos ligantes são DA, DP e AP, a atribuição das bandas características dos ligantes será feita por comparação dos espectros das espécies não deuteradas e N-deuteradas, tomando-se como base os estudos vibracionais já feitos para as Imidas livres e complexadas<sup>34,35,36,37,38,40,42,46,48,60</sup>.

Como para a NMDA não se tem um estudo vibracional prévio, tentaremos atribuir as bandas deste composto livre com base em estudos já feitos para Amidas N,N metiladas<sup>61,62</sup>, considerando-se para tal as similaridades existentes entre os espectros das Amidas e Imidas. A partir daí procuraremos correlacionar estas frequências com as bandas observadas nos espectros dos complexos.

Além do espectro vibracional, complementaremos o estudo destes adutos de Ti(IV) e Sn(IV) com seus espectros de massa obti-

dos a 20 eV. A presença dos picos Isotópicos ("Isotopic Clusters")  $MCl_4^+$ ,  $MCl_3^+$ ,  $MCl_2^+$  e  $MCl^+$  ( $M = Ti, Sn$ ), bem como as principais fragmentações dos ligantes nos complexos serão discutidas oportunamente.

### III - PARTE EXPERIMENTAL

#### 1 - Preparação e Identificação dos Ligantes

Reagindo-se convenientemente Anidridos dos ácidos Acético e Propiônico com Cloridratos de Acetamida, Propionamida e Metilamina e com base em métodos já descritos na literatura<sup>63, 64</sup>, foram sintetizadas as Imidas acíclicas Diacetamida (DA), Dipropionamida (DP), N-Acetilpropionamida (AP) e N-Metildiacetamida (NMDA).

Na preparação da N-Acetilpropionamida, seguindo-se a sugestão de Uno e Machida<sup>46</sup> de que na síntese de Imidas Acíclicas as simétricas consegue-se melhor rendimento tomando-se o menor radical na forma da Amida, fez-se a reação entre o Anidrido Propiônico e o Cloridrato de Acetamida. Na preparação da N-Metildiacetamida reagiu-se o Cloridrato de Metilamina com Anidrido Acético. Em todos os casos tem-se uma acilação catalizada por ácido.

A identificação dos ligantes foi feita pelos seus Pontos de Fusão e Ebulição (no caso da NMDA), espectros de Ressonância Nuclear Magnética, de Massa e Infravermelho.

##### a) Pontos de Fusão e Ebulição

Os Pontos de Fusão foram determinados usando-se um aparelho Termopan Ultramicroscope marca Reinchert. Foram registrados os seguintes resultados:

TABELA 1

Substância	P.F. obs. (°C)	P.F. lit. (°C)	P.E. obs. (°C)	P.E. lit. (°C)	Ref.
DA	79-81	79-81	-	-	64a, 65
DP	154	154	-	-	66, 67
AP	86	86	-	-	68
NMDA	-	-	192-193	192-193	64, 64a

b) Espectros de  $H^1$ R.N.M.

Utilizando-se de um aparelho Varian T-60, foram obtidos os espectros  $H^1$ R.N.M. das Imidas Diacetamida (DA), Dipropionamida (DP), N-Acetilpropionamida (AP) e N-Metildiacetamida (NMDA), a 60 MHz.

Foram observados os sinais esperados, em campo mais baixo que o TMS, o qual foi usado como padrão interno. Para a DA, DP e AP os protons  $>N-H$  foram detectados em "Sweep Offset" a 607,656 e 612 Hz, respectivamente (figs. 1, 2, 3) e para NMDA os protons  $>N-CH_3$  foram observados em 3,14 $\delta$  (fig. 4).

Os resultados encontrados para as Imidas DA e DP estão concordantes com os observados por Tóth<sup>66</sup>, e os encontrados para a NMDA, com os observados por Lee e Kumler<sup>64a</sup>.

TABELA 2

Espectros de Ressonância Nuclear Magnética a 60 MHz

Substância	$H^1$ R.N.M. (deslocamento químico)				
	$-COCH_3$	$-COCH_2-$	$-COCH_2CH_3$	$>N-CH_3$	$>N-H$
DA	2,30 (s)	-	-	-	10,11 (b)
DP	-	2,65 (q)	1,15 (t)	-	10,93 (b)
AP	2,30 (s)	2,52 (q)	1,12 (t)	-	10,20 (b)
NMDA	2,32 (s)	-	-	3,14 (s)	-

s = singlete; t = triplete; q = quarteto; b = larga

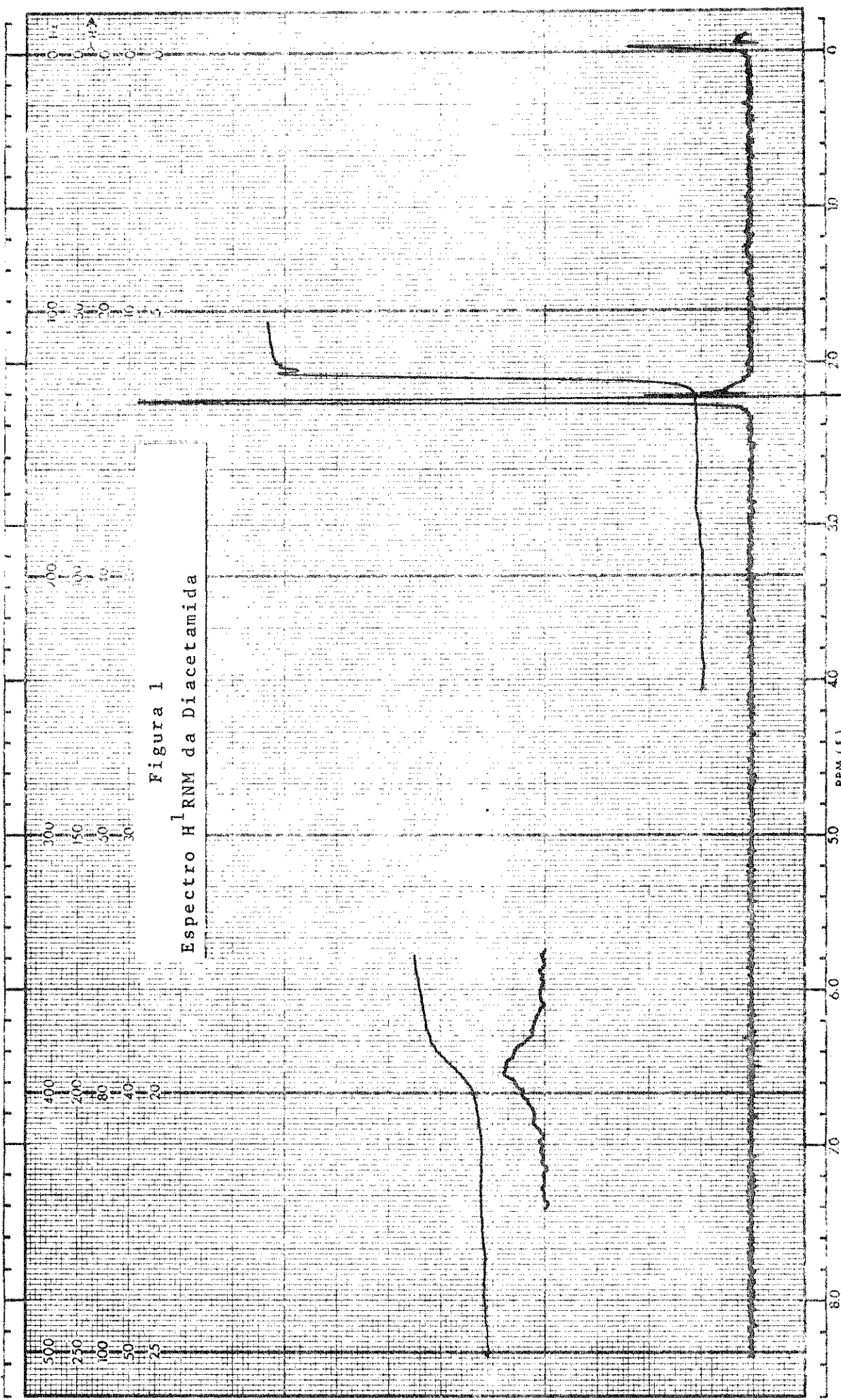


Figura 1  
Espectro H<sup>1</sup>RMN da Diacetamida

REMARKS: Diacetamida

SAMPLE: Diacetamida

SOLVENT: CCl<sub>4</sub>

SWEEP OFFSET (HZ): 200

SPECTRUM AMPLITUDE: 20

INTEGRAL AMPLITUDE: 48

SPLINING RATE (PPS): 0,05

MANUAL:

SWEEP TIME (SEC): 20

SWEEP WIDTH (HZ): 4

FILTER: 4

NO POWER LEVEL: 0,05

AUTO: (250)

(500)

( 2)

( 05)

Sweep of 200

Spec. ampl. 80

Filtro 4

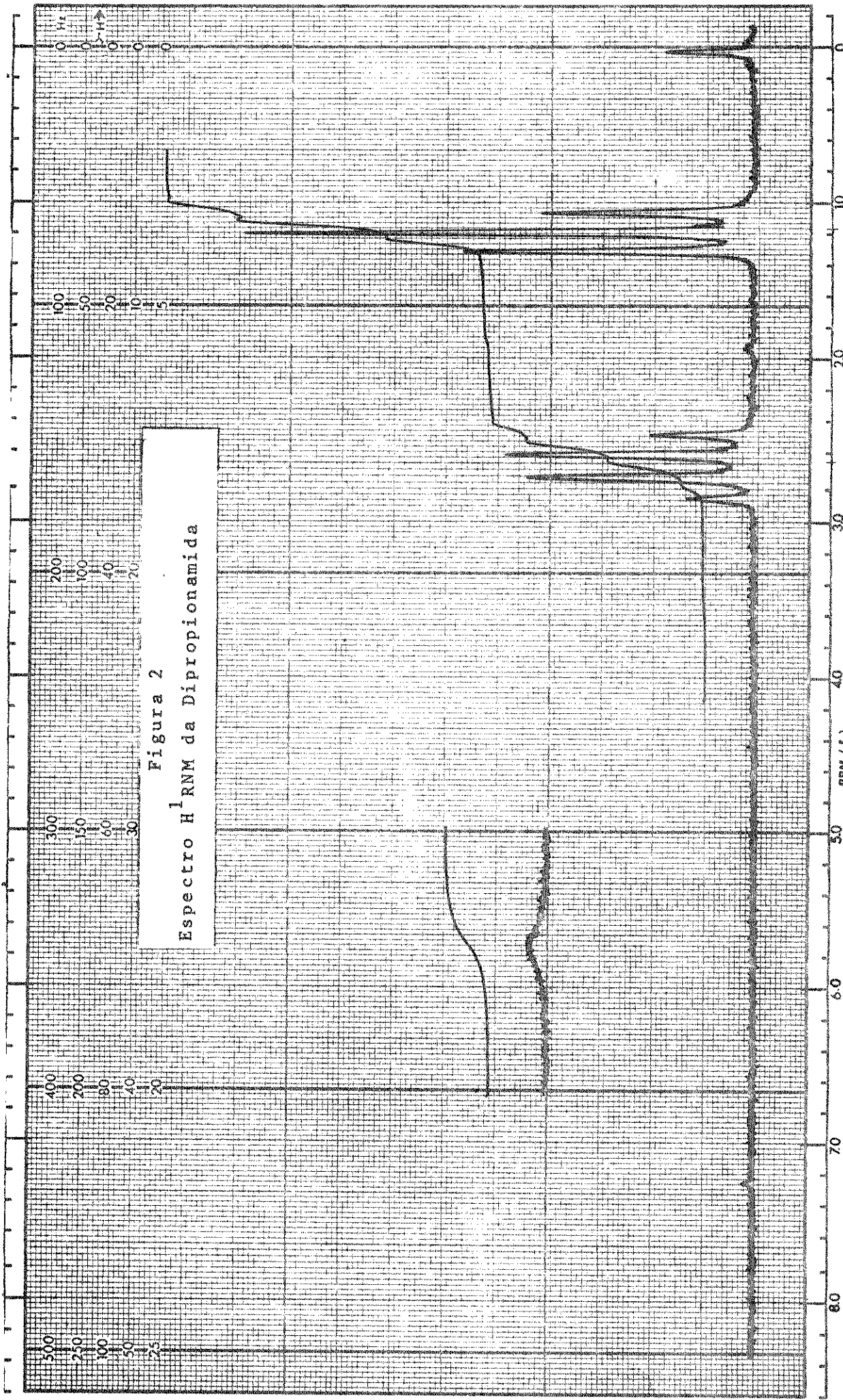
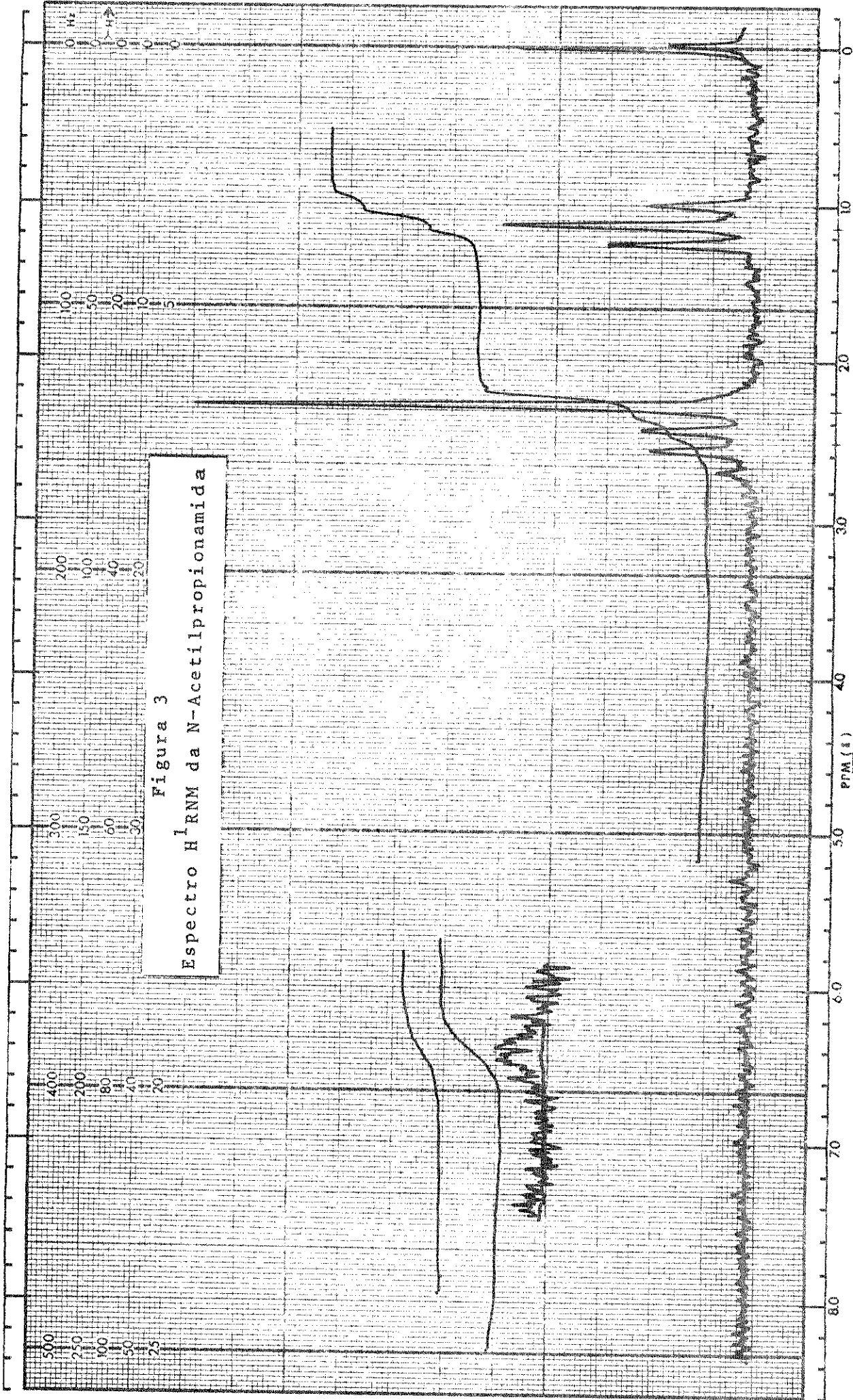


Figura 2  
Espectro  $^1\text{H}$ RM da Dipropionamida

SWEEP OFFSET (Hz): 200  
 SPECTRUM AMPLITUDE: 16  
 INTEGRAL AMPLITUDE: 50  
 SPINNING RATE (RPS): 50  
 MANUAL  AUTO   
 SWEEP TIME (SEC): 50  
 SWEEP WIDTH (Hz): 25  
 FILTER: 4  
 RF POWER LEVEL: 0,05  
 (250)  
 (500)  
 ( 2)  
 (.05)  
 SAMPLE: Dipropionamida  
 SOLVENT:  $\text{CDCl}_3$   
 REMARKS:



REMARKS: Sweep of 200  
Spec. Ampl. 160  
Filtro 3

SAMPLE: N-Acetilpropionamida  
SOVENT: CCl<sub>4</sub>

MANUAL  AUTO   
SWEEP TIME (SEC): (250) (500)  
SWEEP WIDTH (Hz): ( 2) ( 05)  
FILTER: ( 1) ( 2) ( 3) ( 4) ( 5) ( 6) ( 7) ( 8)  
RF POWER LEVL: 0,05

SWEEP OFFSET (Hz): 200  
SPECTRUM AMPLITUDE: 80  
INTEGRAL AMPLITUDE: 48  
SPINNING RATE (RPS):



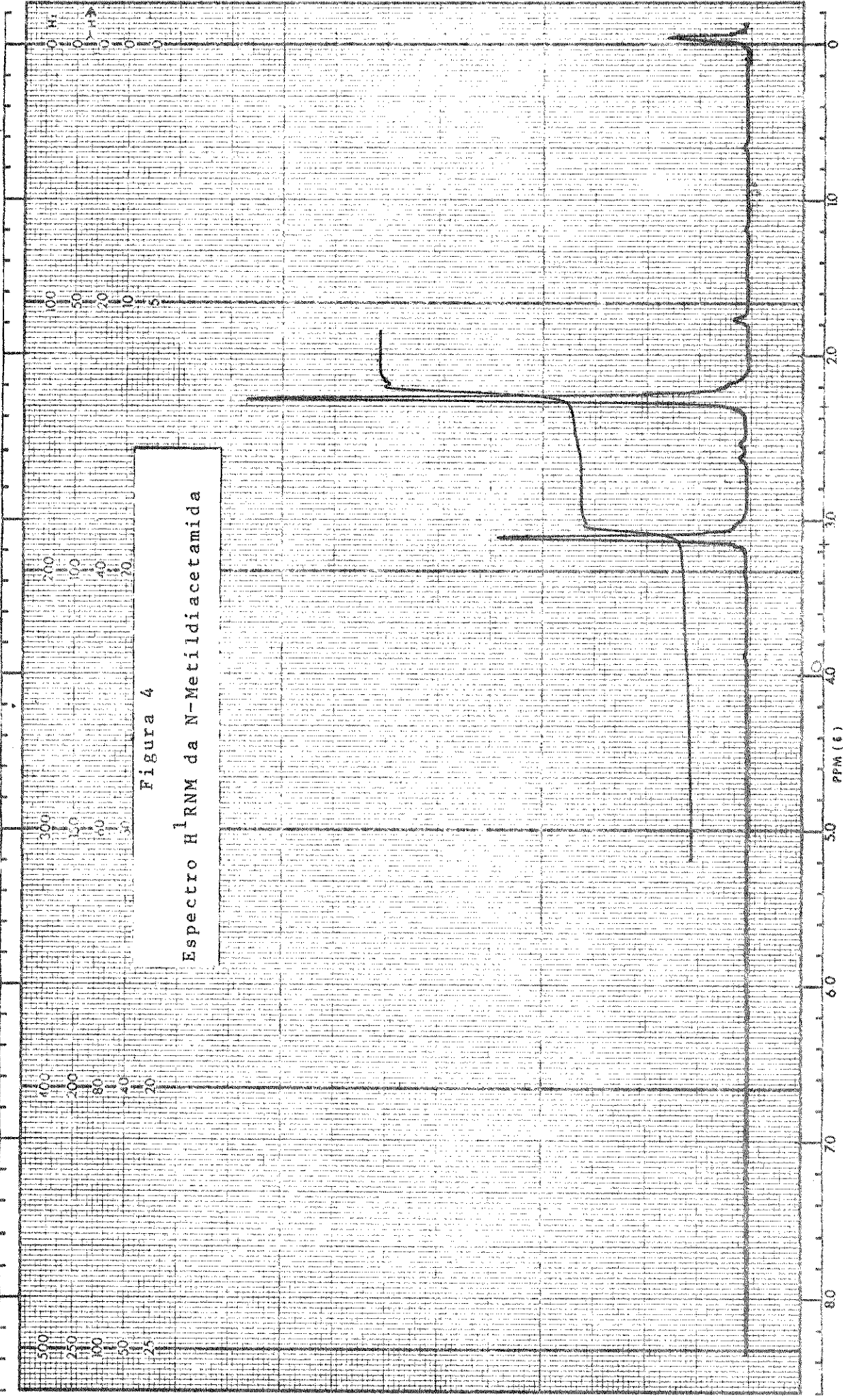


Figura 4  
Espectro <sup>1</sup>H RM da N-Metilidacetamida

REMARKS: Sweep offset 200  
NADA OBSERVADO

SAMPLE: N-Metilidacetamida  
SOLVENT CCl<sub>4</sub>

MANUAL SWEEP TIME (SEC): [5] 20  
SWEEP WIDTH (HZ): [25] 50 [100] 200 [300] 500  
FILTER [X] 3 4 6 8  
PF POWER LEVEL: 0,05

200 SWEEP OFFSET (HZ):  
1,25 SPECTRUM AMPLITUDE:  
40 INTEGRAL AMPLITUDE:  
SPINNING RATE (RPS)

### c) Espectros de Massa

Para todas as Imidas, foram obtidos os espectros de Massa num aparelho Finningan 1015 S/L de deflexão quadrupolar. Apesar da baixa resolução deste aparelho, os principais picos observados para as referidas Imidas estão de acordo com os observados por Nolde et al<sup>69</sup>. Com base neste trabalho será sugerido o modo mais provável de fragmentação da Dipropionamida, o que será feito mais oportunamente. Os resultados (espectros e listagens) serão apresentados e discutidos juntamente com os dos complexos. Em todos os casos para os ligantes livres, observou-se o pico do Ion Molecular.

### d) Espectros Infravermelho

As condições nas quais foram obtidos os espectros e as listagens das frequências observadas para as Imidas em questão, serão apresentadas e discutidas juntamente com as dos complexos. Para a DA, DP e AP os resultados foram correlacionados com os obtidos por outros autores<sup>42,45,46</sup>, enquanto que para a NMDA propõe-se uma tentativa de atribuição de bandas, a qual será oportunamente discutida, com base nos espectros das Imidas acima citadas<sup>42,45,46</sup> e nos espectros de Amidas N,N metiladas<sup>61,62</sup>, dada a correlação existente entre Amidas e Imidas.

Por comparação de espectros<sup>42</sup>, observou-se que a Diacetamida foi obtida na sua forma mais estável trans - cis (forma A, Simetria C<sub>s</sub>), enquanto que a Dipropionamida e N-Acetilpropionamida se apresentaram na forma trans - trans (forma B, Simetria C<sub>2v</sub>)<sup>45,46</sup>.

## 2. Preparação dos Complexos

### 2.1. Purificação do TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> e Solventes

Nas preparações dos complexos foram usados como

solventes o Clorofórmio ou 1,2 Dicloroetano. Estas substâncias foram secadas em  $P_4O_{10}$  e bidestiladas. O Clorofórmio foi antes purificado a partir do produto comercial<sup>70</sup>.

Usou-se Cobre para a eliminação de possíveis quantidades de Cloro livre existentes no  $TiCl_4$  e Estanho no caso do  $SnCl_4$ .

## 2.2. Preparações

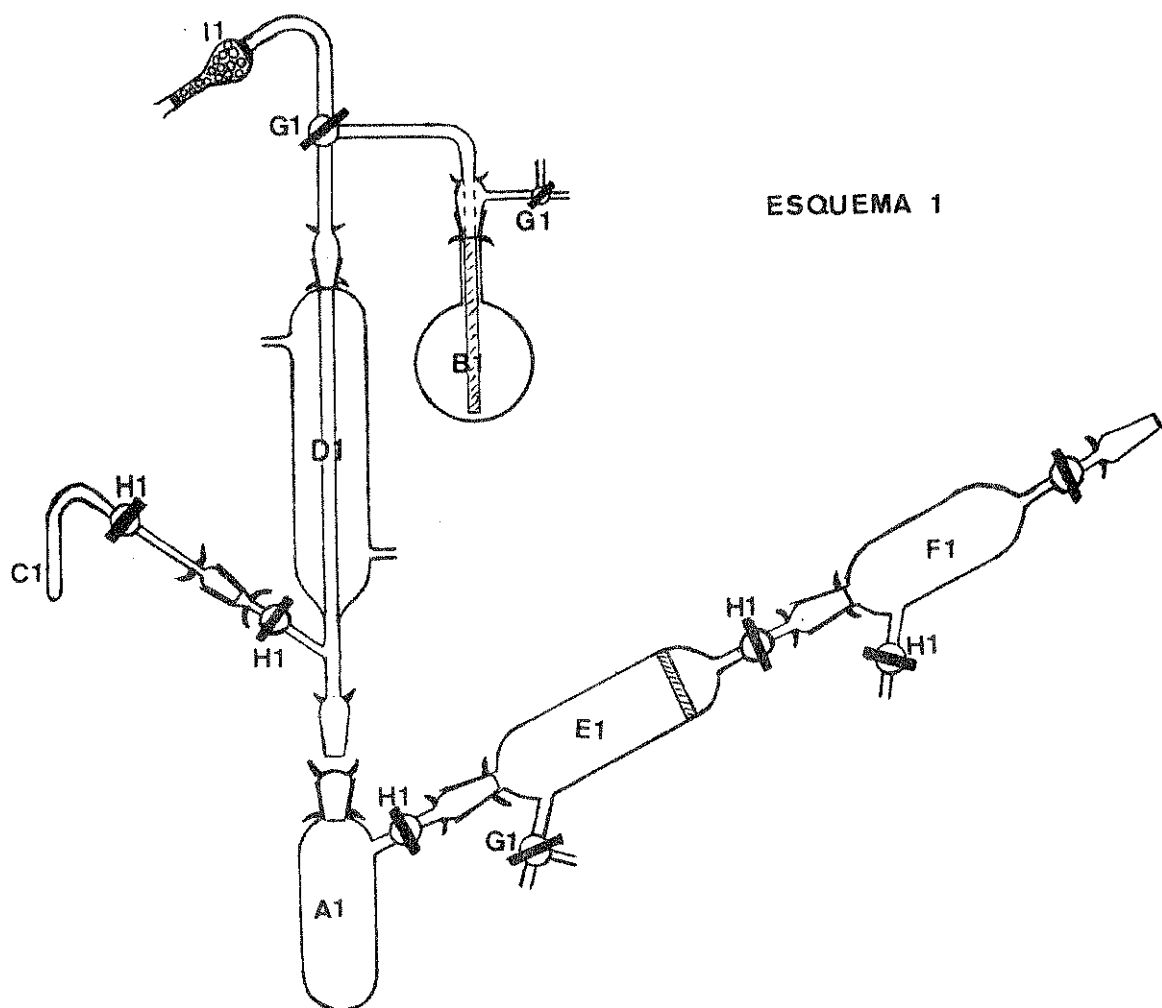
### 2.2.1. Espécies não deuteradas

As preparações dos complexos de  $TiCl_4$  e  $SnCl_4$  com as Imidas acíclicas Diacetamida (DA), Dipropionamida (DP), N-Acetilpropionamida (AP) e N-Metildiacetamida (NMDA) foram feitas utilizando-se dois procedimentos a saber: a) Preparação em Schlenk e b) Preparação em linha de vácuo.

#### a) Preparação em Schlenk (esquema 1)

Depois de seco e de se ter feito vácuo em todo o sistema, o aparelho foi conectado a uma linha de secagem de Nitrogênio (esquema 2). Sob fluxo de Nitrogênio, colocou-se no frasco reator A1 (esquema 1) cerca de 0,5 g de ligante e, pelo balão B1, quantidade de  $CHCl_3$  ou 1,2 Dicloroetano, purificado, suficiente para a sua dissolução. Após isto, ainda sob fluxo de Nitrogênio seco, transferiu-se, por destilação, um excesso de tetrahaleto do frasco C1 para o frasco reator A1, onde ele foi recebido com agitação. O complexo formado precipita imediatamente. Refluxa-se a mistura por aproximadamente dez minutos.

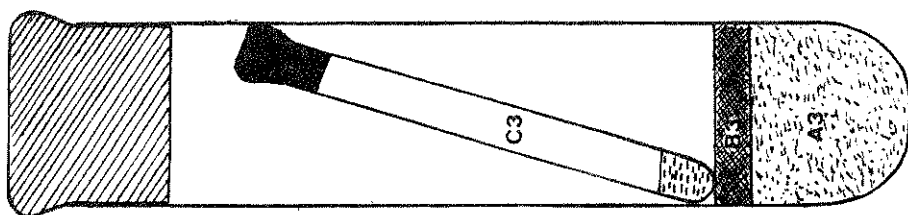
Após isto, girando-se o sistema, filtra-se e lava-se o composto obtido com o solvente contido em B1 e recolhe-se o filtrado em F1, o qual é posteriormente eliminado. Deixa-se passar um fluxo de Nitrogênio seco por algum tempo pelo sistema e, em seguida, seca-se o complexo obtido a vácuo e com um ligeiro aquecimento. Depois de seco ele é transferido para um sistema que



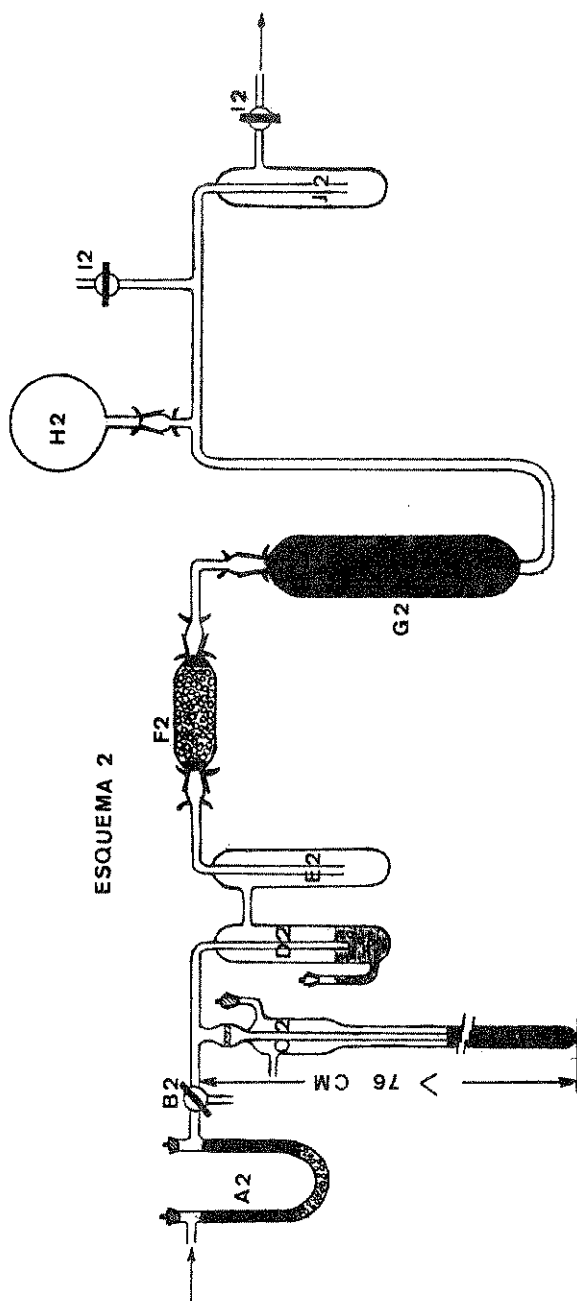
ESQUEMA 1

- A1 - Frasco Reator  
 B1 - Frasco para a adição de solventes  
 C1 - Frasco para a destilação de  $\text{TiCl}_4$  ou  $\text{SnCl}_4$   
 D1 - Condensador para refluxo  
 E1 - Frasco para filtração  
 F1 - Frasco para recolhimento do filtrado  
 G1 - Torneiras de tres vias  
 H1 - Torneiras de duas vias  
 I1 - Tubo Secante.

ESQUEMA 3



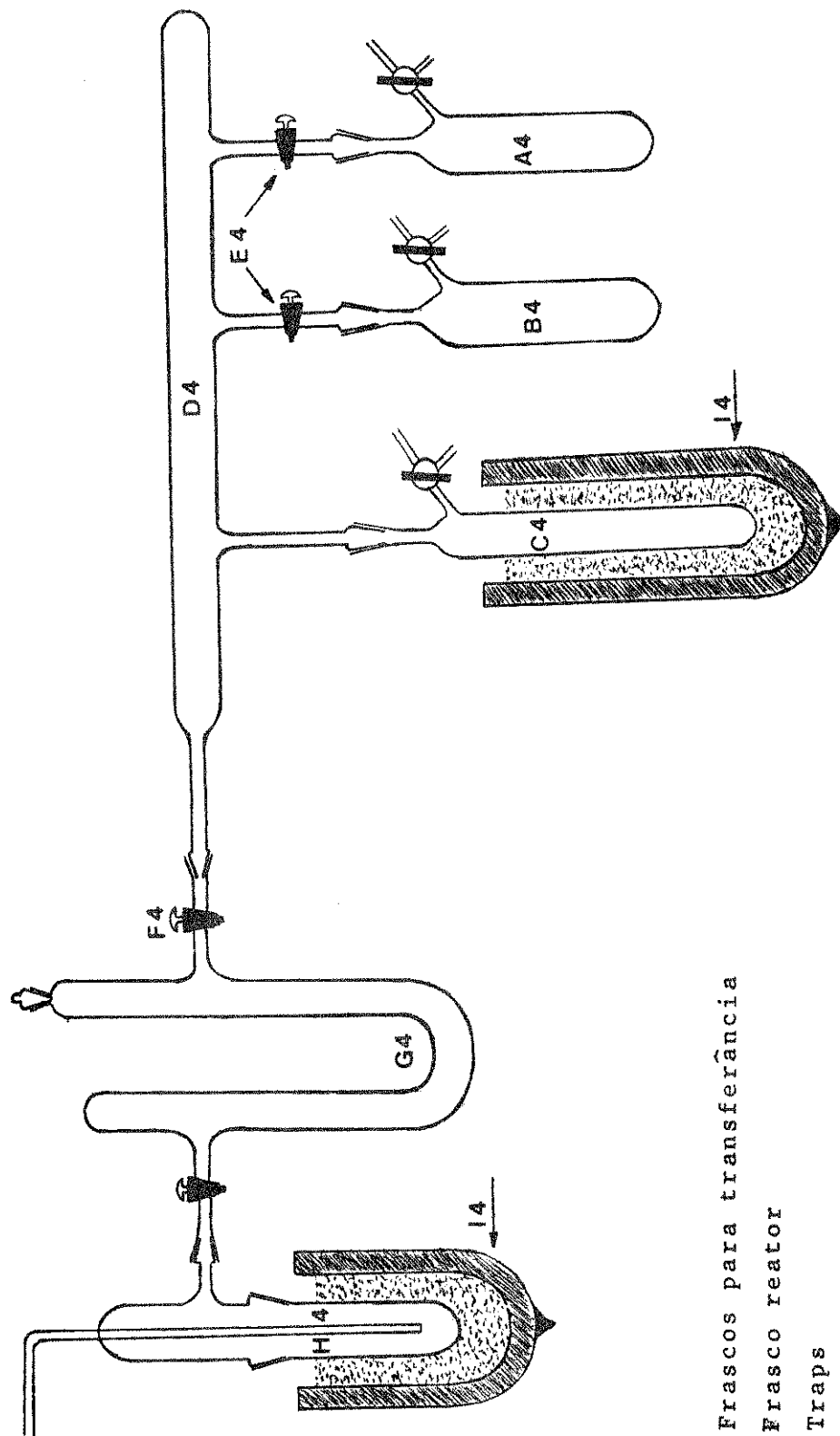
- A3 -  $P_{4O_{10}}$   
 B3 - Lã de Vidro  
 C3 - Tubo contendo o composto



ESQUEMA 2

- A2 - Tubo secante com Silica Gel/KOH/Silica Gel.  
 B2 - Torneira de três vias  
 C2 - Manômetro  
 D2 - Frasco com  $H_2SO_4$  conc.  
 E2 - Frasco de segurança  
 F2 - Tubo com KOH  
 G2 - Tubo com  $P_{4O_{10}}$   
 H2 - Frasco de segurança (Redutor de Pressão)  
 I2 - Torneira de duas vias (p/ segurança)  
 J2 - Frasco de Segurança

ESQUEMA 4



- A4 = B4 - Frascos para transferência  
 C4 - Frasco reator  
 G4 = H4 - Traps  
 I4 - Frascos de Dewar para resfriamento  
 com Nitrogenio líquido.

o mantêm ao abrigo da unidade (esquema 3).

b) Preparação em linha de vácuo (esquema 4)

Neste procedimento, o ligante (-0,5 g) é colocado no frasco reator C4 o qual é conectado ao tubo D4 da linha. Faz-se vácuo. Em seguida, sob fluxo de Nitrogênio seco, retira-se o frasco C4 da linha e adiciona-se o solvente ( $\text{CHCl}_3$  ou 1,2 Dicloroetano). Este, depois de colocado novamente na linha é evacuado e resfriado com Nitrogênio líquido. O frasco B4, o qual contém o tetrahaleta de Titânio ou de Estanho já purificado, em excesso, igualmente sob fluxo de Nitrogênio, é também conectado em D4. Faz-se vácuo novamente em todo o sistema. Fechando-se a torneira F4 procede-se a transferência do tetrahaleta para o local de reação abrindo-se a torneira E4. Depois da transferência ter sido feita, retira-se o Dewar usado no resfriamento, aquece-se brandamente os reagentes e, mantendo agitação constante, deixa-se a reação se completar. Após isto, elimina-se o solvente e o excesso de tetrahaleta e seca-se o produto obtido a vácuo. Este então é transferido para o sistema descrito pelo esquema 3.

O frasco A4 (esquema 4) é usado no caso de necessidade de se adicionar mais solvente,  $\text{TiCl}_4$  ou  $\text{SnCl}_4$ .

Ambos os procedimentos apresentaram os mesmos resultados, mas a preparação em linha de vácuo é um pouco mais rápida.

2.2.2 Espécies Deuteradas

Os complexos N-deuterados foram sintetizados em linha de vácuo. Para tal preparou-se as Imidas DA, DP e AP N-deuteradas por reação com Óxido de Deutério, sendo que no caso da Dipropionamida usou-se Dioxano purificado e seco como solvente.

Depois de 30 minutos de interação entre as espécies, em atmosfera inerte, secou-se o ligante já N-deuterado.

A Diacetamida, pelo seu espectro I.V., continua a manter a sua forma mais estável trans - cis (forma A), enquanto que as Imidas DP e AP, a forma trans - trans.

Em seguida, usando-se ainda a linha de vácuo, preparou-se os adutos de Titânio e Estanho N-deuterados, seguindo-se o mesmo procedimento descrito anteriormente para a síntese das espécies não deuteradas.

### 3. Análises Químicas

#### a) Análise do Metal

O Titânio foi analisado gravimetricamente<sup>71</sup>. O método seguido consiste em destruir uma amostra de peso conhecido do complexo em  $\text{HNO}_3$  diluído e precipitar o hidróxido do metal com excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1:1. O precipitado assim obtido foi deixado em digestão por 30 minutos em banho-maria, filtrado quantitativamente, lavado com solução a 2% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e calcinado a  $800 - 850^\circ\text{C}$ . O  $\text{TiO}_2$ , composto a ser obtido com a calcinação, é estável termicamente até  $946^\circ\text{C}$ <sup>72</sup>.

A determinação do Estanho foi feita Iodometricamente, segundo sugestão apresentada por Vogel<sup>73</sup>. Reduziu-se o Sn(IV) a Sn(II) usando-se aproximadamente 3 g de Antimônio em pequenos grânulos, em meio ácido (HCl), e titulou-se o Sn(II) formado com solução padronizada de Iôdo usando-se solução 2% de Amido como indicador. A redução foi feita com água em ebulição em ausência de Oxigênio e a titulação em atmosfera de  $\text{CO}_2$ .

#### b) Análise de Nitrogênio

Dosou-se o Nitrogênio nos complexos pelo método de Kjeldahl segundo sugestões contidas na literatura<sup>74,75</sup>. O procedi-



mento consiste em se tratar uma amostra do complexo com solução de NaOH xaroposo sob fluxo de vapor de água, recolher o gás liberado numa solução de ácido Bórico que contém uma mistura de Azul de Metileno e Vermelho de Metila que age como indicador, e titular a Amônia recolhida com HCl 0,100 M até o aparecimento da cor primitiva da mistura ácido Bórico-indicador.

### c) Análise de Halogênio

A análise de Halogênio nos compostos  $TiCl_4.DA$  e  $TiCl_4.DP$  foram feitas potenciometricamente<sup>76</sup>. Para tal procedeu-se a destruição de uma amostra do complexo com água destilada. Por adição de  $K_2CO_3$  a 10% precipitou-se o Hidróxido de Titânio o qual, depois de agregado com ligeiro aquecimento, foi filtrado quantitativamente. Ao filtrado adicionou-se  $HNO_3$  até meio ácido e determinou-se o Halogênio com  $AgNO_3$  0,100 M. Na determinação usou-se eletrodo sensível a íons  $Ag^+$ , de marca Metrohm, Potenciômetro Metrohm Compensador E 388 e bureta de Pistão de 20,00 ml de capacidade.

Exceto para os dois compostos acima citados, o método potenciométrico, sem razão aparente, mostrou-se preciso mas inexato. Por este motivo, nas análises de Cloreto subsequentes, deu-se preferência ao método de Volhard descrito por Vogel<sup>77</sup>. Este método consiste em precipitar todo o Cloreto existente com uma quantidade conhecida, em excesso, de íons  $Ag^+$  e depois titular o excesso destes íons com solução de Tiocianato de Amônia padronizada, usando  $Fe(III)$  como indicador.

Os resultados analíticos constam da tabela 3.

## TABELA 3

### RESULTADOS ANALÍTICOS

Compostos		% Metal	% Nitrogênio	% Halogênio
TiCl <sub>4</sub> .DA	Calc.	16,47	4,81	48,76
	Obs.	16,52	4,86	48,76
TiCl <sub>4</sub> .DP	Calc.	15,05	4,39	44,49
	Obs.	14,97	4,26	44,67
TiCl <sub>4</sub> .AP	Calc.	15,71	4,59	46,52
	Obs.	15,10	4,51	45,00
TiCl <sub>4</sub> .NMDA	Calc.	15,71	4,59	46,51
	Obs.	16,10	4,13	45,85
SnCl <sub>4</sub> .DA	Calc.	32,82	3,87	39,22
	Obs.	33,35	3,83	38,70
SnCl <sub>4</sub> .DP	Calc.	30,47	3,59	36,41
	Obs.	30,24	3,54	36,05
SnCl <sub>4</sub> .AP	Calc.	31,60	3,73	37,15
	Obs.	31,11	3,59	37,85
SnCl <sub>4</sub> :NMDA	Calc.	31,59	3,73	37,75
	Obs.	31,94	3,65	36,66

#### IV - ESPECTRO VIBRACIONAL

##### 1. Obtenção dos espectros

Foram obtidos os espectros Infravermelho dos ligantes e dos complexos entre 4000 - 180 cm<sup>-1</sup> usando-se um aparelho Perkin -Elmer modelo 180. Entre 4000 - 400 cm<sup>-1</sup> a amostra foi contida entre placas de KBr, e entre 400 - 180 cm<sup>-1</sup>, entre placas de Polietileno. Na faixa de 2,5 a 8,0μ foram usadas emulsões em óleo Fluorolube LG 160, e na faixa de 7,5 a ~ 50,0μ, emulsões em Nujol. Os espectros I.V. também foram obtidos entre placas de CsI em emulsões de Nujol, entre 4000 - 200 cm<sup>-1</sup>.

Para os complexos, os espectros Raman foram obtidos com um

espectrofotômetro Raman - Laser Jarrel - Ash, utilizando-se como fonte de excitação a linha 5145 Å do laser ion Argônio. Eles foram registrados com as amostras no estado sólido, contidas em tubos de vidro selados, na perpendicular. Os resultados (I.V. e Raman) encontram-se listados nas tabelas 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11.

## 2. Discussão dos Resultados

Para melhor clareza, a discussão dos resultados vibracionais será dividida em três partes, a saber:

- a) Discussão dos espectros dos complexos de DA, DP e AP, entre 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .
  - b) Discussão dos espectros dos complexos de NMDA, entre 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .
  - c) Discussão dos espectros entre 450 - 200  $\text{cm}^{-1}$ .
- a) Discussão dos espectros dos complexos de DA, DP e AP, entre 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Nos espectros I.V. dos complexos  $\text{MCl}_4 \cdot \text{L}$  (L = DA, DP e AP ; M = Ti, Sn), os doubletes observados na região entre 3218-3070  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos a vibrações de estiramento N-H, pois desaparecem com a N-deuteração. Estas bandas, além de diminuírem de intensidade, deslocaram-se de 52 - 113  $\text{cm}^{-1}$  para frequências mais baixas, em relação às frequências de  $\nu_{\text{N-H}}$  observadas para os ligantes livres. Este deslocamento de frequência observado poderia ser explicado como uma consequência da maior delocalização eletrônica  $\pi$  do grupo Imida, com a complexação. Este fato induziria um enfraquecimento da ligação N-H. Além disso, não se pode excluir a possibilidade de formação de Pontes de Hidrogênio. Esta possibilidade não deve ser excluída porque, para complexos de elementos lantanídicos com Diacetamida<sup>35,78</sup>, observa-se um abaixamento de frequências  $\nu_{\text{N-H}}$  maior para os complexos de  $\text{LnCl}_3$  (Ln = Ele-

TABELA 4

Listagem das frequencias observadas  
no I.V. para o composto DA (\*)

I.V.		ATRIBUIÇÃO (*)	I.V.		ATRIBUIÇÃO (*)
DA	DA <sup>d</sup>		DA	DA <sup>d</sup>	
3260s		$\nu$ N-H		1120vw	
3180s		$\nu$ N-H		1094w	$\delta$ ND + $\nu$ CC + $\rho$ CH <sub>3</sub>
3015m			1070s		$\rho$ CH <sub>3</sub>
2995vw	2995vw	$\nu$ CH	1030s		$\rho$ CH <sub>3</sub> + $\nu$ C=O
2915vw	2915vw	$\nu$ CH	1027s	1028m	$\rho$ CH <sub>3</sub>
	2405vs	$\nu$ ND	945vw	947m	
1841vw			920s	900w	$\rho$ CH <sub>3</sub> + $\delta$ CNC + $\nu$ CN
1730vs	1730vs	Imida Is	737s		Imida V
1695sh	1672sh	Imida Ia	661vw		Imida IV
1513s		Imida II	626s		Imida VI
1428w	1428	$\delta$ a CH <sub>3</sub>		546s	Imida V'
1369m	1369s	$\delta$ s CH <sub>3</sub>	526s		Imida IV
	1353m	Imida II'		523s	Imida IV'
1327vw	1327sh		418s	412w	$\delta$ CCN + $\delta$ C=O
1236vs		Imida III	368m		$\delta$ C $\alpha$ CN <sup>(†)</sup>

(\*) DA na forma B - Listagem e atribuição obtida da ref. 42.

(†) Vide ref. 45.

TABELA 5

Listagem das frequências observadas no I.V. para os compostos DP e AP.

DP		AP		ATRIBUIÇÃO *
DP	DP <sup>d</sup>	AP	AP <sup>d</sup>	
3279s	3280vw	3270s		vNH
3183s	3180vw	3180s		vNH
2985m	2980m	2980w	2995m	vCH
2945w	2940w	2940w	2945w	vCH
2928w	2920w	2920vw	2935w	vCH
	2415s		2403s	vND
	2360m			vND
	1787vw			
		1757m	1758m	
1735vs	1735vs	1730vs	1731vs	Imida Is
1685w	1664w	1695m	1668m	Imida Ia
1542sh		1537sh		
1505s		1503s		Imida II
1461sh				$\delta\alpha\text{CH}_3$ (?)
1456w	1455w	1455vw	1458m	$\delta\alpha\text{CH}_3$
1420s	1418s	1413m	1419s	$\delta\alpha\text{CH}_3$ (?); $\delta\text{CH}_2$
	1398s		1395sh	$\delta\text{sCH}_3$ (?)
1378w	1376s	1375sh		$\delta\text{sCH}_3$
	1376s		1375s	Imida II'
1361w		1365m		$\delta\text{sCH}_3$
	1300s		1336s	$\omega\text{CH}_3$ (?)
1260vw	1255vw		1256vw	
		1241vs		Imida III
1182vs	1172vw	1175vs	1174vw	Imida III
1082sh	1082w		1082vw	vCC+ $\rho\text{CH}_3$
1070s	1068m	1075s		vCC+ $\rho\text{CH}_3$
1009vw	1013vw	1032m	1045m	vCC+ $\rho\text{CH}_3$
995vw		995w	1006w	vCC+ $\rho\text{CH}_3$
	990s		970s	Imida III'
956vw	932vw	939w	927m	
			927m	Imida III' (?)
844m	841m	879m	875w	vC-C (?)
807m	804m	807m	808m	$\rho\text{CH}_2 + \rho\text{CH}_3$
729s		734s		Imida V
612vw	609w	609m	610w	Imida IV
587vw	540m	555m	566m	Imida VI
	540m		540w	Imida V'
411s	406s	415m	411s	$\delta\text{CCN} + \delta\text{C}=\text{O}$
349m	350m			
318m	318m			
		302w	305w	
277sh	276w			
265vw	265vw			

\* Atribuição feita com base nas refs. 45, 46.

vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca;

vw = muito fraca; sh = ombro; br = larga

v = estiramento;  $\delta$  = deformação;  $\rho$  = rocking;  $\omega$  = wagging

TABELA 6

Listagem das frequências observadas no I.V. e Raman para os compostos  $\text{TiCl}_4\cdot\text{DA}$  e  $\text{SnCl}_4\cdot\text{DA}$ , entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{TiCl}_4\cdot\text{DA}$		$\text{TiCl}_4\cdot\text{DA}^d$	$\text{SnCl}_4\cdot\text{DA}$	$\text{SnCl}_4\cdot\text{DA}^d$	ATRIBUIÇÃO *
I.V.	R	I.V.	I.V.	I.V.	
3175m			3205m		vNH
3070m			3075m		vNH
	2974w	2985vw	2970vw	2975vw	vCH
	2964w				vCH
2920w	2918s	2922vw	2925vw	2925vw	vCH
2860vw			2855vw	2855vw	vCH
		2350s		2380m	vND
		2295sh		2300vw	vND
	1703w				
1698vs	1693w	1698vs	1692vs	1690vs	Imida Is
1652w		1600w	1650w	1592vw	Imida Ia
1455s			1452m		Imida II
1402w	1408w	1405sh	1402w	1408sh	$\delta\text{aCH}_3$
1365m	1362w	1370s	1366w	1378m	$\delta\text{sCH}_3$
		1345s		1351m	Imida II'
1285vw	1290vw	1285vw	1285vw	1285vw	
1255s		1249w	1249w	1255vs	Imida III
		1086w		1140m	
		1059sh		1085m	$\delta\text{ND} + \text{vCC} + \rho\text{CH}_3$
1046m	1050vw	1042m	1045m	1040m	$\rho\text{CH}_3(?)$
1022m	1025vw	1015m	1025m	1025m	$\rho\text{CH}_3(?)$
			971vw		
				960m	
937m	936w	931m	930m	938vw	$\rho\text{CH}_3 + \delta\text{CNC} + \text{vCN}$
		917m		913m	Imida III'
		855m(br)			
775m			781m		Imida V
689w	690vw	687w	692vw	692vw	
630m	630vw	627m	625m	623m	Imida IV
		575sh	579w	578m	Imida V'
569w	568vw	567w	557m	556m	Imida VI
550m	550w	545m	535vw		Imida IV
439s	432vw	439vs	430s	428m	$\delta\text{CCN} + \delta\text{C=O}$

\* Tentativa de atribuição feita com base nas refs. 42, 45.

v = estiramento;  $\delta$  = deformação;  $\rho$  = rocking

vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca, vw = muito fraca; sh = ombro; br = larga

TABELA 7

Listagens das frequências observadas no I.V. e Raman para os compostos  $\text{TiCl}_4\cdot\text{DP}$  e  $\text{SnCl}_4\cdot\text{DP}$ , entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{TiCl}_4\cdot\text{DP}$		$\text{TiCl}_4\cdot\text{DP}^d$	$\text{SnCl}_4\cdot\text{DP}$	$\text{SnCl}_4\cdot\text{DP}^d$	ATRIBUIÇÃO *
I.V.	R	I.V.	I.V.	I.V.	
3190m			3300vw		
3082vw			3216m		vNH
	2998vw		3070w		vNH
2990vw	2990vw	2995vw	3000vw	3000vw	vCH
			2980sh	2980vw	vCH
2945vw	2945vw	2945vw	2950vw		vCH
		2910vw			vCH
	2885vw		2890vw	2890vw	vCH
		2400m <sup>+</sup>		2410m	vND
		2360w <sup>+</sup>		2370sh	vND
1735w			1735vw	1735vw	
1698vs	1698vw	1699vs	1690vs	1691vs	Imida Is
1650m		1600w	1641s	1591w	Imida Ia
1454m		1451w	1448vs	1453w	Imida II; $\delta\text{aCH}_3$
			1431sh		
1415vw					$\delta\text{CH}_2$
		1396w	1399w	1395m	$\delta\text{sCH}_3(?)$
1375m		1379w	1380m	1383sh	$\delta\text{sCH}_3$
			1342w	1346vw	
		1308m		1310m	Imida II'
1254vw		1254vw	1253m	1253vw	
1220sh			1220w		Imida III
1197vs		1195w	1195s	1200vw	Imida III
			1125w		
			1090m	1085m	
1089s	1087vw	1084s	1082m		$\text{vCC} + \rho\text{CH}_3; \rho\text{CH}_3 + \rho\text{CH}_2$
1070w			1065w	1068sh	$\text{vCC} + \rho\text{CH}_3$
1010vw		1010sh	1013w	1011vw	$\text{vCC} + \rho\text{CH}_3$
			981w		
		978m		985m	Imida III'
965w	965vw	968sh	959m		
		946m		941m	Imida III'
	890vw				
869w			869w	868w	vCC
843w		855vw			
805s	804vw	802s	808s	802m	$\rho\text{CH}_2 + \rho\text{CH}_3$
731s (br)			767s		Imida V
580vw			582m		Imida IV
				569sh	Imida V'
549vw		545s	552vw	550m	Imida VI
		545s			Imida V'
432sh	431vw	432sh	429m	426m	$\delta\text{CCN} + \delta\text{C}=\text{O}$
408w		405m	400m	400m	$\delta\text{CCN} + \delta\text{C}=\text{O} (?)$

\* Tentativa de atribuição feita com base nas refs. 42, 45.

+ Expansão de escala no eixo das ordenadas.

v = estiramento;  $\delta$  = deformação;  $\rho$  = rocking

vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca; vw = muito fraca

sh = ombro; br = larga

TABELA 8

Listagem das frequências observadas no I.V. e Ramam para os compostos  $\text{TiCl}_4\cdot\text{AP}$  e  $\text{SnCl}_4\cdot\text{AP}$ , entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{TiCl}_4\cdot\text{AP}$		$\text{TiCl}_4\cdot\text{AP}^d$	$\text{SnCl}_4\cdot\text{AP}$	$\text{SnCl}_4\cdot\text{AP}^d$	ATRIBUIÇÃO *
I.V.	R	I.V.	I.V.	I.V.	
3320w			3310w		
3200m			3218m		vNH
3080w			3080w		vNH
2990vw	2990vw	3000vw			vCH
2945vw	2944vw	2950vw	2950vw	2950vw	vCH
2910vw	2915vw	2920vw	2920vw	2925vw	vCH
				2410m	
		2385m		2385m	vND
		2315w		2310vw	vND
1717sh		1716sh			
1699vs	1702w	1700vs	1693vs	1690vs	Imida Is
1655m	1698sh	1602w	1650m	1592w	Imida Ia
1456s	1455vw	1458w	1456m	1456w	Imida II
1405w		1405sh	1405w	1400sh	$\delta\text{aCH}_3; \delta\text{CH}_2$
1375m	1375vw	1382s	1380w	1384m	$\delta\text{sCH}_3(?)$
1365sh		1355sh	1375sh	1375sh	$\delta\text{sCH}_3(?)$
		1345sh		1345m	Imida II'
1270m			1272s	1270vw	Imida III
		1258w		1246w	
1205m		1205w	1205vs	1203w	Imida III
1085w	1087vw	1085w	1087w	1092w	vCC+pCH <sub>3</sub>
		1065w		1057w	
	1043vw				
1035w	1036vw	1032w	1031w	1032w	vCC+pCH <sub>3</sub>
		1000vw		1001vw	
		975m		975s	Imida III'
959vw	955w		948w		
		930m		922s	Imida III'
801w		801w	802w	805m	$\rho\text{CH}_2+\rho\text{CH}_3$
735m(br)			768s	770vw	Imida V
620vw		618vw	611vw	611vw	Imida IV
549w		545m	586vw	585sh	Imida VI
		545m		570m	Imida V'
436vs	432sh	436vs	433m	431m	$\delta\text{CCN}+\delta\text{C}=\text{O}$
405sh		405sh	401m	400w	$\delta\text{CCN}+\delta\text{C}=\text{O}(?)$

\* Tentativa de atribuição feita com base nas refs. 42, 45, 46.  
v = estiramento;  $\delta$  = deformação;  $\rho$  = rocking  
vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca; vw = muito fraca; sh = ombro; br = larga



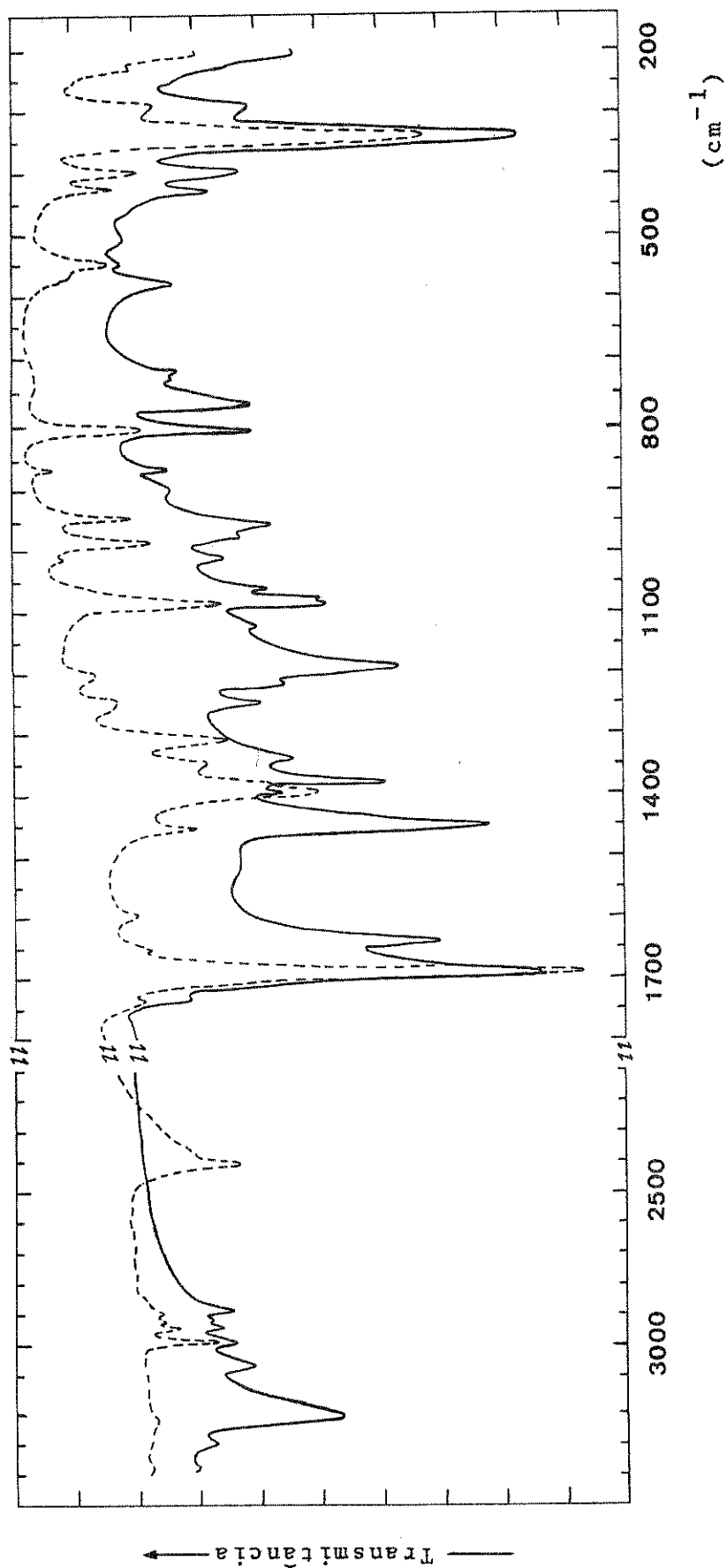


Figura 5 - Espectros I.V. dos compostos SnCl<sub>4</sub>.DP e SnCl<sub>4</sub>.DP N-deuterado, entre 3500 - 200 cm<sup>-1</sup>

Legenda

————— SnCl<sub>4</sub>.DP

----- SnCl<sub>4</sub>.DP N-deuterado

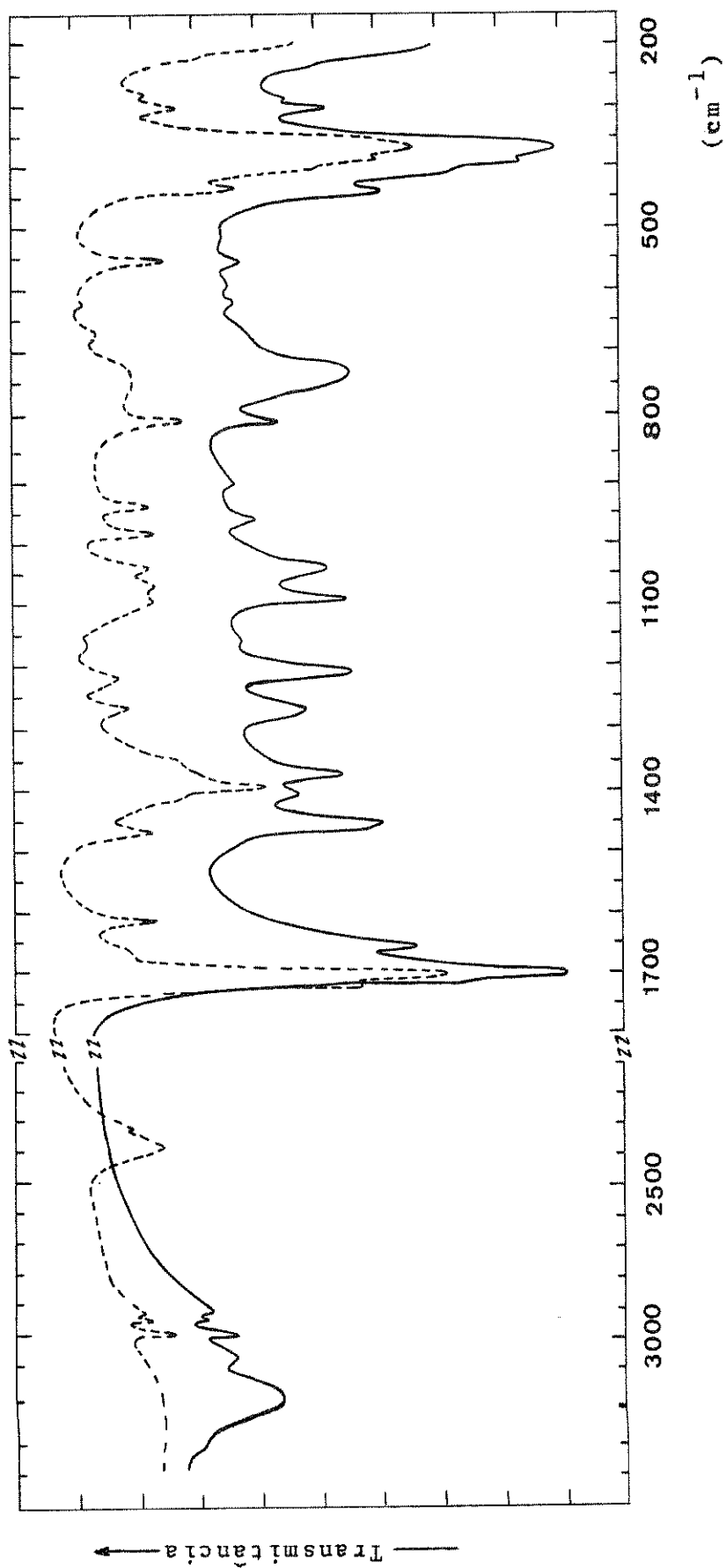


Figura 6 - Espectros I.V. dos compostos  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{AP}$  e  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{AP}$  N-deuterado, entre  $3500 - 200 \text{ cm}^{-1}$

—————  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{AP}$   
 - - - - -  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{AP}$  N-deuterado

Legenda:

mentos Lantanídicos) que para os de  $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ . Esta observação também já foi feita para os complexos de DA com Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos<sup>79</sup>.

Tanto para os ligantes como para os complexos, espera-se somente uma banda de estiramento N-H, mas elas aparecem desdobradas devido à Ressonância de Fermi<sup>43,45</sup>.

Para os complexos análogos N-deuterados, as vibrações  $\nu\text{N-D}$  aparecem na região compreendida entre  $2410 - 2300 \text{ cm}^{-1}$  estando de acordo com a regra do produto de Teller - Redlich. Em alguns casos elas apresentam-se fracas e tomam um formato mais complicado, tendo requerido expansões de escala no I.V. para uma melhor localização.

As atribuições de frequências de estiramento C-H dos grupos  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2-$  foram feitas comparando-se os espectros das espécies não deuteradas com os espectros das N-deuteradas, dos ligantes e comparando-se os espectros dos compostos de Titânio com os análogos de Estanho. Em todas as comparações não foram observados deslocamentos apreciáveis destas frequências que apareceram entre  $3000 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ .

As frequências características do grupo Imida trans-trans livre,  $-\text{COHNCO}-$ , aparecem entre  $1800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ . São as bandas Imida I (estiramento  $\text{C} = \text{O}$   $a_1$  e  $b_2$ ) e as frequências de Imida II e III, de espécie  $b_2$ . As duas últimas provêm do acoplamento entre as vibrações de deformação N-H no plano, e estiramento antissimétrico  $\text{CNC}$ <sup>45,46</sup>, e são substituídas na N-deuteração pelas bandas Imida II' e Imida III'.

As vibrações de estiramento simétrico  $\text{C} = \text{O}$  (Imida  $I_s$ ) que aparecem nos espectros dos ligantes na faixa de  $1735 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ <sup>42,45,46</sup>, deslocaram-se com a complexação para frequências entre  $1700 - 1680 \text{ cm}^{-1}$  e as correspondentes antissimétricas (Imida  $I_a$ ),

de  $1695 - 1685 \text{ cm}^{-1}$  para  $1655 - 1572 \text{ cm}^{-1}$ . Nos complexos N-deuterados, as vibrações de estiramento simétrico  $\text{C} = \text{O}$  (Imida  $I_S$ ) não se deslocaram em relação aos análogos não deuterados. As bandas  $I_a$ , além de um deslocamento de  $50 \text{ cm}^{-1}$  para frequências mais baixas, também mostraram uma variação de intensidade nos espectros das espécies N-deuteradas, quando comparadas com as não deuteradas. Este deslocamento de  $50 \text{ cm}^{-1}$  é muito maior que os observados para os ligantes livres, indicando que nos complexos deve existir um acoplamento muito maior deste modo de vibração ( $\nu_{\text{ass}} \text{C} = \text{O}$ ) com a deformação N-H. A existência deste acoplamento foi mostrado por Kuroda e colaboradores, quando do cálculo da Distribuição de Energia Potencial, D.E.P., para a Diacetamida<sup>42</sup>.

O abaixamento de  $20 - 35 \text{ cm}^{-1}$ , na frequência da banda  $I_S$  com a complexação, é significativo, indicando que a coordenação estaria ocorrendo pelas Carbonilas. Um abaixamento maior das frequências  $I_S$  ( $42 - 63 \text{ cm}^{-1}$ ) foi observado para complexos de Amidas<sup>80</sup>. Esta diferença foi entendida levando-se em consideração uma menor delocalização de elétrons  $\pi$  nas Imidas, em comparação com a observada para as Amidas<sup>81</sup>.

As atribuições das bandas II e III da Imida foram feitas por comparação dos espectros dos complexos não deuterados com os seus análogos N-deuterados. Estas bandas desaparecem ou se mostram bastante fracas para as espécies N-deuteradas.

As bandas II da Imida, que aparecem em aproximadamente  $1500 \text{ cm}^{-1}$  para as Imidas DA, DP e AP<sup>42,45,46</sup>, deslocaram-se cerca de  $50 \text{ cm}^{-1}$  para frequências mais baixas nos espectros dos complexos. Considerando-se como base a estrutura planar do grupo Imida, esta banda é atribuída a uma vibração acoplada de estiramento CNC antissimétrico e à deformação N-H no plano, sendo considerável a contribuição deste modo de vibração<sup>42</sup>.

Com a maior delocalização  $\pi$  provocada pela complexação, o caráter de dupla da ligação C = O diminui, e conseqüentemente, a ordem de ligação  $\pi$  CN aumenta<sup>46</sup>. Isto faria com que a frequência de absorção da banda II se deslocasse para frequências mais altas. Entretanto, como consequência da maior delocalização  $\pi$ , a ligação N-H torna-se mais fraca, provocando o deslocamento de frequência da Imida II para regiões de frequências mais baixas. Isto pode ser explicado tendo-se em vista a maior contribuição do  $\delta$ N-H no plano na banda II da Imida, segundo cálculos da D.E.P. para a DA<sup>42</sup>. Sugerimos então, que a contribuição de possíveis acoplamentos envolvendo o metal, se existe, é muito pequena, não influenciando significativamente no modo vibracional em questão.

Para as Imidas, espera-se que as bandas II', nas espécies N-deuteradas, apareçam entre 1450 - 1350  $\text{cm}^{-1}$ <sup>42,45,46</sup>. Nos complexos, elas foram observadas na região entre 1351 - 1308  $\text{cm}^{-1}$ . Estas absorções, em alguns casos, podem tomar um formato mais complicado, pois existe a possibilidade de que modos vibracionais de espécie  $b_2$ , que podem aparecer nesta região, tenham contribuição de alguma forma na banda II'. Um exemplo desta situação seria a contribuição do modo "wagging"  $-\text{CH}_2-$ , no caso da di-n-Butiramida<sup>46</sup>. As bandas entre 1351 - 1308  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros dos complexos foram atribuídas à Imida II' porque elas aparecem justamente em uma região na qual não existem bandas nos espectros dos complexos não deuterados, apesar de que nos complexos de DA e AP a forma das bandas possa sugerir a existência de desdobramentos.

Enquanto que para os compostos  $\text{TiCl}_4$ .DA,  $\text{TiCl}_4$ .AP,  $\text{SnCl}_4$ .DA e  $\text{SnCl}_4$ .AP as bandas II' da Imida foram observadas em 1338, - 1345, 1351 e 1345  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, nos compostos  $\text{TiCl}_4$ .DP e  $\text{SnCl}_4$ .DP elas foram detectadas em 1308 e 1310  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. O fato destas bandas aparecerem em regiões de frequências mais

baixas para os compostos de DP, poderia significar a existência de um acoplamento  $\delta N-D$  maior para estes complexos que para os das outras Imidas.

As bandas III aparecem em  $1255 \text{ cm}^{-1}$  para  $MCl_4 \cdot DA$  ( $M = Ti, Sn$ ),  $1220$  e  $1197 \text{ cm}^{-1}$  para  $TiCl_4 \cdot DP$ ,  $1220$  e  $1195 \text{ cm}^{-1}$  para  $SnCl_4 \cdot DP$ ,  $1270$  e  $1205 \text{ cm}^{-1}$  para  $TiCl_4 \cdot AP$  e  $1272$  e  $1205 \text{ cm}^{-1}$  para  $SnCl_4 \cdot AP$ . Nos ligantes, estas absorções são observadas entre  $1241-1180 \text{ cm}^{-1}$ . Assim sendo, para os complexos, em relação aos ligantes livres, foi observado para a Imida III um deslocamento de  $19 - 31 \text{ cm}^{-1}$  para regiões de frequências mais altas. As bandas III do ligante seriam devidas a uma contribuição adicional  $\nu C-C$  ao  $\nu CNC$  antissimétrico e à deformação  $N-H$  no plano<sup>46</sup>.

Nos compostos de AP observa-se um desdobramento destas bandas, de modo análogo ao que se observa para o ligante livre, que pode ser explicado pela contribuição adicional do  $\nu C-C$ . Observou-se a banda III para a DP livre em  $1182 \text{ cm}^{-1}$ <sup>45</sup>, e em seus compostos, elas apareceram em  $1197$  e  $1195 \text{ cm}^{-1}$ . Além destas, entretanto, foram observadas bandas adicionais em  $1220 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos complexos. Como estas bandas, a exemplo das em  $1197$  e  $1195 \text{ cm}^{-1}$ , diminuíram bastante de intensidade com a  $N$ -deuteração, pode-se sugerir, de modo análogo aos complexos de AP, a existência de modos de acoplamento diferentes, os quais provocariam o desdobramento das bandas III nos complexos. Pensa-se na existência de alguma orientação diferente dos radicais etila do ligante nos complexos.

Espera-se um aumento das frequências de absorção das bandas Imida III, tal como realmente acontece. Não se considerando os possíveis acoplamentos envolvendo o átomo de metal, e comparando-se a D.E.P. das bandas II e III<sup>42</sup>, nota-se que a contribuição do  $\nu CNC$  aumenta para a banda III em relação à II, enquanto que ocorre um decréscimo muito grande da contribuição de  $N-H$ . Este fato pode

ser o responsável pelo aumento da frequência da Imida III, pois a ordem da ligação CN aumenta com a complexação, como já foi descrito. A contribuição do  $\nu\text{C-C}$ , provavelmente, não deve alterar a posição desta banda.

Baseados em cálculos já feitos<sup>42</sup> e considerando-se que, caso existam, os acoplamentos de vibrações que envolvem o metal são pequenos, pode-se esperar o aparecimento das bandas III' ( $\nu\text{N-D}$  acoplado com  $\nu\text{C-C}$  e  $\nu\text{C-N}$ ) na região entre  $990 - 900 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos complexos N-deuterados, tal como acontece com os ligantes<sup>42,45,46</sup>.

Nos complexos de Ti(IV) e Sn(IV) com AP as bandas III da Imida, que aparecem desdobradas, deslocaram-se para  $975 - 930 \text{ cm}^{-1}$  e  $975 - 922 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, com a N-deuteração.

Analogamente, nos compostos que têm DP como ligante, a observação de duas bandas em  $978$  e  $946 \text{ cm}^{-1}$  e em  $985$  e  $941 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos complexos de  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DP}$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{DP}$  N-deuterados, nos leva a concluir que estas são devidas às bandas III', pois, além das coincidências nas frequências observadas, as formas das bandas são semelhantes. Desta forma, com o aparecimento destas absorções, o desdobramento das bandas III, anteriormente sugerido para os compostos de DP, estaria fundamentado.

Comparando-se os espectros de  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DA}$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{DA}$  N-deuterados e considerando-se a forma das bandas, atribui-se às bandas III' as absorções observadas em  $917 \text{ cm}^{-1}$  e  $913 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Na região entre  $900 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , para o grupo Imida trans, são esperadas quatro vibrações ativas no I.V., devidas à Imida V (def. N-H fora do plano) de espécie  $b_1$ , Imida IV  $a_1$  e  $b_2$  (def. C=O no plano) e Imida VI (def. C=O fora do plano) de espécie  $b_1$ .

Com a N-deuteração, a Imida V é substituída pela banda Imi da V' (def. N-D fora do plano), mas os deslocamentos das frequências Imida IV e VI são usualmente pequenas.

As bandas na região entre  $781 - 731 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos complexos, tendo desaparecido com a N-deuteração, foram atribuídas às bandas V da Imida. Elas, nos ligantes livres, aparecem em  $734 - 729 \text{ cm}^{-1}$ . No caso dos complexos  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DP}$  e  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{AP}$  praticamente a banda V não teve sua posição alterada, em relação aos ligantes livres. Entretanto, para os compostos  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DA}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{DA}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{DP}$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{AP}$ , estas frequências deslocaram-se para regiões acima de  $760 \text{ cm}^{-1}$ . Em relação aos ligantes livres estes aumentos de frequência foram aproximadamente de  $30 - 40 \text{ cm}^{-1}$ . Para o complexo  $[\text{Cu}(\text{DA})_2](\text{ClO}_4)_2$  observou-se que a banda V deslocou-se  $80 \text{ cm}^{-1}$  para frequências mais altas com relação à DA livre<sup>34</sup>. Dever-se-ia esperar um aumento da frequência da banda V, no máximo, igual aquela esperada para a Imida III, pois espera-se um aumento da ordem de ligação CN após a complexação. Contudo isto não foi observado e uma explicação aceitável para este fato não pode ser dada, com os dados que dispomos.

As bandas V', para as espécies N-deuteradas, são um pouco mais difícil de se atribuir porque elas aparecem nos complexos justamente na região onde deveriam ser observadas as bandas IV e VI. Para o  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DA}$  N-deuterado, o aparecimento de um ombro em  $575 \text{ cm}^{-1}$  estaria indicando a presença da banda V', mas no complexo análogo de Estanho ela deve estar superposta à banda em  $578 \text{ cm}^{-1}$ , pois não se nota significativas variações de frequências entre as espécies deuterada e não deuterada para este composto, nesta região. Se considerarmos as similaridades existentes entre  $\text{Ti}(\text{IV})$  e  $\text{Sn}(\text{IV})$ <sup>1</sup>, como fizemos anteriormente para a atribuição de outras bandas, esta suposição parece ser razoável.



O aparecimento de um ombro em  $569\text{ cm}^{-1}$  no espectro do  $\text{SnCl}_4$ .DP N-deuterado estaria indicando a presença da banda V' da Imida. De modo análogo ao que foi observado para o complexo  $\text{SnCl}_4$ .DA N-deuterado, nos espectros dos compostos  $\text{TiCl}_4$ .DP e  $\text{TiCl}_4$ .AP N-deuterados deve estar ocorrendo uma superposição de bandas em  $545\text{ cm}^{-1}$ , pois esta absorção apareceu com intensidade bem maior, em relação à de  $549\text{ cm}^{-1}$  observada para as espécies análogas não deuteradas. Esta absorção em  $545\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à Imida V' superposta com as vibrações de deformação C=O. Para o composto  $\text{SnCl}_4$ .DP N-deuterado a banda V' foi atribuída em  $570\text{ cm}^{-1}$ .

Nos complexos, as bandas que corresponderam às Imidas IV e VI para as Imidas livres aparecem na região entre  $630 - 545\text{ cm}^{-1}$ . Elas não mudam apreciavelmente de frequência com a N-deuteração, mostrando serem vibrações não acopladas com modos N-H e foram observadas em frequências mais altas se comparadas com as bandas IV e VI dos ligantes livres.

As bandas do ligante observadas na região abaixo de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , tais com  $\delta_s\text{ CH}_3$ ,  $\delta_{\text{ass}}\text{ CH}_3$ ,  $\delta_s\text{ CH}_2$ ,  $\delta_{\text{ass}}\text{ CH}_2$ ,  $\rho\text{ CH}_3$  e outros, deslocam-se pouco com a complexação, mas permaneceram praticamente inalteradas quando são comparados os espectros das espécies deuteradas e não deuteradas.

Estas bandas foram atribuídas por comparação dos espectros dos compostos deuterados e não deuterados com os do ligantes, considerando-se também os resultados que constam da literatura<sup>42,45,46</sup>.

As bandas dos ligantes que aparecem na região entre  $450 - 400\text{ cm}^{-1}$  serão discutidas mais detalhadamente quando da análise das frequências de estiramento M-Cl (M = Ti, Sn).

Na discussão do espectro vibracional dos complexos  $\text{MCl}_4$ .B (M = Ti, Sn ; B = DA, DP e AP), entre  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ , não foram utilizadas correlações entre os espectros I.V. e Raman porque nos

espectros Raman dos compostos de Ti(IV), quase todas as bandas observadas, entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , são muito fracas, havendo mesmo incertezas quanto à observação de algumas delas, e nos de Sn(IV) - nada foi possível observar, nesta região

b) Discussão dos espectros dos complexos de NMDA entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

Na região entre  $3020 - 2945 \text{ cm}^{-1}$  para a NMDA livre observa-se as vibrações de estiramento C-H dos grupos  $\text{CH}_3$ , tal como para as outras Imidas<sup>42,45,46</sup>. Com os dados que dispõe-se não se tem elementos para distinguir entre os  $\nu\text{CH}$  dos grupos  $\text{CH}_3$  ligados ao Nitrogênio ou ao Carbono. Com a complexação estas bandas não mudaram muito de posição no espectro. A absorção em  $3400 \text{ cm}^{-1}$  é muito provavelmente um harmônico da banda registrada em  $1700 \text{ cm}^{-1}$ .

A banda larga e intensa centrada em aproximadamente  $1700 \text{ cm}^{-1}$  no espectro do ligante livre foi atribuída ao estiramento C=O. Ela parece ser uma banda composta das vibrações de estiramento C=O. No complexo de Titânio esta absorção foi registrada em  $1690 \text{ cm}^{-1}$  e para o análogo de Estanho, em  $1680 \text{ cm}^{-1}$ . Com relação ao ligante livre, estas bandas de  $\nu\text{C=O}$  deslocaram-se para frequências mais baixas, mas este abaixamento é menor que os observados para os outros adutos. Isto talvez esteja indicando a existência de uma menor delocalização  $\pi$  no grupo Imida para os complexos de NMDA, devido a fatores estericos. Apesar disto, sugere-se que a ligação esteja ocorrendo pelas Carbonilas, porquanto a coordenação pelo Nitrogênio seria muito difícil.

Correlacionando-se os espectros da N-Metildiacetamida com os da N,N Dimetilacetamida (DMA)<sup>62</sup>, N,N Dimetilformamida (DMF)<sup>61</sup> e Anidrido Acético (AA)<sup>82</sup>, propõe-se uma atribuição para as outras bandas observadas no espectro do ligante. Observam-se tres de

TABELA 9

Listagem das frequencias observadas no I.V.  
e Raman para os compostos NMDA,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{NMDA}$   
e  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{NMDA}$  entre  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ .

NMDA		$\text{TiCl}_4 \cdot \text{NMDA}$		$\text{SnCl}_4 \cdot \text{NMDA}$	ATRIBUIÇÃO (*)
I.V.	I.V.	R	I.V.	I.V.	
3400w(br)					1700 x 2 (?)
3020w				3035vw	$\nu\text{CH}$
2975sh	2980vw	2977w		2990vw	$\nu\text{CH}$
2945w	2930vw	2927w		2925w	$\nu\text{CH}$
	2860vw			2855vw	$\nu\text{CH}$
1700vs	1690vs	1695vw		1680vs	$\nu\text{C=O}$
		1676w			$\nu\text{C=O}$
	1585sh				
1545vw	1572m			1562m	
1465w	1460w			1462w	$\delta_{\text{ass}}(\text{N}) - \text{CH}_3^{(**)}$
1415w	1431w			1426w	$\delta_{\text{s}}(\text{N}) - \text{CH}_3$
1415w	1409m	1413vw		1406m	$\delta_{\text{ass}}(\text{C}) - \text{CH}_3$
1366vs	1363vs			1365vs	$\delta_{\text{s}}(\text{C}) - \text{CH}_3$
1335sh					
1301vs	1311vs			1308vs	$\nu_{\text{ass}} \text{CN}$
1265vs	1265m			1265m	$\nu_{\text{s}} \text{CN}; \nu_{\text{N}} - \text{CH}_3 (?)$
1135vs	1133s			1134s	$\nu\text{CC}$
1032m	1025s			1026m	$\rho\text{CH}_3$
1000s	1012s			1011s	$\rho\text{CH}_3$
975s	975sh			980vw	$\rho\text{CH}_3$
908m	910w			912m	$\rho\text{CH}_3$
	755sh				
	732s	732vw		729m	(?)
691w					def. C=O no plano (?)
616m	626m	626m		621m	def. C=O fora do plano (?)
576vw	576m			585w	def. C=O no plano (?)
552w	555vw			552vw	def. C=O fora do plano (?)
				471w	$\delta\text{CCN} + \delta\text{C=O} (?)$
	451s	447vw		449m	$\delta\text{CCN} + \delta\text{C=O}$
434m					$\delta\text{CCN} + \delta\text{C=O}$
	409m				$\delta\text{CCN} + \delta\text{C=O} (?)$

(\*) Tentativa de atribuição feita com base nas refs. [42, 45, 46, 61, 62 e 82].

(\*\*) (N) -  $\text{CH}_3$  = grupo  $\text{CH}_3$  ligado ao Nitrogenio  
(C) -  $\text{CH}_3$  = grupo  $\text{CH}_3$  ligado ao Carbono

$\nu$  = estiramento;  $\delta$  = deformação;  $\rho$  = rocking  
 $\nu_{\text{s}}$  = muito forte; s = forte; m = media; w = fraca;  
 $\nu_{\text{w}}$  = muito fraca; sh = ombro; br = larga.

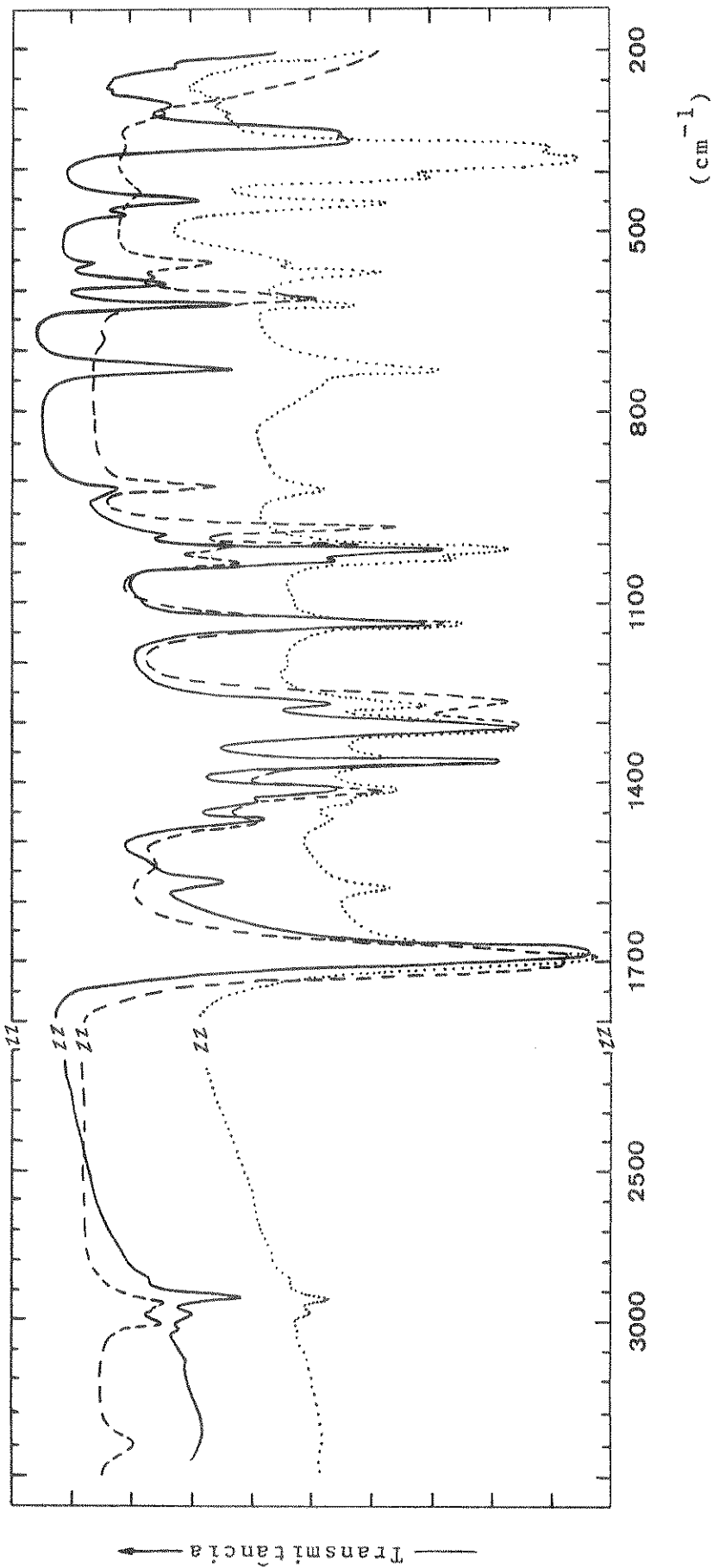


Figura 7 - Espectros I.V. dos compostos NMDA,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{NMDA}$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{NMDA}$ , entre 3500 - 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Legenda:

—————  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{NMDA}$

----- NMDA

.....  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{NMDA}$

las para a NMDA livre em 1465, 1415 e 1366  $\text{cm}^{-1}$ , as quais foram atribuídas às deformações  $\text{CH}_3$ . Por comparação com o espectro do Anidrido Acético (AA)<sup>82</sup>, as bandas em 1415 e 1366  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas aos modos  $\delta_{\text{ass}} \text{CH}_3$  e  $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$  do grupamento C- $\text{CH}_3$ , respectivamente. Considerando-se que para a DMA<sup>62</sup> os modos de deformação simétrico e antissimétrico do grupo N- $\text{CH}_3$  foram observados em 1400 e 1460  $\text{cm}^{-1}$ , atribui-se à banda em 1465  $\text{cm}^{-1}$  a  $\delta_{\text{ass}} \text{CH}_3$  do grupamento N- $\text{CH}_3$  e à frequência em 1415  $\text{cm}^{-1}$  ao modo simétrico correspondente, a qual estaria então superposta ao modo  $\delta_{\text{ass}} \text{CH}_3$  do C- $\text{CH}_3$ . Parece que com a complexação houve o desdobramento das bandas  $\delta \text{CH}_3$  do grupo N- $\text{CH}_3$ , pois observou-se uma banda adicional em aproximadamente 1430  $\text{cm}^{-1}$ , a qual foi atribuída ao  $\delta_{\text{s}}(\text{N}) -\text{CH}_3$ .

Para o ligante livre os modos  $\nu \text{CN}$  antissimétrico e simétrico foram atribuídos em 1301  $\text{cm}^{-1}$  e 1265  $\text{cm}^{-1}$  pois estes modos vibracionais podem ser esperados nesta região do espectro. Com a complexação a primeira banda deslocou-se de 10  $\text{cm}^{-1}$  para frequências mais altas e a segunda manteve sua posição no espectro, mas diminuiu de intensidade. Isto talvez seja uma indicação de que em 1265  $\text{cm}^{-1}$  deva ser observada também a banda  $\nu \text{N-CH}_3$ .

A absorção em 1135  $\text{cm}^{-1}$  não se deslocou com a complexação e muito provavelmente ela se deva ao modo  $\nu \text{C-C}$ , puro ou acoplado com outros modos tais como  $\rho \text{CH}_3$ <sup>62</sup>.

Baseados nos espectros da DMA<sup>62</sup> e AA<sup>82</sup> propõe-se que as quatro bandas observadas em 1032, 1000, 975 e 908  $\text{cm}^{-1}$  para o NMDA se devam aos modos rocking  $\text{CH}_3$  ( $\rho \text{CH}_3$ ). Nos complexos as bandas em 1032 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  aparecem deslocadas. A primeira desloca-se de aproximadamente 6  $\text{cm}^{-1}$  para frequências mais baixas, enquanto que a segunda banda deslocou-se de 10  $\text{cm}^{-1}$  para frequências mais altas. As absorções em 975  $\text{cm}^{-1}$  e 908  $\text{cm}^{-1}$  não se deslocam com a complexação. Todas, de um modo geral, variam de intensidade, sendo que pa-

ra a de  $975\text{ cm}^{-1}$  esta variação é marcante.

As outras bandas observadas em  $691$ ,  $616$ ,  $576$  e  $552\text{ cm}^{-1}$  para o ligante livre foram atribuídas aos modos de deformação  $\text{C}=\text{O}$ . Com base nas atribuições feitas para o Anidrido Acético,  $\text{AA}^{82}$  e outras Imidas<sup>42,45,46</sup>, sugere-se que as bandas em  $691$  e  $576\text{ cm}^{-1}$  se devam a deformação  $\text{C}=\text{O}$  no plano e as outras duas aos modos de deformação  $\text{C}=\text{O}$  fora do plano.

Com a complexação as bandas do ligante em  $616$  e  $576\text{ cm}^{-1}$  deslocaram-se para  $626$  e  $576\text{ cm}^{-1}$  (não deslocada) nos compostos de Titânio e para  $621$  e  $585\text{ cm}^{-1}$  nos de Estanho. Estas bandas centradas ao redor de  $580\text{ cm}^{-1}$  nos complexos, intensificaram-se, enquanto que as em redor de  $620\text{ cm}^{-1}$  não mudaram de intensidade significativamente. A absorção em  $552\text{ cm}^{-1}$  observada no espectro do ligante praticamente não muda de posição com a complexação, mas diminui bastante de intensidade.

No complexo de Titânio observa-se o aparecimento de uma banda forte em  $732\text{ cm}^{-1}$  e no de Estanho em  $729\text{ cm}^{-1}$ , mas, com os dados disponíveis, uma atribuição para esta absorção não seria segura.

Alguns autores<sup>83,84,85</sup> são omissos na discussão do espectro nesta região para complexos de DMA, mas outros<sup>86</sup>, já observaram uma intensificação de bandas em aproximadamente  $730\text{ cm}^{-1}$  para complexos com o mesmo ligante, DMA. Carty<sup>86</sup> atribuiu-as como sendo vibrações de esqueleto. Exceto o aparecimento destas bandas fortes em aproximadamente  $730\text{ cm}^{-1}$ , são pequenas as variações dos espectros dos complexos comparados com o do ligante livre.

Além da proposição feita por Carty<sup>86</sup>, pode-se pensar que o aparecimento destas absorções em  $730\text{ cm}^{-1}$  sejam devidas à intensificação da banda centrada em  $691\text{ cm}^{-1}$  que teria se deslocado, ou que seu aparecimento se deva a mudança do estado físico do sistema

em observação.

Na realidade a comparação de espectros entre os complexos e o ligante foi feita somente como uma tentativa de atribuição - das bandas observada, porquanto a comparação de espectros I.V. de uma espécie no estado líquido com outra no estado sólido não se - ria totalmente válida. Se tivesse sido possível, teríamos obtido o espectro do ligante livre em baixas temperaturas para posterior comparação com os dos complexos nas mesmas condições, obtendo -se assim, talvez, uma correlação mais correta.

Pelas mesmas razões citadas para os compostos de DA, DP e AP, também para os complexos de NMDA, entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , não foram feitas correlações entre os espectros I.V. e Raman. As bandas que aparecem entre  $500 - 400 \text{ cm}^{-1}$  serão discutidas no tópico seguinte.

c) Discussão do espectro entre  $450 - 200 \text{ cm}^{-1}$ .

As absorções em  $418 \text{ cm}^{-1}$  para a DA,  $411 \text{ cm}^{-1}$  para a DP,  $415 \text{ cm}^{-1}$  para a AP e em  $434 \text{ cm}^{-1}$  para a NMDA livres podem ser atribuídas a modos de deformação CCN em adição com deformação C=O, de espécie  $b_2$ <sup>42,45</sup>. Nos espectros dos complexos de Ti(IV) com DA, DP, AP e NMDA foram observadas bandas no I.V. em 439, 432, 436 e  $451 \text{ cm}^{-1}$  cujas correspondentes no Raman seriam bandas fracas observadas em 432, 431, 432 e  $447 \text{ cm}^{-1}$ . Nos compostos análogos de Estanho estas absorções aparecem no I.V. em 430, 429, 433 e  $449 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente para os complexos de DA, DP, AP e NMDA. Não foram observadas as bandas correspondentes no Raman porque este apresentou interferências devido possivelmente à Fluorescência do complexo. No I.V. estas bandas não se deslocaram com a N-deuteração (excluem-se os compostos de NMDA) e, devido à correlação existente entre as espécies de Titânio e Estanho, seria possível a atribuição destas

TABELA 10

Listagem das bandas observadas no I.V. e Raman, em regiões de baixa frequência  
Compostos de Titânio

TiCl <sub>4</sub> .DA		TiCl <sub>4</sub> .DP		TiCl <sub>4</sub> .AP		TiCl <sub>4</sub> .NMDA		Atribuição
I.V.	R	I.V.	R	I.V.	R	I.V.	R	
439s	432vw	432sh 408w	431vw	436vs 405sh	432sh	451s 409s	447vw	$\delta_{CCN} + \delta_C = 0$ $\delta_{CCN} + \delta_C = 0$ (?)
400sh	400vs	392sh	398vs	~386sh	393vs		398vs	$\nu(\text{Ti-Cl})$
380vs, br	372(?)	372vs, br	380s		378m	375vs, br	370m	$\nu(\text{Ti-Cl})$
360sh	352m		356m	365vs, br	357m	358sh		$\nu(\text{Ti-Cl})$
305w	305s	305vw	307vs	303vw	305vs	301vw	316sh	Ligante (?)
275vw	270vw	280vw	240vw		243vw	279vw	303vs	$\nu(\text{Ti-Cl})$
	230w						233vw	
	180sh						177m	
	171m		176m		176m		158m	
	134s		144br		152w		139m	
	110m		122m		121m		122m	
					95sh			
					58vs			
					34w			

vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca; vw = muito fraca; sh = ombro; br = larga  
 $\delta$  = deformação;  $\nu$  = estiramento



TABELA 11

Listagem das bandas observadas no I.V. e Raman, em regiões de baixa frequência  
Compostos de Estanho

SnCl <sub>4</sub> .DA		SnCl <sub>4</sub> .DP		SnCl <sub>4</sub> .AP		SnCl <sub>4</sub> .NMDA		Atribuição
I.V.	R	I.V.	R	I.V.	R	I.V.	R	
430m		429w		433w		471w		$\delta_{CCN} + \delta_C = 0$ (?)
343vs, br	340s	400w		401w	403vw	449m		$\delta_{CCN} + \delta_C = 0$
294w	294w	342vs, br	343s	344vs, br	342s	348vs, br	340sh	$\delta_{CCN} + \delta_C = 0$ (?)
		292w	294w	290w	294m	333sh	337s	$\nu(\text{Sn-Cl})$
						291w	295m	$\nu(\text{Sn-Cl})$
							193vw	$\nu(\text{Sn-Cl})$
							153vw	
							138w	
							109w	
							87w	
	72vs		105vs				53vs	

vs = muito forte; s = forte; m = media; w = fraca; vw = muito fraca; sh = ombro; br = larga  
 $\delta$  = deformação;  $\nu$  = estiramento.

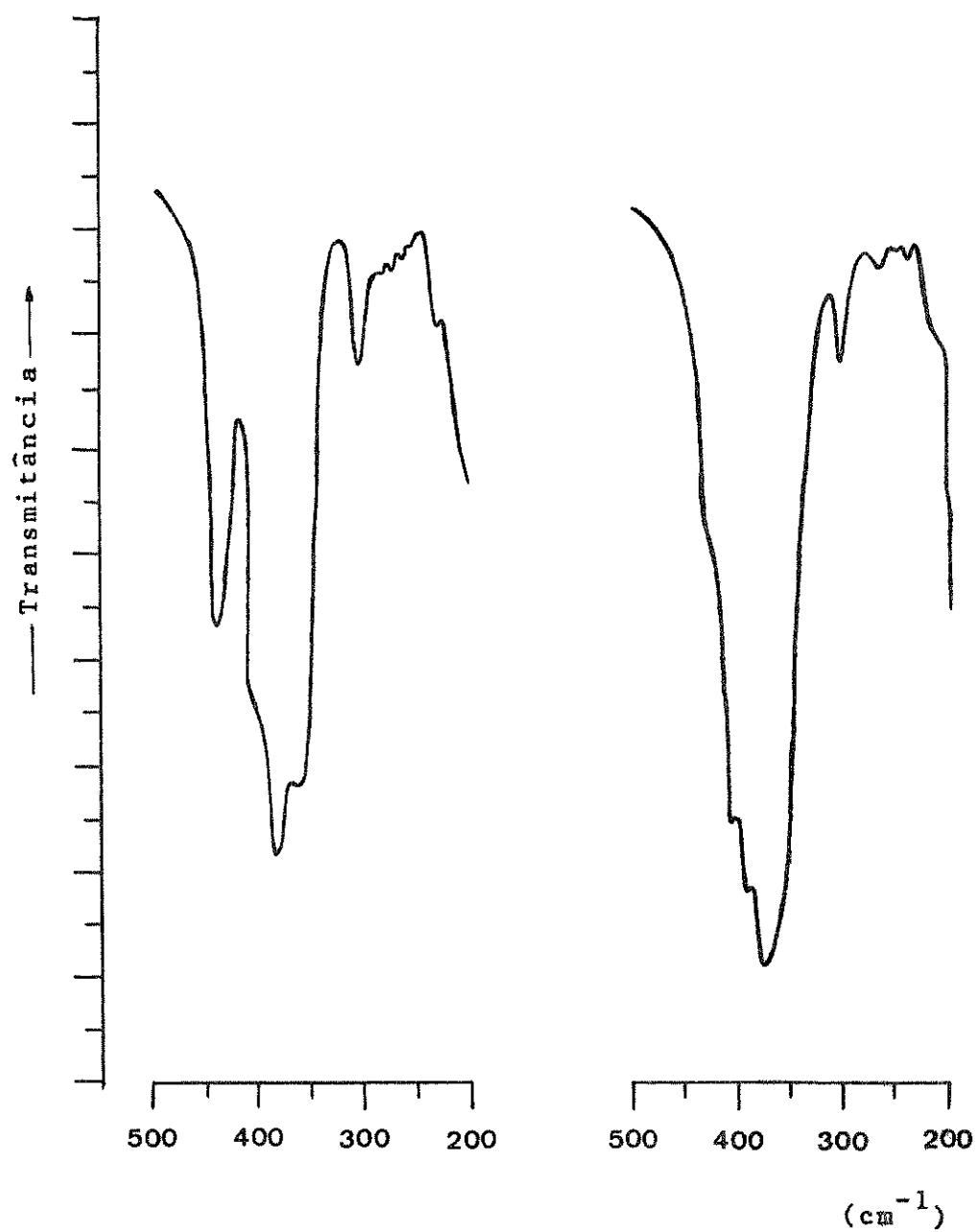


Figura 8

Espectro do composto  
 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DA}$  entre 500 -  
200  $\text{cm}^{-1}$

Espectro do compos-  
to  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DP}$  entre  
500 - 200  $\text{cm}^{-1}$

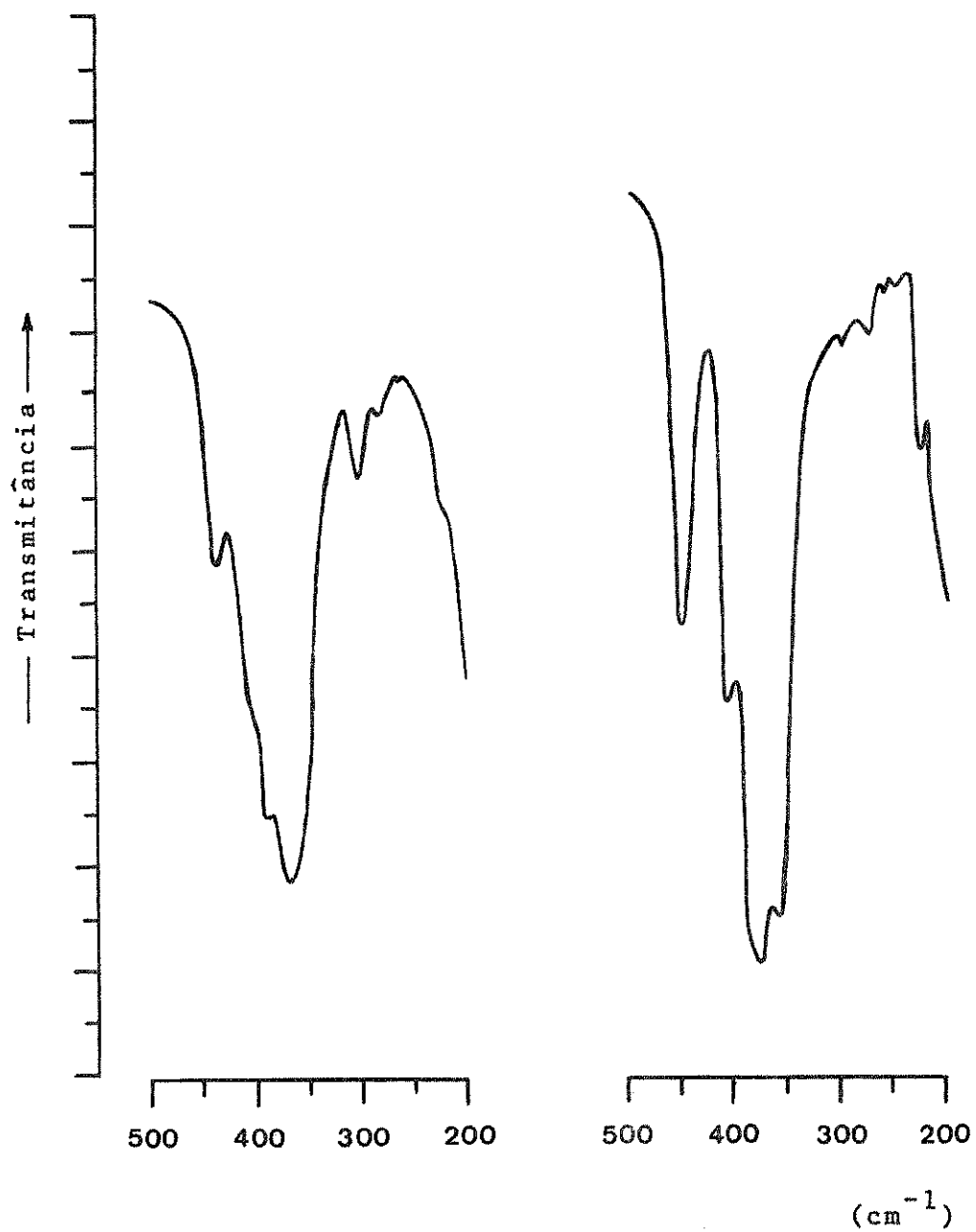
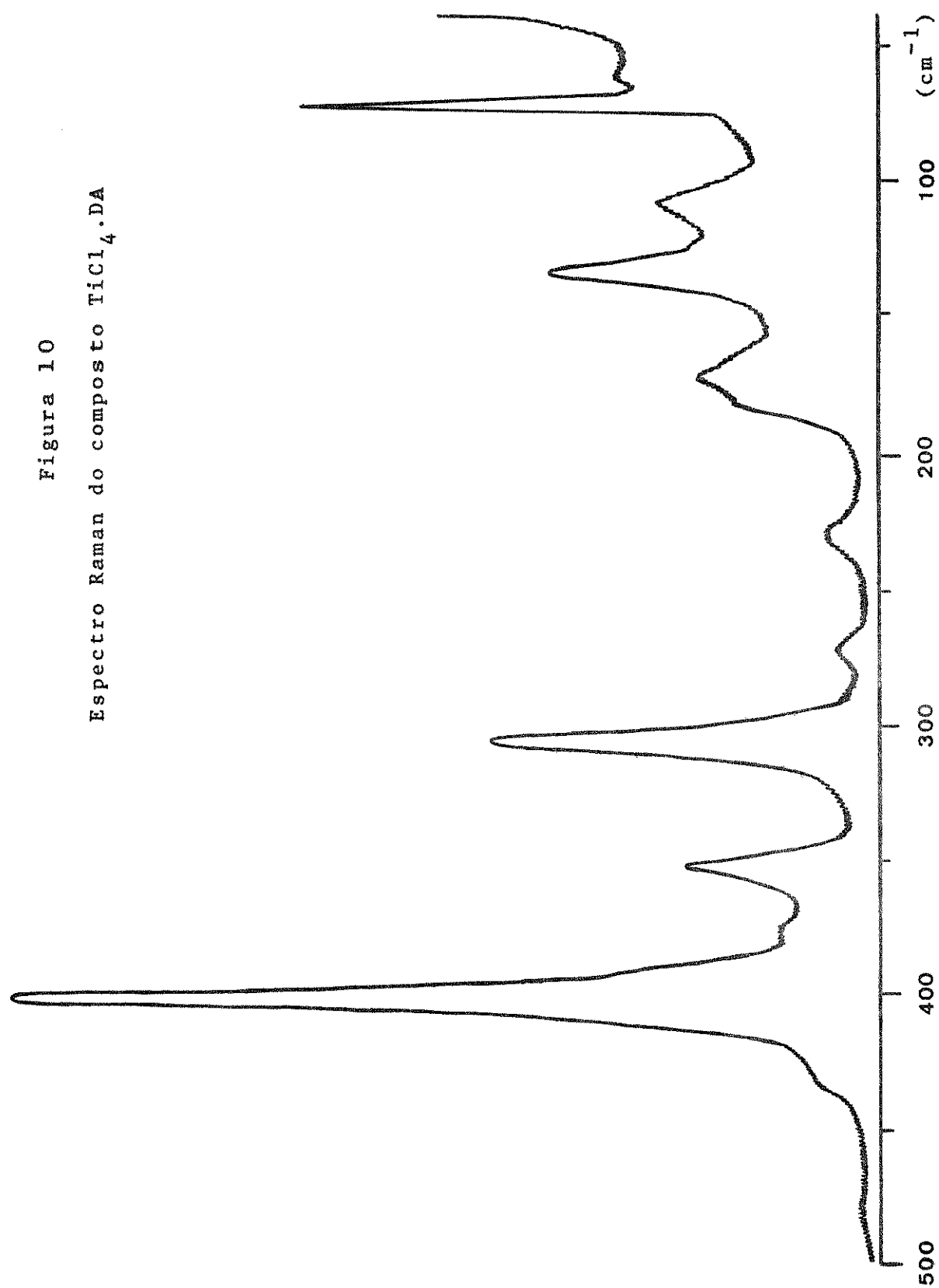
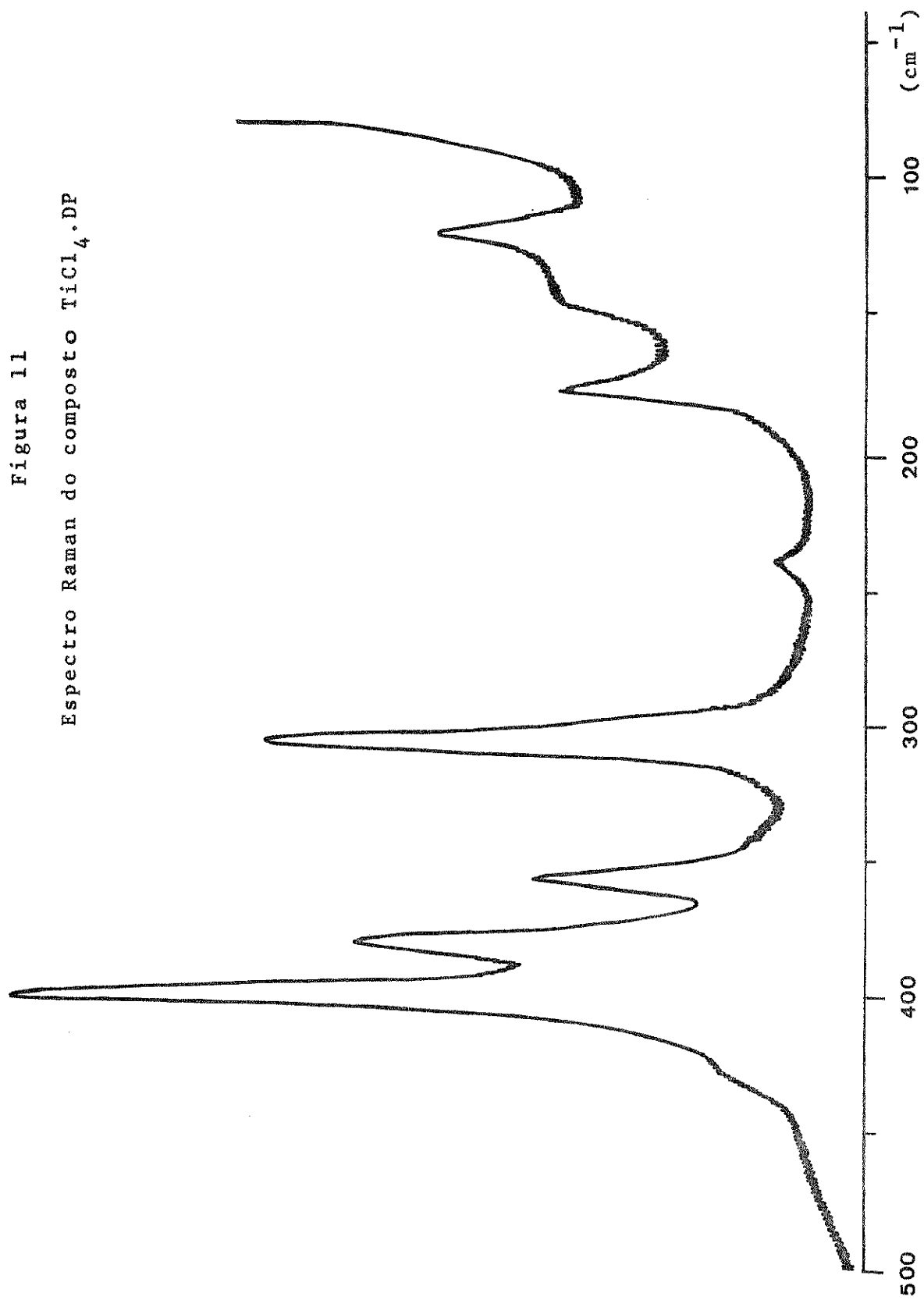


Figura 9

Espectro do composto  
 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{AP}$  entre 500 -  
 200  $\text{cm}^{-1}$

Espectro do compos-  
 to  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{NMDA}$  entre  
 500 - 200  $\text{cm}^{-1}$





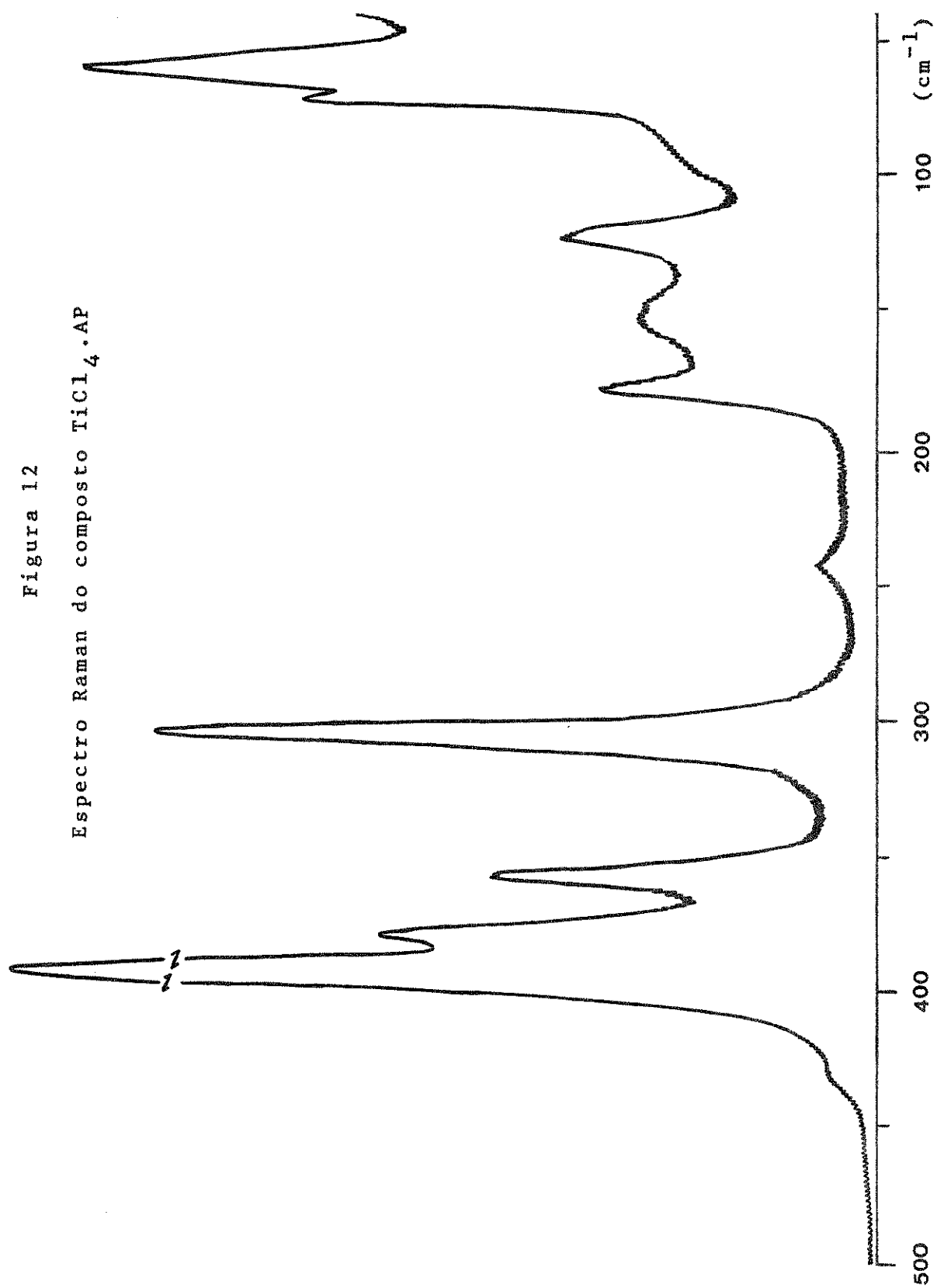
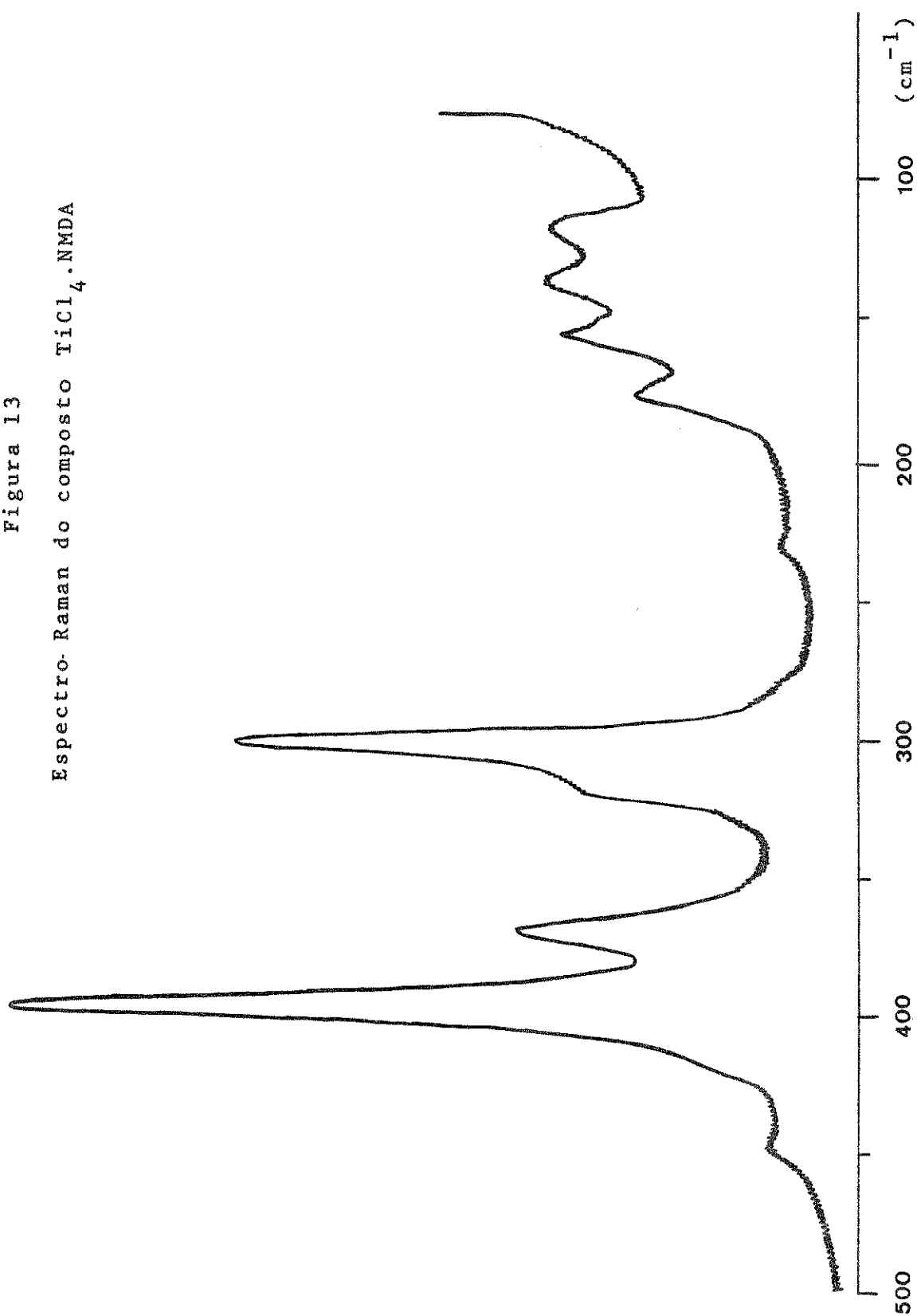


Figura 13  
Espectro-Raman do composto  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{NMDA}$



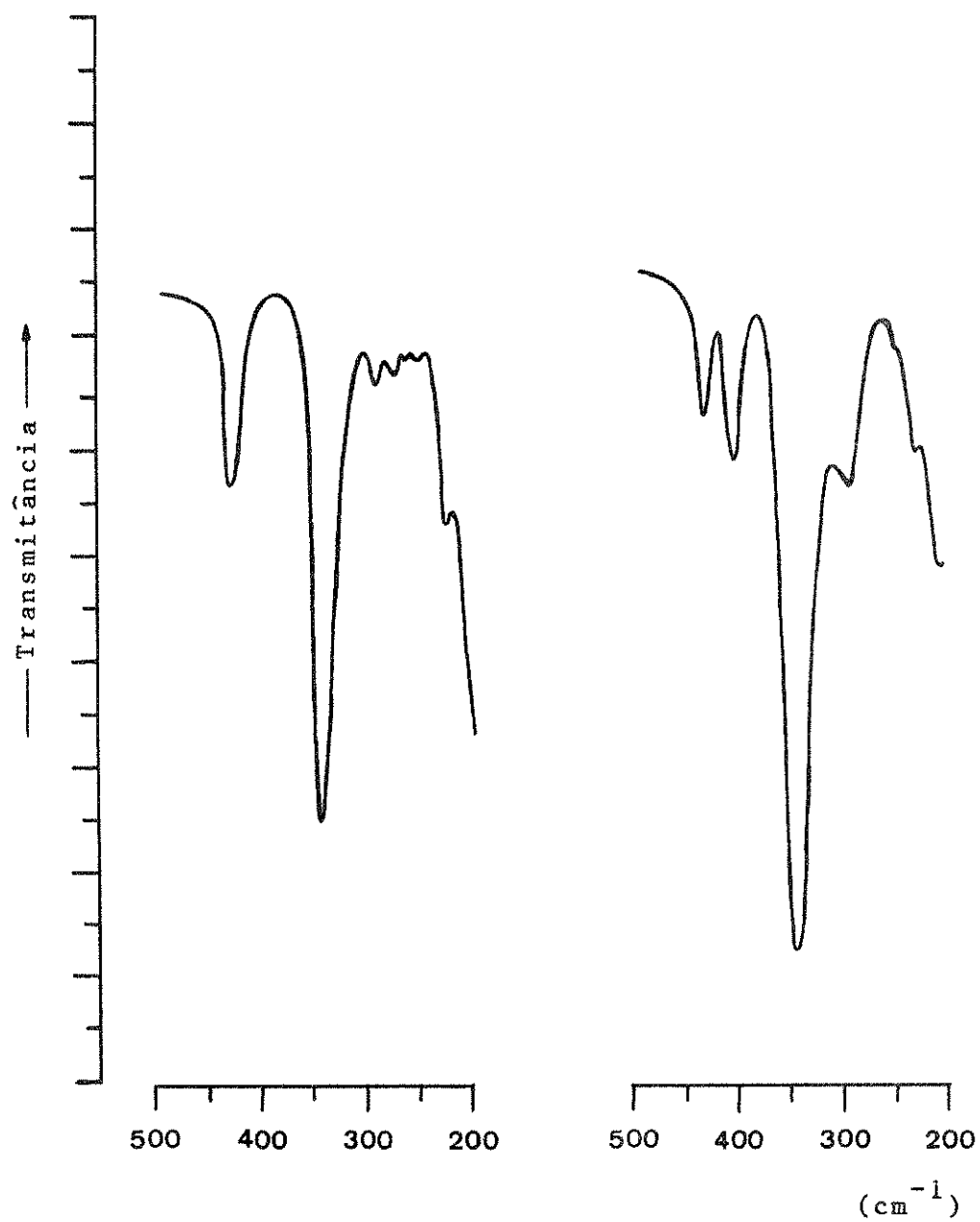


Figura 14

Espectro do composto  
 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{DA}$  entre 500 -  
200  $\text{cm}^{-1}$

Espectro do compos-  
to  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{DP}$  entre  
500 - 200  $\text{cm}^{-1}$



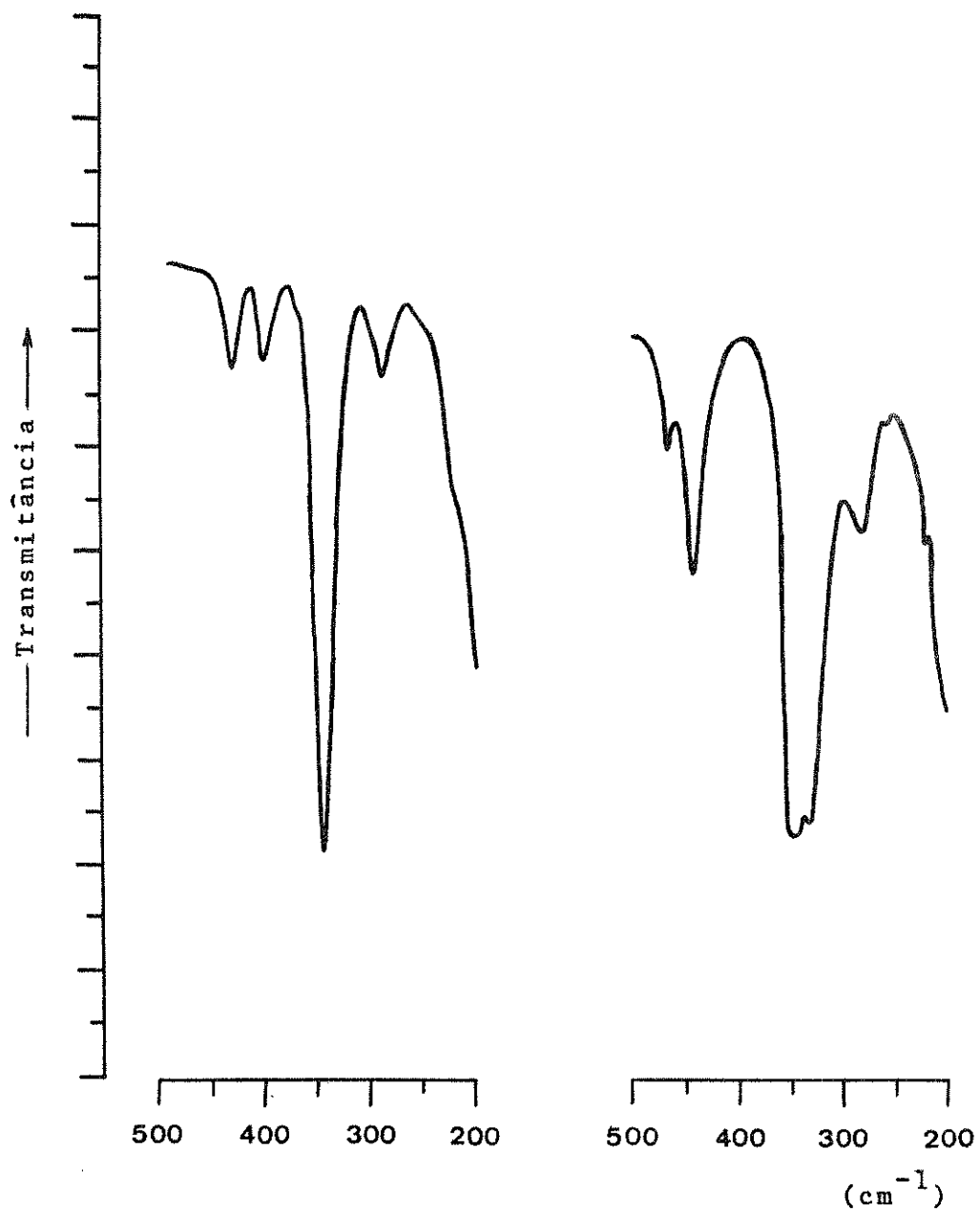


Figura 15

Espectro do composto  
 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{AP}$  entre 500 -  
200  $\text{cm}^{-1}$

Espectro do compos-  
to  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{NMDA}$  entre  
500 - 200  $\text{cm}^{-1}$

frequências aos modos de deformação CCN em adição à deformação C=O, as quais teriam se deslocado com a complexação.

Além destas bandas acima assinaladas, observam-se outras no I.V. em 408, 405 e 409  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{L}$  (L = DP, AP e NMDA), em 400 e 401  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}$  (L = DP e AP) e em 471  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{NMDA}$ . Estas bandas poderiam ser devidas ao ligante, poderiam ser bandas de combinação ou ainda poderiam ser devidas aos  $\delta\text{CCN}$  em adição com  $\delta\text{C=O}$ , pois pode-se esperar a existência de duas frequências para este modo vibracional.

Se estas bandas fossem devidas ao estiramento Metal Halogênio elas deveriam se apresentar mais fortes no Raman e, nos complexos de Estanho deveriam aparecer em regiões de frequência mais baixas, razão pela qual exclui-se esta possibilidade. Segundo Clark<sup>49</sup> que fez uma discussão mais segura sobre estas vibrações observadas em complexos análogos aos que preparamos, outros autores já cometeram enganos em atribuir estas bandas a vibrações Metal - Halogênio<sup>9,11</sup>.

A análise dos espectros na região de baixa frequência com a conseqüente atribuição das frequências de vibração de estiramento Metal - Halogênio é de grande importância para a determinação da estrutura de espécies químicas.

Dados já obtidos<sup>49</sup> indicam que compostos de Titânio hexacoordenados caracterizam-se por uma banda forte e larga no I.V. entre 400 - 360  $\text{cm}^{-1}$ , com caráter de múltipla, e uma banda fraca perto de 300  $\text{cm}^{-1}$  atribuíveis a  $\nu(\text{Ti-Cl})$ .

Em todos os compostos de Titânio por nós sintetizados foram observados, no I.V., as bandas largas e intensas acima citadas, com caráter de múltiplas. Estas bandas são similares em posição com as dos compostos  $\text{TiCl}_4 \cdot 2,2'$  dipiridilo e  $\text{TiCl}_4 \cdot o$ -fenantrolina<sup>28</sup> sugerindo que todos eles são compostos cis.

Apesar desta sugestão ser somente uma tentativa, se consi-

derarmos que os compostos estão realmente na forma cis com uma simetria  $C_{2v}$  (aproximação para Grupo Pontual), são esperadas quatro vibrações ( $2a_1 + b_1 + b_2$ ) de estiramento Ti-Cl, ativas tanto no I.V. como no Raman.

Nos espectros Raman dos compostos  $TiCl_4.DP$  e  $TiCl_4.AP$  observam-se claramente quatro bandas fortes entre  $400 - 300 \text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas a estes modos  $\nu(Ti-Cl)$ . Elas estão centradas em  $398, 380, 356$  e  $307 \text{ cm}^{-1}$  no espectro do  $TiCl_4.DP$  e em  $393, 378, 357$  e  $305 \text{ cm}^{-1}$  no de  $TiCl_4.AP$ . Considerando que, em geral, as vibrações totalmente simétricas são mais intensas no Raman que as antissimétricas (ocorrendo o contrário no I.V.), sugere-se que as bandas observadas em  $398$  e  $393 \text{ cm}^{-1}$  e em  $307$  e  $305 \text{ cm}^{-1}$  são devidas aos modos  $\nu(Ti-Cl)$  simétrico, de espécie  $a_1$ , para os compostos  $TiCl_4.L$  ( $L = DP$  e  $AP$ ), respectivamente. As bandas de  $\nu_s(Ti-Cl)$  para os compostos de Titânio com DA e NMDA estariam centradas no Raman em  $400$  e  $305 \text{ cm}^{-1}$  e em  $398$  e  $303 \text{ cm}^{-1}$ .

É difícil atribuir as frequências de estiramentos antissimétricos de espécie  $b_1$  e  $b_2$ . Para os compostos de Ti(IV) com as Imidas acíclicas DA, DP, AP e NMDA, as frequências correspondentes a estes modos vibracionais estariam centradas na região de  $380 \text{ cm}^{-1}$  a  $356 \text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente. Não se tem elementos, entretanto, para se fazer uma atribuição mais específica.

Em alguns casos estas absorções aparecem somente no Raman ou no I.V. . Pode-se sugerir a ocorrência de superposição de bandas nestes casos, considerando-se que as bandas observadas tanto no Raman como no I.V. são largas, principalmente no I.V. .

Para o composto  $TiCl_4.DA$  as absorções em  $400$  e  $352 \text{ cm}^{-1}$  presentes no Raman estariam impedindo o aparecimento claro da vibração em aproximadamente  $372 \text{ cm}^{-1}$  e a banda que deveria ser observada ao redor de  $360 \text{ cm}^{-1}$  para  $TiCl_4.NMDA$  estaria superposta à ban

da em  $370 \text{ cm}^{-1}$ .

De modo análogo, no I.V., as bandas em  $372 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{TiCl}_4\cdot\text{DP}$ ,  $365 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{TiCl}_4\cdot\text{AP}$  e em  $375 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{TiCl}_4\cdot\text{NMDA}$  estariam se superpondo às bandas que deveriam aparecer em 356, 378 e  $398 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Fazendo-se uma correlação global para as espécies de Ti(IV) considerando-se os espectros Raman e I.V., observa-se o aparecimento das quatro bandas de  $\nu(\text{Ti-Cl})$  esperadas, indicando que os complexos seriam realmente cis-octaédricos.

Por outro lado, considerando-se as similaridades existentes entre Ti(IV) e Sn(IV)<sup>1</sup> e entre as posições das bandas dos complexos de Estanho por nós obtidos com os dos complexos  $\text{SnCl}_4\cdot 2,2'$  dipiridilo e  $\text{SnCl}_4\cdot\text{o-fenantrolina}$ <sup>11</sup>, espera-se que eles também sejam cis-octaédricos. O aparecimento de quatro bandas ( $2a_1 + b_1 + b_2$ ) ativas tanto no Raman como no I.V. seriam então esperadas.

No I.V. observa-se para os compostos  $\text{SnCl}_4\cdot\text{L}$  (L = DA, DP e AP), respectivamente, duas bandas centradas ao redor de  $345 \text{ cm}^{-1}$  e  $290 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas em aproximadamente  $345 \text{ cm}^{-1}$  são largas e intensas. O composto  $\text{SnCl}_4\cdot\text{NMDA}$  nos apresenta três bandas no I.V. em 348, 333 e  $291 \text{ cm}^{-1}$ .

Apesar da Fluorescência dos complexos no espectro Raman, observam-se as bandas em  $345$  e  $290 \text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, indicando que elas são devidas a  $\nu(\text{Sn-Cl})$ .

Da mesma forma que para os complexos de Titânio, sugere-se a existência de superposição de bandas para explicar o não aparecimento das quatro bandas esperadas.

## V - ESPECTROS DE MASSA

Obteve-se os espectros de massa dos compostos (Ligantes e Complexos) a 20 eV num aparelho Finnigan 1015 S/L de deflexão qua-

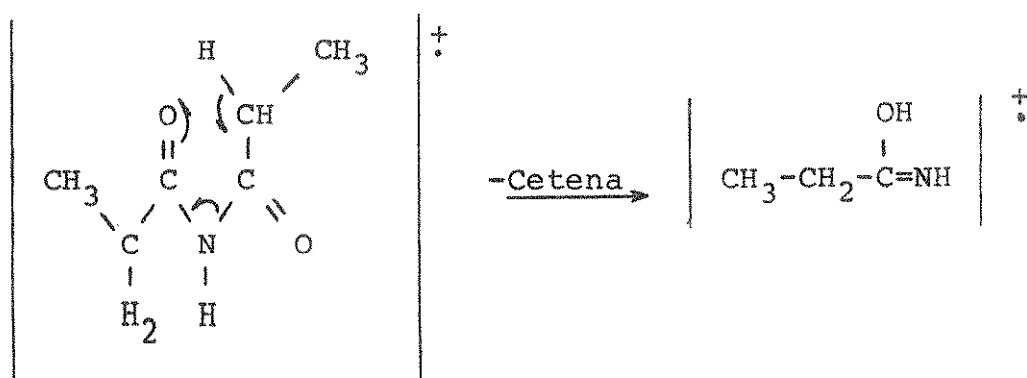
drupolar. A listagem dos principais picos dos ligantes encontram-se na tabela 12. Os desenhos dos espectros relativos ao pico base são apresentados nas páginas de 61 a 70.

Dadas as características do espectrometro usado, eles são de baixa resolução. As condições nas quais foram obtidos diferem-se, de acordo com as características das espécies químicas em consideração (tab. 13). O sistema de injeção da amostra usado, em todos os casos, foi a "Sonda para Sólidos", tendo sido os complexos manuseados em atmosfera inerte.

Os picos mais importantes observados para os compostos - DA, AP e NMDA, estão de acordo com os observados por Nolde e colaboradores<sup>69</sup>, se bem que uma comparação de espectros muito detalhada não pode ser feita, porque os autores acima citados obtiveram os dados espectrais com alta resolução, em outro tipo de aparelho. Apesar disto, os dados que dispomos são suficientes para sugerirmos o modo mais provável de fragmentação do ligante DP.

Para a Di-n Propionamida (DP), os picos em  $m/e$  129, 130, 44, 19 e 18 u.m.a. devem corresponder, respectivamente, ao ion molecular  $M^+ = |C_6H_{11}O_2N|^+$ ,  $|M + 1|^+$ ,  $|CO_2|^+$  e/ou  $|CH_2NO|^+$ ,  $|H_3O|^+$  e  $|H_2O|^+$ .

Usando-se o rearranjo de McLafferty, teriamos ainda:



$M^+$ ,  $m/e$  129

$m/e$  73



TABELA 12

## Fragmentação dos ligantes nos complexos

Complexo	m/e	Abund. Relat. (%)		Atribuição (*)
		M=Ti	M=Sn	
MCl <sub>4</sub> .DA	101	4	6	DA  <sup>+</sup>
	73	36	41	(CH <sub>3</sub> O)(CH <sub>3</sub> )C=NH  <sup>+</sup>
	59	47	49	(CH <sub>3</sub> )(OH)C=NH  <sup>+</sup>
	43	97	100	CH <sub>3</sub> CO  <sup>+</sup>
MCl <sub>4</sub> .DP	129	4	3	DP  <sup>+</sup>
	101	15	10	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C=NH  <sup>+</sup>
	73	91	60	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(OH)C=NH  <sup>+</sup>
	57	100	100	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO  <sup>+</sup>
MCl <sub>4</sub> .AP	115	4	3	AP  <sup>+</sup>
	87	24	22	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)(CH <sub>3</sub> )C=NH  <sup>+</sup> e/ou  (CH <sub>3</sub> O)(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C=NH  <sup>+</sup>
	73	39	45	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(OH)C=NH  <sup>+</sup>
	60	35	37	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> NO  <sup>+</sup>
	59	27	33	(CH <sub>3</sub> )(OH)C=NH  <sup>+</sup>
	57	27	33	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO  <sup>+</sup>
	43	100	86	CH <sub>3</sub> CO  <sup>+</sup>
MCl <sub>4</sub> .NMDA	115	3	5	NMDA  <sup>+</sup>
	87	31	48	(CH <sub>3</sub> O)(CH <sub>3</sub> )C=N-CH <sub>3</sub>   <sup>+</sup>
	73	61	96	(CH <sub>3</sub> )(OH)C=N-CH <sub>3</sub>   <sup>+</sup>
	58	16	34	HO-C≡N <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub>
	56	21	39	CH <sub>3</sub> -C≡N <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub>
	43	56	100	CH <sub>3</sub> CO  <sup>+</sup>

(\*) Os ligantes puros apresentam as mesmas fragmentações, mas com intensidades relativas diferentes.

TABELA 13

Condições utilizadas na obtenção dos espectros de massa

Composto	Temp. da Amostra (°C)	Pressão (Torr)
DA	35	$9,0 \times 10^{-6}$
DP	35	$4,0 \times 10^{-6}$
AP	35	$8,0 \times 10^{-7}$
NMDA	35	$8,0 \times 10^{-5}$
TiCl <sub>4</sub> .DA	100	$2,4 \times 10^{-6}$
TiCl <sub>4</sub> .DP	90	$3,5 \times 10^{-6}$
TiCl <sub>4</sub> .AP	35	$9,0 \times 10^{-7}$
TiCl <sub>4</sub> .NMDA	35	$1,8 \times 10^{-6}$
SnCl <sub>4</sub> .DA	35	$2,0 \times 10^{-6}$
SnCl <sub>4</sub> .DP	35	$2,2 \times 10^{-6}$
SnCl <sub>4</sub> .AP	35	$2,5 \times 10^{-6}$
SnCl <sub>4</sub> .NMDA	35	$2,2 \times 10^{-6}$

Energia dos eletrons - 20 eV  
 Temperatura da Fonte - 140°C  
 Energia dos Ions - 0,3 KeV

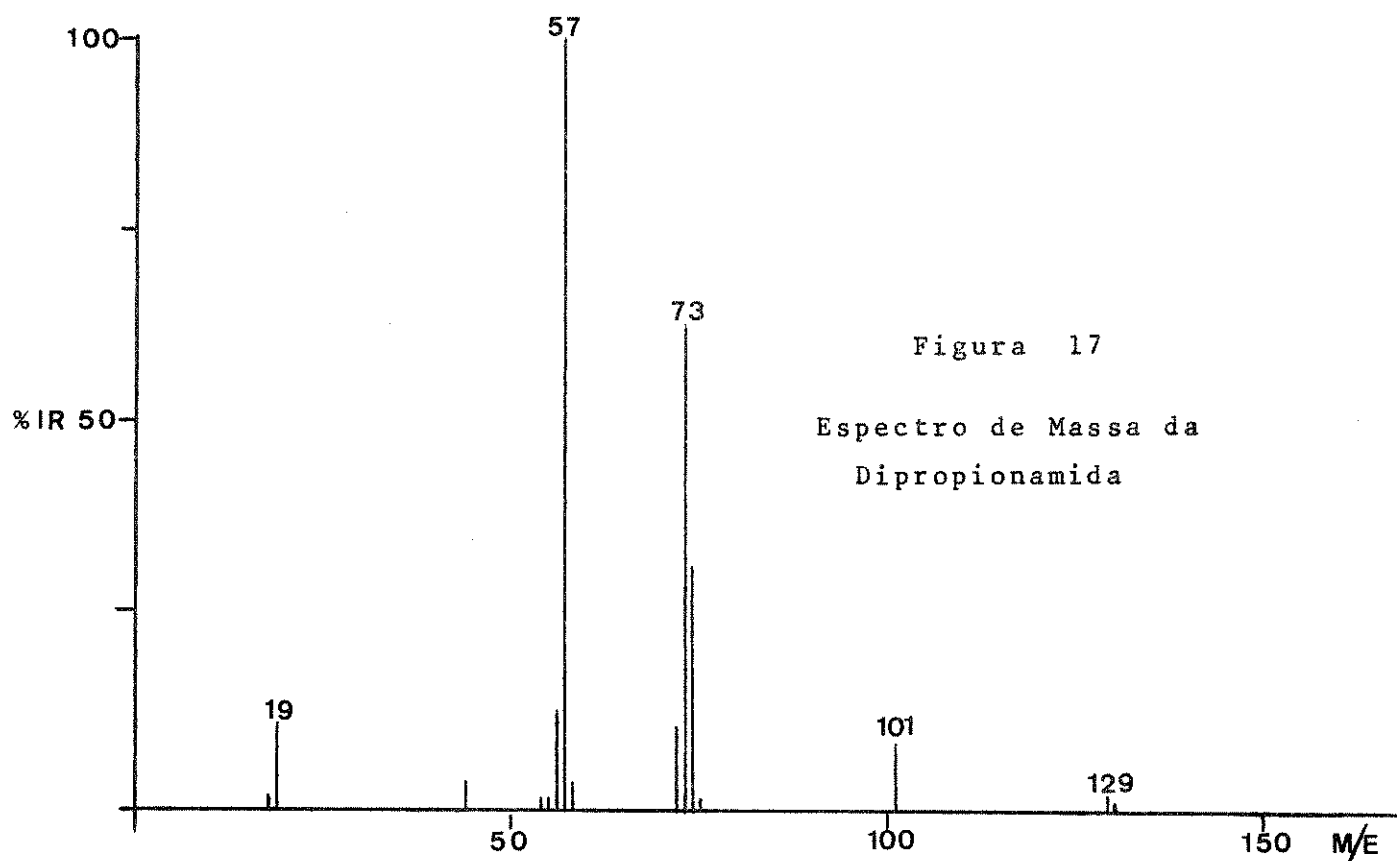
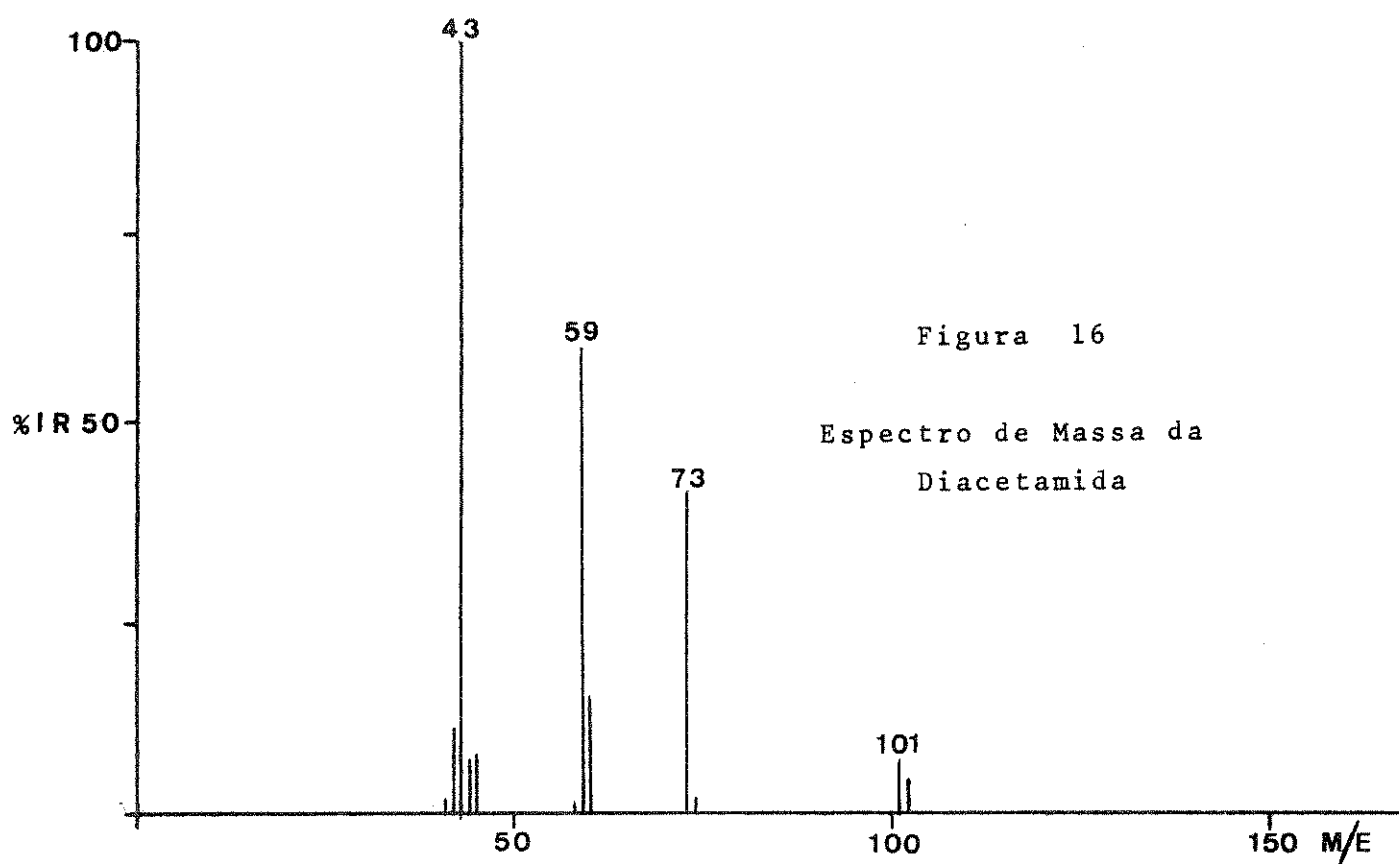
TABELA 14

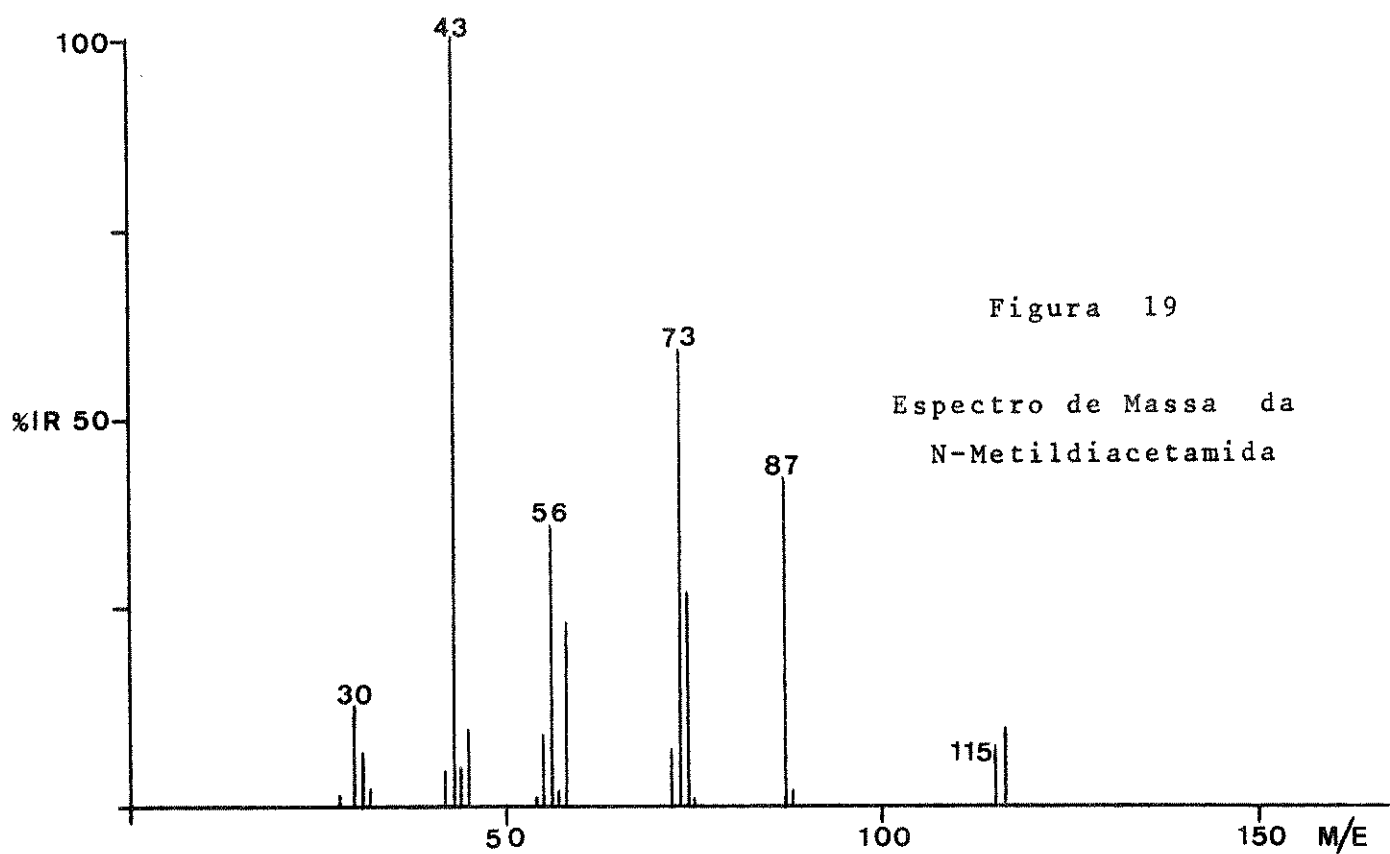
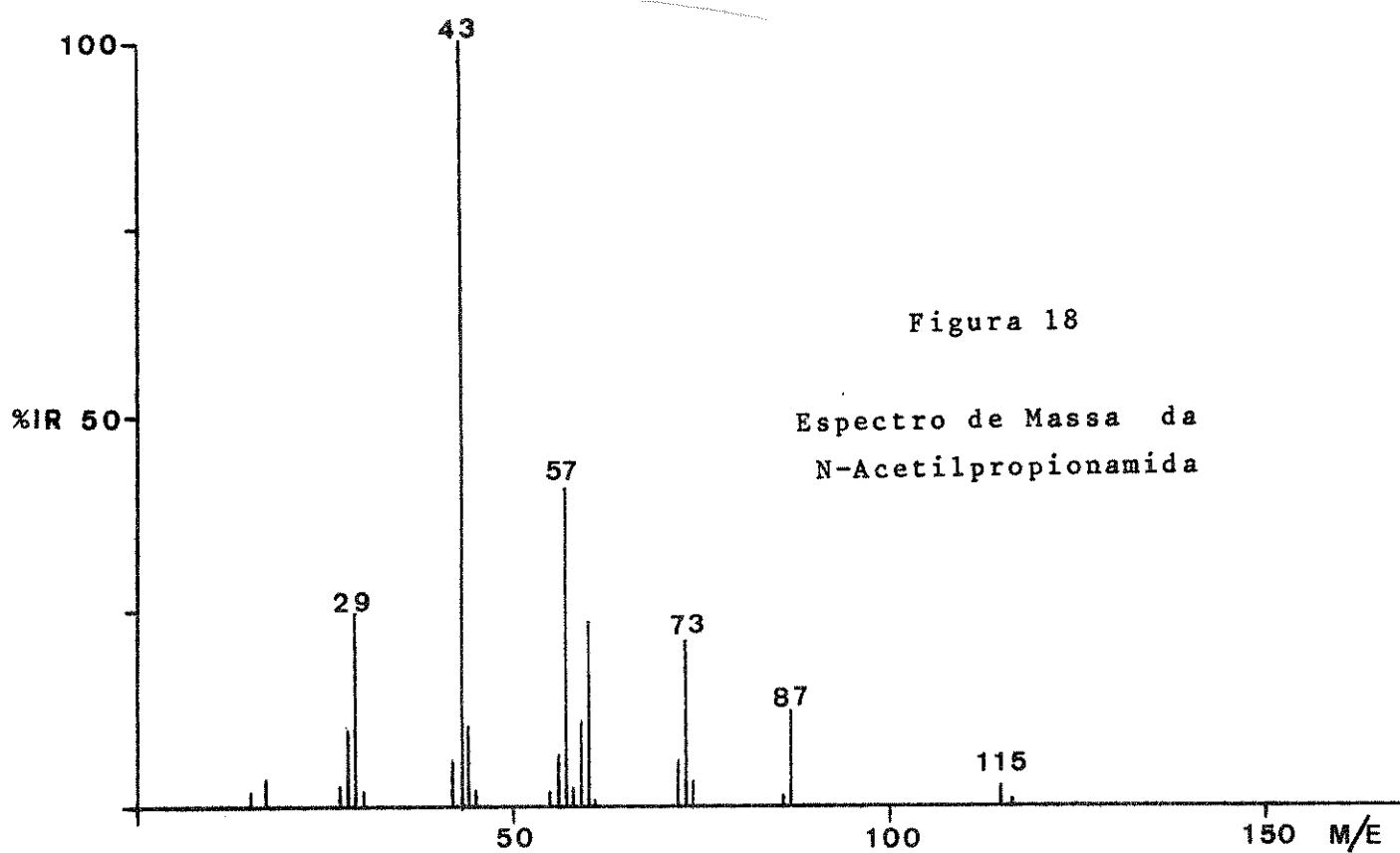
Abundancia relativa dos isotopos de Cl, Ti e Sn

Cl		Ti		Sn	
Isotopo	AR(%)	Isotopo	AR(%)	Isotopo	AR(%)
35	75,53	46	7,99	112	0,95
37	24,47	47	7,32	114	0,65
		48	73,99	115	0,34
		49	5,46	116	14,24
		50	5,25	117	7,57
				118	24,01
				119	8,58
				120	32,97
				122	4,71
				124	5,98

Dados compilados de:  
 C.M. Lederer, J.M. Hollander e I. Perlman "Table of Isotopes"  
 John Wiley and Sons Inc., 1967, pp. - 17,60.







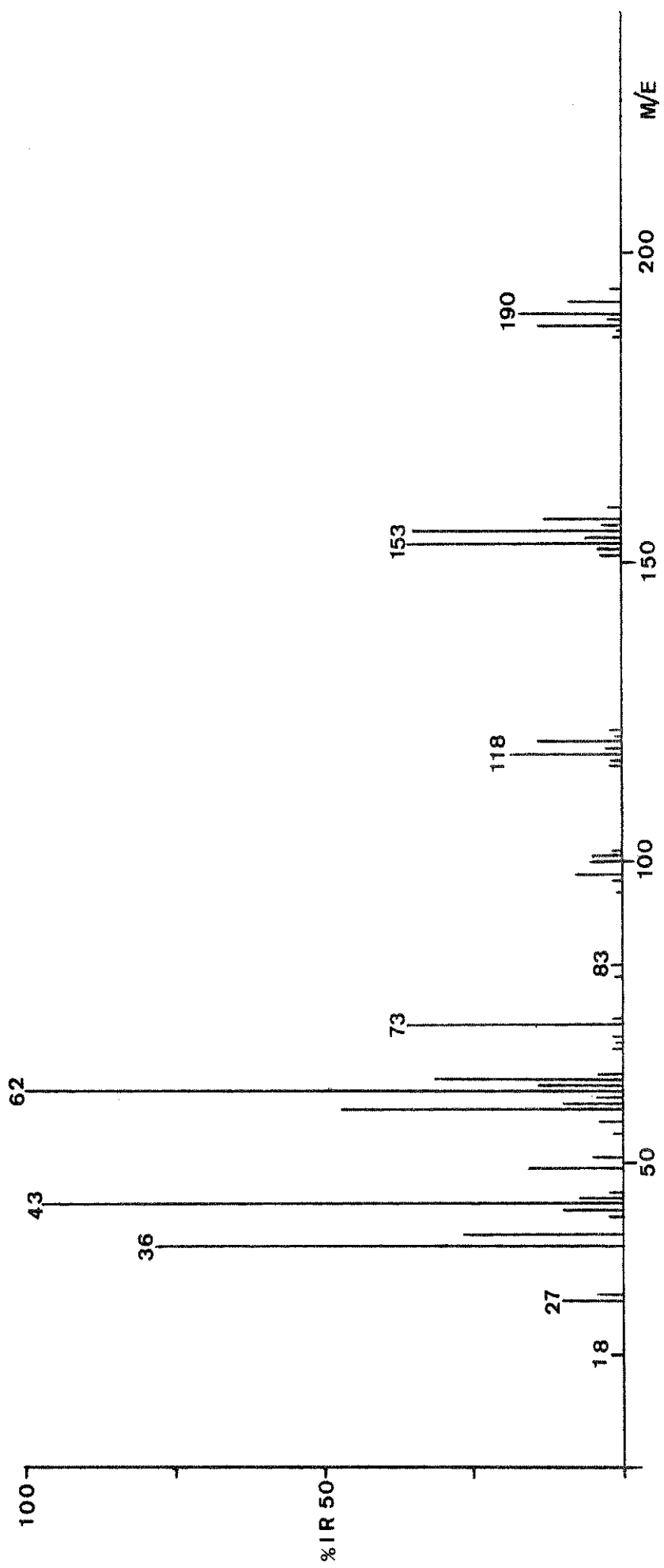


Figura 20 - Espectro de Massa do composto TiCl<sub>4</sub>.DA

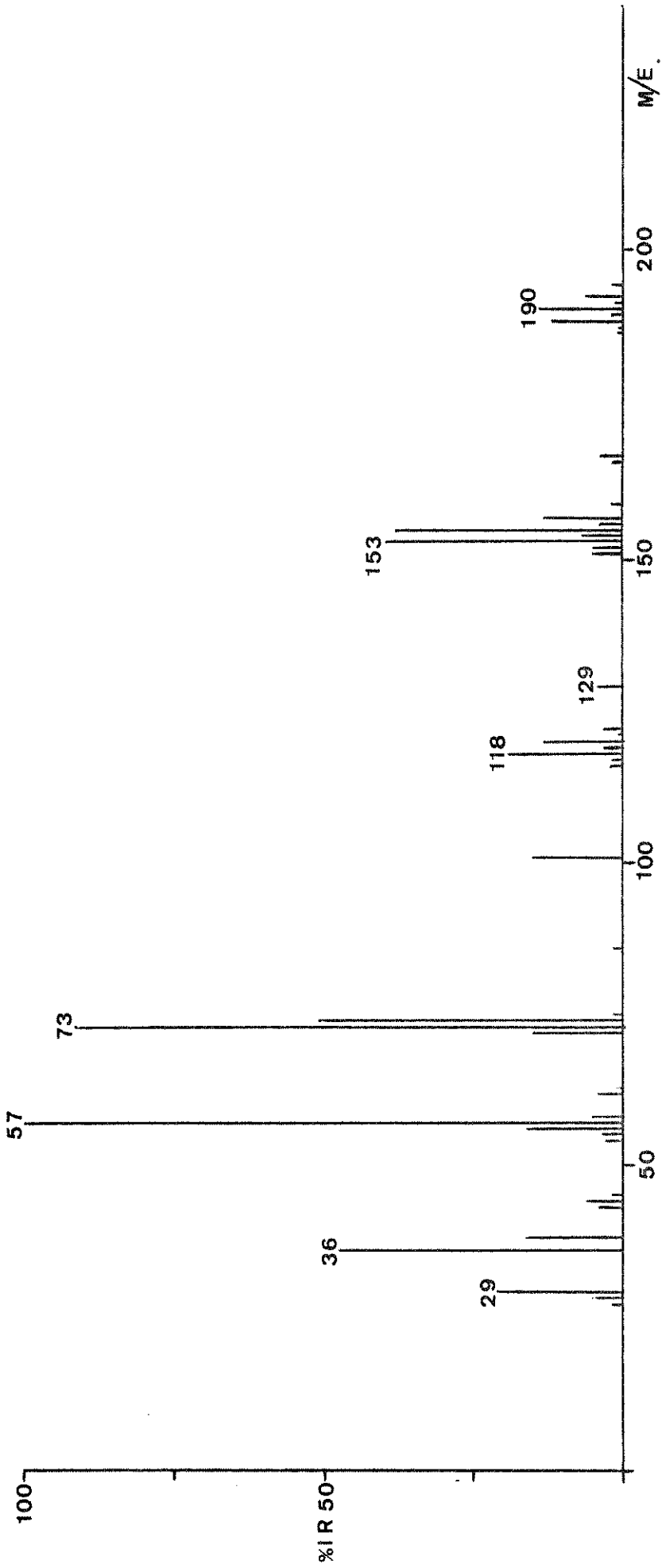


Figura 21 - Espectro de Massa do composto  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DP}$

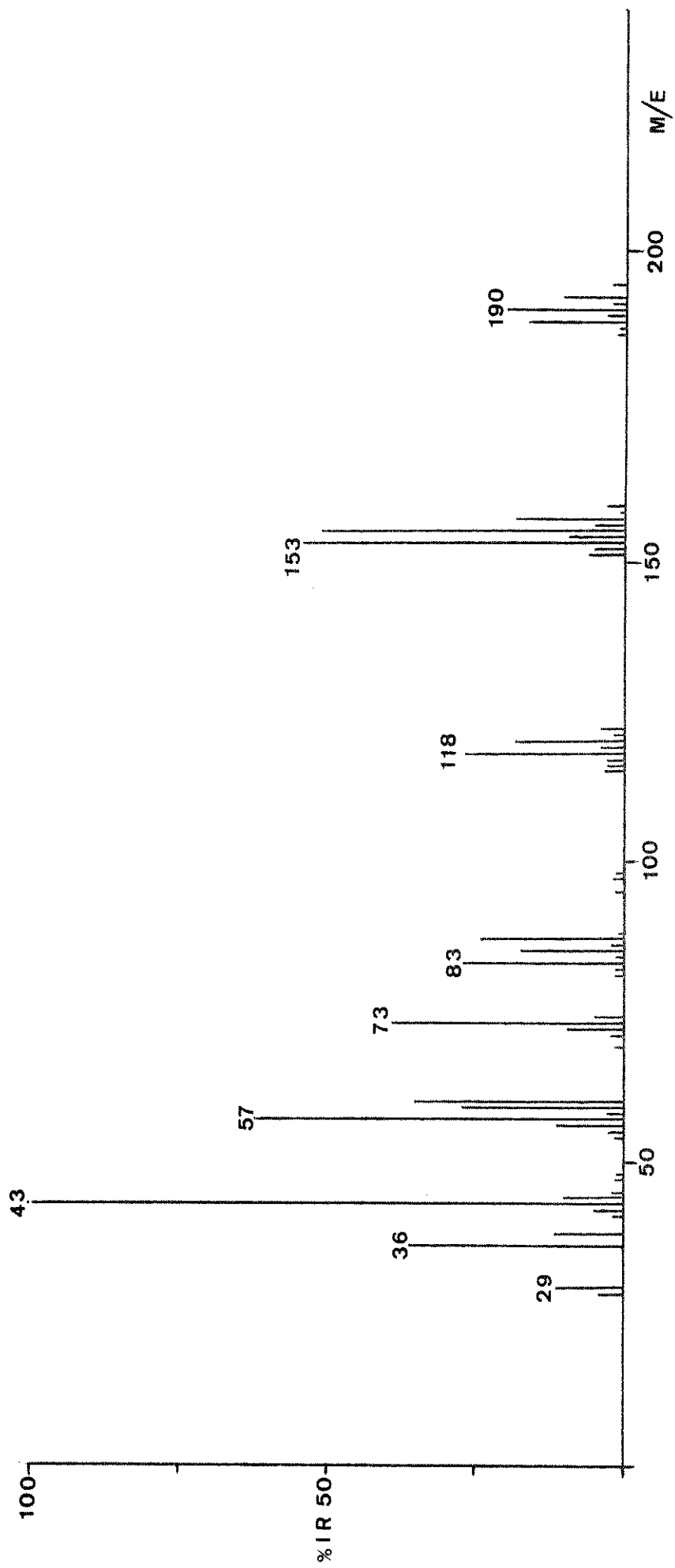


Figura 22 - Espectro de Massa do composto  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{AP}$

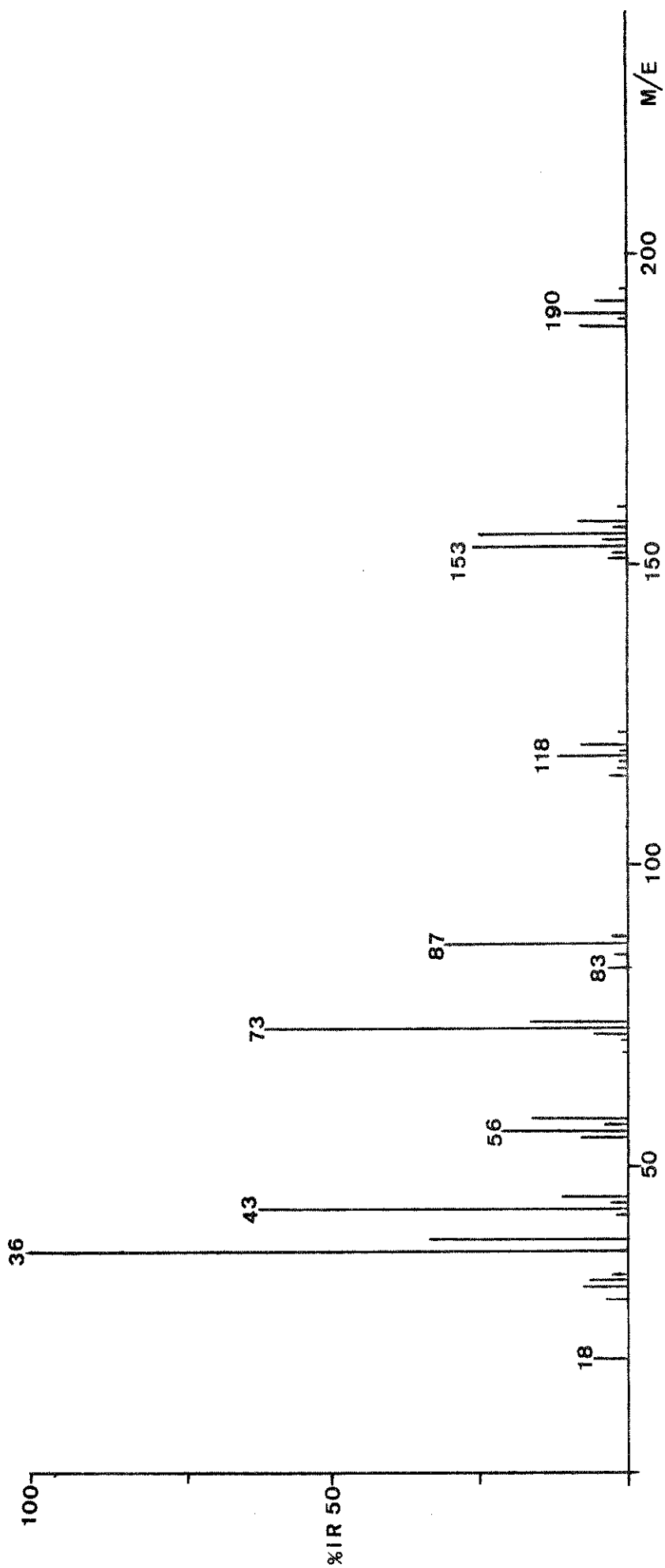


Figura 23 - Espectro de Massa do composto  $\text{TiCl}_4\cdot\text{NMDA}$

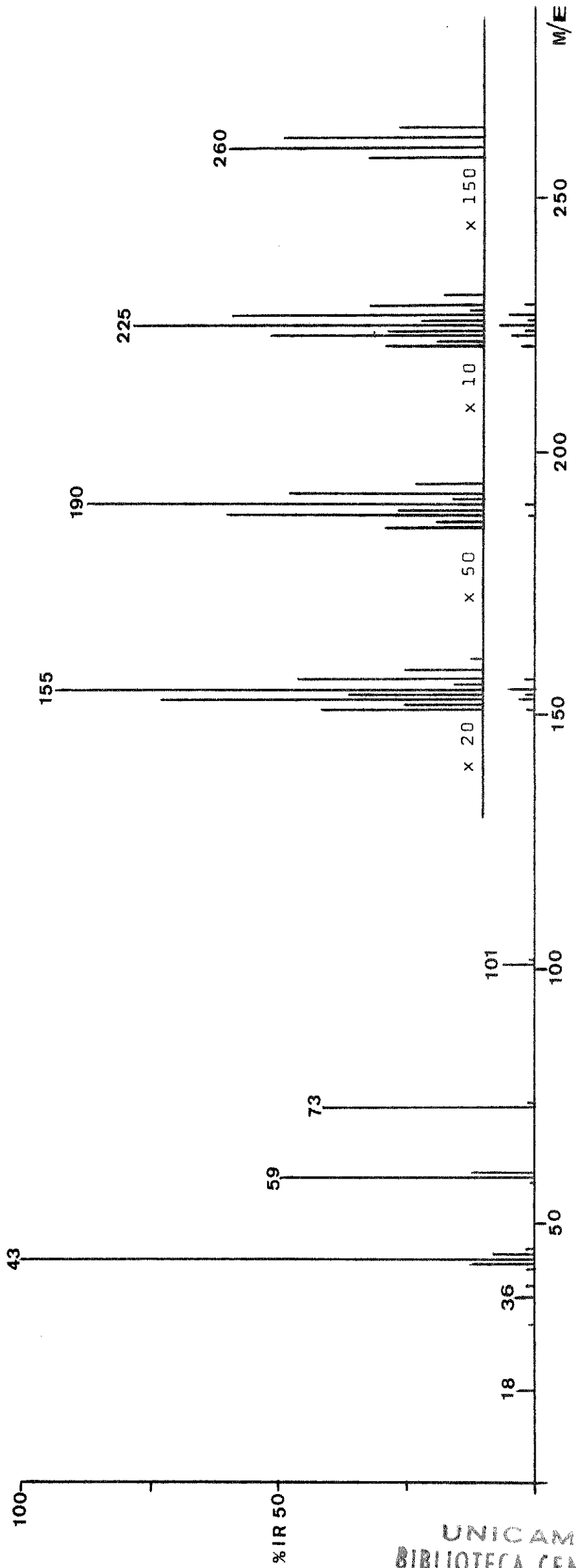


Figura 24 - Espectro de Massa do composto  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{DA}$

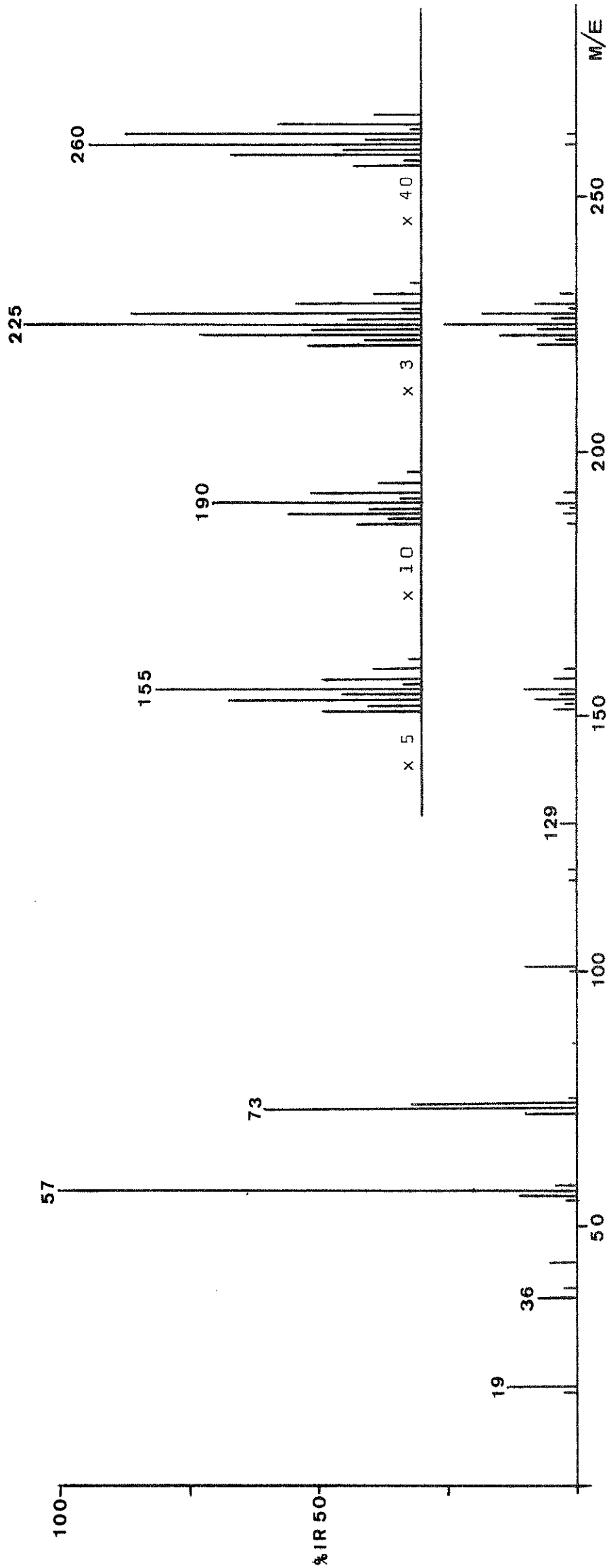


Figura 25 - Espectro de Massa do composto  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{DP}$



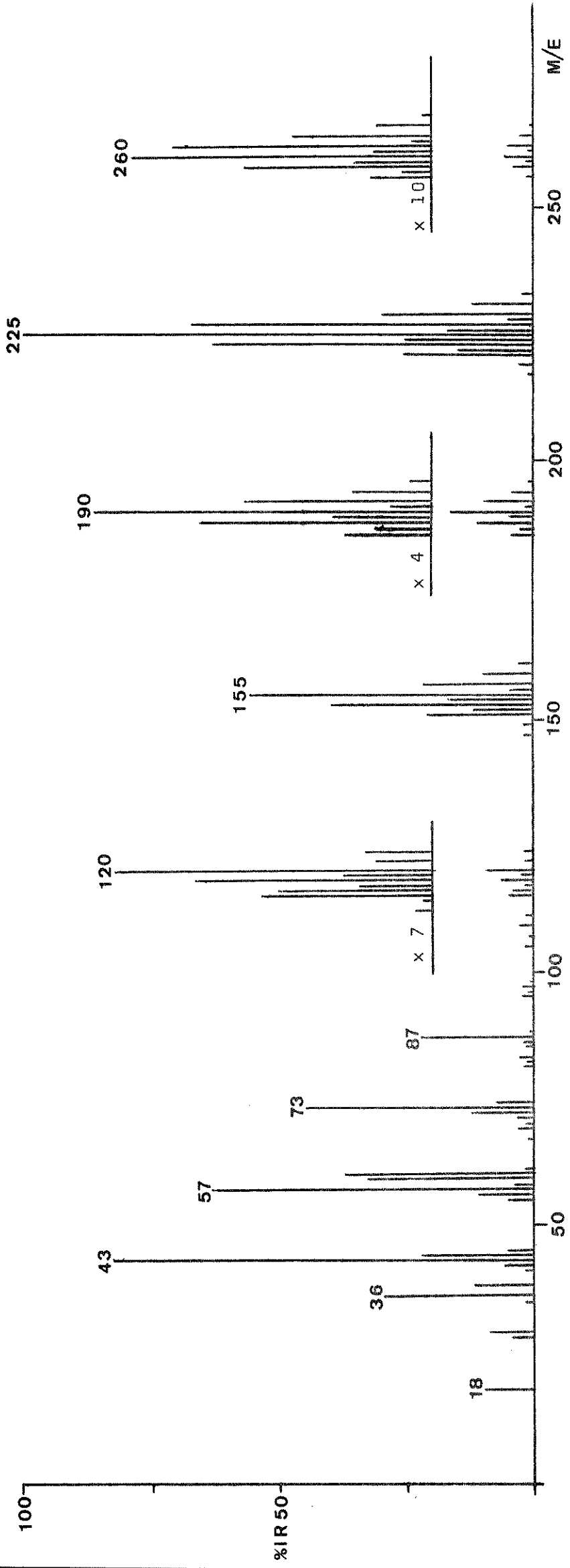


Figura 26 - Espectro de Massa do composto SnCl<sub>4</sub>.AP

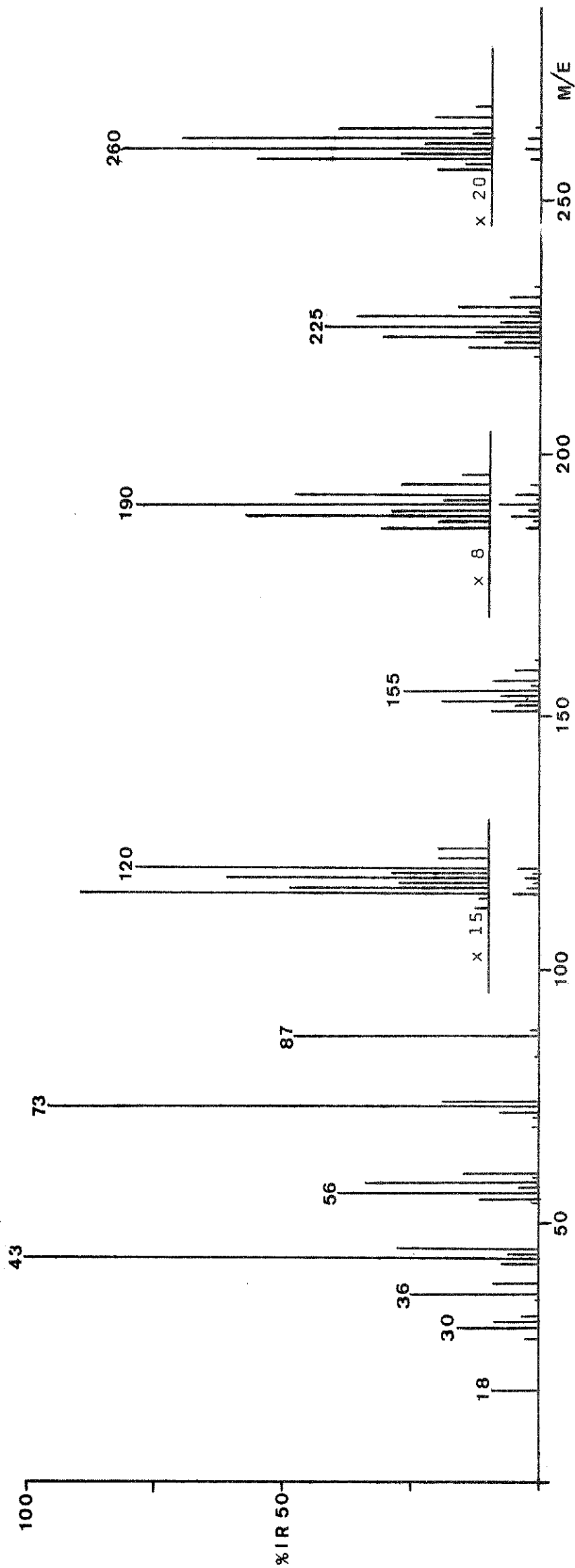


Figura 27 - Espectro de Massa do composto  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{NMDA}$

modo geral, estejam ocorrendo as fragmentações dos ligantes e das espécies  $MCl_4$  ( $M = Ti, Sn$ ), distintamente. Isto é melhor observado para os complexos de Estanho.

É notoria, em todos os espectros das espécies  $MCl_4 \cdot L$  ( $L = DA, DP, AP$  e  $NMDA$ ), a presença do ion  $|HCl|^+$  em m/e 36 e 38 u.m.a. Para os compostos  $SnCl_4 \cdot AP$  e  $SnCl_4 \cdot NMDA$ , na região de m/e 120 u.m.a., observa-se a presença de picos referentes à  $Sn^+$  distribuídos - segundo sua Abundância Relativa na natureza (tabela 14). O pico em m/e 48, de baixa intensidade relativa, existente no espectro do composto  $TiCl_4 \cdot AP$  poderia ser atribuído, em princípio, ao ion  $Ti^+$ . Nos espectros dos outros complexos de Titânio não existem fragmentos atribuíveis ao ion metálico.

Observa-se também, em todos os casos, fragmentos referentes aos Picos Isotópicos ("Isotopic Clusters") correspondentes às espécies  $MCl_4^+$ ,  $MCl_3^+$ ,  $MCl_2^+$  e  $MCl^+$  ( $M = Ti, Sn$ ). Nos compostos de Estanho eles aparecem nas regiões de m/e 260, 225 190 e 155 u.m.a. e nos de Titânio nas de m/e 190, 153, 118 e 83 u.m.a.. Estes ions apresentam-se, de um modo geral, com baixas intensidades relativas; os números acima assinalados correspondem aos fragmentos resultantes das combinações entre  $^{120}Sn$  (A.R. = 32,97%) e  $^{35}Cl$  (A.R. = 75,53%) e entre  $^{48}Ti$  (A.R. = 73,99%) e  $^{35}Cl$  (A.R. = 75,53%) e são os correspondentes aos picos mais intensos, em cada região citada. Além disso, seria conveniente ressaltar a presença do pico em m/e 62 u.m.a. (I.R. = 100%) no espectro do composto  $TiCl_4 \cdot DA$ . Muito provavelmente ele se deve a uma espécie clorada, haja visto a presença do fragmento de m/e 64 u.m.a. com uma Intensidade Relativa de 33%, aproximadamente. Estes picos poderiam ser devidos a  $|CH_2 = CHCl|^+$  formado por algum tipo de rearranjo do complexo  $TiCl_4 \cdot DA$ .

Maiores especulações, entretanto, seriam inseguras, com os dados que dispomos.

## VI - SUMÁRIO

Os tetracloreto de Titânio e de Estanho comportam-se como ácidos de Lewis frente a uma variedade de compostos orgânicos, tais como as Imidas.

As Imidas são bons ligantes bidentados e são capazes de formar complexos com elementos de transição e de não-transição. A coordenação normalmente, ocorre pelos dois grupos Carbonila.

Apesar de existirem inúmeros adutos de Titânio e de Estanho, são relativamente poucos os estudos estruturais feitos para estes compostos. Com os recentes desenvolvimentos das técnicas e equipamentos de espectroscopia vibracional, temos agora um meio - que pode ser usado na determinação de simetrias de compostos, incluindo os compostos de coordenação, e na determinação de estruturas moleculares.

Este trabalho descreve a síntese e a análise vibracional de adutos de  $TiCl_4$  e  $SnCl_4$  com Diacetamida (DA), Dipropionamida - (DP), N-Acetilpropionamida (AP) e N-Metildiacetamida (NMDA).

Os complexos isolados são todos hexacoordenados e o local de coordenação, presumivelmente, está nos Oxigênios das Carbonilas. O grupo pontual considerado é o  $C_{2v}$ .

Nos espectros dos complexos os modos vibracionais dos ligantes estão deslocados quando comparados com os dos ligantes livres. As quatro vibrações de estiramento M-Cl (M = Ti, Sn) esperadas foram observadas entre 400 - 290  $cm^{-1}$ . As bandas foram correlacionadas com atribuições já publicadas.

Os espectros de massa para os adutos também foram obtidos. A fragmentação observada foi discutida de acordo com dados - já descritos na literatura.

## SUMMARY

Titanium and Tin tetrachlorides behave as Lewis acids with a variety of organic species e.g. diacylimides.

Such imides are good bidentate ligands capable of forming complexes with both transition and non-transition elements. Coordination, normally, occurs through the two Carbonyl groups.

Although there are numerous Titanium and Tin adducts, relatively few structural studies of these compounds have been carried out. With the recent developments of vibrational spectroscopic techniques and equipment, we have now a powerful tool which can be used in the determination of symmetries of compounds, including coordination compounds, as well as of molecular structure.

This work describes the syntheses, and vibrational spectroscopic analysis, of the  $TiCl_4$  and  $SnCl_4$  adducts with Diacetamide (DA), Dipropionamide (DP), N-Acetylpropionamide (AP) and N-Methyl-diacetamide (NMDA).

The complexes isolated are all hexacoordinated - the coordination site being presumably on Carbonyl Oxygen. The point group assumed is  $C_{2v}$ .

In the spectra of the complexes the vibrational modes of the ligand are shifted compared to those of the free ligands. Four M-Cl (M = Ti, Sn) stretching vibrations can be expected, and these were observed between  $400 - 290 \text{ cm}^{-1}$ . The spectral bands were correlated with the assignments already published.

The mass spectra for the adducts were also obtained. The fragmentation observed was discussed according to the data described in the literature.

VII - BIBLIOGRAFIA

- 1 F.A. Cotton e G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, p. 808, 1972.
- 2 R. Rivest, S. Singh e C. Abraham, Can. J. Chem., 45, 3137 (1967).
- 3 I.R. Beattie e T. Gilson, J. Chem. Soc., 6595 (1965).
- 4 I.R. Beattie e R. Collins, J. Chem. Soc. (A), 2960 (1969).
- 5 A.D. Westland e L. Westland, Can. J. Chem., 43, 426 (1965).
- 6 C.I. Brändén e I. Lindqvist, Acta Chem. Scand., 14, 726 (1960).
- 7 L. Brun, Acta Crystallogr., 20, 739 (1966).
- 8 D. Ehrlich e W. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem., 303, 96 (1960).
- 9 G.S. Rao, Z. Naturforsch, 146, 689 (1959).
- 10 H.J. Emelëus e G.S. Rao, J. Chem. Soc., 4245 (1958).
- 11 I.R. Beattie, G.P. McQuillan, L. Rule e M. Webster, J. Chem. Soc., 1514 (1963).
- 12 J. Chatt e R.G. Hayter, J. Chem. Soc., 1343 (1963).
- 13 P.M. Hamilton, R. McBeth, W. Bekebrede e H. Sisler, J. Am. Chem. Soc., 75, 2881 (1953).
- 14 Y. Kawano, "Espectros Vibracionais e Análise em Coordenadas Normais de alguns adutos de  $TiCl_4$  com Ligantes Orgânicos" - Universidade de São Paulo - 1972.
- 15 I.R. Beattie, M. Milne, W. Webster, H.E. Blayden, P.L. Jones, R.C.G. Killeen e J.L. Lawrence, J. Chem. Soc. (A), 482 (1969).
- 16 I.R. Beattie e G.A. Ozin, J. Chem. Soc., (A), 370 (1970).
- 17 A.J. Carty, T. Hinsperger, L. Mihichuk e H.D. Sharma, Inorg. Chem., 9, 2573 (1970).
- 18 P.G. Harrison, B.C. Lane e J.J. Zuckerman, Inorg. Chem., 11, 1537 (1972).
- 19 D. Cunningham, M.J. Frazer, J.D. Donaldson, J. Chem. Soc. (A), 2049, (1971).

- 20 M. Webster e H.E. Blayden, *J. Chem. Soc.*, (A), 2443 (1969).
- 21 I.R. Beattie e L. Rule, *J. Chem. Soc.*, 3267 (1964).
- 22 S. Ichiba, M. Mishima, H. Sakai e H. Negita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 49 (1968).
- 23 I.R. Beattie e L. Rule, *J. Chem. Soc.*, 2995 (1965).
- 24 I.R. Beattie, R. Hulme e L. Rule, *J. Chem. Soc.*, 1581 (1965).
- 25 Y. Hermodsson, *Acta Crystallogr.*, 13, 656 (1960).
- 26 C.I. Brändén, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1806 (1962).
- 27 C.I. Brändén, *ib.*, 17, 759 (1963).
- 28 R.J.H. Clark, *J. Chem. Soc.*, 1377 (1963).
- 29 W.A. Fowles, D.A. Rice e R.A. Walton, *Spectrochim. Acta*, 25A, 1035 (1969).
- 30 R.J.H. Clark, J. Lewis e R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 2460 (1962).
- 31 R.J.H. Clark e W. Errington, *Inorg. Chem.*, 5, 650 (1966).
- 32 R.J.H. Clark, J. Lewis, R.S. Nyholm, P. Pauling e G.B. Robert, *Nature*, 192, 222 (1961).
- 33 R.J.H. Clark, R.H.U. Negrotti e R.S. Nyholm, *Chem. Commun.*, 486, (1966).
- 34 C.S. Kraihanzel e S.C.Grenda, *Inorg. Chem.*, 4, 1037 (1965).
- 35 C. Airoidi e Y. Gushikem, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3921 (1972).
- 36 Y. Gushikem, C. Airoidi e O.L. Alves, *ib.*, 35, 1159 (1973).
- 37 O.L. Alves, Y. Gushikem e C. Airoidi, *ib.*, 36, 1079 (1974).
- 38 T. Uno e K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 545 (1961).
- 39 T. Uno e K. Machida, *ib.*, 35, 1226 (1962).
- 40 T. Uno e K. Machida, *ib.*, 36, 427 (1963).
- 41 Y. Kuroda, Y. Saito, K. Machida e T. Uno, *Spectrochim. Acta*, 27A, 1481 (1971).
- 42 Y. Kuroda, Y. Saito, K. Machida e T. Uno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 2413 (1972).

- 43 T. Uno e K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 821 (1961).
- 44 T. Uechi, T. Watanabe e K. Osaki, *Sci. Rep. (Osaka Univ.)*, 15, 1, (1966).
- 45 Y. Kuroda, K. Machida e T. Uno, *Spectrochim. Acta*, 30A, 47 (1974).
- 46 T. Uno e K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 551 (1961).
- 47 T. Watanabé e K. Osaki, trab. não publicado - vide ref. 38.
- 48 P.S. Gentile, T.A. Shankoff e J. Carlotto, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 979 (1966).
- 49 R.J.H. Clark, *Spectrochim. Acta*, 21, 955 (1965).
- 50 D.A. Baldwin e R.J.H. Clark, *J. Chem. Soc. (A)*, 1725 (1971).
- 51 P.J. Ashley e E.G. Torrible, *Can. J. Chem.*, 47, 167 (1969).
- 52 M.F. Faron, J.G. Grasselli, H. Grossman e W.M. Ritchey, *Inorg. Chim. Acta.*, |3:4|, 495 (1969).
- 53 S.C. Jain e R. Rivest, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2787 (1967).
- 54 J.A. Dowek e J.T. Spickett, *ib.*, 35, 511 (1973).
- 55 G.W.A. Fowles e K.F. Gadd, *J. Chem. Soc. (A)*, 2232 (1970).
- 56 K. Nakamoto, *Angew. Chem. internat. Edition*, 11, 666 (1972) e referências anexas.
- 57 Y. Saito, M. Cordes e K. Nakamoto, *Spectrochim. Acta*, 28A, 1459 (1972).
- 58 N. Ohkaku e K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, 12, 2440 (1973).
- 59 *Ib.*, p. 2446.
- 60 P.S. Gentile e T.A. Shankoff, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1283 (1966).
- 61 G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarayana e C.C. Patel, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 316 (1971).
- 62 *Ib.*, *Spectrochim. Acta*, 28A, 2311 (1972).
- 63 J.B. Polya e P.L. Tardrew, *J. Chem. Soc.*, 1081 (1948).
- 64 P. Dunn, E.A. Parkes e J.B. Polya, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 676 (1952).



- 64a C.M. Lee e W.D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., 84, 571 (1962).
- 65 "Handbook of Chemistry and Physics", 53a. Edição, The Chemical Rubber Co., C.R.C. Press, 1972-1973.
- 66 G. Tóth, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 64, 101 (1970).
- 67 D. Davidson e M. Karten, J. Am. Chem. Soc., 78, 1066 (1956).
- 68 Q.E. Thompson, J. Am. Chem. Soc., 73, 5841 (1951).
- 69 C. Nolde, S.O. Lawesson, J.H. Bowie e R.G. Gooks, Tetrahedron, 24, 1051 (1968).
- 70 A.I. Vogel, "A text-book of Practical Organic Chemistry", Longman Group Ltd., Londres, p. 378 (1972).
- 71 "Handbook of Analytical Chemistry", Editado por Louis Meites, McGraw Hill Book Co., New York, p. 3-4, tab. 3-1 (1963).
- 72 Ib. p. 3-22 tab. 3-5.
- 73 A.I. Vogel, "A text-book of Quantitative Inorganic Analysis", Longman Group Ltd., Londres, p. 378 (1972).
- 74 E.A. Kabat, "Experimental Immunochemistry", Charles C. Thomas Publisher, Cap. XII, p. 282 (1965).
- 75 Ref. 73, p. 257.
- 76 Ib., p. 908.
- 77 Ib., p. 266.
- 78 Y. Gushikem e I.V. Pagotto - Comunicação Particular.
- 79 P.S. Gentile e T.A. Shankoff, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2301 (1965).
- 80 G. Vicentini e C. Airoidi, ib., 33, 1733 (1971).
- 81 W.D. Phillips, J. Chem. Phys., 23, 1363 (1955).
- 82 P. Mirone, B. Fortunato e P. Canziani, J. Mol. Struct., 5, 283 (1970).
- 83 W.E. Bull, S.K. Madan e J.E. Willis, Inorg. Chem., 2, 303 (1963).
- 84 T. Moeller e G. Vicentini, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1477 (1965).

85 G. Vicentini e E.C. Filho, *ib.*, 28, 2987 (1966).

86 A.J. Carty, *Can J. Chem.*, 44, 1881 (1966).

Serviços Gráficos Executados pela:

FUNDAÇÃO CENTRO TROPICAL DE PESQUISAS E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Rua Dr. Pelágio Lobo, 63      Tel. 8-7822

13.100 - Campinas - SP. - BRASIL