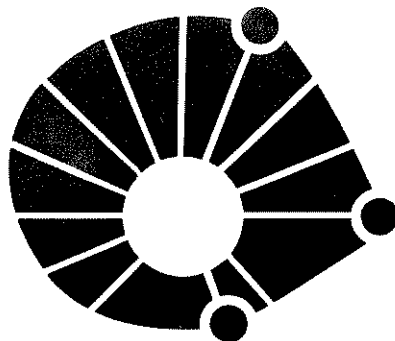


**ESTUDO DA NATUREZA
DE COORDENAÇÃO
POR ANÁLISE VIBRACIONAL
DE COMPLEXOS DE SbCl_5
E LIGANTES
O - E N - DOADORES**



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DA NATUREZA
DE COORDENAÇÃO
POR ANÁLISE VIBRACIONAL
DE COMPLEXOS DE SbCl_5
E LIGANTES
O - E N - DOADORES**

OSWALDO LUIZ ALVES

Tese de Doutorado

PROF. DR. YOSHITAKA GUSHIKEM

Orientador

CAMPINAS

1977

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL**

AGRADECIMENTOS

- ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem pela dedicada orientação e presença constante durante a realização deste trabalho;
- ao saudoso Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello pela oportunidade de fazer parte do corpo docente do Instituto de Química,
- ao Prof. Dr. Yoshiyuki Hase pelas valiosas discussões e sugestões;
- aos Profs. Drs. Oswaldo Sala e Yoshio Kawano, do Laboratório de Espectroscopia Molecular (IQ-USP), pela gentileza em nos permitir usar o equipamento de Raman;
- aos colegas de trabalho, em especial aos Profs. Inez Valéria P. Yoshida e Celso U. Davanzo pelo incentivo e colaboração na obtenção de alguns espectros;
- aos técnicos do Laboratório, Neusa e Rinaldo Moraes, e ao pessoal da vidraria, pelo atendimento às nossas solicitações;
- ao Sr. Willian Kalaf, pela presteza e excelente trabalho datilográfico;
- à FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de S. Paulo, pelas bolsas concedidas;
- à FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos, pelo auxílio financeiro concedido.

*Aos meus pais, Oswaldo e Ney,
pelos incentivos e sacrificios.*

A Agenor e Marietta, pelo carinho.

À Zô, minha esposa, presença constante,
que nos momentos de tormenta jamais
permitiu que a nau perdesse o rumo.

ÍNDICE

1.	<u>INTRODUÇÃO</u>	1
	1.a. Preliminares.....	1
	1.b. Espectro Vibracional	13
	1.c. Objetivos.....	23
	1.d. Bibliografia	25
2.	<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	31
	2.a. Solventes	31
	2.b. Ligantes (sintetizados)	32
	Trifenilfosfinóxido (TTPO).....	32
	Bisdimetilaminoclorofosfinóxido (DMAP).....	32
	Bisclorodimetilaminofosfinóxido (DDP).....	33
	Dimetilsulfona (DMSO ₂)	33
	Cloreto de Selenila (SeOCl ₂)	34
	2.c. Pentacloro de Antimônio (SbCl ₅).....	36
	2.d. Preparação dos Complexos	40
	2.e. Espectros Infra-Vermelho	46
	2.f. Espectros Raman	48
	2.g. Bibliografia	50
3.	<u>ATRIBUIÇÃO DAS FREQUÊNCIAS</u>	52
	3.a. Preliminares	52
	3.b. Regras de Seleção	53
	Frequências Observadas e atribuições tentativa dos ligantes.....	59

Frequências Observadas e atribuições tentativa dos complexos	75
3.c. Bibliografia.....	95
4. <u>ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS</u>	97
4.a. Preliminares	97
4.b. Coordenadas Internas e Coordenadas de Simetria.	98
4.c. Campo de Força Molecular.....	101
4.d. Resultados	102
4.e. Bibliografia	128
5. <u>DISCUSSÃO E CONCLUSÃO</u>	130
5.a. Frequências de Grupo.....	130
5.a.1. Ligantes contendo grupo $\rightarrow P=O$	130
5.a.2. Ligantes contendo grupo $\rightarrow C=O$	137
5.a.3. Ligantes contendo $\rightarrow S=O$, $\rightarrow Se=O$ e SO_2 ..	139
5.a.4. Ligantes contendo grupo $- C\equiv N$	141
5.b. Influência dos ligantes sobre as frequências de estiramento (SbCl)	144
5.c. Correlações entre constantes de força e poder doador dos ligantes	149
5.c.1. Ligantes O-doadores	149
5.c.2. Ligantes N-doadores	159
5.d. Conclusão	161
5.e. Bibliografia	162
6. <u>SUMÁRIO</u>	165
6.a. Sumário.....	165
6.b. Summary	166

7. APÊNDICES

Apêndice I	167
Espectro Raman dos complexos - Região de M-X	
Apêndice II	183
Espectro Infra-vermelho dos complexos - Região de M-X	

1. INTRODUÇÃO

O Antimônio (Sb), número atômico 51, juntamente com Fósforo, Arsênio, Bismuto e Nitrogênio constitui o grupo VB da tabela periódica. O Sb se combina com os halogênios dando origem a haletos dos tipos SbX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I}$) e SbX_5 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl} \text{ e } \text{I}$). As propriedades de receptor de par de elétrons (ácido de Lewis) do SbCl_5 são conhecidas há muito tempo sendo descrito na literatura química um número muito grande de complexos envolvendo uma extensa variedade de doadores de elétrons (bases de Lewis).

1.a. Preliminares

Segundo Lindqvist (1) a primeira descrição de complexos envolvendo SbCl_5 foi feita em 1867 por Weber (2) usando POCl_3 como ligante. Todavia, em trabalho publicado posteriormente, Webster (3) cita que o referido complexo foi primeiramente publicado em 1865 pelo mesmo autor (4).

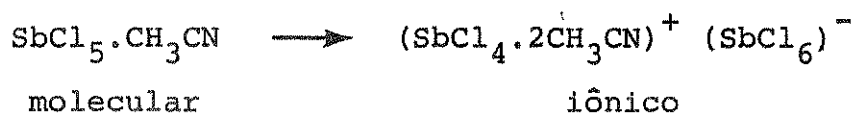
Pelo fato da literatura registrar duas competentes revisões feitas por Lindqvist e Webster, respectivamente em 1963 e 1965, torna-se a esta altura desnecessário apresentar aqui a relação dos complexos preparados até estas datas. Contudo cabe um comentário: de maneira geral, no período de 1860-1950, grande parte do interesse deste campo estava focalizada na preparação de compostos originais, os quais eram estabelecidos por análise química, pontos de fusão e medidas de condutividade. Até esta altura pouca atenção era dada aos aspectos de ligação química ou estrutura.

Nesta introdução faremos uma sucinta abordagem dos principais estudos realizados com estes complexos procurando ressaltar

tar os resultados que julgamos de maior relevância, bem como relacionar os complexos originais preparados mais representativos. Estes complexos envolvem o SbCl_5 e ligantes como fosforilas, carbonilas, selenilas, sulfóxidos, N-óxidos, nitrilas, etc., não cobertos pelas citadas revisões. Em separado faremos um histórico dos principais estudos onde a espectroscopia infra-vermelho ou Raman, ou ainda ambas, foram utilizadas na investigação destes complexos.

Na tabela 1.1 são apresentados os complexos, suas estequiometrias, como foram isolados e as respectivas referências bibliográficas.

Durante muito tempo, grande parte dos estudos efetuados com estes complexos foram feitos visando estabelecer o seu comportamento em solução. Através de medidas de condutividade Kolditz e col. (55,56) verificaram que o alto valor de condutividade do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ em solução de acetonitrila se devia a presença de uma espécie iônica. A variação da condutividade com o tempo mostrou que havia uma mudança do tipo:



Foram estudados vários sistemas e obtido um grande número de evidências experimentais de transferência de íons cloreto da molécula doadora (57,58,59,60).

Um número considerável de medidas calorimétricas foram feitas principalmente pelo grupo do Instituto de Química da Universidade de Uppsala (Suécia). Nestes trabalhos foi estudada a

Tabela 1.1

Sumário dos complexos mais representativos
preparados após o ano de 1965.

Ligante	Razão SbCl ₅ /L	Isolamento	Referência
$(\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$	1:1	sólido	5,6,7
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	1:1	sólido	5,8,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2\text{PO}$	1:1	sólido	10
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ClPO}$	1:1	sólido	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{PO}$	1:1	sólido	10
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	1:1	solução	11
$\text{CH}_3\text{OCl}_2\text{PO}$	1:1	sólido	12
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{ClPO}$	1:1	sólido	12
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	1:1	sólido	13
Cl_3PO	1:1	sólido	13
$\text{CH}_3\text{NHCl}_2\text{PO}$	1:1	sólido	14
HCOOC_2H_5	1:1	solução	15
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	1:1	solução	16
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	1:1	solução	16
$(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6-C}_6\text{H}_2\text{COOH}$	1:1	solução	16
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CHCOOH}$	1:1	sólido	16
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	1:1	sólido	17
$(\text{CH}_3)\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	1:1	solução	18,19
$(\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2$	1:1	solução	18,20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$	1:1	sólido	21
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	1:1	sólido	21
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	1:1	sólido	21
H_2CO	1:1	sólido	22
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	1:1	sólido	23
$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	1:1	sólido	24
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	1:1	sólido	24
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	1:1	sólido	24
$\text{R-COOC}_2\text{H}_5$			
$\text{R=CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2$	1:1	solução	25
$\text{R=iso-(CH}_3)(\text{CH}_2)_2$	1:1	solução	25

Tabela 1.1 - continuação

Ligante	Razão SbCl ₅ /L	Isolamento	Referência
R=ClCH ₂ , Cl ₂ CH, Cl ₃	1:1	solução	25
(NH ₂) ₂ CO	1:1	sólido	23,26
(CH ₃ CO) ₂ O	1:1	solução	27
(CH ₃)NHCONH(CH ₃)	1:1	solução	28
(CH ₃) ₂ NCOOC ₂ H ₅	1:1	solução	19
(CH ₃) ₂ NCONHCH(CH ₃) ₂	1:1	solução	19
(C ₂ H ₅) ₂ CO	1:1	solução	19
(CH ₃) ₂ NCOCCL ₃	1:1	solução	19
RCONHCOR'	1:1	sólido	29
R=C ₆ H ₅			
R'=C ₆ H ₅ , Me, Pr, Iso-But			
R=R'=Me			
RCONHCOR'	2:1	sólido	29
R=R'=Me, Pr, But, Iso-But, pentil, etc.			
HCONH ₂	1:1	sólido	30
HCONHCH ₃	1:1	sólido	30
XCN, X=Cl, Br, I	1:1	sólido	31
HCN, DCN	1:1	sólido	32
RCN	1:1	sólido	33
R=C(CH ₃) ₃ , CCl ₃ , C ₆ H ₅ , C ₂ H ₅ , CH ₂ Cl			
CH ₃ CN	1:1	sólido	34
NC(CH ₂)CN	2:1, 1:1	sólido	33
NC(CH ₂) ₂ CN	2:1	sólido	33
NC(CH ₂) ₃ CN	2:1, 1:1	sólido	33
NC(CH ₂) ₄ CN	2:1, 1:1	sólido	33
(CH ₃) ₂ SO	1:1	sólido	17
H ₂ O	1:1	sólido	17,35
C ₅ H ₅ N	1:1	sólido	36
2-CH ₃ -C ₅ H ₅ N	1:1	sólido	36
C ₅ H ₅ NO	1:1	sólido	5,37
2-CH ₃ -C ₅ H ₄ NO	1:1	sólido	37
3-CH ₃ -C ₅ H ₄ NO	1:1	sólido	37

Tabela 1.1 - continuação

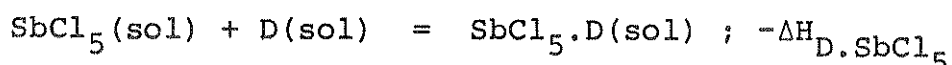
Ligante	Razão SbCl ₅ /L	Isolamento	Referência
COCl ₂	1:1	líquido	38
SO ₃	1:1	sólido	39
SeOCl ₂	1:1	sólido	40
SeO ₃	1:1	sólido	41
SOCl ₂	1:1	líquido	42
VOCl ₃	1:1	sólido	43
C ₂ Cl ₄ O ₂ CO	1:1	sólido	44
FAsO	1:1	sólido	45
(CH ₃) ₃ NO	1:1	sólido	46
CH ₃ OH	1:1	sólido	47
C ₆ H ₅ CH=CHCOC ₆ H ₄ X (para) X=CH ₃ O, CH ₃ , C ₆ H ₅ , H, Cl	1:1	sólido	48
C ₆ H ₅ COCH=CHC ₆ H ₄ X (para) X=CH ₃ O, CH ₃ , C ₆ H ₅ , Cl	1:1	sólido	48
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH=CHCOC ₆ H ₄ X (para) X=CH ₃ O, CH ₃ , C ₆ H ₅ , Cl, NO ₂	1:1	sólido	48
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ COCH=CHC ₆ H ₄ X (para) X=CH ₃ , C ₆ H ₅ , Cl, NO ₂	1:1	sólido	48
Benzantrona	1:1	solução	49
C ₇ H ₈ (C ₁₄ H ₁₀ O) Metil-antrona	1:1	solução	49
CH ₃ (C ₁₄ H ₁₀ O) Antrona	1:1	solução	49
C ₁₄ H ₁₀ O Nitroantrona	1:1	solução	49
NO ₂ (C ₁₄ H ₁₀ O) Naftaldeído C ₁₀ H ₇ O	1:1	sólido	50
Benzaldeído C ₇ H ₆ O	1:1	sólido	50
Saliçaldeído C ₇ H ₆ O ₂	1:1	sólido	50
Cinamaldeído	1:1	sólido	50
C ₆ H ₅ CH=CHCHO	1:1	sólido	50
Furaldeído C ₅ H ₄ O ₂	1:1	sólido	50
Tetrahidrofurano C ₄ H ₈ O	1:1	sólido	51
Isatina C ₈ H ₅ NO ₂	1:1	sólido	51

Tabela 1.1 - continuação

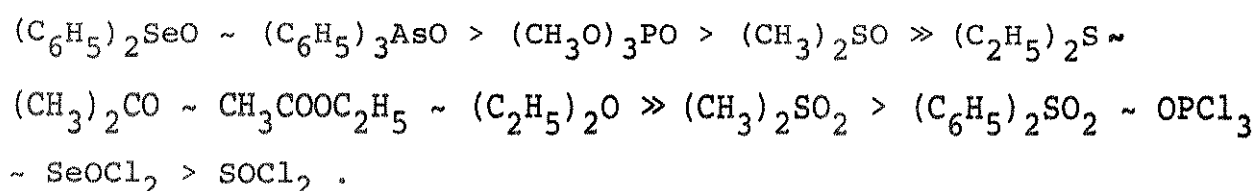
Ligante	Razão SbCl ₅ /L	Isolamento	Referência
Benzofenona C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	1:1	sólido	51
Ftalimida C ₈ H ₅ NO ₂	1:1	sólido	51
Coumarina C ₉ H ₆ O ₂	1:1	sólido	51
Pivalato de Metila	1:1	solução	52
Gama-butirolactona	1:1	solução	52
Trifluoracetato de Metila	1:1	solução	52
1,2 carbonato de propanodiol	1:1	sólido	10
Dioxano	1:1	sólido	53
Quinolina	1:1	sólido	53
Oxalato de Dietila	2:1	sólido	54
Malonato de Dimetila	2:1	sólido	54
Malonato de Dietila	2:1	sólido	54
Succinato de Dietila	1:1	sólido	54
Adipato de Dietila	1:1	sólido	54
Adipato de Di-n-butila	1:1	sólido	54

Para os ligantes com maior grau de complexidade foram apresentados os seus nomes mais comuns e, em alguns casos, suas fórmulas.

reação (61,62,63,64):



com uma grande variedade de D (doadores) em 1,2 dicloroetano. Estes estudos qualitativos serviram para indicar a seguinte ordem dos calores destas reações:



Gutmann e col. realizaram medidas calorimétricas quantitativas com um grande número de doadores usando o SbCl_5 como receptor de referência em 1,2 dicloro-etano (10,65,66). Para alguns equilíbrios os valores foram obtidos através de medidas espectrofotométricas ou de Ressonância Nuclear Magnética sendo observada uma linearidade entre $-\Delta H_{\text{D.SbCl}_5}$ e $K_{\text{D.SbCl}_5}$ (onde $K_{\text{D.SbCl}_5}$ é igual a constante de formação do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{D}$). Foram feitas outras medidas usando-se como receptor SbCl_3 , I_2 , SbBr_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ e fenol. De posse de todos estes resultados Gutmann definiu o "donor number" para a molécula D como sendo a quantidade numérica do valor de $-\Delta H_{\text{D.SbCl}_5}$ (67)

$$D_{\text{N.SbCl}_5} \equiv -\Delta H_{\text{D.SbCl}_5}$$

Segundo Gutmann (68) o "donor number" é, aproximadamente, uma propriedade molecular do doador (D), a qual é facilmente determinada experimentalmente (Tabela 1.2). Considera ainda que apesar desta medida ser semi-quantitativa ela expressa a quantidade total da interação do receptor com o doador, incluindo tanto a contribui-

Tabela 1.2

"Donor Number" de alguns ligantes

Molécula (D)	D_{NSbCl_5} (68)
1,2 dicloroetano	-
Cloreto de sulfurila	0,1
Carbonato de tetracloroetileno(44)	0,2
Cloreto de tionila	0,4
Cloreto de acetila	0,7
Cloreto de benzoila	2,3
Nitrometano	2,7
Nitrobenzeno	4,4
Anidrido acético	10,5
Tricloreto de fosforila	11,7
Benzonitrila	11,9
Cloreto de selenila	12,2
Dimetilsulfona(44)	~13,5-14,0
Acetonitrila	14,1
Sulfolano	14,8
Carbonato de 1,2 propanodiol	15,1
Cianeto de benzila	15,1
Sulfito de etileno	15,3
Iso-butironitrila	15,4
Propionitrila	16,1
Carbonato de etileno	16,4
Difluoreto do ácido fenilfosfônico	16,4
Acetato de metila	16,5
N-butironitrila	16,6
Acetona	17,0
Acetato de etila	17,1
H ₂ O	18,0
Dicloreto do ácido fenilfosfônico	18,5
Éter dietílico	19,2
Tetrahidrofurano	20,0
Cloreto do ácido difenilfosfínico	22,4
Trimetilfosfato	23,0
Tributilfosfato	23,7
NNDimetilformamida	26,6
NNDimetilacetamida	27,8
Tetrametiluréia	29,6
Dimetilsulfóxido	29,8
NNdietilformamida	30,9
NNdietilacetamida	32,2
Trifenilfosfinóxido(44)	32,5
Trimetilfosfinóxido(44)	~33,0
Piridina	33,1
Hexametilfosforamida	38,8

Os ligantes seguidos por um número não constam da tabela da referência (68), sendo provenientes de outras referências.

ção devida a interação dipolo-dipolo, a íon-dipolo quanto ainda os efeitos causados pela disponibilidade do par de elétrons livres.

Jain e Soundararajan (69) realizaram medidas de momento dipolar de complexos de pentacloreto de antimônio com uma série de ligantes contendo diferentes grupos funcionais, em benzeno. Estes autores concluíram que, para complexos com estequiometria 1:1, existe uma dependência entre o momento dipolar e a polaridade dos ligantes cujo átomo doador é o oxigênio. Paul e col. (26,27) também realizaram medidas de momento dipolar para os mais diferentes sistemas.

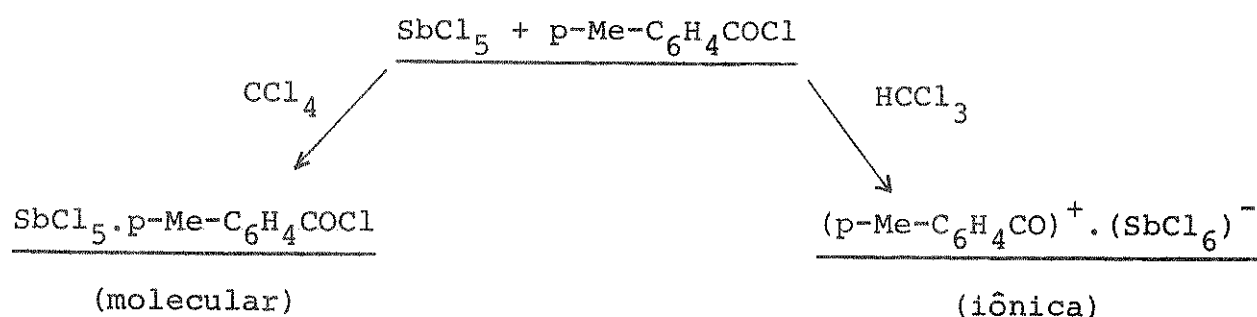
As medidas de Raio-X foram de inestimável valia na determinação do oxigênio como átomo doador no complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ nos idos de 1955. A esta altura havia uma controvérsia sobre a ligação no referido composto. A interação seria via átomo de oxigênio do oxihaleto, dando o complexo molecular, ou via doação de um íon cloreto dando a espécie $(\text{OPCl}_2^+ \cdot \text{SbCl}_6^-)$ (70,71,72). A determinação da estrutura molecular mostrou que a primeira hipótese era a correta à semelhança de outros compostos similares posteriormente estudados. Apesar da grande quantidade de complexos moleculares envolvendo SbCl_5 , ainda é bem pequeno o número de estruturas determinadas por esta técnica. Na tabela 1.3 apresentamos um sumário dos resultados publicados. Cabe destacar aqui um resultado interessante. Chevrier e col. (73) mostraram que quando da reação de cloreto de p-toluíla com SbCl_5 , dependendo da polaridade do solvente empregado, poderíamos ter a formação de duas espécies bem definidas, ou seja:

Tabela 1.3

Estruturas de Raio -X determinadas

Complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$	Grupo Espacial	Z	Referência
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$	Pnma	4	74,75,76
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMPO}$	Pnma		74,77
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$	$\text{P2}_1/\text{c}$	4	78
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{DPSO}$			1,79
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO}_2$			1
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMF}$	$\text{P2}_1/\text{n}$	4	81
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$	$\text{P2}_1/\text{c}$	8	40,82
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	Pnma	4	83
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	$\text{P2}_1/\text{m}$	2	84
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{mCH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	$\text{P2}_1/\text{m}$		84
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{FAsO}$	$\text{P2}_1/\text{c}$	4	45
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{Cl}_4\text{O}_2\text{CO}$	$\text{P2}_1/\text{n}$	4	44
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	Pbcm	4	73
$(\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO})^+(\text{SbCl}_6)^-$	$\text{P2}_1/\text{c}$	4	73

Z = número de moléculas por cela unitária.

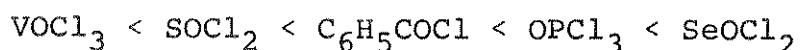


cujas estruturas foram determinadas pela técnica de Raio -X. Devemos lembrar a importância do composto iônico como intermediário da reação de Friedel-Crafts (80).

Alguns pesquisadores estudaram o sistema $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ em solução usando a técnica de Ressonância Nuclear Magnética. Por exemplo, Bernander e Olofsson (85) investigaram a interação entre H_2O e SbCl_5 em soluções de 1,2 dicloro-etano para várias razões $\text{SbCl}_5 : \text{H}_2\text{O}$. Os autores concluem que para razões $\text{SbCl}_5 : \text{H}_2\text{O} \leq 1$ o complexo molecular $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é formado quantitativamente. Para razões > 1 e ≤ 2 uma segunda molécula de água é adicionada formando um composto estável provavelmente ligado por pontes de hidrogênio de fórmula $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O mesmo autor fez estudos semelhantes para os ligantes DMA, $n\text{-Pr}_2\text{O}$, MePrCO e EtOAc onde admite a formação de complexos ternários do tipo $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SbCl}_5$ (86).

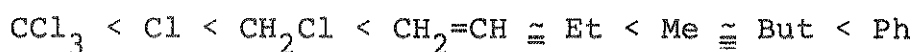
Os complexos moleculares do pentacloreto de antimônio também foram estudados pela técnica de Ressonância de Quadrupolo Nuclear (NQR) devida aos núcleos ^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{35}Cl e ^{37}Cl . Schneider e DiLorenzo (87) estudaram os complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ concluindo que o complexo com acetonitrila não era iônico, e sim, molecular, como foi mais tarde confirmado por medidas de Raio -X (83). Com relação ao complexo com o POCl_3 os autores mostraram que as ressonâncias observadas mostravam uma boa concor-

dância com o número de átomos de cloro cristalográficamente não e quivalentes, de modo a confirmar a estrutura proposta por Bränden (75,76). Na mesma época Rogers e Ryan (88) estudaram os complexos de Sb(V), Fe(III), Sn(IV) e Ti(IV) com POCl₃ obtendo os mesmos resultados experimentais, para o SbCl₅, publicados por Schneider e DiLorenzo. Os autores relacionaram as frequências observadas com as estruturas eletrônicas dos complexos e o poder receptor dos cloretos metálicos. Poleshchuk e col. (53) estudaram os espectros NQR de vários complexos do tipo SbCl₅.L (L = DMF, HMTP, THF, etc.). Para os complexos com acetonitrila e ClCN foram feitos cálculos de orbitais moleculares usando-se o método CNDO/2. Segundo os autores há um aumento considerável na densidade eletrônica dos átomos de cloro do receptor. Ardjomande e Lucken (89) fizeram medidas de Ressonância de Quadrupolo Nuclear do ³⁵Cl para vários complexos envolvendo derivados halogenados da piridina e diferentes receptores, inclusive o SbCl₅. Neste trabalho os autores procuram discutir como a perturbação produzida pela entrada do ligante é distribuída entre os diferentes átomos da molécula doadora e, como esta perturbação varia com a molécula do receptor. Em 1977, Burgard e col. (90) publicaram os espectros NQR dos complexos SbCl₅.DMF, SbCl₅.OSCl₂, SbCl₅.OSeCl₂ e SbCl₅.VOCl₃. Baseando-se numa comparação com espectros já conhecidos os autores propuseram a seguinte escala de poder doador:



A espectroscopia Mössbauer se mostrou efetivamente útil no estudo destes tipos de complexos. Friedt e col. (91,92) estudaram uma série de complexos contendo grande variedade de ligantes, tais como, OPCl₃, DMF, TTPO, DMSO, TMNO e nitrilas. Segundo

estes autores as interações quadrupolares deduzidas do espectro Mössbauer estão em perfeita concordância com os dados de espectroscopia NQR já publicados. Para o caso dos complexos com as nitrilas os resultados foram discutidos em combinação com o espectro vibracional. Foi estabelecida a partir dos dados de interação quadrupolar e "isomer shift", a seguinte classificação do poder doador para os ligantes R-CN:



Burger e Fluck (93), num trabalho isolado, estudaram usando espectroscopia eletrônica de Raio-X (ESCA), o efeito da coordenação de vários ligantes com SbCl_5 . Os resultados obtidos pela investigação das mudanças de estrutura eletrônica do receptor mostraram existir uma correlação clara com o "donor number" de Gutmann.

Através da técnica de Ressonância Nuclear Magnética (RNM) de ^{121}Sb e ^1H Stilbs e Olofsson (94) estudaram a ocorrência de reações de ionização para os sistemas $\text{SbCl}_5\cdot\text{TMU}$, $\text{SbCl}_5\cdot\text{DMSO}$ em 1,2 dicloroetano e $\text{SbCl}_5\cdot\text{HMTP}$ em $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$. Nestes sistemas o íon SbCl_6^- pôde ser observado diretamente por RNM de ^{121}Sb .

1.b. Espectro Vibracional

Os espectros vibracionais dos complexos moleculares do tipo $\text{SbCl}_5\cdot\text{L}$ foram registrados para uma grande variedade de compostos nos mais variados graus de detalhe.

Inicialmente os espectros eram interpretados em termos dos deslocamentos de frequência que ocorriam no ligante após a

complexação, já que este resultado poderia dar uma boa indicação do sítio de coordenação, isto é, do átomo doador. Através desta observação pôde ser estabelecido, por exemplo, que o oxigênio era o átomo doador nos complexos com DMA e DMF e que, a coordenação nos complexos envolvendo ácidos e ésteres carboxílicos, se dava através do oxigênio carbonílico (64,95).

Zackrisson e col. (96,97) investigaram os espectros infra-vermelho e Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{PO}(\text{CH}_3)_3$ no estado sólido e, soluções de SbCl_5 em POCl_3 , observando deslocamentos negativos da frequência de estiramento $\text{P}=\text{O}$. A esta altura já chamavam a atenção para o fato que o poder doador do átomo de oxigênio não era refletido diretamente pela magnitude deste deslocamento. Tal argumento era baseado no fato que para o doador SOCl_2 , já estabelecido como um doador fraco, não era observado nenhum deslocamento de frequência (98) enquanto que, para o POCl_3 , era observado um deslocamento de frequência maior que para o $\text{PO}(\text{CH}_3)_3$ (99) (para o mesmo receptor), embora o $\text{PO}(\text{CH}_3)_3$ sem dúvida fosse um doador muito mais forte que o POCl_3 (100).

Acreditamos ser oportuno fazermos algumas considerações:

- a. os complexos com SbCl_5 , em sua maioria, são bastante higroscópicos o que dificulta sobremaneira a obtenção dos espectros infra-vermelho.
- b. no início da década de 60 os espectrofotômetros infra-vermelho que operavam abaixo de 400 cm^{-1} não eram muito usados.
- c. a espectroscopia Raman, usando como fontes "lasers", ainda estava por vir, de modo que a obtenção dos espectros era bastante difícil e poucos laboratórios no mundo estavam aparelhados para realizá-la.

Estes fatores talvez tenham determinado uma espécie de li

mitação no estudo vibracional destes complexos nos primeiros anos da década de 60, já que sabemos que o esqueleto do receptor sofre profunda mudança na estereoquímica após a complexação e que, as frequências mais relevantes, se localizam abaixo de 400 cm^{-1} . Pode-se verificar que os trabalhos realizados na ocasião, principalmente, se referiam às mudanças ocorridas no ligante pela complexação, exceto talvez, o trabalho de Beattie e Webster (101) onde foi examinado o espectro infra-vermelho ($600\text{--}250\text{ cm}^{-1}$) dos complexos $\text{SbCl}_5\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{SbCl}_5\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ e $\text{SbCl}_5\cdot\text{PCl}_5$ (iônico).

Os complexos $\text{SbCl}_5\cdot\text{F-C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, $\text{SbCl}_5\cdot\text{PDC}$, $\text{SbCl}_5\cdot\text{F-C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ e $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POCl}$ tiveram seus espectros infra-vermelho ($4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) registrados por Gutmann e col. (10) em 1966. Foi feita uma atribuição das frequências e observação de deslocamentos negativos das frequências de estiramento X=O ($\text{X} = \text{P}, \text{C}$) como segue : $\text{F-C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ (90 cm^{-1}), PDC (50 cm^{-1}), $\text{F-C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ (90 cm^{-1}) e $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POCl}$ (165 cm^{-1}).

Van der Veer e Jellinek (8) trabalhando com uma série de compostos envolvendo como ligantes TTPS e TTPO, prepararam os complexos $\text{SbCl}_5\cdot\text{TTPS}$ e $\text{SbCl}_5\cdot\text{TTPO}$, os quais foram caracterizados por infra-vermelho ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$), no estado sólido. Foram observados deslocamentos negativos de 151 cm^{-1} para o complexo com TTPO e, 96 cm^{-1} , para o TTPS.

Ainda em 1966, Paul e col. (102) estudaram complexos de SbCl_5 com várias amidas, como por exemplo, formamida, acetamida, benzamida, etc.; foram feitas medidas de espectro infra-vermelho em solução ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) e atribuição das principais frequências dos ligantes.

Em 1967, Olofsson (25) determinou, calorimetricamente, as entalpias de formação em 1,2 dicloroetano para complexos de SbCl_5

com derivados halogenados do acetato de etila e ésteres etílicos dos ácidos propiônico, isobutírico e pivalico. Os deslocamentos de frequência observados para o estiramento C=O, nos espectros em solução, mostraram uma boa correlação com as entalpias de formação, de tal maneira que, o autor sugere que estes deslocamentos podem ser usados para estimar o poder doador. Posteriormente Olofsson estudou outros sistemas de maneira similar (52).

Paul e Chadha (26) estudaram complexos de uréia com alguns ácidos de Lewis, inclusive o SbCl_5 . O exame dos espectros infra-vermelho da amostra sólida ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) mostrou que a frequência atribuída ao estiramento C=O sofria um deslocamento negativo, enquanto que a frequência atribuída ao estiramento C-N, um deslocamento positivo, após a complexação. Os autores concluem que ocorre uma grande perturbação na frequência de estiramento C=O, que passa de >C=O para >C-O-M , e da frequência C-N que adquire um caráter de ligação dupla parcial >C=N .

Com o interesse de estudar o comportamento do grupo carboxílico frente aos ácidos de Lewis, Susz e col. (103) investigaram os complexos envolvendo SbCl_5 com os ácidos benzóico, p-toluídico, mesitóico e cinêmico. Os espectros infra-vermelho foram obtidos para as amostras sólidas e em solução de CCl_4 , que permitiram concluir que a coordenação se dava pela carbonila.

Em um trabalho semelhante, Susz (24) estudou os complexos de derivados de cloretos de benzoíla p-substituídos (H , CH_3 e CH_3O) com SbCl_5 e verificou a existência de uma correlação linear entre os deslocamentos de frequência de estiramento C=O, corrigidas pelo método das perturbações dos níveis quase degenerados (104), com a constante de Hammet σ .

Gates e Steele (105) investigaram os espectros infra-ver-

melho e Raman dos complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ e $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CD}_3\text{COCl}$ no estado sólido. Os espectros Raman, na região de baixa frequência, mostraram que a unidade SbCl_6^- estava presente em ambos os complexos, permitindo a afirmação da existência da espécie $(\text{CH}_3\text{CO})^+ (\text{SbCl}_6)^-$.

Em 1968, Smitskamp, Olie e Gerding (106) publicaram os espectros Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ no estado sólido, fundido, em solução de POCl_3 e 1,2 dicloroetano usando as linhas de excitação 546,0 e 435,8 nm de uma lâmpada de Hg. Os autores observaram um deslocamento negativo para o estiramento $\text{P}=\text{O}$ e um deslocamento positivo para as frequências atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico $\text{P}-\text{Cl}$.

Iqbal e Waddington (38) descreveram o isolamento do complexo líquido $\text{SbCl}_5 \cdot \text{COCl}_2$ e examinaram o seu espectro infra-vermelho ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$). Apesar das poucas evidências, os autores sugerem que o par isolado do oxigênio da carbonila é doado para o antimônio.

Os complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO}$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMF}$ e $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tiveram os seus espectros infra-vermelho (abaixo de 500 cm^{-1}) e Raman (excitação com a linha 632,8 nm de um laser de He-Ne) estudados por Burgard, Kaufmann e Rohmer (17). Foram feitas atribuições tentativa das frequências observadas em base de uma simetria C_{4v} ao redor do átomo de antimônio.

Kawai e Kanetsaka, em 1969 (107,108), estudaram os espectros infra-vermelho de complexos do tipo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}, \text{Cl}$ e Br). Estes espectros já tinham sido obtidos e parcialmente interpretados por Allenstein e Schmidt (31). Para o caso dos haleto cianogênicos foi feita a atribuição de todas as frequências fundamentais, compreendidas na região de $4000-250 \text{ cm}^{-1}$. Para o ca-

so de $X = H, D$ a atribuição de frequências, o efeito isotópico e o deslocamento da frequência de estiramento $C \equiv N$ foram discutidos em base de uma análise de coordenadas normais, usando-se o Campo de Força de Urey-Bradley Modificado (MUBFF).

Continuando seus estudos com complexos envolvendo como ácido de Lewis o $SbCl_5$, Paul e Chadha (50,21) isolaram uma série de complexos, utilizando como ligantes aldeídos e cetonas. Como no caso dos outros "oxo-doadores" a ligação se dava via oxigênio da carbonila.

Hildbrand e Kaufmann (109) investigaram os espectros infra-vermelho e Raman do complexo $SbCl_5 \cdot OP(OCH_2)_3CCH_3$, os quais foram interpretados em termos de uma simetria local C_{4v} para o esqueleto $SbCl_5O$.

Estudando a reação entre $SbCl_5$ com SO_3 e HSO_3Cl Lehmann e Riesel (39) isolaram o complexo $SbCl_5 \cdot OSO_2$. Neste trabalho são discutidas algumas possibilidades de como a coordenação ocorre. Através dos dados do espectro Raman ($1400-100\text{ cm}^{-1}$) os autores concluem que a coordenação se dá através do oxigênio.

Em 1970 Van der Veer e Jellinek isolaram o complexo $SbCl_5 \cdot POBr_3$ observando no espectro infra-vermelho uma banda forte, em 510 cm^{-1} , que foi atribuída ao estiramento assimétrico fósforo-bromo (P-Br). Segundo os autores não há troca de halogênios, pois não foi observada nenhuma frequência devida ao estiramento fósforo-cloro (110).

Yushko, Tolmachev e Lavrushin (48) estudaram o espectro infra-vermelho de uma série muito grande de complexos envolvendo o $SbCl_5$ com calconas e metóxi-calconas. As constantes de força $C=O$ e as distâncias interatômicas foram relacionadas com a estrutura dos ligantes, sendo encontrada uma correlação entre a frequência da

carbonila e a constante de Taft dos grupos presentes.

Burgard e McCordick estudaram o espectro Raman e infravermelho dos complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClCN}$, na região de baixas frequências. Segundo estes autores os espectros estão de acordo com um modelo de simetria local C_{4v} proposto anteriormente por outros autores (111).

Em 1971, Susz e col. (22,112), na sequência de estudos com ácidos de Lewis isolou e estudou o efeito sobre a frequência carbonila de complexos do tipo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ (L = antraquinona, cloral, benzaldeído, naftaldeído, etc.). Para o complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{cloral}$ foi feita uma análise de coordenadas normais considerando somente parte da molécula.

Singh estudou o espectro infravermelho de um grande número de complexos de SbCl_5 com doadores nitrogenados heteroaromáticos, como por exemplo, 2-aminopiridina, quinolina, etc.. O autor, baseado em deslocamentos sistemáticos e regulares, das frequências mais altas devidas aos modos do anel no plano, estabeleceu uma ordem de poder doador para os ligantes estudados (113).

Ainda, em 1971, Yoshida e Miyara (114), isolaram o complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DCP}$ (difenilciclopropenona) e registraram seu espectro infravermelho. Observaram que as bandas do ligante livre em 1850 e 1640 cm^{-1} , após a complexação, se deslocaram para 1860 e 1502 cm^{-1} respectivamente, sugerindo que a coordenação se dava pela carbonila.

Em 1973, Muller (115), isolou os compostos $\text{K}[\text{SbCl}_5\text{NCO}]$, $\text{K}[\text{SbCl}_5\text{CN}]$ e $\text{K}[\text{SbCl}_5\text{N}_3]$. Os espectros infravermelho e Raman foram interpretados usando um modelo de simetria C_{4v} para os vizinhos diretos do átomo de antimônio.

Byler e Shriver, em 1974, estudaram os espectros infra-ver-

melho e Raman, de complexos do tipo $\text{SbX}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$). Para o caso do complexo $\text{SbF}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ foi verificado que as regras de seleção para uma simetria local C_{4v} , para a metade SbF_5N , são idênticas às aquelas baseadas no grupo de permutação E_{24} onde é considerada a rotação livre dos grupos metila (116). Para o complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ os autores fizeram uma atribuição completa das frequências observadas, cálculo de análise de coordenadas normais e distribuição de energia potencial (PED), para a espécie a_1 (C_{4v}) (117).

Os espectros infra-vermelho e Raman dos complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO-h}_6$ e $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO-d}_6$ foram estudados por Burgard e Leroy (118), que ainda realizaram uma análise de coordenadas normais utilizando o método do Campo de Valência Geral, em base de uma simetria C_s . Os resultados foram discutidos comparativamente com o íon SbCl_6^- .

Schmidt (35) mostrou que o pentacloreto de antimônio forma complexos sólidos do tipo $\text{SbCl}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 3$ e 4) na temperatura ambiente. Os espectros infra-vermelho (sólido) e Raman (sólido e solução em 1,2 dicloroetano) foram obtidos. Através destes dados é discutida a possibilidade do composto $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ter simetria C_{4v} ou pseudo D_{3h} . O mesmo autor publicou outro trabalho onde apresenta e discute o espectro infra-vermelho do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, estabelecendo comparações com moléculas do tipo $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5 \cdot \text{NH}_3$ e $(\text{SbCl}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, entre outras (47).

Em 1975 Paul e col. (11) obtiveram o espectro infra-vermelho do solvato $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TEP}$ (TEP = trietilfosfato) observando deslocamento de frequência, negativo, do estiramento $\text{P}=\text{O}$.

Brunette, Heinburger e Leroy mostraram, usando espectroscopia Raman, evidências da formação do complexo molecular $\text{SbCl}_5 \cdot \text{VOCl}_3$. Segundo os autores é excluída a possibilidade de um composto iô-

nico ou uma associação molecular envolvendo ligações de cloro na forma de pontes (43).

O complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OP}(\text{Cl}_2)(\text{NHCH}_3)$ (diclorofosforilmetilamina) foi isolado e estudado, por espectroscopia Raman e infra-vermelho, por Shihada (14). O autor, baseado no deslocamento negativo da frequência $\text{P}=\text{O}$ (101 cm^{-1}), conclue que a coordenação se dá via oxigênio da fosforila.

Em 1976, Ortwein e Schmidt (119), através do uso de espectroscopia Raman e infra-vermelho sugerem que o álcool metílico forma compostos do tipo $\text{SbCl}_5 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ ($n = 1-3$), sendo que, para n maior que 3, temos a formação de produtos iônicos do tipo $\text{H}^+[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{SbCl}_5\text{OCH}_3]^-$.

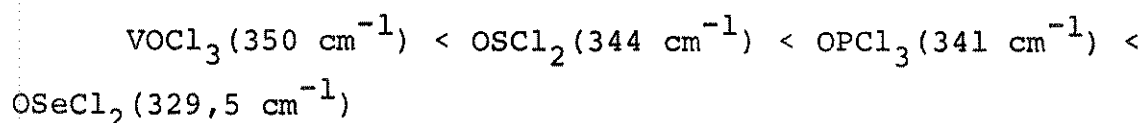
Pressl e Schmidt (12) prepararam e estudaram os espectros Raman e infra-vermelho dos compostos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OP}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OPCl}(\text{OCH}_3)_2$ e $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_2(\text{OCH}_3)$ discutindo os resultados comparativamente com o complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$.

Ainda, em 1976, Ruoff e Schmidt (120) estudaram o espectro vibracional dos complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{NCHO}$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{NHCHO}$ e $\text{SbCl}_5 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ focalizando a discussão nas vibrações devidas aos estiramentos metal-halogênio.

Massaguer e col. (37) prepararam os complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{PyO}$, $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{PicO}$, $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{PicO}$ e $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{PicO}$. Os autores reportam e atribuem as frequências infra-vermelho mais significativas, e sugerem que as bandas situadas na região de $600-250 \text{ cm}^{-1}$ são consistentes com uma simetria C_{4v} .

Ainda no mesmo ano, Leroy e col. (121) estudaram os espectros vibracionais dos complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OSCl}_2$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OSeCl}_2$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMF-h}_7$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMF-d}_7$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ e $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$. Segundo os autores os modos Sb-Cl podem ser correlacionados com o po-

der doador dos ligantes, já que verificaram que estas frequências se deslocam para região de energia mais baixa quando o poder doador aumenta. Usando a posição da banda mais intensa no espectro Raman, os autores sugerem a seguinte classificação:



Em 1977 Leroy e col. (33) publicaram os espectros Raman e infra-vermelho de complexos envolvendo SbCl_5 com nitrilas e dinitrilas. Os dados espectrais foram analisados em base de uma simetria C_{4v} . Os autores ainda sugerem uma classificação das nitrilas e dinitrilas em relação ao seu poder doador.

Recentemente Gushikem, Alves e Hase (122) obtiveram o espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ para a amostra sólida e fundida. Em base de uma simetria C_s os autores realizaram o tratamento de análise de coordenadas normais usando o Campo de Força de Urey-Bradley Modificado. Foi feita a separação das constantes de força de estiramento M-Cl , em axial e equatorial, tendo em vista a diferente influência trans ao longo das ligações $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{-Sb-Cl}_{\text{eq}}$ e $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{-Sb-L}$.

1.c. Objetivos

É sabido que o pentacloreto de antimônio, dada a sua extrema reatividade, sempre apresenta problemas com a umidade, daí a manipulação do mesmo requerer cuidados especiais. A literatura não dá detalhes para a manipulação do SbCl_5 , tanto puro como em solução de solventes orgânicos, bem como da sua reação com os diversos ligantes. De modo geral, os complexos são sintetizados fazendo-se uso de técnicas convencionais, em câmara seca ou "glove-bags".

Neste trabalho nosso primeiro objetivo é desenvolver uma técnica onde todas as etapas sejam realizadas em sistema de vácuo/ N_2 seco, de maneira que a "contaminação" pela umidade seja reduzida ao mínimo. Isto ganha relevância na medida em que os complexos, uma vez preparados, dificilmente são purificáveis usando-se técnicas de recristalização ou mesmo sublimação.

Com este propósito faremos algumas modificações, ou construção de novos equipamentos de vidro, com o intuito de conduzir os experimentos de uma maneira eficiente e seqüencial.

Os demais objetivos pretendidos na elaboração desta tese se prendem à obtenção dos espectros vibracionais dos complexos sintetizados, à atribuição das frequências observadas e, por último, à análise de coordenadas normais fazendo-se uso de um modelo aproximado.

Como colocado anteriormente, os espectros vibracionais foram principalmente analisados em termos das frequências do ligante, sendo mais recentes os estudos que abrangem a região de energia mais baixa, ou seja, a região de absorção devida ao esqueleto do receptor. É de interesse atual da Química de Compostos de Coordenação, que a análise vibracional dê mais ênfase às vibrações de-

vidas às ligações metal-ligante. Partindo-se desta premissa, o sistema $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ apresenta características favoráveis a este tipo de estudo, por mostrar uma distribuição de bandas que possibilita uma análise em termos de um modelo de simetria localizada C_{4v} . As constantes de força calculadas, uma vez reproduzindo as frequências observadas, poderão vir a confirmar as atribuições realizadas bem como, talvez, nos permitam tirar informações sobre o comportamento das ligações metal-ligante, metal-halogênio, na medida em que variamos a habilidade de coordenação dos ligantes.

1.d. Bibliografia

1. I. Lindqvist, "Inorganic Adduct Molecules of Oxo-compounds", Springer-Verlag, Berlin (1963).
2. R. Weber, Ann. Physik., 132, 452 (1867).
3. M. Webster, Chem. Soc. Rev., 87 (1965).
4. R. Weber, Pogg. Ann., 125, 78 (1865).
5. N. Nishii, Y. Matsumura e R. Okawara, J. Organometal. Chem., 30, 59 (1971).
6. J. Massaguer e J. Sordo, Acta Cient. Compostelana, 8, 115 (1971).
7. J. Massaguer e J. Sordo, An. Quim., 69, 1255 (1973).
8. W. Van der Veer e F. Jellinek, Rec. trav. chim., 85, 842 (1966).
9. I. Lindqvist, E. G. Olofsson, Acta Chem. Scand. 13, 1753 (1959).
10. V. Gutmann, E. Wyckera e F. Mairinger, Monatsh. Chem., 97, 1265 (1966).
11. R. C. Paul, O. D. Sharma e J. C. Bhatia, Indian J. Chem., 13, 692 (1975).
12. D. K. Pressl e A. Schmidt, Z. anorg. allgem. Chem., 422, 266 (1976).
13. K. Burger e E. Fluck, Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 10, 171 (1974).
14. A. F. Shihada, Z. anorg. allgem. Chem., 411, 135 (1975).
15. R. C. Paul, S. L. Chadha e J. L. Vashisht, Indian J. Chem., 7, 275 (1969).
16. B. Petitpierre e B. P. Susz, Helv. Chim. Acta, 50, 392 (1967).
17. M. Burgard, G. Kaufmann e R. Rohmer, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 267, 689 (1968).
18. G. Olofsson, Acta. Chem. Scand., 18, 1022 (1964).
19. P. Stilbs, Tetrahedron, 29, 2269 (1973).
20. P. Stilbs e G. Olofsson, Acta Chem. Scand. 28, 647 (1974).
21. R. C. Paul, S. L. Chadha, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1679 (1969).
22. F. Filippini e B. P. Susz, Helv. Chim. Acta, 54, 835 (1971).
23. R. C. Paul, S. K. Rehani e S. L. Chadha, Indian J. Chem., 8, 848 (1970).

24. J. C. Jaccard e B. P. Susz, *Helv. Chim. Acta*, 50, 97 (1967).
25. G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1892 (1967).
26. R. C. Paul e S. L. Chadha, *Spectrochim. Acta*, Parte A, 23, 1243 (1967).
27. R. C. Paul, R. N. Sawhney e S. L. Chadha, *Indian J. Chem.*, 5, 631 (1967).
28. P. Stilbs, *Tetrahedron Lett.*, 227 (1972).
29. T. N. Sumarokova, I. G. Litvyak, E. M. Vorob'eva, *Zh. Obshch. Khim.*, 45, 2001 (1975); *C. A.* 83: 187669.
30. R. Schmidt, *Spectrochim. Acta*, 32A, 1165 (1976).
31. E. Allenstein e A. Schmidt, *Ber.* 97, 1286 (1964).
32. E. Allenstein e A. Schmidt, *Ber.* 97, 1863 (1964).
33. M. Masson, Z. A. Payne e M. J. F. Leroy, *Spectrochim. Acta*, 33A, 37 (1977).
34. D. M. Byler e D. F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 13, 2697 (1974).
35. R. Ortwein e A. Schmidt, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 408, 42 (1974).
36. S. S. Singh, C. B. S. Sengar, *Indian J. Chem.*, 7, 812 (1969).
37. J. R. Masaguer, M. V. Castaño, M. R. Bermejo e J. Sordo, *Inorg. Chim. Acta*, 19, 139 (1976).
38. Z. Iqbal e T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. A*, 1745 (1968).
39. H. Lehmann e L. Riesel, *Z. anorg. allgem. Chem.* 371, 274 (1969).
40. Y. Hermodsson, *Acta Chem. Scand.*, 21A, 1313 (1967).
41. J. Touzin e M. Jaros, *Z. Chem.*, 11, 469 (1971).
42. M. Burgard, J. P. Brunette e M. J. F. Leroy, *Inorg. Chem.*, 15, 1225 (1976).
43. J. P. Brunette, R. Heinburger e M. J. F. Leroy, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10, 903 (1974).
44. H. Kietaibl, H. Vollenkle e A. Wittmann, *Monatsh. Chem.*, 103, 1360 (1972).
45. R. J. Holliday, R. W. Broach, L. B. Handy, A. W. Cordes e L. Thomas, *Inorg. Chem.*, 11, 1849 (1972).
46. F. Choplin, M. Burgard, J. Hildebrand e G. Kaufmann, *Colloq. Int. Cent. Nat. Rech. Sci.*, n° 191, 213 (1970); *C.A.* 77: 81697m.
47. R. A. Laber e A. Schmidt, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 409, 129 (1974).

48. V. K. Yushko, V. N. Tolmachev e V. F. Lavrushin, Zh. Obshch. Khim. 40, 1518 (1970); C.A. 74: 63812q.
49. R. C. Paul e S. S. Sendhu, Indian J. Chem., 6, 373 (1968).
50. R. C. Paul, H. R. Singal e S. L. Chadha, J. Chem. Soc. A, 1849 (1969).
51. R. C. Paul, S. K. Rehani e S. L. Chadha, Indian J. Chem., 8, 848 (1970).
52. G. Olofsson, Acta Chem. Scand., 21A, 2143 (1967).
53. O. Kh. Poleshchuk, Yu. K. Maksyutin, I. G. Orlov, Izv. Akad. Nauk. SSRR, Ser. Khim., 109 (1974); C.A. 80: 102050k
O. F. Sychev e O. Kh. Poleshchuk, Izv. Akad. Nauk. SSRR. Ser. Fiz. 39, 2675 (1975); C.A. 84: 185117u.
54. K. C. Malhotra e S. M. Sehgal, Indian J. Chem., 12, 982 (1974).
55. L. Kolditz, C. Kurschner e U. Celov, Z. anorg. allgem. Chem. 329, 172 (1964).
56. L. Kolditz e H. Preiss, Z. anorg. allgem. Chem., 310, 242 (1961).
57. I. Lindqvist, Acta. Chem. Scand., 12, 135 (1958).
58. D. W. Meek e R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 83, 4322 (1961).
59. M. Baaz e V. Gutmann, Monatsh. Chem., 90, 426 (1959).
60. J. Lewis e R. G. Wilkins, Chem. Soc. Esp. Publ. n° 10, 123 (1957).
61. I. Lindqvist e M. Zackrisson, Acta Chem. Scand., 14, 453 (1960).
62. I. Lindqvist e B. Fjellström, Acta Chem. Scand., 14, 2055 (1960).
63. M. Zackrisson, Acta Chem. Scand., 15, 1785 (1961).
64. M. Zackrisson, Acta Chem. Scand., 15, 1784 (1961).
65. V. Gutmann, A. Steininger e E. Wichera, Monatsh. Chem., 97, 460 (1966).
66. V. Gutmann, "Halogen Chemistry", Ed. V. Gutmann, vol. II, Academic Press, London, 399 (1967).
67. V. Gutmann e E. Wichera, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 2, 257 (1966).
68. V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer-Verlag, Wien (1968).
69. S. R. Jain e S. Soundarajan, Z. anorg. allgem. Chem., 337, 214 (1965).

70. V. Gutmann, Oesterr. Chem. Ztg., 56, 126 (1955).
71. Proceedings of International Conference on Coordination Compounds, Amsterdã, p. 46, 55 e 61 (1955).
72. W. L. Groeneveld, Rec. trav. chim., 75, 594 (1956).
73. B. Chevrier, J. M. Le Carpentier e R. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 94, 5718 (1972).
74. C. I. Bränden e I. Lindqvist, Acta Chem. Scand., 17, 353 (1963).
75. I. Lindqvist, C. I. Bränden, Acta Chem. Scand., 12, 134 (1958).
76. I. Lindqvist, C. I. Bränden, Acta Cryst., 12, 642 (1959).
77. C. I. Branden e I. Lindqvist, Acta Chem. Scand., 15, 167 (1961).
78. D. Neubauer e J. Weiss, Z. anorg. allgem. Chem., 303, 28 (1960).
79. A. Hansson e M. Vanngard, U.S. Dept. Comm., Office Tech. Serv. AD, 264, 819 (1961); C.A. 58: 8476f.
80. G. A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Interscience, New York, 289 (1963).
81. L. Brun e C. I. Bränden, Acta Cryst., 20, 749 (1966).
82. Y. Hermodsson, Proc. Conf. Coord. Chem., 8th, Vienna, 328 (1964).
83. H. Binas, Z. anorg. allgem. Chem., 352, 271 (1967).
84. R. Weiss e B. Chevrier, Chem. Commun., 4, 145 (1967) ; Acta Cryst. Sect B, 28, 2667 (1972).
85. L. Bernanden e G. Olofsson, Acta Chem. Scand., 27, 1034 (1973).
86. G. Olofsson e I. Olofsson, Tetrahedron, 29, 1711 (1973).
87. R. F. Schneider e I. V. DiLorenzo, J. Chem. Phys., 47, 2343 (1967).
88. M. T. Rogers e J. A. Ryan, J. Phys. Chem., 72, 1340 (1968).
89. S. Ardjomande e E. A. C. Lucken, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 453 (1975).
90. J. Brunette, M. Burgard, M. J. F. Leroy e E. A. C. Lucken, J. Mol. Struct., 36, 269 (1977).
91. J. M. Friedt, G. K. Shenoy e M. Burgard, J. Chem. Phys., 59, 4468 (1973).
92. J. M. Friedt e G. K. Shenoy, J. Chem. Soc. Dalton, 1374 (1974).

93. K. Burger e E. Fluck, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10, 171 (1974).
94. P. Stilbs e G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.*, 28, 647 (1974).
95. M. Zackrisson e I. Lindqvist, *J. inorg. nucl. Chem.*, 17, 69 (1961).
96. P. O. Kinnel, I. Lindqvist e M. Zackrisson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1159 (1959).
97. M. Zackrisson e K. I. Aldén, *Acta Chem. Scand.*, 14, 994 (1960).
98. J. C. Sheldon, S. Y. Tyree, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2290 (1959).
99. J. C. Sheldon, S. Y. Tyree, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4775 (1958).
100. P. O. Kinnel, I. Lindqvist e M. Zackrisson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 190 (1959).
101. I. R. Beattie e M. Webster, *J. Chem. Soc.*, 38 (1963).
102. R. C. Paul, B. R. Sreenathan e S. L. Chadha, *J. inorg. nucl. Chem.*, 28, 1225 (1966).
103. Vide ref. 16.
104. H. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", vol. 1, Van-Nostrand, New York, p. 282 (1950).
105. P. N. Gates e D. Steele, *J. Mol. Struct.*, 1, 349 (1967-1968).
106. C. C. Smitskamp, K. Olie e H. Gerding, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 359, 318 (1968).
107. K. Kawai e I. Kanesaka, *Spectrochim. Acta*, 25A, 263 (1969).
108. K. Kawai e I. Kanesaka, *Spectrochim. Acta*, 25A, 1265 (1969).
109. J. Hildebrand e G. Kaufmann, *Spectrochim. Acta*, 26A, 1407 (1970).
110. W. Van der Veer e F. Jellinek, *Rec. trav. chim.*, 89, 833 (1970).
111. M. Burgard e J. MacCordick, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6, 599 (1970).
112. R. Giallonardo e B. P. Susz, *Helv. Chim. Acta*, 54, 2402 (1971).
113. S. S. Singh, Labdev, Parte A, 9, 198 (1971).
114. Z. Yoshida e H. Miyara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 3219 (1971).
115. U. Muller, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 396, 187 (1973).

- 116. D. M. Byler e D. F. Shriver, Inorg. Chem., 12, 1412 (1973).
- 117. D. M. Byler e D. F. Shriver, Inorg. Chem., 13, 2697 (1974).
- 118. M. Burgard e M. J. F. Leroy, J. Mol. Struct., 20, 153
(1974).
- 119. R. Ortwein e A. Schmidt, Z. anorg. allgem. Chem. 420, 240
(1976).
- 120. K. J. Ruoff e A. Schmidt, Spectrochim. Acta, 32A, 1165
(1976).
- 121. M. Burgard, J. P. Brunette e M. J. F. Leroy, Inorg. Chem.,
15, 1225 (1976).
- 122. Y. Gushikem, O. L. Alves e Y. Hase, J. Coord. Chem., 6, 179
(1977).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.a. Solventes

Os solventes utilizados, tanto na síntese dos complexos quanto na preparação de alguns ligantes, foram purificados e secos de acordo com os métodos sucintamente descritos nas linhas que se guem.

Clorofórmio (Carlo Erba-RP). Lavagem com água; secagem com cloreto de cálcio anidro; secagem com P_2O_5 durante uma noite; destilação sob peneira molecular 4 Å; guardado sob resguardo da luz. T.E. 61,7°C.

Tetracloroeto de Carbono (Carlo Erba-RPE). Secagem com cloreto de cálcio anidro; secagem com P_2O_5 por uma noite; destilação sob peneira molecular 4 Å; guardado sob resguardo da luz. T.E. 76,5°C.

Êter Etílico (Carlo Erba-Reagent). Secagem com cloreto de cálcio; 1a. destilação; secagem com fitas de sódio; 2a. destilação; armazenado sob fitas de sódio. T.E. 34,5°C.

Álcool Etílico (comercial). Refluxo com CaO (calcinado) por 6 horas; 1a. destilação; tratamento com magnésio e iôdo e refluxo; 2a. destilação. T.E. 78,5°C.

Benzeno (Carlo Erba-RP). Destilou-se 1a. vez; secagem por uma noite com P_2O_5 ; 2a. destilação. T.E. 80,1°C.

Ligroína (Êter de Petróleo, f. 80-110°C, comercial). Destilação, fração 80-110°C; secagem com cloreto de cálcio anidro; 2a. destilação; guardado sob fitas de sódio.

2.b. Ligantes

Os ligantes usados nas sínteses dos complexos, ou foram sintetizados, ou foram purificados a partir do produto comercial.

Trifenilfosfinóxido (TTPO). Foi preparado de acordo com método de Michaelis e Von Saden (1). 26,2 g (~0,1 mol) de trifenilfosfina (Fluka) e 16,0 g (~0,1 mol) de bromo (Carlo Erba) foram dissolvidos em benzeno, separadamente. As duas soluções foram resfriadas a 0°C e a solução de bromo foi adicionada lentamente à de trifenilfosfina. Formou-se um precipitado amarelo alaranjado que fumeja ao ar. Filtrou-se rapidamente, lavou-se com benzeno e em seguida com éter de petróleo. Tratou-se o precipitado com 50 ml de água contendo 8 g de hidróxido de sódio. Aqueceu-se sob agitação até a fervura e observou-se a formação de um sólido branco. O trifenilfosfinóxido foi purificado por sucessivas recristalizações (2) usando-se benzeno e ligroína secos. Foram obtidos cristais em forma de prisma, os quais foram secos durante vários dias em vácuo. Rendimento 85%; P.F. 154°C; P.F. (Lit.) 152-154°C (1,3).

Bisdimetilaminoclorofosfinóxido (DMAP). Foi preparado de acordo com procedimento proposto por Lester (4) refluxando-se levemente 47,5 g (0,31 moles) de cloreto de fosforila (POCl_3) com 113 g (0,63 moles) de hexametilfosforamida, secos, na temperatura de 100°C, por duas horas. Em seguida foi feita uma destilação fracionada usando-se uma coluna tipo Vigreux, de aproximadamente 50 cm, sendo recolhido um líquido incolor na temperatura de 110°C e pressão de 10 mm Hg (5). Posteriormente, este líquido foi novamente destilado nas mesmas condições da primeira destilação. Rendimento ~80%. Análise de cloro (6): %Cl (teor.) = 20,8, % (exp.) =

21,2; RNM(lit.), $\tau = 7,30$ Hz, $J_{P-H} = 12,9$ Hz (7,8,9); RNM(obs.), $\tau = 7,30$ Hz, $J_{P-H} = 13,0$ Hz. (*)

Bisclorodimetilaminofosfinóxido (DDP). Foi preparado de acordo com Michaelis (10,11). 50 g (~0,60 moles) de cloridrato de dimetilamina (Carlo Erba) - purificado por recristalização em álcool etílico e seco sob vácuo - foi posto para reagir com 177 g (~1,16 moles) de cloreto de fosforila purificado e seco. A mistura de reação foi refluxada por 24 horas na temperatura de 110°C com evolução de ácido clorídrico. Em seguida resfriou-se a mistura em banho de gelo. Destilou-se o excesso de POCl_3 , à 140°C , na pressão ambiente. Circulou-se água gelada no condensador e o POCl_3 remanescente foi removido pela redução gradual da pressão até ca. 20 mm Hg (**). Foi recolhida a fração que destilou na faixa de $43-46^{\circ}\text{C}$, à pressão de 1 mm Hg. Em seguida foi feita nova destilação usando-se uma coluna do tipo Vigreux, de aproximadamente 50 cm, sendo recolhido um líquido incolor que destilou à 45°C , na pressão de 1 mm Hg, de acordo com a literatura (7,12). Rendimento ~70%. Análise de cloro (6): %Cl (teor.) = 43,7, %Cl (exp.) = 44,0; RNM (lit), $\tau = 7,13$ Hz, $J_{P-H} = 15,8$ (7,8,9,12); RMN(obs.), $\tau = 7,10$ Hz, $J_{P-H} = 15,8$ Hz.

Dimetilsulfona (DMSO_2). Foi sintetizada de acordo com Allan e col. (13) com algumas modificações. À uma mistura contendo 39 g (0,50 moles) de dimetilsulfóxido (Carlo Erba) e 40 ml de ácido acético glacial (Carlo Erba) foram adicionados 80 ml de Pe-

(*) Os espectros RNM foram obtidos num aparelho marca Varian, mod. T60, usando-se CCl_4 como solvente e TMS como padrão interno.

(**) Todas as destilações à vácuo foram feitas usando-se um regulador de pressão (Todd Vacuum Pressure Regulator, Todd Scientific Company, USA) acoplado à linha de vácuo.

ridrol (Fischer) 30%. Deixou-se esta mistura em repouso por 5 dias, e, em seguida refluxou-se por 3 horas. Destilou-se o ácido acético até que a mistura apresentasse um aspecto bem viscoso. Resfriou-se em banho de água havendo de imediato a precipitação de um sólido branco. Separou-se este sólido, dissolveu-se em álcool etílico à quente e deixou-se precipitar por uma noite. Foram obtidos cristais alongados (3-5 cm) que foram decantados e lavados com éter. Procedeu-se a outras duas recristalizações, sendo finalmente os cristais secos à vácuo por 12 horas. Rendimento ~70%. P.F. (obs.) = 108-109°C, P.F. (lit.) = 108-109°C (14).

Cloreto de Selenila (SeOCl_2). Foi preparado de acordo com Smith e Jackson (15). 17,0 g (0,15 moles) de SeO_2 foi colocado para reagir com ácido clorídrico gasoso. O óxido de selênio absorveu rapidamente o HCl formando o $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (líquido). Passou-se HCl em excesso. Em seguida foi feita a desidratação do ácido dicloroselenoso formado, com ácido sulfúrico concentrado. O ácido foi agitado com H_2SO_4 em um funil de separação sendo extraída a camada mais pesada. Repetiu-se este procedimento por 3 vezes. Como a desidratação não é completa neste ponto, o produto é novamente misturado com pequena quantidade de H_2SO_4 conc. e aquecido até a temperatura de 50°C. Neste ponto há a formação de 2 camadas que aparecem após a quebra de uma emulsão inicial. A solução foi então transferida para um funil de separação onde as camadas foram separadas. Este procedimento foi repetido até que quando se misturasse o H_2SO_4 não ocorresse a formação de emulsão. Nesta etapa o produto apresenta uma coloração vermelha. Passou-se, então, cloro gasoso (Cl_2) até que o produto apresentasse coloração amarela. Destilou-se o produto à vácuo (18 mm Hg) duas vezes. Finalmente o produto foi redestilado, na mesma pressão,

sendo recolhido em "break-seals" previamente calibrados que foram selados à vácuo. O produto final apresentou uma coloração amarela e elevada higroscopicidade. Rendimento 60% (SeO_2). P.F.(obs.) = $10,8^\circ\text{C}$, P.F. (lit.) = $10,9-11,0^\circ\text{C}$ (15).

Cloreto de Fosforila (Carlo Erba) - POCl_3 . Foi destilado à 105°C e, em seguida seco com P_2O_5 donde foi destilado à pressão reduzida para os "break-seals" previamente calibrados (14,16).

Hexametilfosforamida (Carlo Erba) - HMTP. Foi seca usando-se peneira molecular $4 \text{ \AA}$ por 2 dias. Em seguida foi fracionada sendo coletada a fração que destilou à 99°C na pressão de 6 mm Hg. O produto foi guardado sobre peneira molecular $4 \text{ \AA}$ (17).

Trimetilfosfinóxido (K & K Lab.) - TMPO. Foi seco durante oito horas com aquecimento em banho de óleo (80°C) sob vácuo. Em seguida, foi sublimado e guardado em frasco colocado dentro de dessecador com P_2O_5 .

Dimetilsulfóxido (Carlo Erba) - DMSO. Foi seco por uma noite sobre hidróxido de sódio (pastilhas) e posteriormente fracionado usando-se uma coluna empacotada com anéis de Raschig (~50 cm). O produto destilou à 83°C na pressão de 17 mm Hg (18).

Acetonitrila (Carlo Erba) - AN. Foi seca durante uma noite com P_2O_5 . Em seguida foi refluxada com o mesmo secante por uma hora e destilada usando-se uma coluna do tipo Vigreux (~50 cm). Foi coletada a fração que destilava à $80-81^\circ\text{C}$ na pressão ambiente sendo guardada sobre peneira molecular $4 \text{ \AA}$ (19).

Benzonitrila (Carlo Erba) - BN. Foi seca durante uma noite com sulfato de magnésio e fracionada à vácuo usando-se uma coluna (~50 cm) empacotada com anéis de Raschig. Foi coletada a fração que destilou na temperatura de 69°C e pressão de 10 mm Hg (20).

Acrilonitrila (Carlo Erba) - ACN. Foi seca durante uma noite com cloreto de cálcio e fracionada de maneira similar ao ligante anterior com exceção ao vácuo. P.E. 77°C (21).

N,N-Dimetilformamida (Baker) - DMF. Foi destilada uma primeira vez e deixada sobre hidróxido de potássio por 4 dias. Posteriormente, foi novamente destilada sendo recolhida a fração que destilou à 40°C na pressão de 10 mm Hg (22,23).

N,N-Dimetilacetamida (Merck) - DMA. Foi purificada fazendo-se um refluxo com CaO (calcinado e seco) por 24 horas. Em seguida o produto foi fracionado à vácuo usando-se uma coluna empacotada com anéis de Raschig. Foi recolhida a fração que destilou à 58°C na pressão de 11 mm Hg, sendo em seguida guardada sob peneira molecular 4 Å (24).

Tetrametilurêia (Carlo Erba) - TMU. Foi seca com P_2O_5 e em seguida destilada à vácuo em coluna empacotada com anéis de Raschig sendo recebida sobre peneira molecular do tipo 4 Å. T.E. 62°C , 12 mm Hg (23).

2.c. Pentacloreto de Antimônio

O pentacloreto de antimônio (Carlo Erba) foi purificado por destilação à pressão reduzida usando-se o sistema de vácuo/nitrogênio seco, mostrado na figura 2.1, e o sistema de destilação da figura 2.2. Na tabela 2.1 são mostradas algumas das propriedades do pentacloreto de antimônio.

Para realização desta purificação deixa-se o sistema mostrado na figura 2.2 evacuando durante uma hora. Em seguida, gira-se a torneira da linha de vácuo para a posição do N_2 e introduz-se nitrogênio seco no sistema. Nestas condições é retirada a tam

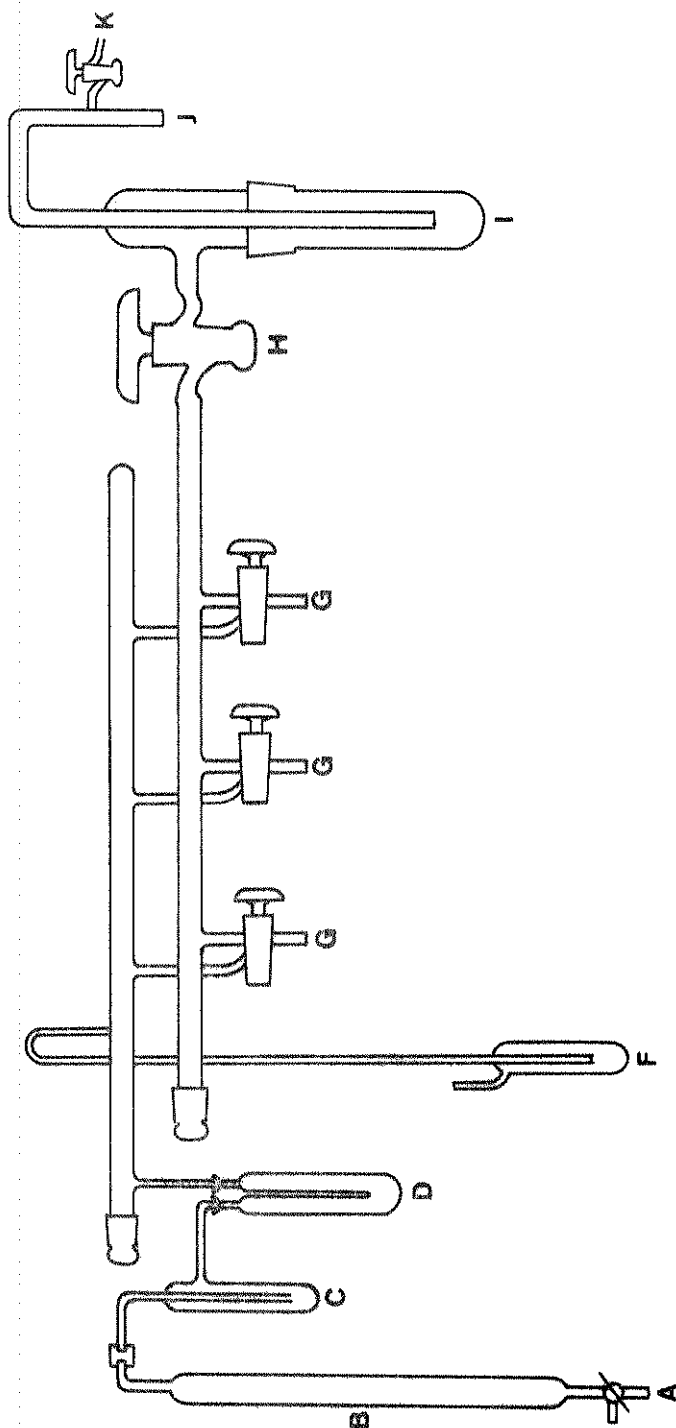


FIGURA 2.1.

Sistema de Vácuo / Nitrogênio Seco

- | | |
|-------------------------------------|--|
| A = torneira para entrada de N_2 | G = torneira de N_2 /vácuo |
| B = coluna de secagem (sílica gel) | H = torneira de segurança |
| C = "trap" | I = "trap" de segurança resfriado com N_2 líq. |
| D = "trap" resfriado com N_2 líq. | J = extremidade ligada à bomba de vácuo |
| F = manômetro de segurança | K = torneira para entrada de ar no sistema |

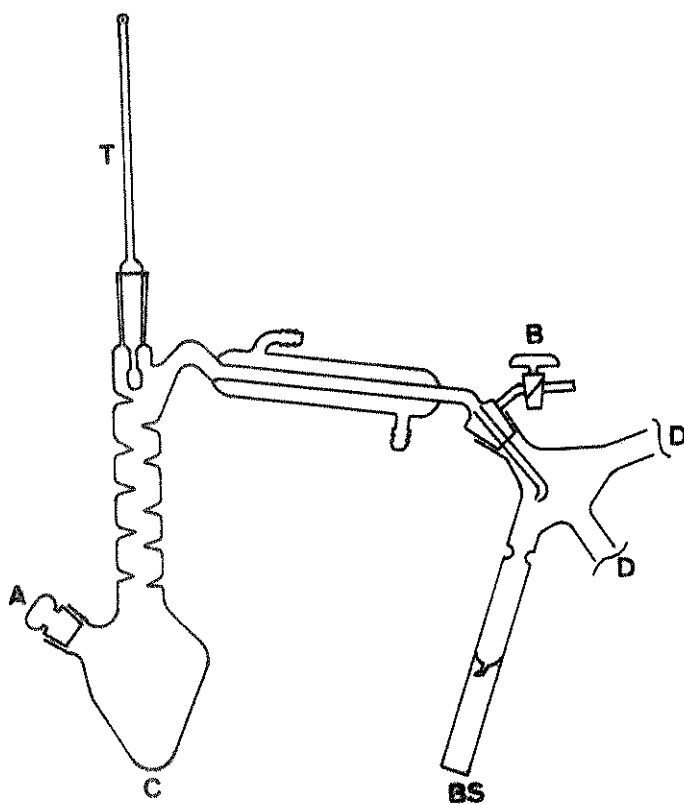


FIGURA 2.2

Sistema para destilação do SbCl_5

- A = tampa para colocação do SbCl_5
- B = torneira conectada ao sistema de vácuo
- C = recipiente de destilação
- D = extremidade pra retirada da "cabeça de destilação"
ou fixação de outro "break-seal"
- BS= "break-seal"
- T = termômetro

Tabela 2.1

Propriedades do Pentacloreto de Antimônio (25)

Líquido de coloração amarela; na temperatura ambiente libera fumos brancos em contacto com a umidade do ar.

Peso Molecular	299,02
Densidade (20,9°C)	2,34 g/cm ³
Pressão de vapor (55°C)	7,1 mm Hg
Calor de vaporização (67°C)	11,050 cal/g
Índice de refração	1,5910
Ponto de Fusão	2,8°C
Ponto de Ebulição (22 mm Hg)	77°C

pa A, por onde é adicionado, o SbCl_5 que vai ser purificado. A tam pa A é recolocada e a torneira B é fechada. A seguir evacua-se o sistema, da linha de vácuo até a torneira B. Abre-se a torneira B, gradualmente, e aquece-se o recipiente C com banho de ar quente. Recolhe-se alguns mililitros do destilado em D, e o restante do produto no "break-seal" calibrado. Sob vácuo o "break-seal" é se lado e guardado ao resguardo da luz.

2.d. Preparação dos Complexos

Inicialmente fizemos várias tentativas de síntese usando destilação à vácuo "trap a trap". Estas sínteses não deram resultados satisfatórios pois se apresentaram vários problemas:

- i. dificuldade no controle das quantidades de reagentes,
- ii. proliferação de vapores de SbCl_5 por todo sistema de vácuo,
- iii. dificuldade para adição do solvente,
- iv. impossibilidade de se isolar o complexo por filtração.

Sendo assim, resolvemos trabalhar com uma linha de vácuo/ N_2 seco e vidraria tipo Schlenk $\frac{1}{2}$ 14/35 com algumas modificações (26).

Em consulta à literatura pudemos verificar que, apesar da grande quantidade de compostos preparados, muito pouca informação é relatada. Em vista disto nos permitimos entrar em detalhes sobre estas preparações, já que este procedimento desenvolvido, acreditamos, apresenta um caráter geral, podendo ser usado para a síntese de complexos onde os reagentes ou os produtos apresentem elevada higroscopicidade.

Tanto as destilações quanto as sublimações dos ligantes foram realizadas minutos antes da preparação dos complexos.

A preparação dos compostos envolvendo os ligantes líquidos POCl_3 , SeOCl_2 , HMTF, DMAP, DDP, DMF e DMA foi feita usando-se o seguinte procedimento geral:

Os dois "break-seals", um contendo o SbCl_5 e outro o ligante, foram soldados num frasco de reação do tipo que aparece na figura 2.3. Em seguida o sistema foi evacuado e aquecido por algum tempo para se eliminar a umidade residual. Resfriou-se o frasco de reação FR com N_2 líquido e, por meio de um imã externo, quebrou-se a extremidade em ponta sendo liberado o SbCl_5 que congelou no fundo do frasco de reação. Admitiu-se nitrogênio seco no sistema por T1 e, através da tampa A, introduziu-se, usando-se uma seringa (previamente seca), 15 ml do solvente. A tampa A foi recolocada, a admissão de N_2 interrompida e o sistema deixado até atingir a temperatura ambiente, onde temos uma solução de SbCl_5 . Em seguida resfriou-se o frasco de reação (FR) com uma mistura de gelo e água e, sob agitação, quebrou-se o "break-seal" do ligante. Após alguns segundos de contacto entre os reagentes tivemos a formação de um precipitado. Fez-se um pouco de vácuo no frasco de reação e deixou-se sob agitação constante por ca. 30 minutos.

O isolamento do complexo foi feito usando-se um esquema mostrado na figura 2.4.

Admitindo-se uma forte corrente de nitrogênio pela torneira do frasco de reação (FR), colocou-se em A um sistema contendo um funil de filtração de placa porosa (FF), e um frasco coletor (FC). Girou-se o sistema de 180° sendo a solução e o precipitado transferidos para o funil (FF). Interrompeu-se o fluxo de N_2 pela torneira do frasco de reação (FR) e passou-se a admitir N_2 pela torneira do funil (FF) podendo assim ser retirado o frasco de reação (FR), em cujo lugar foi colocada uma tampa. Após todo filtrado ter passado para o frasco coletor (FC), pela ação da pressão

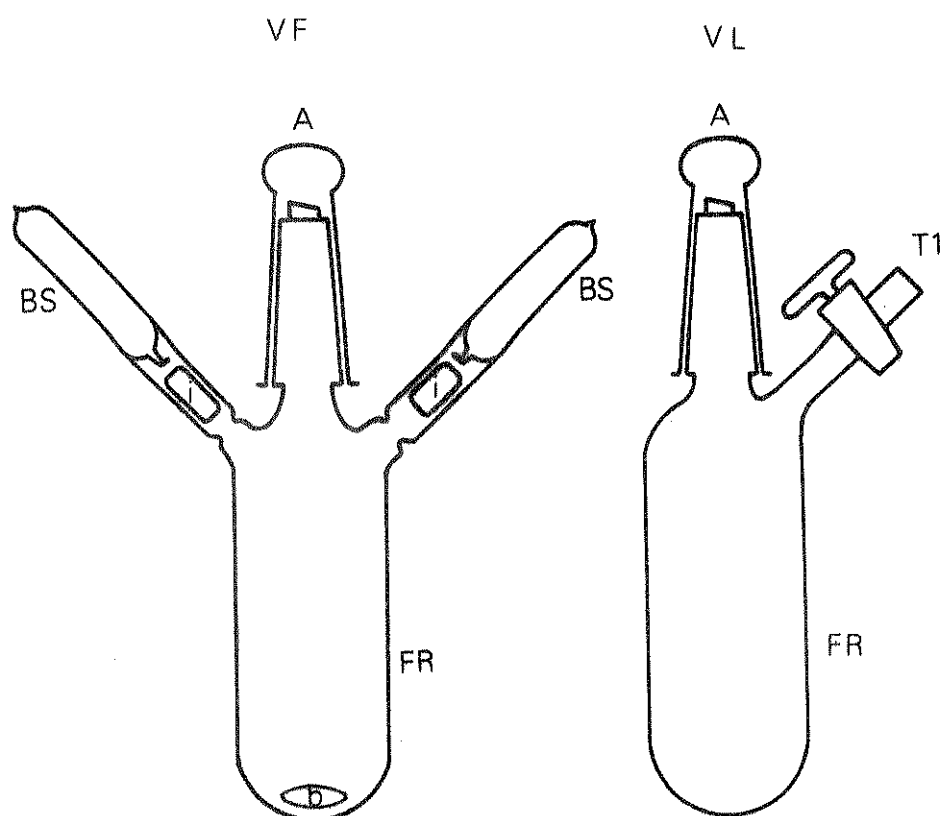


FIGURA 2.3.

Frasco de reação (FR) com os "break-seals"

VF = vista frontal , VL = vista lateral

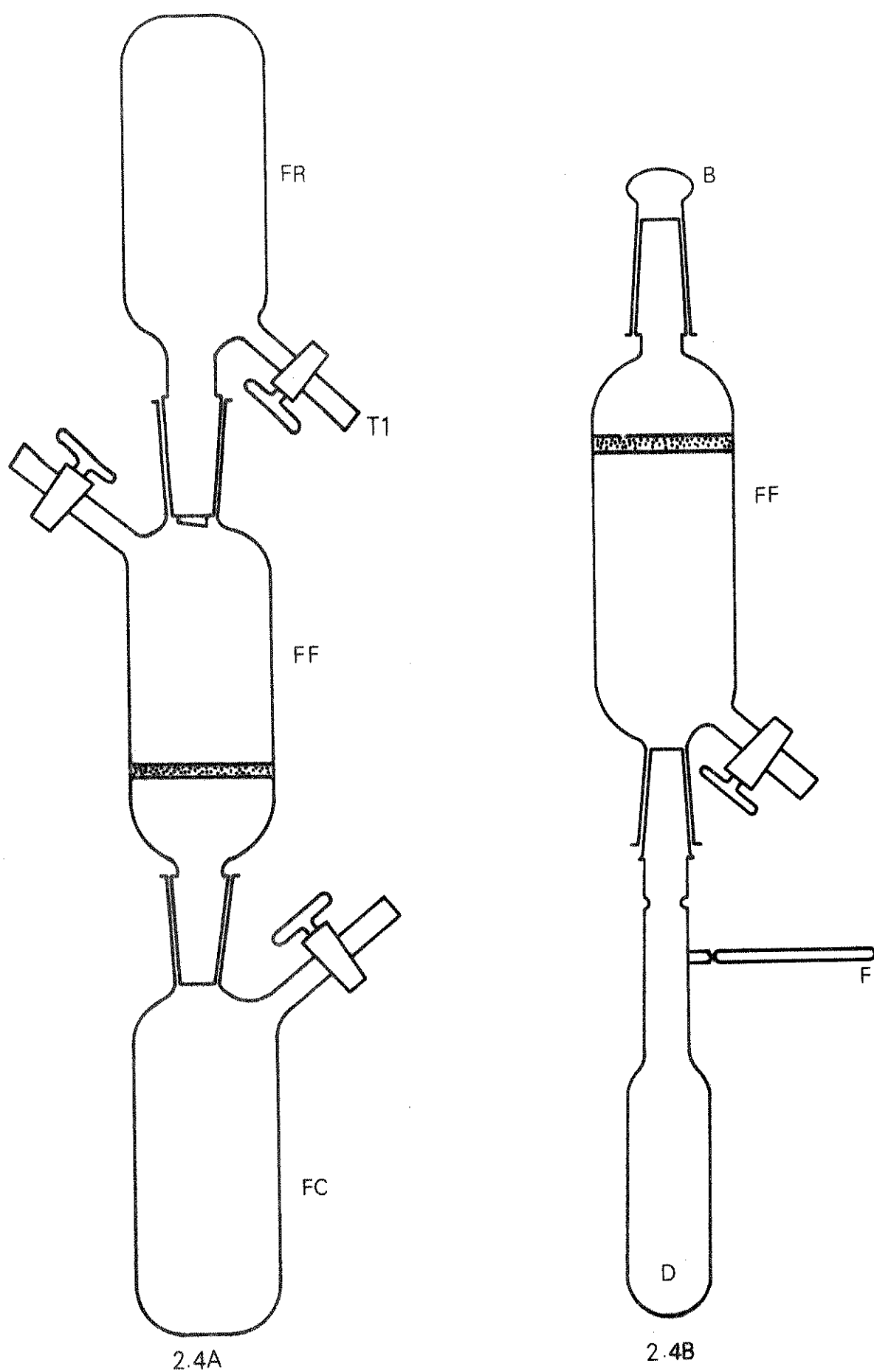
i = imã interno

b = barra de agitação

A = tampa

T1 = torneira vácuo/N₂ seco

BS = "break-seal"



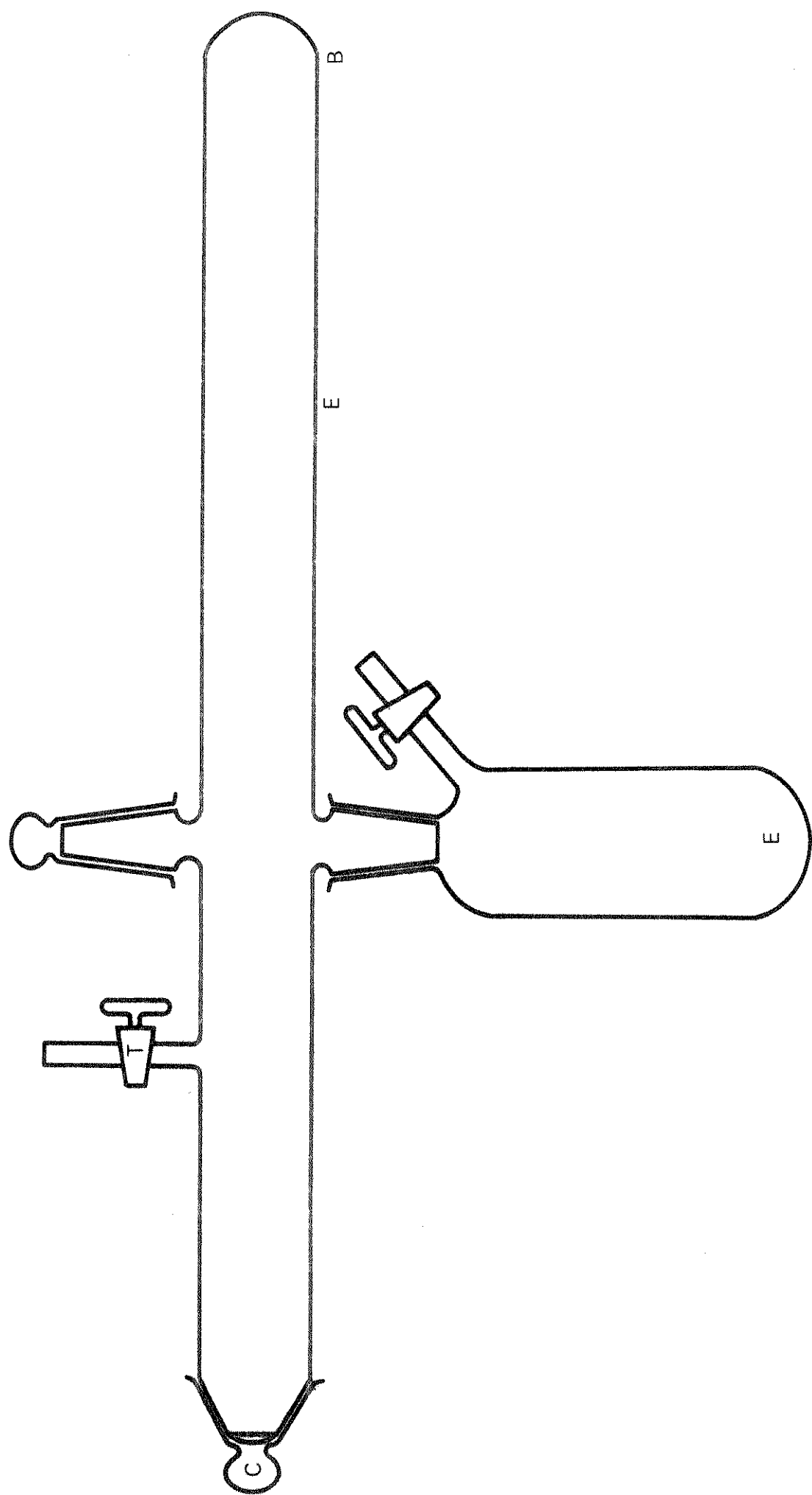
Sistema usado para o isolamento dos complexos.

do N_2 , este foi resfriado com nitrogênio líquido. Interrompeu-se a passagem de N_2 pela torneira do funil (FF) e passou-se a evacuar o sistema pela torneira do frasco coletor (FC), tomando-se o cuidado de ter sempre um "trap" intermediário, resfriado com nitrogênio líquido, entre (FC) e a linha de vácuo/ N_2 . Após esta secagem inicial introduziu-se N_2 pela torneira do funil (FF), sendo retirado o frasco coletor (FC) em cujo lugar foi colocada uma tampa (B). Feito isto foi feita uma secagem mais efetiva evacuando-se o funil (FF) por ca. 1 hora. Sob forte fluxo de nitrogênio o complexo foi triturado em (FF) e novamente submetido ao vácuo. Esta operação foi repetida 2 ou 3 vezes.

Sob atmosfera de nitrogênio foi acoplado ao funil (FF) o sistema que aparece na figura 2.4 B. Todo o sistema foi evacuado por ca. 30 minutos. O complexo contido em (FF) foi transferido para a ampola D. Parte do sólido foi transferido para o tubo de Raman F o qual, juntamente com D, foi selado à vácuo.

Para o caso dos ligantes sólidos o procedimento geral sofreu algumas modificações. O ligante TMPO foi sublimado antes da preparação usando-se um sublimador proposto por Brauer (27), que é apresentado na figura 2.5. Transferiu-se o material a ser sublimado para um recipiente do tipo de E onde foi feito vácuo por 2 horas. Em seguida, sob forte corrente de nitrogênio, o material foi transferido para a extremidade do sublimador B através de um tubo que, posteriormente, foi retirado. Fechou-se o sistema colocando-se uma tampa na extremidade C, fez-se vácuo através da torneira T e aqueceu-se a extremidade B com uma pistola de ar quente. O material sublimado depositou-se na posição E. Sob nitrogênio o material foi raspado com uma espátula de vidro sendo recolhido no recipiente, previamente pesado. Submeteu-se este sis

FIGURA 2.5.



Sistema de Sublimação

tema ao vácuo por mais 30 minutos; ainda sob nitrogênio adicionou-se ~10 ml de solvente e, com uma seringa, transferiu-se esta solução para o frasco de reação (FR), onde já havia uma solução de SbCl_5 preparada como já foi descrito. Após o contacto dos reagentes houve a formação de um precipitado que foi isolado de maneira análoga aos outros complexos. Os complexos com os ligantes TTPO e DMSO_2 foram preparados de maneira similar, exceto a etapa de sublimação.

Com relação aos ligantes TMU, BN, ACN, AN e DMSO os complexos foram preparados usando-se reações entre soluções de SbCl_5 e soluções dos referidos ligantes, preparadas em atmosfera de nitrogênio seco e transferidas para o frasco de reação (FR), através de seringa. No mais seguiu-se o mesmo procedimento descrito nos casos anteriores.

Na tabela 2.2 são apresentados os solventes empregados, a estabilidade dos complexos ao ar e sua coloração.

2.e. Espectros Infra-Vermelho

Os espectros infra-vermelho dos complexos e ligantes foram obtidos na região de $4000\text{--}160\text{ cm}^{-1}$ num espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 180. Para os ligantes líquidos usou-se a técnica de filmes em janelas de CsI, KBr e NaCl. Para os complexos e ligantes sólidos foi usada a técnica de "mull" usando-se como líquidos de dispersão Nujol seco (28), Uvasol e Fluorolube, entre janelas de KBr e polietileno.

As frequências das bandas observadas foram corrigidas usando-se as frequências das bandas do poliestireno. A precisão das medidas é da ordem de 2 cm^{-1} para a região de $4000\text{ a }2000\text{ cm}^{-1}$ e,

Tabela 2.2

Solventes utilizados na síntese, estabilidade ao ar
e cor dos complexos

Ligante	Solvente	Estabilidade ⁽¹⁾ ao ar	cor do sólido
HMTP	CCl ₄	+	amarelo forte
TTPO	HCCl ₃	+	branco
TMPO	HCCl ₃	+	branco
DMAP	CCl ₄	+	amarelo médio
DMF	CCl ₄	+	branco
DMA	CCl ₄	+	branco
TMU	CCl ₄	+	amarelo forte
DMSO	CCl ₄	+	branco
DDP	CCl ₄	++	amarelo fraco
DMSO ₂	HCCl ₃	++	branco
POCl ₃	CCl ₄	+++	amarelo fraco
AN	CCl ₄	+++	amarelo fraco
BN	CCl ₄	+++	amarelo médio
ACN	CCl ₄	+++	amarelo fraco
SeOCl ₂	CCl ₄	+++	amarelo fraco

(1) +++ extremamente higroscópico, (desaparece imediatamente em contacto com o ar).

++ pode ser manipulado em câmara seca até ~10% de umidade.

+ pode ser manipulado ao ar (~40% de umidade).

(*) (Obs.: Em todas as preparações foram usados $2,0 \times 10^{-2}$ moles, tanto do ligante como do SbCl₅).

de 3 cm^{-1} , para a região de 2000 a 160 cm^{-1} .

2.f. Espectros Raman

Os espectros Raman dos ligantes e complexos foram obtidos para amostras cristalinas ou líquidas, em capilares de Pyrex selados, na região de $4000-30\text{ cm}^{-1}$, usando-se os espectrômetros Cary modelo 82 (Inst. de Química da Unicamp), e Jarrel-Ash modelo 25-300 (Laboratório de Espectroscopia Molecular do Inst. de Química da USP). Usaram-se como linhas de excitação as radiações de 488,0 nm (azul), 514,5 nm (verde) do laser de íon de Argônio e 638,0 nm (vermelho) do laser de Hélio-Neônio.

Para o complexo $\text{SbCl}_5\cdot\text{HMTP}$ o espectro foi obtido usando-se a técnica de pastilha. Foram também obtidos os espectros das amostras fundidas de $\text{SbCl}_5\cdot\text{POCl}_3$ e $\text{SbCl}_5\cdot\text{SeOCl}_2$, com polarização. Na tabela 2.3 são mostradas as linhas de excitação empregadas na obtenção de todos os espectros Raman.

Tabela 2.3

Linhas de excitação empregadas nos espectros Raman

Ligantes	Linha de exc. (nm)	Complexos	Linha de exc. (nm)
POCl ₃	-	SbCl ₅ .POCl ₃	514,5
TMPO	638,0	SbCl ₅ .TMPO	514,5
TTPO	514,5	SbCl ₅ .TTPO	514,5
HMTP	488,0	SbCl ₅ .HMTP	638,0
DMAP	488,0	SbCl ₅ .DMAP	488,0
DDP	488,0	SbCl ₅ .DDP	488,0
DMF	488,0	SbCl ₅ .DMF	514,5 e 638,0
DMA	638,0	SbCl ₅ .DMA	638,0
TMU	638,0	SbCl ₅ .TMU	638,0
AN	638,0	SbCl ₅ .AN	514,5
BN	638,0	SbCl ₅ .BN	638,0
ACN	638,0	SbCl ₅ .ACN	638,0
DMSO	638,0	SbCl ₅ .DMSO	638,0
DMSO ₂	638,0	SbCl ₅ .DMSO ₂	638,0
SeOCl ₂	-	SbCl ₅ .SeOCl ₂	514,5

2.g. Bibliografia

1. A. Michaelis e H. Von Saden, *Ann.*, 229, 285 (1885).
2. F. A. Cotton, R. D. Barnes e E. Banister, *J. Chem. Soc.*, 2199, (1960).
3. I. Lindqvist e G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1753 (1959).
4. P. Lester, *U.S. Patent*, 2, 678, 335 (1954); *C. A.* 49: 6300 g (1955); E. N. Walsh e A. D. F. Toy, *Inorg. Synt.*, 7, 71 (1963).
5. H. Tolkmith, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5270 (1953).
6. N. F. Almeida, J. R. Piedade e D. A. Souza, "Química dos Pesticidas", Ed. do Fundo de Pesquisas do Inst. Biológico de S. P. São Paulo, 29 (1962).
7. R. Keat e R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 4802 (1965).
8. A. H. Cowley e R. Pinnel, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4454 (1965).
9. J. F. Nixon e R. Schumutzer, *Spectrochim. Acta*, 22, 565 (1966).
10. A. Michaelis, *Ann.*, 326, 179 (1903); M. Pianka e B. D. Owen, *J. appl. Chem.*, 5, 525 (1955).
11. E. N. Walsh e A. D. F. Toy, *Inorg. Synt.*, 7, 69 (1963).
12. G. Martin e A. Bernard, *Compt. rend.*, 257, 898 (1963).
13. D. T. Mac Allan, T. V. Cullun, R. A. Dean e F. A. Fidler, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3627 (1951).
14. I. Lindqvist e M. Zackrisson, *Acta Chem. Scand.*, 14, 453 (1960).
15. G. B. L. Smith e J. Jackson, *Inorg. Synt.*, 3, 130 (1950).
16. W. L. Driessen e W. L. Groeneveld, *Rec. trav. chim.*, 87, 786 (1968).
17. H. Brusset, P. Delvalle, J. Garcin e P. Rajaonera, *Bull. Soc. Chim. France*, 3800 (1969).
18. V. J. Traynelis, W. L. Hergenrother, J. R. Livingston e J. A. Valicenti, *J. Org. Chem.*, 27, 2377 (1962).
19. D. Brown e P. J. Jones, *J. Chem. Soc. (A)*, 247, (1967).
20. T. L. Brown e M. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 331 (1961).
21. J. C. Bevington, *Trans. Far. Soc.*, 55, 1777 (1957).
22. G. Durgaprasad, D. N. Sathyanarana e C. Patel, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 316 (1971).

23. R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", Chemical Rubber Co., 50 a ed., Cleveland, (1969-1970).
24. C. D. Schmulbach e R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 82, 4484 (1960).
25. P. Pascal, Ed., "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson, Paris (1956).
26. D. F. Shriver, "The Manipulation of Air-sensitive Compounds", McGraw-Hill, New York, 145 (1969).
27. G. Brauer, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", 2a. Ed., Academic Press, London (1963).
28. I. R. Beattie M. Webster, J. Chem. Soc., 38 (1963).

3. ATRIBUIÇÃO DAS FREQUÊNCIAS

3.a. Preliminares

A atribuição das frequências dos espectros infra-vermelho e Raman dos ligantes foi feita mediante comparação com resultados da literatura, visto que muitos dos ligantes já tiveram o seu espectro vibracional estudado de maneira detalhada.

Os dados experimentais e as respectivas atribuições são a presentados nas tabelas de 3.4 à 3.18. O(s) número(s) que aparece(m) na coluna "atribuição tentativa" dizem respeito às referências bibliográficas consultadas.

Nas tabelas são usados os seguintes símbolos:

i. intensidade

vvs = muito muito forte

vs = muito forte

s = forte

m = média

w = fraca

vw = muito fraca

vww = muito muito fraca

sh = ombro

br = larga

ii. descrição aproximada

v = estiramento

ρ = "rocking"

ω = "wagging"

δ = outras deformações

τ = torção

s = simétrico, a = assimétrico

Os dados experimentais e as respectivas atribuições dos complexos são apresentados nas tabelas de 3.19 a 3.33. Tais atribuições foram feitas de modo comparativo com os ligantes livres e assumindo uma simetria C_{4v} para a parte $SbCl_5L$ ($L = O,N$).

3.b. Regras de Seleção

Admitindo-se uma simetria C_{4v} para os "esqueletos" $SbCl_5O$ e $SbCl_5N$ podemos esperar $(3N-6)$ 15 graus de liberdade vibracional. Mediante a aplicação da teoria de Grupo podemos ter estes graus de liberdade classificados de acordo com as espécies de simetria deste grupo.

Na tabela 3.1 é apresentada a Tabela de Caracteres para o grupo pontual C_{4v} .

Tabela 3.1

Tabela de Caracteres C_{4v} (1)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x,y), (R_x,R_y)$	(xz,yz)

Aplicando-se a equação:

$$N_i = 1/h \sum n_e E(R) \chi_i(R) \tag{2}$$

onde:

N_i = número de vibrações da espécie i
 h = ordem do grupo
 n_e = número de elementos de cada classe
 $\chi_i(R)$ = caráter da espécie i

e

$E(R)$ = caráter representativo da operação de simetria que pode ser dado por:

$$\begin{aligned}
 E(R) &= (U_R - 2)(1 + 2\cos\varnothing) && \text{operação própria} \\
 E(R) &= U_R (-1 + 2\cos\varnothing) && \text{operação imprópria}
 \end{aligned}$$

onde:

U_R = número de átomos que permanecem inalterados após a operação de simetria

$\varnothing$ = ângulo de rotação

Podemos obter a seguinte representação:

$$\Gamma(C_{4v}) = 4a_1 + 2b_1 + b_2 + 4e$$

Os modos de espécie a_1 e e são ativos, tanto no espectro infra-vermelho quanto no Raman, ao passo que os modos de espécie b_1 e b_2 , são ativos somente no espectro Raman.

Dentro desta representação os átomos do sistema $SbCl_5L$ podem descrever, aproximadamente, os movimentos apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2

Descrição aproximada dos modos normais para o $SbCl_5L$

Espécie	Descrição Aproximada	Notação
a_1	estiramento antimônio-cloro axial	$\nu(SbCl)_{ax}$
	estiramento antimônio-cloro equatorial	$\nu(SbCl)_{eq}$

Tabela 3.2 - continuação

Espécie	Descrição Aproximada	Notação
b ₁	estiramento antimônio-ligante	$\nu(\text{SbL}) \text{ L=O,N}$
	deformação SbCl_4 fora do plano	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$
	estiramento antimônio-cloro equatorial	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$
	deformação SbCl_4 fora do plano	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$
b ₂	deformação SbCl_4 no plano	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$
e	estiramento antimônio-cloro equatorial	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$
	deformação L-SbCl_4	$\delta(\text{L-SbCl}_4)$
	deformação cloro axial- SbCl_4	$\delta(\text{Cl}'\text{-SbCl}_4)$
	deformação SbCl_4 no plano	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$

A tabela 3.3 apresenta uma tabulação destes resultados.

Tabela 3.3

C _{4v}	(SbCl) est.	(SbCl') est.	(SbL) est.	(SbCl ₄) _{op} def.	(SbCl ₄) _{ip} def.	(L-SbCl ₄) def.	(Cl'-SbCl ₄) def.	Total
a ₁	1	1	1	1	0	0	0	4
a ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
b ₁	1	0	0	1	0	0	0	2
b ₂	0	0	0	0	1	0	0	1
e	1	0	0	0	1	1	1	4
Total	3	1	1	2	2	1	1	11

def. = deformação

Cl = cloro equatorial

est. = estiramento

Cl' = cloro axial

A figura 3.1 mostra uma descrição aproximada dos modos normais para as espécies a_1 , b_1 , b_2 e e .

Pela tabela 3.3 podemos esperar 3 estiramentos devido aos cloros equatoriais (a_1 , b_1 e e) e um proveniente do cloro axial (a_1).

Os espectros Raman apresentam um perfil de bandas bastante semelhantes para todos os complexos estudados na região onde são esperadas as vibrações $\nu(\text{SbCl})$, ou seja, uma banda de intensidade média ao redor de $290\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, duas bandas fortes na região de $313\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ e, por último, uma banda fraca, ou na forma de ombro, nas proximidades de $360\text{-}370\text{ cm}^{-1}$.

Através de medidas dos espectros Raman, das amostras fundidas, dos complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ e $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$ verificamos que a banda existente na região de $290\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ é depolarizada, podendo ser atribuída à espécie b_1 ou e . Pelo fato desta banda não aparecer nos espectros infra-vermelho ela foi atribuída como pertencendo a vibração $\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$, de espécie b_1 .

As duas bandas intensas na região de $313\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ são polarizadas, daí poderem ser atribuídas às vibrações $\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$ e $\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$, de espécie a_1 , já que também são ativas no infra-vermelho, porém com intensidade mais fraca. Atribuímos $\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$ > $\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ de acordo com outros autores (3). Por exclusão, a banda fraca, na região de $360\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ no espectro Raman e, muito forte, no espectro infra-vermelho foi atribuída ao $\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ de espécie e .

As frequências de estiramento Sb-O e Sb-N foram atribuídas na região de $380\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ e $220\text{-}240\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, devido ao aparecimento de uma banda inexistente no ligante livre.

De acordo com a tabela 3.3 podemos esperar seis deforma-

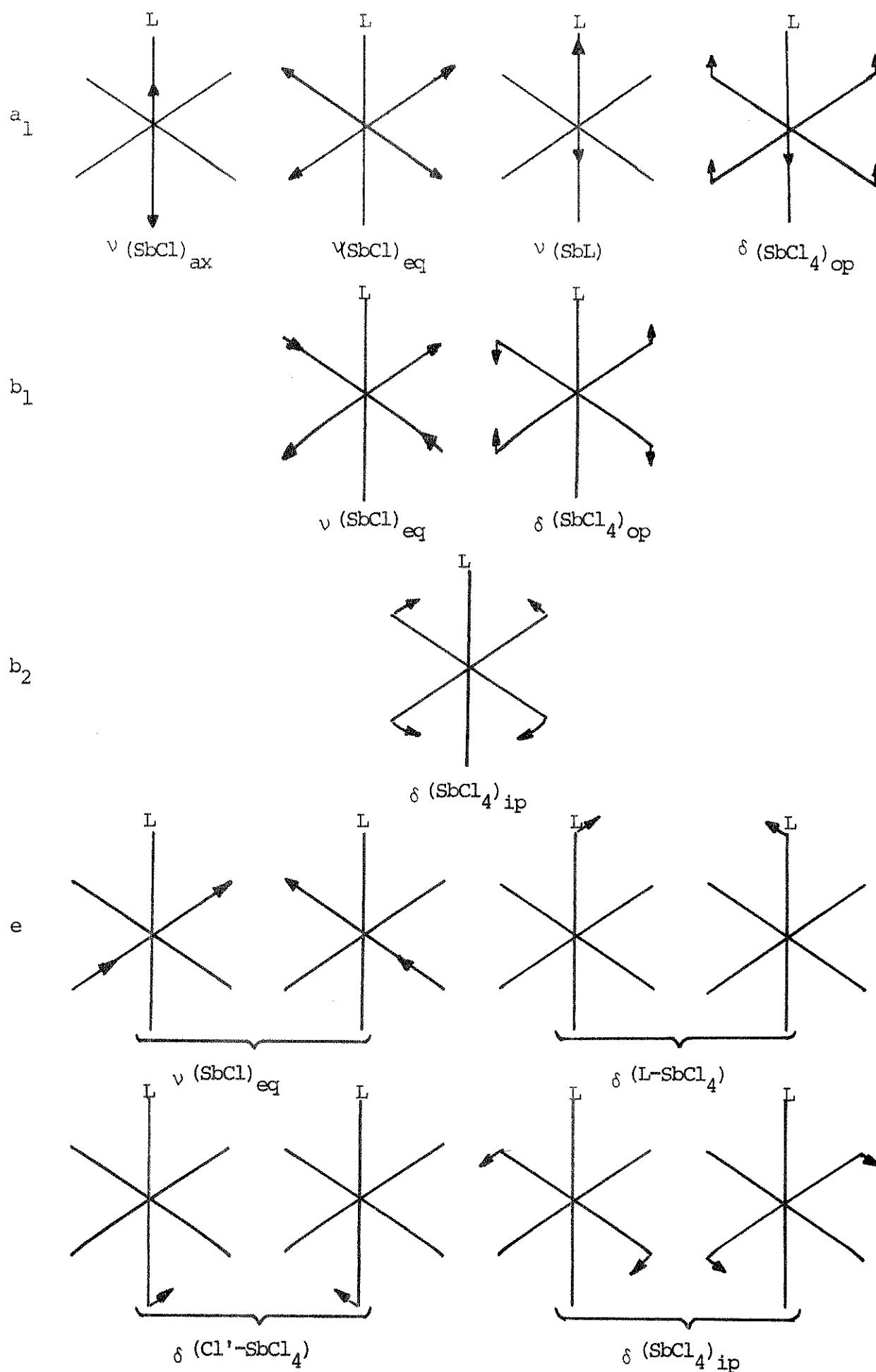


FIGURA 3.1.

Descrição aproximada dos modos normais para
o modelo $\text{SbCl}_5\text{-L}$ ($\text{L}=\text{O}, \text{N}$)

ções ($1a_1$, $1b_1$, $1b_2$ e $3e$), todas ativas no espectro Raman. Estas frequências de deformação aparecem em regiões mais baixas do espectro ($90-190\text{ cm}^{-1}$) e, geralmente, apresentam intensidade fraca. A banda depolarizada, de intensidade média, que aparece na região de 180 cm^{-1} , foi atribuída a $\delta(\text{SbCl}_4)_{ip}$, de espécie b_2 , em comparação com a banda $\delta(\text{SbCl}_4)$, de espécie f_{2g} , do ânion SbCl_6^- . As outras bandas foram atribuídas fazendo-se tentativas.

Tabela 3.4

Frequências observadas e atribuições tentativas do HMTF

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (4), (5), (6), (7)
228s	234w,br	$\rho_a(\text{NC}_2)$
280m	280s	$\delta_a(\text{NC}_2)$
300sh		$\delta_s(\text{NC}_2)$
355m	350vs	$\delta_s(\text{PN}_3)$
390m	380s	$\delta(\text{OPN})$
483s	486s	$\delta(\text{PNC})$
631vw	632vvs	$\nu_s(\text{PN})$
744vvs	740m,br	$\nu_a(\text{PN})$
976sh	976s	$\left[\begin{array}{l} \nu_s(\text{NC}) \end{array} \right]$
982vs,br	988vw	
1067m	1068m	$\nu_a(\text{NC})$
1106vw	1108w	$\left[\begin{array}{l} \rho_a(\text{CH}_3) \end{array} \right]$
1149sh	1148vw	
1172sh		$\left[\begin{array}{l} \rho_a(\text{CH}_3) \end{array} \right]$
	1198w	
1208vvs	1209m	$\nu(\text{PO})$
1296vvs	1297w,br	$\rho_s(\text{CH}_3)$
1415vw	1409s	$\left[\begin{array}{l} \rho_s(\text{CH}_3) \end{array} \right]$
1440sh	1438s,br	
1465m	1454s	$\left[\begin{array}{l} \delta_a(\text{CH}_3) \end{array} \right]$
1480m,br	1485s	
2795m	2800m	$\left[\begin{array}{l} \nu_s(\text{CH}_3) \end{array} \right]$
2835m	2843m	
2870s		
2880vw		
2910sh	2900vs,br	$\nu_s(\text{CH}_3)$
	2920vs,br	$\left[\begin{array}{l} \nu_a(\text{CH}_3) \end{array} \right]$
2985m		
	3000s	

Tabela 3.5

Frequências observadas e atribuições tentativas do DMAP

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (4), (6)
	182w,br	
250vw	255w,br	$\delta_a(\text{NC}_2)$
280vvw		[$\delta_s(\text{NC}_2)$
290vvw	296m	
323vvw		$\delta_s(\text{PN}_2)$
	350sh	
365vvw	372vs	$\delta(\text{OPN})$
442sh	446vw	[$\delta(\text{PNC})$
462m	466w	
530s	538m,br	$\nu(\text{PCl})$
	632w	
670s	674s	$\nu_s(\text{PN})$
755s	756m	$\nu_a(\text{PN})$
990vs,br	994m,br	$\nu_s(\text{NC})$
1015sh	1010sh	$\nu_a(\text{NC})$
1062m	1066m	$\nu_a(\text{NC})$
	1105vvw	[$\rho_a(\text{CH}_3)$
1140sh	1150vvw	
1171m,br		
1211sh		
1235m	1238m	$\nu(\text{PO})$
1300s,br	1304w	$\rho_s(\text{CH}_3)$
1418vvw	1413m	[$\delta_s(\text{CH}_3)$
1455s	1445s	
1480m	1486m	$\delta_a(\text{CH}_3)$
2820m	2813w	[$\nu_s(\text{CH}_3)$
	2854w	
2880w		[$\nu_a(\text{CH}_3)$
2915s,br	2915sh	
	2949s,br	
3010w	3007m,br	

Tabela 3.6

Frequências observadas e atribuições tentativas do TTPO

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (8), (9), (10), (11)
	164s	[x e x' (X-sens) *
	192w,br	
	257s	u' (X-sens)
260vw	267sh	u (X-sens)
290m	293w	t' (X-sens)
300m	307w	
398vvw	401vw	w $\emptyset$ (CC)
450s	455vvs	t (X-sens)
500vs	500vvw	
540vvs	542vvw	y (X-sens)
615w	618s	sa (CCC)
695vvs	688s	v $\emptyset$ (CC)
720vvs	723vw	r (X-sens)
748s		f γ (CH)
755s		
760s		
862w	861vw	g γ (CH)
940m	943vvw	i γ (CH)
975w	980sh	h γ (CH)
1000s	1000vs	p anel
1019m	1025s	b β (CH)
1070s		
1091w	1096w	2y
1120vs	1120w,br	q (X-sens)
1161s	1168w	c β (CH)

* Notação de Whiffen vide ref. (10).

Tabela 3.6 - continuação

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa
1178sh	1182sh	a β (CH)
1190vvs	1189m	v(PO)
1278w		e β (CH)
1310m		w+i
1430s		nv(CC)
1438s	1440vvw	
1482m		mv(CC)
1575vvw	1578w	lv(CC)
1590w	1593s	kv(CC)
3025m		v(CH)
3045w		v(CH)
	3060s	v(CH)
	3077w	v(CH)

Tabela 3.7

Frequências observadas e atribuições tentativas do TMPO

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (12), (13), (14), (15), (16)
257s	250m	δ_a (CPC)
313s	321m	δ_s (CPC)
369s	364s	δ (OPC)
663vs	669vs	ν_s (PC)
741vs	743s	ν_a (PC)
805s		
860vs	860vw	
872vs		
941vs	949vw	
1160vvs	1150m	
1259vw		
1284vw	1292vvw	
1260s		
1333m		
1413m	1409m	
1419w		
1433m	1438m	
1441m	1449m	
1486s		
1612vw		
1673vw		b.c.*
2937m	2945vs	b.c
2998m	2980s	ν_s (CH ₃)
		ν_a (CH ₃)

* b.c. banda de combinação.

Tabela 3.8

Frequências observadas e atribuições tentativas do DDP

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (4), (6), (17)
	126w,br	
	192s	$\delta_a(\text{PCl}_2)$
	224s	$\rho_a(\text{NC}_2)$
	273vbw	$\delta(\text{PNCl})$
319m	320m	$\delta(\text{OPCl})$
351w	354vs	
390w	390vvs	$\delta(\text{PNC})$
400w		
515vvs	518m	$\nu_s(\text{PCl})$
560vvs,br	565vw	$\nu_a(\text{PCl})$
723vvs	726m,br	$\nu(\text{PN})$
990vvs	992w,br	$\nu_s(\text{NC})$
1062m	1068vw,br	$\nu_a(\text{NC})$
1170s	1170vbw	$\rho_a(\text{CH}_3)$
1265vvs	1266m	$\nu(\text{PO})$
1305vvs	1312vw,br	$\rho_s(\text{CH}_3)$
	1416w,br	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1455s	1446m	
1480s	1482w,br	$\delta_a(\text{CH}_3)$
2830w		$\nu_s(\text{CH}_3)$
2865w	2860w,br	
2940s,br		$\nu_a(\text{CH}_3)$
	2969w,br	
3010vbw	3014w,br	

Tabela 3.9

Frequências observadas e atribuições tentativas POCl_3

Raman *	Atribuição tentativa
192s	$\delta_a(\text{PCl}_2)$
269w	$\delta_s(\text{PCl}_2)$
338m	$\delta(\text{OPCl})$
485vvs	$\nu_s(\text{PCl})$
582vw	$\nu_a(\text{PCl})$
1298w	$\nu(\text{PO})$

* Dados de espectro Raman obtidos da ref. (4).

Tabela 3.10

Frequências observadas e atribuições tentativas do DMA

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (18), (19), (20), (21)
254w		$\delta(\text{C}'\text{NC}')$
337w		$\delta(\text{C}'\text{NC}')$
386vw		$\delta(\text{C}'\text{NC}')$
471m	473w	$\delta(\text{CCO})$
587vs	590m	$\delta(\text{OCN})$
735w	736vvs	$\nu_s(\text{NC}')$
958vw	957s	$\nu(\text{CC})$
1010vvs	1013w	$\nu_a(\text{C}'\text{N})$
1056vw	1060vvw	$\rho(\text{CH}_3) [\text{N}(\text{CH}_3)]$
1181vs	1184vw	$\rho(\text{CH}_3) [\text{N}(\text{CH}_3)]$
1263s	1266vw	$\nu_a(\text{NC})$
1350m	1354vw	$\delta_s(\text{CH}_3) [\text{C}(\text{CH}_3)]$
1403vvs	1411s	$\delta_s(\text{CH}_3) [\text{N}(\text{CH}_3)]$
1462vvw	1451m, br	$\delta_s(\text{CH}_3) [\text{N}(\text{CH}_3)]$
1496m	1490sh	$\nu(\text{NC})$
1642vvs	1636s	$\nu(\text{CO})$
2810vvw	2812vw	$\nu_s(\text{CH}_3) [\text{C}(\text{CH}_3)]$
	2862m	$\nu_a(\text{CH}_3) [\text{C}(\text{CH}_3)]$
2927m	2930vs	$\nu_s(\text{CH}_3) [\text{N}(\text{CH}_3)]$
3010vw	2995vvw	$\nu_a(\text{CH}_3) [\text{N}(\text{CH}_3)]$

Tabela 3.11

Frequências observadas e atribuições tentativas do DMF

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (22), (23)
	232w,br	$\tau(\text{CH}_3)$
321m	320m	$\rho(\text{C}'\text{NC}')$
363s	356s	$\delta(\text{C}'\text{NC}')$
405m	407vs	$\delta(\text{C}'\text{NC}')$
663s	659vvs	$\delta(\text{OCN})$
870m	868vs	$\nu_s(\text{C}'\text{N})$
1068w	1064w,br	$\rho(\text{CH}_3)$ ou $\delta(\text{CH})$
1099vs	1092s	$\rho(\text{CH}_3)$
1263s		$\nu_a(\text{C}'\text{N})$
1394vs	1392s	$\delta_s(\text{CH}_3)$ ou $\delta(\text{CH})$
1411s	1406vvs	$\delta(\text{CH})$ ou $\delta_s(\text{CH}_3)$
1448m	1444vvs	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1463w		$\delta_a(\text{CH}_3)$
1511m	1510w,br	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1679vs	1672m,br	$\nu(\text{CO})$
2860m	2875m,br	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2928m		$\nu(\text{CH})$
2942m	2956s,br	$\nu_a(\text{CH}_3)$
	3002vw	

Tabela 3.12

Frequências observadas e atribuições tentativas do TMU

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (24)
	288m	ρ (NCH)
	380s	ρ (NCH)
	412vbw	
553vw	555s	δ (NCN)
	578vw	δ (NCO)
730w	736vvs	ν_s (C'N)
775m	784vw	δ (CO) op
906m	912m	ν_a (C'N)
1020w	1023w	ρ (CH ₃)
1060m	1063w	ρ (CH ₃)
	1110vw	ρ (CH ₃)
1140s	1142w	ρ (CH ₃)
1246vbw	1254w	ν_s (CN)
1310vbw	1319m	δ_s (CH ₃)
1375vs	1377vbw	δ (CH ₃)
1410w	1410m	δ (CH ₃)
1430w	1430vw	δ (CH ₃)
1460w	1457vs	δ_s (CH ₃)
1500vs	1495sh	ν_a (CN)
1640vvs	1635vs	ν (CO)
2810vbw	2800vs	ν (CH ₃)
2850sh	2845vs	
2880sh	2875vs	
2910s	2923vs	
2958s	2948vs	
3020w	3005w	

Tabela 3.13

Frequências observadas e atribuições tentativas do DMSO

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (25)
310w	307w	δ (CSC)
333s	336s	δ (OSC)
381s	383s	δ (OSC)
669m	675vvs	ν_s (CS)
894w	897vww	ρ (CH ₃)
930m		ρ (CH ₃)
1020m		ρ (CH ₃)
1050vs	1045m	ν (SO)
1299vww		δ_s (CH ₃)
1310m	1309vww	δ_s (CH ₃)
1409s		δ_s (CH ₃)
1422w	1419w	δ_s (CH ₃)
1434s		δ_a (CH ₃)
2807vww	2810vww	b.c.*
2916m	2912vs	ν_s (CH ₃)
2998s	2995s	ν_a (CH ₃)

* b.c. = banda de combinação.

Tabela 3.14

Frequências observadas e atribuições tentativas do DMSO_2

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (26), (27)
	69vw	V.R. *
	102vvw	V.R.
	115vvw	V.R.
304s	295m	$\delta(\text{CSC})$
	326s	$\rho(\text{SO}_2)$
388w	392w	$\tau(\text{SO}_2)$
458s	464w	$w(\text{SO}_2)$
495s	496s	$\delta(\text{SO}_2)$
697m	702vvs	$\nu_s(\text{CS})$
759vs	761m	$\nu_a(\text{CS})$
930vs	936vw	$\rho(\text{CH}_3)$
	958vw	$\rho(\text{CH}_3)$
	986vw	$\rho(\text{CH}_3)$
1006vvw	1012w	$\rho(\text{CH}_3)$
1130s	1121vs	$\nu_s(\text{SO})$
1296s	1268w	$\nu_a(\text{SO})$
1313s		$\delta_s(\text{CH}_3)$
1334m	1336vvw	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1410m	1404w	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1426m	1431w	$\delta_a(\text{CH}_3)$
2934m	2936m	$\nu_s(\text{CH}_3)$
	3017w	$\left[\nu_a(\text{CH}_3) \right]$
3023m	3025w	

* V.R. = Vibração de Retículo.

Tabela 3.15

Frequências observadas e atribuições tentativas do SeOCl_2

Raman *	Atribuição tentativa
161	$\delta_s (\text{OSeCl})$
255	$\delta_a (\text{OSeCl})$
279	$\delta_s (\text{ClSeCl})$
347	$\nu_a (\text{SeCl})$
388	$\nu_s (\text{SeCl})$
955	$\nu (\text{SeO})$

* Dados de espectro Raman obtidos da ref. (28).

Tabela 3.16

Frequências observadas e atribuições
tentativas do BN (benzonitrila)

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (29), (30), (31)
	111sh	
	170s	(X-sens.) *
382m	378w	δ (CCN) (X-sens.)
462m	460vs	α (CCC) (X-sens.)
548w	545m	β (C $\equiv$ N) ou $\emptyset$ (CC) (X-sens.)
620w	624m	α (CCC)
687s		$\emptyset$ (CC)
755s	750s	γ (CH)
	766s	ν (CC) (X-sens.)
925s	926vw	γ (CH)
963vw		γ (CH)
984vw	987vww	
1001m	999vvs	β (CH)
1028s	1025s	β (CH)
1069s	1069vw	β (CH)
1090m	1095vw	
1174s	1177vs	β (CH)
1196s	1193vs	ν (C-CN) (X-sens.)
1287s	1285vww	β (CH)
1310w	1312vww	
1331m	1335vww	ν (CC)
1442s	1447vw	ν (CC)
1487s	1490vww	
1595s	1596vs	ν (CC)
	2177vw	
2232s	2228vvs	ν (C $\equiv$ N)
	2892vww	
	2971vww	
3040s		
	3070s	} ν (CH)
	3152vw	
	3193vww	

* Notação de Whiffen ref. (10).

Tabela 3.17

Frequências observadas e atribuições
tentativas do AN (acetonitrila)

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (32), (33), (34), (35), (36)
377s	380m	δ (CCN)
753m	750vw	2δ (CCN)
918s	917s	ν (CC)
1048vs		ρ (CH ₃)
1374s	1375w	δ_s (CH ₃)
1421w		δ (CCN) + ρ (CH ₃)
1440s,br	1446vw	δ_a (CH ₃)
2060vw		
2200w	2204vw	
2250vs	2252vvs	ν (C $\equiv$ N)
2288s	2291w	δ_s (CH ₃) + ν (CC)
2406m		b.c.*
2628m		b.c.
2941s	2943vs	ν_s (CH)
3004s	3003vw	ν_a (CH)

* b.c. = banda de combinação.

Tabela 3.18

Frequências observadas e atribuições
tentativas do ACN (acrilonitrila)

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa (31), (37), (38), (39)
	238s	δ (CCN)
340vvw		
388vw		
470vvw		
574w	566m	δ (CCC)
688m	687w, br	τ (CCC)
870vw	871m	ν (CC)
960vvs	965vvw	
1080w	1085vvw	ρ (CH ₂)
1280vvw	1285m	ρ (CH)
1410s	1413m, s	δ (CH ₂)
	1584w	
1605w	1610vs	ν (C=C)
2230vs	2227vs	ν (C $\equiv$ N)
2280w	2280vw	δ (CH ₂) + ν (C-C)
3040vw	3035m	ν_s (CH ₂)
3075m	3067vvw	ν (CH)
3120vw	3116vvw	ν_a (CH ₂)

Tabela 3.19

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{HMTP}$

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa	
	40vw, br	V.R.	
	70vw	V.R.	
	108vw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$	b_1
	118vvw		
	126vw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$	e
	150m, s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$	a_1
	175vvw	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$	e
181s	180m	$\delta(\text{L-SbCl}_4)$	e
		$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$	b_2
280vvw	288m	$\delta_a(\text{NC}_2)$	* b ₁
		$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	
303sh		$\delta_s(\text{NC}_2)$	
322w	328s	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	a_1
340s	339vs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$	a_1
356vs	354vvw	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	e
		$\delta_s(\text{PN}_3)$	* a ₁
399w	400vw	$\delta(\text{OPN})$	
465m	473w	$\delta(\text{PNC})$	
533w	529m	$\nu(\text{SbO})$	
615w			
650vw	655w	$\nu_s(\text{PN})$	
755s	754vw	$\nu_a(\text{PN})$	
768s	766vvw		
990vs	986w	$\nu_s(\text{NC})$	
	1000vw		
1019vs	1015vw	$\nu(\text{PO})$	
1061m	1065w	$\nu_a(\text{NC})$	
1095vvw			
	1106vvw	$\rho_a(\text{CH}_3)$	
1122vw			
	1146vw		
1162s	1170vvw		
1183s	1186vw		

Tabela 3.19 - continuação

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa
1305vs	1303w	$\rho_s(\text{CH}_3)$
	1417w	
	1444w	$\delta_s(\text{CH}_3)$
	1457vvw	
1480w	1486vw,br	$\delta_a(\text{CH}_3)$
2820vw	2815w	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2860vw	2861w	
	2910vw,br	
2940m	2937w	$\nu_a(\text{CH}_3)$
	2950vvw	
	2973vvw	
3020vvw	3020vw	

* Degenerescência accidental.
V.R. = Vibração de retículo.

Tabela 3.20

Freqüências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMAP}$

Infra-vermelho	Raman*	Atribuição tentativa
	106vw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ b_1
	126vw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ e
	149s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ a_1
	175vvw	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$ e
177vs		$\delta(\text{L}-\text{SbCl}_4)$ e
	180s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ b_2
212w	204sh	
265vvw		$\delta_a(\text{NC}_2)$
280vw	287m	$\delta_s(\text{NC}_2)$
	298s	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ b_1

Tabela 3.20 - continuação

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa	
330vww	328s	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	a_1
340vw	339vvs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$	a_1
360vs	363sh	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	e
387sh	394w	$\delta(\text{OPN})$	
443m		$\delta(\text{PNC})$	
482m	482w	$\nu(\text{SbO})$	a_1
586s	585vw, br	$\nu(\text{PCl})$	
702vs	705w	$\nu_{\text{s}}(\text{PN})$	
770s	768vw	$\nu_{\text{a}}(\text{PN})$	
1000vvs	998vww	[$\nu(\text{NC})$	
1061vww			
1082s, br	1081vww	$\nu(\text{PO})$	
1165m		[$\rho(\text{CH}_3)$	
1302s			
1410vw		$\delta(\text{CH}_3)$	
1452m	1446w	$\delta(\text{CH}_3)$	
1475vww		[$\delta(\text{CH}_3)$	
	1508vww		
2830vww		[$\delta(\text{CH}_3)$	
2880vww			
2930m			
2970sh			
3010vww			

* Para este complexo o espectro Raman foi obtido somente até 1600 cm^{-1} .

Tabela 3.21

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TPPO}$

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa
	142m	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ a_1
	161vw	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$ e
	178m	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ b_2
180s		$\delta(\text{L-SbCl}_4)$ e
218w	218vw	
	248w	u' (X-sens.)
265vvw	264w	u (X-sens.)
	298m	$v(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ b_1 $\left. \begin{array}{l} \\ t' \text{ (X-sens.)} \end{array} \right] *$
320w	326s	$v(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ a_1
338m	342vs	$v(\text{SbCl})_{\text{ax}}$ a_1
361vs	367w	$v(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ e
420w		
440vvw		t (X-sens.)
472w	472vw	$v(\text{SbO})$ a_1
528vs		
542vs	546vvw	γ (X-sens.)
615vvw	618w	$s \alpha(\text{CCC})$
	670vw	
689vs	692w	$v \emptyset(\text{CC})$
727vvs	728vvw	
749vs		$f \gamma(\text{CH})$
760sh		
	933vvw	$i \gamma(\text{CH})$
998vvs	998s	$p \text{ anel}$
1012vs	1019w	$b \beta(\text{CH})$
1037vs	1034w	$v(\text{PO})$
1068vvw		
1155vvs	1154w	$c \beta(\text{CH})$
1161w	1166vw	
1189w	1193vvw	$a \beta(\text{CH})$
1211m	1219vvw	

Tabela 3.21 - continuação

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa
1312w		
1339w		
1440s	1441vvw	n v(CC)
1485m		m v(CC)
	1577vw	l v(CC)
1590m	1592m	k v(CC)
	3018vvw	
3060vvw	3060m	v(CH)
3075vvw	3072m	v(CH)
3095vvw		

* degenerescência accidental.

Tabela 3.22

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMPO}$

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa
	26vw	V.R.
	95w	
	104w	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ b_1
	117w	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ e
	133m	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ a_1
	167s	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$ e
	175s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ b_2
184s		$\delta(\text{L}-\text{SbCl}_4)$ e
212vw		
228vvw	221m	
268vvw	275w	$\delta_a(\text{CPC})$
290vw	289s	$v(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ b_1

Tabela 3.22 - continuação

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa	
319m	323s	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	a_1] *
		$\delta_s(\text{CPC})$	
344vs	336vs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$	a_1
360s	356sh	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	e
	403vvw	$\delta(\text{OPC})$	
444m	447w	$\nu(\text{SbO})$	a_1
681vvw	690m	$\nu_s(\text{PC})$	
723vw			
765w	772w	$\nu_a(\text{PC})$	
866m			
871m	879vw	{ $\rho(\text{CH}_3)$	
955s	962vw		
1040vvs	1043vw	$\nu(\text{PO})$	
1152vvw			
1168vvw			
1300s	1306vvw	{ $\delta_s(\text{CH}_3)$	
1310m			
	1323vvw		
1365sh		{ $\delta_a(\text{CH}_3)$	
	1395vvw		
1410w	1410vvw		
1421vw	1417vvw	{ $\delta_a(\text{CH}_3)$	
	1426vvw		
2860vw			
2925m	2928m	$\nu_s(\text{CH}_3)$	
2960vw		{ $\nu_a(\text{CH}_3)$	
3000w	3003w		
	3013vvw		

V.R. = Vibração de retículo.
* degenerescência acidental.

Tabela 3.23

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DDP}$

Infra-vermelho*	Raman	Atribuição tentativa
	35vww	V.R.
	102vww	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ b_1
	118sh	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ e
	147s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ a_1
	167sh	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$ e
	180s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ b_2 $\left. \begin{array}{l} \delta(\text{L-SbCl}_4)_{\text{ip}} \\ e \end{array} \right\} **$
	212w	$\delta_a(\text{PCl}_2)$
	240vw	$\delta_a(\text{NC}_2)$
	280sh	$\delta(\text{PNC})$
	296s	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ b_1
	332vvs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ a_1
	350s	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$ a_1
	354vs	$\delta(\text{OPCl})$
	364vw	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ e
	394w	$\delta(\text{PNC})$
	422m	$\nu(\text{SbO})$ a_1
	566w	$\nu_s(\text{PCl})$
	600vww,br	$\nu_a(\text{PCl})$
	737w	$\nu(\text{PN})$
	1005vww	$\nu(\text{NC})$
	1152vw	$\nu(\text{PO})$
	1308vw,br	$\rho_s(\text{CH}_3)$
	1418vww	
	1446vww	$\delta_s(\text{CH}_3)$
	2820vww	$\nu(\text{CH}_3)$
	2937vww	

* Não foi possível obter o espectro infra-vermelho deste composto, por ele ser extremamente reativo e atacar as janelas de KBr, CsI e polietileno.

** degenerescência accidental.

Tabela 3.24

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$

Infra-vermelho*	Raman	Atribuição tentativa
	36vw	V.R.
	48vw	V.R.
	76vw	V.R.
	101w	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ b_1
	124w	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ e
	144s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ a_1
	150w	
	168vw	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$ e
	180s	$\delta(\text{L}-\text{SbCl}_4)$ e
		$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ b_2 $\left. \vphantom{\begin{matrix} \delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}} \\ \delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}} \end{matrix}} \right] **$
	209m	$\delta_a(\text{PCl}_3)$
	295m	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ b_1
		$\delta_s(\text{PCl}_3)$
	334vs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ a_1
	355w	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$ a_1
	363s	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ e
	383w	$\nu(\text{SbO})$ a_1 $\left. \vphantom{\begin{matrix} \nu(\text{SbO}) \\ \delta(\text{OPCl}) \end{matrix}} \right] **$
		$\delta(\text{OPCl})$
	524w	$\nu_s(\text{PCl})$
	622w	$\nu_a(\text{PCl})$
	1158w	$\nu(\text{PO})$

* Não foi possível obter-se o espectro infra-vermelho pelos mesmos motivos do composto $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DDP}$.

** degenerescência accidental.

Tabela 3.25

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMA}$

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa
	17vvw	V.R.
	30vw	V.R.
	66sh	V.R.
	108vvw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ b_1
	123vvw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ e
	140vvw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ a_1
	166sh	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$ e
174s	175s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ b_2 $\left. \begin{array}{l} \delta(\text{L-SbCl}_4) \\ e \end{array} \right] *$
	199vvw	
262vw	261vvw	$\delta(\text{C}'\text{NC}')$
	290m	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ b_1
320w	323vs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ a_1
342vw	337vvs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$ a_1 $\left. \begin{array}{l} \delta(\text{C}'\text{NC}') \end{array} \right] *$
	339vvs	
354vs	350sh	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ e
	357sh	
376sh	371vvw	
444w	445vw	$\nu(\text{SbO})$ a_1
485m	489vw	$\delta(\text{CCO})$
553vw		
587m	589vw	$\delta(\text{OCN})$
619w	621vw	
721vvw		
754vs	753vvw	$\nu_s(\text{NC})$
962vs	962vvw	$\nu(\text{CC})$
1028m, s	1029vvw	$\rho(\text{CH}_3)$
1057vw		$\rho(\text{CH}_3)$
1197vvw	1196vw	$\rho(\text{CH}_3)$
1239s	1234vvw	
1363vs	1363w	$\delta(\text{CH}_3)$
1375vs	1382vvw	$\delta(\text{CH}_3)$

Tabela 3.25 - continuação

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa
1412m	1419w	$\delta(\text{CH}_3)$
1455m,br	1446vvw	$\delta(\text{CH}_3)$
1628vs	1626w	$\nu(\text{CO})$
	1655vvw	
2800vvw		$\nu(\text{CH})$ $[\text{CH}_3]$
2860		$\nu(\text{CH})$ $[\text{CH}_3]$
2930w	2928vvw	$\nu(\text{CH})$ $[\text{NCH}_3]$
	2948w	$\nu(\text{CH})$ $[\text{NCH}_3]$

* degenerescência accidental.

Tabela 3.26

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMF}$

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa
	38vvw	V.R.
	47m	V.R.
	76w	V.R.
	101vw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ b_1
	125w	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ e
	137w	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ a_1
177s		$\delta(\text{L-SbCl}_4)$ e
	172s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ b_2
215w	211w	
	290m	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ b_1
325w	325vvs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ a_1 $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} *$
		$\delta(\text{C'NC'})$
350s	346m	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$ a_1
357vs	359s	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ e $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} *$
		$\delta(\text{C'NC'})$

Tabela 3.26 - continuação

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa
410s		$\delta(C'N'C')$
420sh	424vvw	
435m	433vw	$\nu(SbO)$ a_1
710s	719vvw	$\delta(OCN)$
980vvw	979vvw	$\nu_s(C'N)$
1050w		$\rho(CH_3)$ ou $\delta(CH)$
1090vw,br	1085vw,br	$\rho(CH_3)$
1128w	1130w	$\rho(CH_3)$
1238m		
1320vs	1316vvw	$\nu_a(C'N)$
1405vvw	1406w	{ $\delta(CH)$ ou $\delta_s(CH_3)$
1415m	1420m	
1440vw		$\delta_a(CH_3)$
1470vw		$\delta_a(CH_3)$
1670vs	1668w	$\nu(CO)$
1955vvw	1954vvw	b.c.
2860vvw		$\nu_s(CH_3)$
2930vw	2939vw	$\nu(CH)$
2960vw	2951w	{ $\nu_a(CH_3)$
	2994vw	
	3023vw	

* degenerescência accidental.
b.c. = banda de combinação.

Tabela 3.27

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMU}$

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa	
	23w	V.R.	
	35w	V.R.	
	66vw	V.R.	
	78vw	V.R.	
	113vw	$\delta(\text{SbCl}_4)$ op	b_1
	130vw	$\delta(\text{SbCl}_4)$ ip	e
	157s	$\delta(\text{SbCl}_4)$ op	a_1
	160sh	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$	e
	174m	$\delta(\text{SbCl}_4)$ ip	b_2
180vs	182sh	$\delta(\text{L-SbCl}_4)$	e
230w			
280vw	283m	$\rho(\text{NCH})$	
	295m	$\nu(\text{SbCl})$ eq	b_1
310m	313m,s	$\nu(\text{SbCl})$ eq	a_1
340sh	337vvs	$\nu(\text{SbCl})$ ax	a_1
350vvs	352sh	$\nu(\text{SbCl})$ eq	e
	383vw	$\rho(\text{NCH})$	
426m	428vw	$\nu(\text{SbO})$	a_1
515vw			
543m	549w	$\delta(\text{NCN})$	
579m	581m	$\delta(\text{NCO})$	
745s	753w	$\nu_s(\text{C}'\text{N})$	
752s	760vvw		
894m,s	895vw	$\delta(\text{CO})$ op	
965vw		$\nu_a(\text{C}'\text{N})$	
1043vvw	1043vvw	$\rho(\text{CH}_3)$	
	1046w		
1057vvw	1060vvw		
1063m	1066vvw		
1109w	1105vvw		
1140w	1149vvw		
1166m	1170vw		

Tabela 3.27 - continuação

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa
1210m	1213vw	
1295m	1297vw	$\nu(\text{CN})$
1402s	1405m,s	$\delta(\text{CH}_3)$
1415m	1416vw	$\delta(\text{CH}_3)$
1421m	1422w	$\delta(\text{CH}_3)$
1460sh	1457w	$\delta(\text{CH}_3)$
1469s	1470w	$\delta(\text{CH}_3)$
1520vs	1522w	$\nu(\text{CN})$
1594vvw	1598vvw	
1612vvs	1614w	$\nu(\text{CO})$
2805vvw	2800vvw	$\nu(\text{CH}_3)$
	2826vvw	
2950w	2948vw	
2970vvw	2964vvw	
2988vvw	2980vvw	
3030vvw	3038vvw	

Tabela 3.28

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO}$

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa	
	40w	V.R.	
	44sh	V.R.	
	94vw, br		
	110vw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$	b_1
	127vw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$	e
	142m	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$	a_1
162vvw	162sh	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$	e
	176s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$	b_2
180s		$\delta(\text{L-SbCl}_4)$	e
203w	204m		
248vw			
297w	292s	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	b_1
308sh	308vvw	$\delta(\text{CSC})$	
326sh	327vvs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	a_1
344vs, br	342vs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$	a_1
	352vs	$\delta(\text{OSC})$	
358vs, br	362sh	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	e
501s	502m	$\nu(\text{Sb-O})$	a_1
687w	686m	$\nu_s(\text{CS})$	
730w	728w	$\nu_a(\text{CS})$	
878vs	878vw	$\nu(\text{SO})$	
915w			
949w	946vw	{	$\rho(\text{CH}_3)$
985m, s	984w		
1038s			
1302vw	1302vvw	{	$\delta(\text{CH}_3)$
1321w	1322vw		
1390w			
1375w			
1402w	1406m, br		
1418w	1420vvw		
1735w		b.c.	

Tabela 3.28 - continuação

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa
2925w	2920w	$\nu_s(\text{CH}_3)$
3010vw	3004vvw	{ $\nu_s(\text{CH}_3)$
3022vw	3016vvw	

b.c. = banda de combinação.

Tabela 3.29

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO}_2$

Infra-vermelho*	Raman	Atribuição tentativa
	32vw	{ V.R.
	37vvw	
	69vw	
	76sh	
	98vvw	
	113vvw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ b_1
	130sh	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ e
	138vw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ a_1
	163s	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$ e
	183s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ b_2 $\left. \begin{array}{l} \delta(\text{L-SbCl}_4) \end{array} \right\} **$
	290s	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ b_1 $\left. \begin{array}{l} \delta(\text{CSC}) \end{array} \right\} **$
	304vw	
	333vvs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ a_1 $\left. \begin{array}{l} \rho(\text{SO}_2) \end{array} \right\} **$
	349vs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$ a_1
	355vs	
	363vvw	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ e
	380vvw	$\nu(\text{SbO})$ a_1

Tabela 3.29 - continuação

Infra-vermelho	Raman	Atribuição tentativa
	398vvw	$t(SO_2)$
	466w	$w(SO_2)$
	487vw	$\delta(SO_2)$
	694m	$\nu_s(CS)$
	770w	$\nu_A(CS)$
	934vvw	$\rho(CH_3)$
	949vvw	$\rho(CH_3)$
	985vvw	$\rho(CH_3)$
	1005vvw	$\rho(CH_3)$
	1042vw	$\nu_s(SO)$
	1277vvw	$\nu_A(SO)$
	1317vvw	$\delta(CH_3)$
	1333vvw	$\delta(CH_3)$
	1392vvw	$\delta(CH_3)$
	1404vvw	$\delta(CH_3)$
	2922w	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_s(CH_3) \\ \nu_a(CH_3) \end{array} \right.$
	2932w	
	3010vvw	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_s(CH_3) \\ \nu_a(CH_3) \end{array} \right.$
	3021vvw	

* Não foi possível obter o espectro IV.

** degenerescência accidental.

Tabela 3.30

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$

Infra-vermelho*	Raman	Atribuição tentativa	
	29sh	V.R.	
	37m	V.R.	
	44sh	V.R.	
	64w	V.R.	
	111m	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$	b_1
	120m	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$	e
	145s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$	a_1
	157s	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$	e
	170vw	$\delta(\text{L}-\text{SbCl}_4)$	e
	181vs	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$	b_2
	192m	$\delta_s(\text{OSeCl})$	
	283w	$\delta_a(\text{OSeCl})$ $\delta_s(\text{ClSeCl})$	]**
	303m	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	b_1
	326vs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	a_1
	342s	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$	a_1
	350vs		
	369vww	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	e
	402sh	$\nu_A(\text{SeCl})$	
	410vvs	$\nu_s(\text{SeCl})$	
	452m	$\nu(\text{SbO})$	a_1
	759s	$\nu(\text{SeO})$	
	767w		

* Não foi possível obter o espectro IV.

**degenerescência accidental.

Tabela 3.31

Frêquências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{BN}$

Infra-vermelho*	Raman	Atribuição tentativa
	46vww	V.R.
	89w	V.R.
	99vww	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ b_1
	121w	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ e
	139m	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ a_1
	148vw	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$ e
	172w	$\delta(\text{L-SbCl}_4)$ e
	182s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ b_2
	236vw	$\nu(\text{SbN})$ a_1
	290m	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ b_1
	327sh	
	340vs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ a_1
	367vww	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ e
	376s	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$ a_1
	495w	(X-sens.) $\alpha(\text{CC})$
	556vw	$\beta(\text{C}\equiv\text{N})$ ou (X-sens.) $\emptyset(\text{CC})$]
	625vw	$\alpha(\text{CCC})$
	763vw	$\gamma(\text{CH})$ ou (X-sens.) $\nu(\text{CC})$]
	998m	$\beta(\text{CH})$
	1024vw	$\beta(\text{CH})$
	1159vww	$\beta(\text{CH})$
	1177w	$\beta(\text{CH})$
	1200w	(X-sens.) $\nu(\text{C-CN})$
	1226vww	
	1284vww	$\beta(\text{CH})$
	1303vww	
	1315vww	
	1591m	$\nu(\text{C-C})$
	2264m	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
	3070vw	$\nu(\text{CH})$

* Não foi possível obter o espectro IV.

Tabela 3.32

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{AN}$

Infra-vermelho [*]	Raman	Atribuição tentativa	
(174) ¹	64vw	V.R.	
	93vw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$	b_1
	130sh	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$	e
	135s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$	a_1
	169w	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$	e
		$\delta(\text{L}-\text{SbCl}_4)$	e
	187m	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$	b_2
	209vw		
	221vw	$\nu(\text{SbN})$	a_1
	296m	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	b_1
	301vw		
	344vs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	a_1
	369vw	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$	a_1
		$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$	e
	398w	$\delta(\text{CCN})$	**
	948vw	$\nu(\text{CC})$	
	1038vvw	$\rho(\text{CH}_3)$	
	1356w	$\delta_s(\text{CH}_3)$	
	2288vw	$\delta_s(\text{CH}_3) + \nu(\text{CC})$	
	2313vw	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	
	2935m	$\left\{ \begin{array}{l} \nu(\text{CH}_3) \end{array} \right.$	
	300lw		

* Não foi possível obter o espectro IV.

** degenerescência accidental

¹ Ref. (40).

Tabela 3.33

Frequências observadas e atribuições tentativas do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ACN}$

Infra-vermelho*	Raman	Atribuição tentativa
	90sh	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ b_1
	130s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{op}}$ a_1
	122vw	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ e
	154vvw	$\delta(\text{Cl}'-\text{SbCl}_4)$ e
	166m	$\delta(\text{L}-\text{SbCl}_4)$ e
	183m,s	$\delta(\text{SbCl}_4)_{\text{ip}}$ b_2
	223vvw	$\nu(\text{SbN})$ a_1
	249vvw	$\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$
	307vs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ b_1
	347vvs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ a_1
	364vs	$\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$ a_1
(370) ¹		$\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}$ e
	580vw	$\delta(\text{C}=\text{C}-\text{C})$
	680vvw	$\tau(\text{C}=\text{C})$
	891vvw	$\nu(\text{CC})$
	992vvw	
	1092vvw	$\rho(\text{CH}_2)$
	1280vw	$\rho(\text{CH})$
	1411w	$\delta(\text{CH}_2)$
	1600m	$\nu(\text{C}=\text{C})$
	2274m	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
	2300vvw	$\delta(\text{CH}_2) + \nu(\text{CC})$
	3028vw	$\nu(\text{CH}_2)$
	3066vvw	$\nu(\text{CH})$
	3115vvw	$\nu(\text{CH}_2)$

* Não foi possível obter o espectro IV.

¹ Referência (40).

3.c. Bibliografia

1. F. A. Cotton, "The Chemical Applications of Group Theory", Wiley-Interscience, New York, 2a. ed., 357 (1971).
2. N. B. Colthup, L. H. Daly e S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, 122 (1964).
3. D. M. Byler e D. F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 13, 2697 (1974).
4. D. Kötting, H. Stoll, A. Lentz, R. Pantzer e J. Goubeau, *Z. anorg. allg. Chem.*, 385, 56 (1971).
5. M. T. Forel, S. Voif e M. Fouassier, *Spectrochim. Acta*, 28A, 1321 (1972).
6. A. F. Shihada, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 411, 135 (1975).
7. F. Räuchle, W. Pohl, B. Blaich e J. Goubeau, *Ber. Phys. Chem.*, 75, 66 (1971).
8. G. B. Deacon e J. H. S. Green, *Spectrochim. Acta*, 24A, 845 (1968).
9. S. Milićev, *Spectrochim. Acta*, 30A, 255 (1974).
10. D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 1350 (1956).
11. K. A. Jensen e P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1875 (1963).
12. F. Choplin e G. Kaufmann, *Spectrochim. Acta*, 26A, 2113 (1970).
13. L. W. Daasch e D. C. Smith, *J. Chem. Phys.*, 19, 22 (1951).
14. H. Rojhantalab, J. Nibler e C. J. Wilkins, *Spectrochim. Acta*, 32A, 519 (1976).
15. J. Goubeau e W. Berger, *Z. anorg. allg. Chem.*, 304, 147 (1960).
16. R. Pantzer, W. Schmidt e J. Goubeau, *Z. anorg. allg. Chem.*, 395, 262 (1973).
17. R. B. Harvey e J. Mayhood, *Canad. J. Chem.*, 33, 1552 (1955).
18. G. Durgaprasad, D. N. Sathyanarayana e C. C. Patel, *Spectrochim. Acta*, 28A, 2311 (1972).
19. A. J. Carty, *Canad. J. Chem.*, 44, 1881 (1966).
20. R. L. Jones, *J. Mol. Spectrosc.*, 11, 411 (1963).
21. C. G. Lagrange e M. T. Forel, *Bull. Soc. Chim. France*, 1329 (1971).
22. G. Kaufmann, M. J. F. Leroy, *Bull. Soc. Chim. France*, 402 (1967).

23. G. Durgaprasad, D. N. Sathyanarayana e C. C. Patel, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 316 (1971).
24. C. N. R. Rao, G. C. Chaturvedi, R. K. Gosavi, J. Mol. Spectrosc., 28, 526 (1968).
25. M. T. Forel e M. Tranquile, Spectrochim. Acta, 26A, 1023 (1970).
26. R. D. McLachlan e V. B. Carter, Spectrochim. Acta, 26A, 1121 (1970).
27. T. Uno, K. Machida e K. Hanai, Spectrochim. Acta, 27A, 107 (1971).
28. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience, New York, 2a. ed., 95 (1970).
29. J. H. S. Green, Spectrochim. Acta, 17, 607 (1961).
30. R. J. Jakobsen, Spectrochim. Acta, 21, 127 (1965).
31. B. Bak e J. T. Nielsen, Z. fur Elektrochem., 64, 560 (1960).
32. P. Venkateswarlu, J. Chem. Phys., 19, 293 (1951).
33. H. W. Thompson e R. L. Willians, Trans. Far. Soc., 48, 502 (1952).
34. C. C. Addison, D. W. Amos e D. Sutton, J. Chem. Soc., 2285 (1968).
35. D. E. Milligan e M. E. Jacox, J. Mol. Spectrosc. 8, 126 (1962).
36. Y. Hase e O. Sala, An. Acad. bras. Ciênc., 45, 381 (1973).
37. F. Halverson, R. F. Stamm e J. J. Whalen, J. Chem. Phys., 16, 808 (1948).
38. H. P. Fritz e G. N. Schrauzer, Ber., 94, 650 (1961).
39. P. Devlin, J. Overend e B. Crawford, Spectrochim. Acta, 20, 23 (1964).
40. M. Masson, Z. A. Payne e M. J. F. Leroy, Spectrochim. Acta, 33A, 37 (1977).

4. ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS

4.a. Preliminares

A Análise de Coordenadas Normais, basicamente, se constitui num tipo de cálculo onde, tendo-se um conjunto aceitável de constantes de força, é possível calcular as frequências vibracionais observadas para uma molécula.

Para tanto é necessário resolver a equação secular para a energia vibracional:

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad (1)$$

onde: G = matriz energia cinética

F = matriz energia potencial

E = matriz unitária

λ = auto-valores

Os auto-valores desta equação secular podem ser transformados em frequências normais através da equação:

$$\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}_i^2 \quad (2)$$

onde c = velocidade da luz e $\tilde{\nu}_i$ a frequência do i -ésimo modo normal em cm^{-1} .

A resolução da equação (1), para sistemas com muitos átomos, torna-se proibitiva para ser realizada sem o auxílio de computadores eletrônicos. Sendo assim, no princípio da década de 60, começaram a aparecer na literatura programas de computadores destinados a resolver estas equações seculares (1-5) onde, geralmente, o método usado é o método da matriz GF de Wilson (6,7).

No presente trabalho foram utilizados os programas MATB, SYMG, SYMF e NCA desenvolvidos por Hase (8,9,10) em linguagem Fortran IV. Estes programas foram ligeiramente modificados de modo

do a se tornarem processáveis fazendo-se uso de terminal.

O ajuste das frequências fundamentais calculadas com as observadas no programa NCA foi feito usando-se o método dos mínimos quadrados de Jacobi (11).

Os cálculos foram realizados utilizando-se um computador modelo PDP-10 (Digital Corp.) do Centro de Computação do Instituto de Matemática, Estatística e Ciências da Computação (IMECC) da Universidade Estadual de Campinas, através do terminal do Instituto de Química.

4.b. Coordenadas Internas e Coordenadas de Simetria

Na realização destes cálculos, como dito anteriormente, fizemos uso de um modelo aproximado SbCl_5L ($\text{L} = \text{O}, \text{N}$) para o qual pode ser assumida uma simetria C_{4v} .

O número de coordenadas internas para este modelo é 18, sendo assim distribuídas: 6 coordenadas internas de variação de distância de átomos ligados, e 12 coordenadas internas de variação de ângulo de valência. Estas coordenadas internas acham-se representadas na figura 4.1, onde temos r_i para os estiramentos, e α_{ij} para as variações de ângulo.

As coordenadas de simetria, em termos das coordenadas internas, já definidas, aparecem na tabela 4.1. Estas coordenadas são em número de 11, não incluindo as coordenadas de simetria redundantes, pertencendo às espécies a_1 , b_1 , b_2 e e do grupo pontual C_{4v} . Conforme mencionado, para o SbCl_5L teríamos a seguinte representação redutível:

$$\Gamma_{\text{SbCl}_5\text{L}} = 4a_1 + 2b_1 + b_2 + 4e$$

onde, a_1 e e são ativas no Raman e infra-vermelho, enquanto que

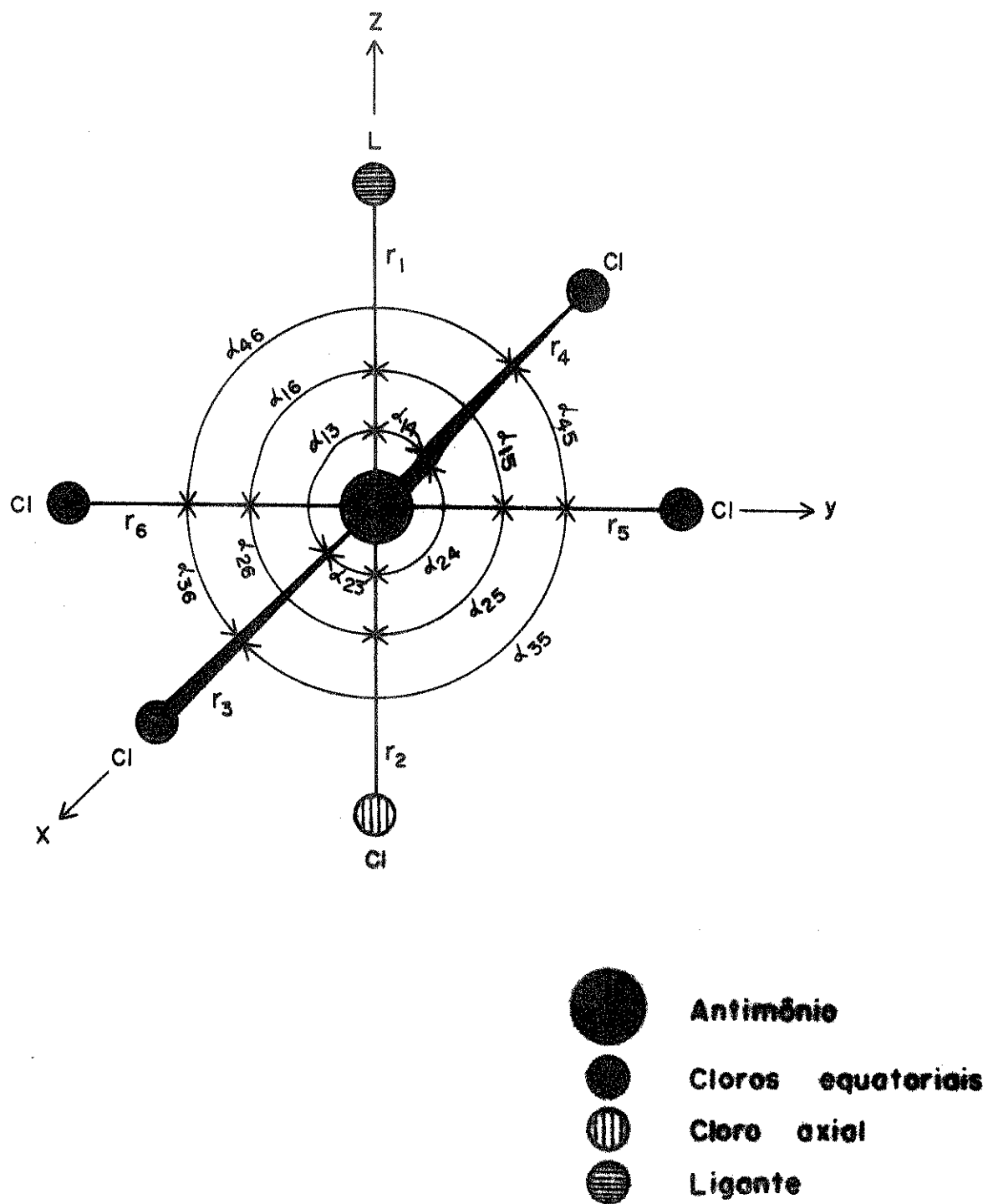


FIGURA 4.1.
Coordenadas Internas

Tabela 4.1

Coordenadas de Simetria para SbCl_5L

Espécie	Coordenada de simetria
$a_1:$	$S_1 = \Delta r_1$ $S_2 = \Delta r_2$ $S_3 = \Delta (r_3 + r_4 + r_5 + r_6) / 2$ $S_4 = \Delta [(\alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{15} + \alpha_{16}) - (\alpha_{23} + \alpha_{24} + \alpha_{25} + \alpha_{26})] / \sqrt{8}$
$b_1:$	$S_5 = \Delta (r_3 + r_4 - r_5 - r_6) / 2$ $S_6 = \Delta [(\alpha_{13} + \alpha_{14} - \alpha_{15} - \alpha_{16}) - (\alpha_{23} + \alpha_{24} - \alpha_{25} - \alpha_{26})] / \sqrt{8}$
$b_2:$	$S_7 = \Delta (\alpha_{35} + \alpha_{46} - \alpha_{45} - \alpha_{36}) / 2$
$e:$	$S_8 = \Delta (r_3 - r_4) / \sqrt{2}$ $S_9 = \Delta (\alpha_{13} - \alpha_{14}) / \sqrt{2}$ $S_{10} = \Delta (\alpha_{23} - \alpha_{24}) / \sqrt{2}$ $S_{11} = \Delta (\alpha_{35} + \alpha_{36} - \alpha_{45} - \alpha_{46}) / 2$

b_1 e b_2 , somente ativas no Raman.

Os parâmetros moleculares utilizados são apresentados na tabela 4.2. Pelo fato da literatura não registrar as distâncias SbL (L = O,N) para todos os complexos estudados, estas foram calculadas pela relação de Pauling (12). Desta maneira foi usada a distância 2,12 Å para os ligantes O-doadores e 2,15 Å para os ligantes N-doadores. Os demais parâmetros foram aproximados dos valores existentes na literatura (13-16).

Tabela 4.2

Parâmetros Moleculares

Distâncias	Ângulos
SbN = 2,15 Å	$\angle \text{ClSbCl} = 90^\circ$
SbO = 2,12 Å	$\angle \text{LSbCl} = 90^\circ$
SbCl = 2,33 Å	

As massas atômicas usadas foram as seguintes (unidades de massa atômica): $m_O = 15,9994$, $m_N = 14,0067$, $m_{\text{Sb}} = 121,75$ e $m_{\text{Cl}} = 35,453$.

Para os complexos $\text{SbCl}_5\cdot\text{PVN}$, $\text{SbCl}_5\cdot\text{PN}$ e $\text{SbCl}_5\cdot\text{TN}$ foram utilizadas as frequências experimentais provenientes da referência (17) (PVN= pivalonitrila, PN= propionitrila e TN= tricloroacetona nitrila).

4.c. Campo de Força Molecular

Nos cálculos realizados usou-se o Campo de Força de Urey-Bradley Modificado - MUBFF (18), onde foram consideradas 11 cons-

tantes de força, a saber: 3 constantes de força de estiramento, 2 constantes de força de variação de ângulo de valência, 2 constantes de força de repulsão de átomos não ligados, 4 constantes de força de interação estiramento-estiramento. Na tabela 4.3 são mostrados os símbolos empregados e a descrição.

4.d. Resultados

Nas tabelas de 4.4 a 4.9 são apresentadas as constantes de força obtidas pelo método dos mínimos quadrados para os compostos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ onde: L = HMTP, DMAP, DDP, POCl_3 , TTPO, TMPO, DMA, DMF, TMU, DMSO, DMSO_2 , SeOCl_2 , BN, AN, ACN, PVN, PN e TN.

As frequências normais calculadas, usando-se as constantes de força das tabelas de 4.4 a 4.9, são apresentadas nas tabelas de 4.10 a 4.27 juntamente com as distribuições de energia potencial (PED), em termos das coordenadas de simetria da tabela 4.1. Os elementos de distribuição de energia potencial menores que 5 não foram incluídos.

Os valores das frequências calculadas e observadas podem ser considerados bastante razoáveis e confirmam as atribuições realizadas.

Tabela 4.3

Definição das constantes de força

Nº	Símbolo ^a	Definição ^b
1	$K(ML)$	c.f. de estiramento metal-ligante
2	$K(MX)_{ax}$	c.f. de estiramento metal-halogênio axial
3	$K(MX)_{eq}$	c.f. de estiramento metal-halogênio equatorial
4	$H(LMX)$	c.f. de deformação do ângulo LMX (M = Sb)
5	$F(L...X)$	c.f. de repulsão entre L e X (L=O,N) X=Cl
6	$H(XMX)$	c.f. de deformação do ângulo XMX
7	$F(X...X)$	c.f. de repulsão dos átomos X e X
8	$I(X...X)_t$	c.f. de interação estiramento-estiramento MX trans
9	$I(X...X)_c$	c.f. de interação estiramento-estiramento MX cis
10	$I(MX,ML)_t$	c.f. de interação estiramento-estiramento MX_t, ML
11	$I(MX,ML)_c$	c.f. de interação estiramento-estiramento MX_c, ML

^a em unidades de mdinas/ $\text{\AA}$ ^b c.f. (constante de força).

Tabela 4.4

Constantes de força calculadas

Nº	Símbolo	HMTP	DMAP	DDP
1	K (ML)	2,16	1,74	1,33
2	K (MX) _{ax}	1,74	1,74	1,82
3	K (MX) _{eq}	1,60	1,67	1,69
4	H (LMX)	0,01	0,01	0,03
5	F (L...X)	0,16	0,16	0,12
6	H (XMX)	0,08	0,08	0,05
7	F (X...X)	0,17	0,17	0,18
8	I (X-X) _t	0,11	0,12	0,11
9	I (X-X) _c	0,01	0,00	0,02
10	I (MX,ML) _t	0,54	0,50	0,39
11	I (MX,ML) _c	0,00	0,03	0,01

Tabela 4.5

Constantes de força calculadas

Nº	Símbolo	POCl_3	TTPO	TMPO
1	$K(\text{ML})$	1,06	1,66	1,49
2	$K(\text{MX})_{\text{ax}}$	1,78	1,77	1,66
3	$K(\text{MX})_{\text{eq}}$	1,70	1,70	1,63
4	$H(\text{LMX})$	0,03	0,01	0,01
5	$F(\text{L} \dots \text{X})$	0,12	0,16	0,15
6	$H(\text{XMX})$	0,05	0,06	0,06
7	$F(\text{X} \dots \text{X})$	0,18	0,17	0,17
8	$I(\text{X-X})_{\text{t}}$	0,12	0,08	0,08
9	$I(\text{X-X})_{\text{c}}$	0,02	0,00	0,00
10	$I(\text{MX,ML})_{\text{t}}$	0,24	0,46	0,33
11	$I(\text{MX,ML})_{\text{c}}$	-0,02	0,01	-0,02

Tabela 4.6

Constantes de força calculadas

Nº	Símbolo	DMA	DMF	TMU
1	K (ML)	1,46	1,37	1,38
2	K (MX) _{ax}	1,77	1,81	1,59
3	K (MX) _{eq}	1,60	1,64	1,59
4	H (LMX)	0,01	0,01	0,03
5	F (L...X)	0,15	0,15	0,14
6	H (XMX)	0,08	0,07	0,06
7	F (X...X)	0,14	0,16	0,18
8	I (X-X) _t	0,13	0,10	0,12
9	I (X-X) _c	0,02	0,02	0,00
10	I (MX,ML) _t	0,44	0,42	0,36
11	I (MX,ML) _c	-0,02	0,01	0,00

Tabela 4.7

Constantes de força calculadas

Nº	Símbolo	DMSO	SeOCl ₂	DMSO ₂
1	K (ML)	1,94	1,52	1,03
2	K (MX) _{ax}	1,75	1,89	1,84
3	K (MX) _{eq}	1,68	1,72	1,67
4	H (LMX)	0,02	0,01	0,01
5	F (L...X)	0,15	0,14	0,11
6	H (XMX)	0,08	0,08	0,08
7	F (X...X)	0,14	0,14	0,19
8	I (X-X) _t	0,09	0,13	0,09
9	I (X-X) _c	0,01	0,01	0,03
10	I (MX,ML) _t	0,42	0,37	0,26
11	I (MX,ML) _c	-0,02	0,02	0,00

Tabela 4.8

Constantes de força calculadas

Nº	Símbolo	BN	AN	ACN
1	K (ML)	0,68	0,56	0,53
2	K (MX) _{ax}	1,66	1,66	1,64
3	K (MX) _{eq}	1,60	1,60	1,66
4	H (LMX)	0,03	0,05	0,04
5	F (L...X)	0,05	0,05	0,02
6	H (XMX)	0,06	0,04	0,02
7	F (X...X)	0,20	0,24	0,25
8	I (X-X) _t	-0,03	-0,02	0,05
9	I (X-X) _c	-0,06	-0,08	-0,08
10	I (MX,ML) _t	0,01	0,02	0,00
11	I (MX,ML) _c	0,22	0,22	0,21

Tabela 4.9

Constantes de força calculadas

Nº	Símbolo	PVN	PN	TN
1	K (ML)	0,58	0,58	0,57
2	K (MX) _{ax}	1,67	1,64	1,75
3	K (MX) _{eq}	1,62	1,68	1,70
4	H (LMX)	0,02	0,04	0,04
5	F (L...X)	0,05	0,02	0,06
6	H (XMX)	0,06	0,03	0,03
7	F (X...X)	0,22	0,25	0,23
8	I (X-X) _t	0,00	0,07	-0,02
9	I (X-X) _c	-0,08	-0,08	-0,08
10	I (MX,ML) _t	0,06	0,05	0,00
11	I (MX,ML) _c	0,22	0,20	0,23

Tabela 4.10

Análise de coordenadas normais do SbCl₅.HMP

Espécie	$\nu(\text{obs.})^a$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	529	520	$100S_1$
	339	340	$8S_1 + 74S_2 + 27S_3$
	328	315	$37S_2 + 74S_3$
	150	148	$107S_4$
b_1	288	297	$100S_5$
	108	111	$100S_6$
b_2	180	179	$100S_7$
e	354	355	$107S_8$
	181	179	$75S_9 + 25S_{10}$
	175	169	$15S_9 + 50S_{10} + 39S_{11}$
	126	133	$13S_9 + 25S_{10} + 62S_{11}$

D = 2,5%

^a frequências em cm⁻¹.

$$D = \left[\left(\frac{\sum |\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{cal.}}|}{\sum \nu_{\text{obs.}}} \right) / n \right] \times 100 \quad \text{onde } n = \text{número de frequências observadas.}$$

Tabela 4.11

Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMAP}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	482	482	$94S_1$
	339	339	$17S_1 + 78S_2 + 25S_3$
	328	321	$34S_2 + 76S_3$
	149	148	$108S_4$
b_1	298	303	$100S_5$
	106	111	$100S_6$
b_2	180	179	$100S_7$
e	360	360	$108S_8$
	177	177	$61S_9 + 39S_{10}$
	175	169	$27S_9 + 37S_{10} + 42S_{11}$
	126	133	$15S_9 + 26S_{10} + 60S_{11}$
D = 1,8%			

Tabela 4.12Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DDP}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	422	423	$87S_1$
	350	351	$21S_1 + 74S_2 + 22S_3$
	332	323	$35S_2 + 77S_3$
	147	144	$108S_4$
b_1	296	299	$100S_5$
	102	108	$100S_6$
b_2	180	171	$100S_7$
e	364	364	$108S_8$
	180	178	$85S_9 + 14S_{10}$
	167	162	$7S_9 + 63S_{10} + 36S_{11}$
	118	128	$10S_9 + 25S_{10} + 66S_{11}$
D = 2,7%			

Tabela 4.13

Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMPO}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	447	447	$99S_1$
	336	341	$8S_1 + 71S_2 + 28S_3$
	323	314	$39S_2 + 72S_3$
	133	141	$110S_4$
b_1	289	296	$100S_5$
	104	106	$100S_6$
b_2	175	170	$100S_7$
e	360	359	$108S_8$
	184	180	$75S_9 + 25S_{10}$
	167	161	$16S_9 + 51S_{10} + 40S_{11}$
	117	127	$13S_9 + 25S_{10} + 62S_{11}$
D = 2,9%			

Tabela 4.14

Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TTPO}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	472	472	$95S_1$
	342	342	$15S_1 + 80S_2 + 25S_3$
	326	321	$32S_2 + 78S_3$
	142	143	$109S_4$
b_1	298	302	$100S_5$
	-	108	$100S_6$
b_2	178	170	$100S_7$
e	367	367	$107S_8$
	180	177	$86S_9 + 14S_{10}$
	161	161	$7S_9 + 62S_{10} + 36S_{11}$
	-	127	$10S_9 + 25S_{10} + 65S_{11}$
D = 0,5%			

Tabela 4.15Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	383	383	$86S_1$
	355	357	$20S_1 + 66S_2 + 24S_3$
	334	322	$41S_2 + 72S_3$
	144	144	$109S_4$
b_1	295	299	$100S_5$
	101	108	$100S_6$
b_2	180	172	$100S_7$
e	363	363	$108S_8$
	180	177	$83S_9 + 16S_{10}$
	168	163	$8S_9 + 61S_{10} + 36S_{11}$
	124	128	$10S_9 + 25S_{10} + 65S_{11}$
D = 2,6%			

Tabela 4.16Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMA}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	445	444	$94S_1$
	338	342	$15S_1 + 77S_2 + 23S_3$
	323	315	$34S_2 + 78S_3$
	140	144	$107S_4$
b_1	290	294	$100S_5$
	108	108	$100S_6$
b_2	175	174	$100S_7$
e	350	350	$106S_8$
	174	173	$70S_9 + 31S_{10}$
	166	164	$19S_9 + 45S_{10} + 40S_{11}$
	123	129	$14S_9 + 25S_{10} + 61S_{11}$

 $D = 1,4\%$

Tabela 4.17Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMF}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	433	434	$89S_1$
	346	346	$21S_1 + 79S_2 + 20S_3$
	325	318	$31S_2 + 80S_3$
	137	143	$109S_4$
b_1	290	295	$100S_5$
	101	107	$100S_6$
b_2	172	172	$100S_7$
e	359	359	$107S_8$
	177	174	$76S_9 + 24S_{10}$
	170	162	$14S_9 + 52S_{10} + 40S_{11}$
	125	128	$12S_9 + 25S_{10} + 62S_{11}$
D = 2,3%			

Tabela 4.18Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMU}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	428	430	$96S_1$
	337	338	$11S_1 + 52S_2 + 44S_3$
	313	312	$59S_2 + 56S_3$
	157	147	$109S_4$
b_1	295	295	$100S_5$
	113	110	$100S_6$
b_2	174	173	$100S_7$
e	352	352	$109S_8$
	180	183	$88S_9 + 11S_{10}$
	160	164	$5S_9 + 66S_{10} + 34S_{11}$
	130	129	$9S_9 + 25S_{10} + 67S_{11}$
D = 1,4%			

Tabela 4.19

Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	502	502	$100S_1$
	342	346	$6S_1 + 73S_2 + 26S_3$
	327	317	$36S_2 + 74S_3$
	142	146	$105S_4$
b_1	292	298	$100S_5$
	110	109	$100S_6$
b_2	176	173	$100S_7$
e	362	363	$106S_8$
	180	179	$85S_9 + 13S_{10}$
	162	164	$6S_9 + 61S_{10} + 35S_{11}$
	127	129	$11S_9 + 25S_{10} + 64S_{11}$
D = 1,4%			

Tabela 4.20Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO}_2$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	380	379	$60S_1 + 14S_2 + 11S_3$
	355	358	$45S_1 + 64S_2 + 12S_3$
	333	322	$33S_2 + 79S_3$
	138	146	$108S_4$
b_1	290	294	$100S_5$
	113	109	$100S_6$
b_2	183	187	$100S_7$
e	363	364	$108S_8$
	183	180	$80S_9 + 20S_{10}$
	163	159	$48S_9 + 51S_{10}$
	130	131	$52S_9 + 16S_{10} + 32S_{11}$
D = 2,2%			

Tabela 4.21

Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	452	452	$97S_1$
	346	352	$11S_1 + 85S_2 + 16S_3$
	326	324	$24S_2 + 84S_3$
	145	144	$107S_4$
b_1	303	305	$100S_5$
	111	108	$100S_6$
b_2	181	171	$100S_7$
e	369	363	$107S_8$
	170	176	$83S_9 + 17S_{10}$
	157	163	$9S_9 + 58S_{10} + 36S_{11}$
	120	128	$12S_9 + 25S_{10} + 63S_{11}$
D = 2,2%			

Tabela 4.22Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{BN}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	376	376	$39S_1 + 17S_2 + 23S_3$
	340	340	$86S_2 + 11S_3$
	236	236	$81S_1 + 85S_3$
	139	136	$108S_4$
b_1	290	291	$100S_5$
	99	102	$100S_6$
b_2	182	181	$100S_7$
e	367	367	$107S_8$
	172	173	$81S_{10} + 22S_{11}$
	148	149	$28S_9 + 12S_{10} + 62S_{11}$
	121	121	$71S_9 + 10S_{10} + 19S_{11}$
D = 0,7%			

Tabela 4.23

Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5\cdot\text{AN}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	369	369	$27S_1 + 21S_2 + 31S_3$
	344	344	$84S_2 + 13S_3$
	221	221	$98S_1 + 80S_3$
	135	140	$113S_4$
b_1	296	296	$100S_5$
	93	106	$102S_6$
b_2	187	181	$100S_7$
e	369	369	$109S_8$
	174	173	$11S_9 + 82S_{10} + 12S_{11}$
	169	163	$64S_9 + 38S_{11}$
	130	132	$25S_9 + 20S_{10} + 56S_{11}$
$D = 1,8\%$			

Tabela 4.24Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ACN}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	364	363	$20S_1 + 24S_2 + 38S_3$
	347	345	$80S_2 + 18S_3$
	223	223	$100S_1 + 63S_3$
	130	132	$114S_4$
b_1	307	306	$99S_5$
	90	100	$102S_6$
b_2	183	178	$100S_7$
e	370	368	$109S_8$
	166	168	$86S_{10} + 21S_{11}$
	154	148	$39S_9 + 57S_{11}$
	122	122	$60S_9 + 11S_{10} + 30S_{11}$
D = 2,4%			

Tabela 4.25Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5\cdot\text{TN}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	376	376	$26S_1 + 25S_2 + 28S_3$
	350	349	$79S_2 + 16S_3$
	224	224	$98S_1 + 79S_3$
	143	134	$113S_4$
b_1	303	304	$100S_5$
	90	102	$101S_6$
b_2	175	173	$100S_7$
e	380	378	$108S_8$
	161	165	$16S_9 + 79S_{10}$
	159	156	$61S_9 + 39S_{11}$
	124	127	$23S_9 + 21S_{10} + 58S_{11}$
D = 2,6%			

Tabela 4.26

Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5\cdot\text{PVN}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	365	365	$29S_1 + 13S_2 + 36S_3$
	344	343	$93S_2 + 6S_3$
	224	225	$96S_1 + 80S_3$
	151	136	$112S_4$
b_1	300	299	$100S_5$
	100	103	$100S_6$
b_2	185	185	$100S_7$
e	369	368	$108S_8$
	172	176	$81S_{10} + 23S_{11}$
	143	150	$20S_9 + 14S_{10} + 68S_{11}$
	117	119	$79S_9 + 75S_{10} + 13S_{11}$
D = 2,1%			

Tabela 4.27Análise de coordenadas normais do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{PN}$

Espécie	$\nu(\text{obs.})$	$\nu(\text{calc.})$	Distribuição de energia potencial
a_1	364	365	$23S_1 + 7S_2 + 48S_3$
	348	347	$98S_2 + 6S_3$
	236	237	$94S_1 + 61S_3$
	130	132	$114S_4$
b_1	308	308	$99S_5$
	101	100	$102S_6$
b_2	183	178	$100S_7$
e	368	369	$108S_8$
	170	168	$86S_{10} + 21S_{11}$
	-	148	$39S_9 + 7S_{10} + 57S_{11}$
	123	122	$60S_9 + 11S_{10} + 30S_{11}$
$D = 1,1\%$			

4.e. Bibliografia

1. T. Shimanouchi, S. Takeda, K. Fukushima e I. Suzuki, "Computer Programs for Normal Coordinate Analysis, Molecular Vibrations (MV-1)", The University of Tokio (1958).
2. T. Shimanouchi, "Computer Programs for Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules", The University of Tokio (1968).
3. J. Overend e J. R. Scherer, J. Chem. Phys., 32, 1289 (1960).
4. J. H. Schachtschneider, "Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules", Technical Reports nº 231-64 e 57-65, Shell Development Company, Emeryville, California (USA).
5. J. H. Schachtschneider e R. G. Snyder, Spectrochim. Acta, 19, 117 (1963).
6. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius e P. C. Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, New York (1955).
7. G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, New York (1945).
8. Y. Hase, Dissertação de Mestrado, "Programas de Computação para Análise de Coordenadas Normais e sua Aplicação ao Espectro Vibracional do Anidrido Ftálico e seus Tetrahalo Derivados", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1974).
9. Y. Hase e O. Sala, "Programas de Computação para Análise de Coordenadas Normais", Universidade de São Paulo (1973).
10. Y. Hase e O. Sala, "Input Instructions for Normal Coordinate Analysis", Universidade de São Paulo (1973).
11. D. E. Mann, T. Shimanouchi, J. H. Meal e L. Fano, J. Chem. Phys., 27, 43 (1957).
12. L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", Cornell Univ. Press, New York, 3a. ed., (1960).
13. I. Lindqvist, C. I. Bränden, Acta Cryst., 12, 642 (1959).
14. C. I. Bränden e I. Lindqvist, Acta Chem. Scand., 15, 167 (1961).
15. L. Brun e C. I. Bränden, Acta Cryst., 20, 749 (1966).
16. H. Binas, Z. anorg. allgem. Chem., 352, 271 (1967).
17. M. Masson, Z. A. Payne e M. J. F. Leroy, Spectrochim. Acta, 33A, 37 (1977).

18. T. Shimanouchi, em "Physical Chemistry - An Advanced Treatise", Academic Press, Inc., New York, cap. 6 (1970).

5. DISCUSSÃO

5.a. Freqüências de Grupo

O conceito de freqüência de grupo geralmente tem sido de muita valia no entendimento do espectro vibracional das mais diferentes moléculas. Este conceito parte da premissa de que os grupos funcionais, por exemplo, >P=O , >S=O , >C=O , $\text{-C}\equiv\text{N}$ entre outros, possuem freqüências características nos seus espectros vibracionais as quais são, em maior ou menor extensão, afetadas pela sua vizinhança. No que se refere ao estudo de complexos torna-se importante destacar um aspecto similar, ou seja, os efeitos que a coordenação causa nas freqüências de grupo do ligante. Desse ponto de vista discutiremos as variações mais significativas ocorridas nos espectros dos ligantes após a complexação, dando ênfase às principais freqüências de estiramento.

5.a.1. Ligantes contendo Grupo >P=O

Pela observação da Tabela 5.1 verifica-se que para todos os complexos contendo o grupo >P=O ocorre um deslocamento negativo da freqüência de estiramento P-O, $\nu(\text{PO})$, o que é uma indicação de que a coordenação se verifica pelo átomo de oxigênio, como já foi demonstrado por estudos de Raio-X (1). Estes deslocamentos, da ordem de $107\text{--}194\text{ cm}^{-1}$, foram observados por outros autores com os mais diferentes metais (2-14).

Existem pelo menos três maneiras de explicar este abaixamento de freqüência. Cotton, Barnes e Banister (15), assumindo que a ligação fósforo-oxigênio tem multiplicidade maior que um, consideram que, após a complexação, podem ocorrer os seguintes e-

Tabela 5.1

Frequências observadas para $\nu(\text{PO})$ livre e $\nu(\text{PO})$ complexado

Ligante	$\nu(\text{PO})_l^a$	$\nu(\text{PO})_c^a$	$\Delta\nu(\text{PO})^b$
HMTF	1209	1015	-194
DMAP	1238	1081	-157
DDP	1266	1152	-114
POCl_3	1298	1158	-140
TMPO	1150	1043	-107
TTPO	1189	1034	-155

^a $\nu(\text{PO})_l$, $\nu(\text{PO})_c$: respectivamente estiramento P-O no ligante livre e complexado em cm^{-1} .

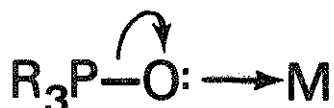
^b $\Delta\nu(\text{PO}) = \nu(\text{PO})_l - \nu(\text{PO})_c$.

feitos sobre a referida ligação:

- i) quando o átomo de oxigênio é colocado em contacto com um íon carregado positivamente e havendo a formação de uma ligação covalente, podemos esperar um aumento do caráter σ da ligação $P \rightarrow O$, que resulta num aumento da constante de força K_{PO} .
- ii) que concomitantemente o "back-bonding" $p_{\pi}-d_{\pi}$ ($O \rightarrow P$) tende a diminuir, de modo a abaixar o valor da constante de força K_{PO} .

Como, experimentalmente, o segundo efeito reflete o abaixamento de frequência que se verifica após a complexação, os autores acreditam que o segundo efeito seja predominante. Para o caso do ligante $POCl_3$, onde os dados são disponíveis, verificamos que o valor da constante de força K_{PO} é $10,24 \text{ mdinas}/\text{\AA}^0$ (16) enquanto que, no complexo, está ao redor de $7,50 \text{ mdinas}/\text{\AA}^0$ (17).

Outra maneira de se explicar este deslocamento foi dada usando-se o princípio da eletroneutralidade (18). Nesta, a formação da ligação dativa do ligante para o metal resulta num aumento da carga positiva no átomo de oxigênio. Desde que a ligação $P-O$, tem usualmente a polaridade $\overset{+}{P}-\overset{-}{O}$, ela é enfraquecida pela doação dos elétrons do átomo de oxigênio. Ao mesmo tempo, os elétrons tendem a dirigir-se para o oxigênio de modo a neutralizar esta carga. Esquemáticamente teríamos:



Por último a explicação sugerida por Naumova, Vvendenskaya e Stepin (19). Segundo estes autores, um deslocamento da densidade eletrônica da ligação $P=O$ para o metal faz com que haja um aumento da eletronegatividade do átomo de fósforo que influencia o deslocamento da densidade eletrônica ao longo da ligação

fósforo-substituinte (P-R). Como resultado líquido teríamos um a baixamento da frequência de estiramento fósforo-oxigênio $\nu(\text{PO})$, e um aumento da frequência de estiramento fósforo-substituinte $\nu(\text{PR})$. Na tabela 5.2 apresentamos os resultados de frequência de estiramento $\nu(\text{PR})$, onde este aumento pode ser verificado. Estes deslocamentos também são mostrados na figura 5.1.

Estes resultados estão de acordo com o modelo de interação doador-receptor, desenvolvido por Lindqvist (20), que leva em conta rearranjos eletrônicos e estruturais após a formação da ligação coordenativa. Se analisarmos os resultados de raio $-X$ existentes na literatura para os complexos de $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ e $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMPO}$ verificamos que as distâncias $r(\text{PO}) = 1,45 \text{ \AA}$ e $r(\text{PCl}) = 2,02 \text{ \AA}$ (21) no POCl_3 , passam para $r(\text{PO}) = 1,46 \text{ \AA}$ e $r(\text{PCl}) = 1,95 \text{ \AA}$ (1) no complexo, enquanto que $r(\text{PO}) = 1,48 \text{ \AA}$ e $r(\text{PC}) = 1,81 \text{ \AA}$ (22) no TMPO , mudam para $r(\text{PO}) = 1,56 \text{ \AA}$ e $r(\text{PC}) = 1,82 \text{ \AA}$ (1) no complexo.

Se considerarmos a série de ligantes $\text{OPR}_n\text{Cl}_{3-n}$ onde, $R = (\text{N}(\text{CH}_3)_2)$, verificamos que as frequências de estiramento $\nu(\text{PO})$, nos ligantes livres, umentam linearmente à medida que introduzimos os átomos de cloro (fig. 5.2). Entretanto, para os complexos, este comportamento só é verificado para $n = 1, 2, 3$ como podemos observar na figura 5.3. Este fato serve para mostrar que o aumento da eletronegatividade nos substituintes, aumenta a ordem da ligação $\text{P}=\text{O}$ diminuindo o poder doador do oxigênio (19), mas não parece ter uma correlação simples com a magnitude dos deslocamentos observados. Em outras palavras, não podemos relacionar a magnitude do deslocamento com o poder doador. Este aspecto fica ainda mais evidenciado quando analisamos os complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ e $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMPO}$. No primeiro, temos um deslocamento da frequência PO de $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que, no segundo, 107 cm^{-1} . A princípio es-

Tabela 5,2

Freqüências observadas para $\nu(\text{PR})$ onde $\text{R} = \text{C}, \text{N}, \text{Cl}$, antes e depois da complexação, em complexos de SbCl_5 com fosfinóxidos.

Ligante	Atribuição	$\nu(\text{PR})_{\text{l}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{PR})_{\text{c}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta(\text{PR})$
HMTP	$\nu_{\text{s}} (\text{PN})$	632	655	+23
	$\nu_{\text{a}} (\text{PN})$	740	754	+14
DMAP	$\nu_{\text{s}} (\text{PN})$	674	705	+31
	$\nu_{\text{a}} (\text{PN})$	756	768	+12
	$\nu(\text{PCl})$	538	585	+47
DDP	$\nu(\text{PN})$	726	737	+11
	$\nu_{\text{s}} (\text{PCl})$	518	566	+48
	$\nu_{\text{a}} (\text{PCl})$	565	600	+35
POCl_3	$\nu_{\text{s}} (\text{PCl})$	485	524	+39
	$\nu_{\text{a}} (\text{PCl})$	582	622	+40
TMPO	$\nu_{\text{s}} (\text{PC})$	669	690	+21
	$\nu_{\text{a}} (\text{PC})$	743	772	+29

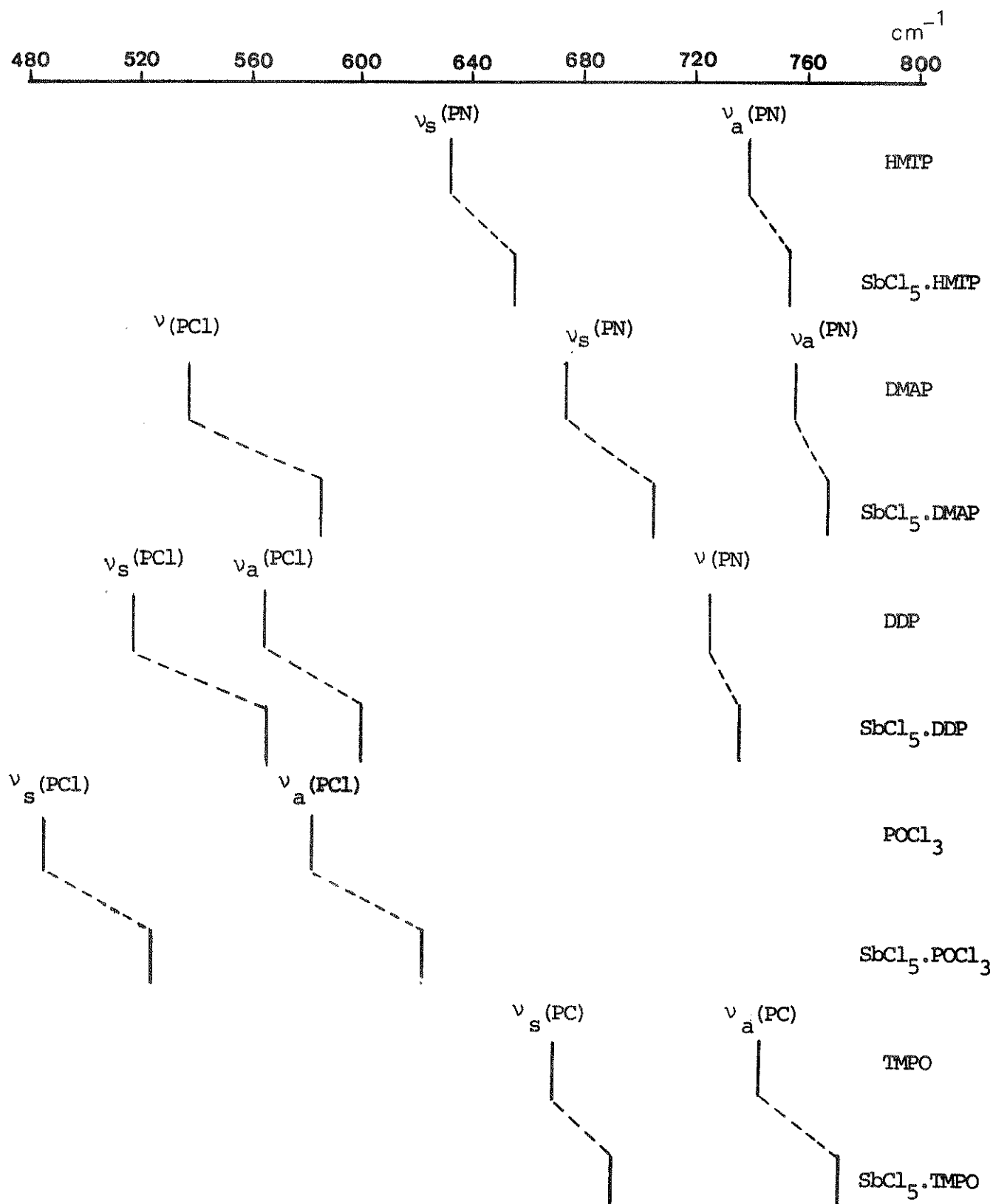


FIGURA 5.1.

Deslocamento das frequências $\nu(\text{PR})$ em complexos
 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OPR}_3$

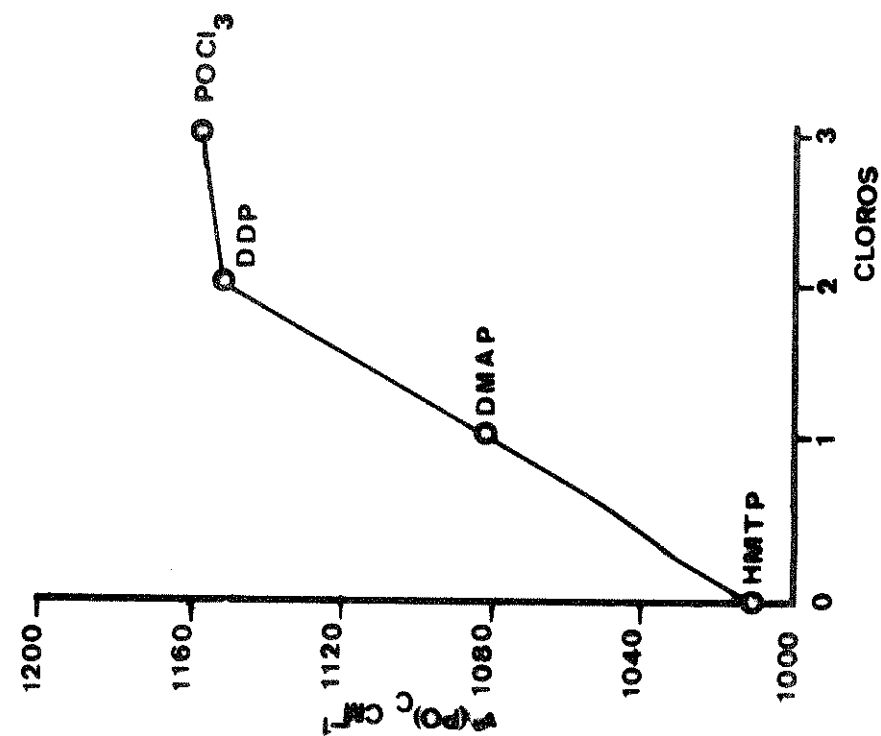


FIGURA 5.3

Variação da frequência PO (complexo) com o número de átomos de cloro

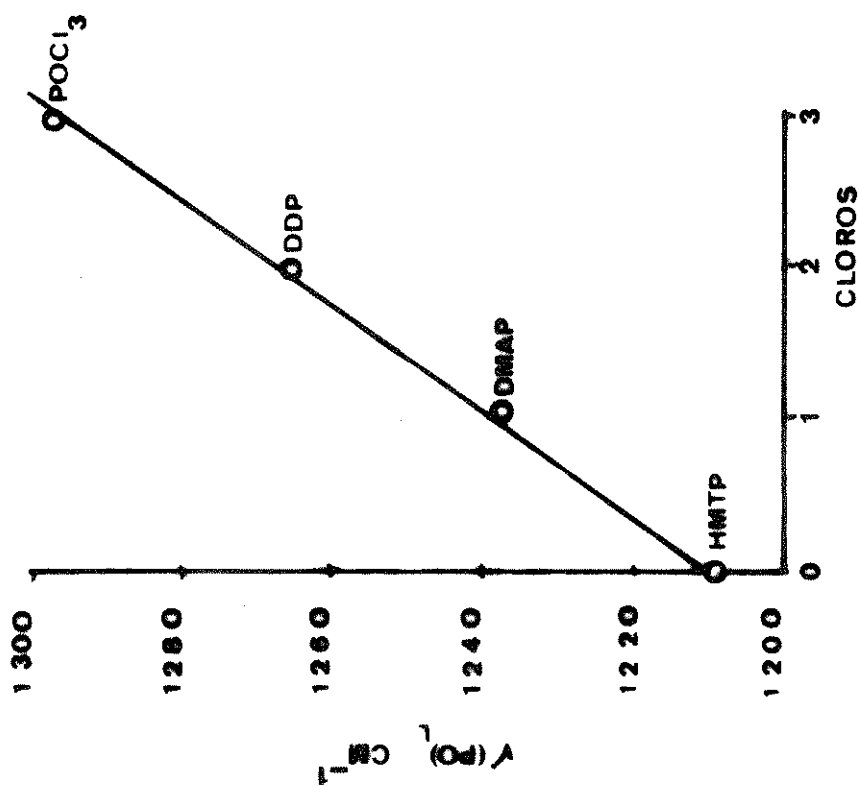


FIGURA 5.2

Variação da frequência PO (livre) com o número de átomos de cloro

tes dados poderiam sugerir que o poder doador do POCl_3 fosse maior que o TMPO , o que não é verdade, uma vez que é sabido que a influência dos cloros diminui a capacidade de participação dos elétrons do oxigênio na ligação doador-receptor (19). Este aspecto também foi observado, experimentalmente, por Kinell (23).

Devemos considerar, ainda, que para os complexos com os ligantes HMTP , DMP , DDP , onde há um deslocamento monotônico das frequências em relação ao nº de cloros, o critério de deslocamento de frequência não pode ser aplicado sem restrições.

5.a.2. Ligantes contendo Grupo $>\text{C}=\text{O}$

Os complexos envolvendo grupos $>\text{C}=\text{O}$, à semelhança dos fosfinóxidos, apresentam um deslocamento negativo da frequência de estiramento $\nu(\text{CO})$, após a complexação. Entretanto os valores são muito pequenos em relação aos deslocamentos apresentados pelos fosfinóxidos, como pode ser observado na tabela 5.3.

Tabela 5.3

Frequências observadas para $\nu(\text{CO})_l$ (livre) e $\nu(\text{CO})_c$ (complexado).

Ligante	$\nu(\text{CO})_l^a$	$\nu(\text{CO})_c$	$\Delta\nu(\text{CO})^b$
DMF	1672	1668	-4
DMA	1636	1626	-10
TMU	1635	1614	-21

^a frequências em cm^{-1} ;

^b $\Delta\nu(\text{CO}) = \nu(\text{CO})_l - \nu(\text{CO})_c$

Estes deslocamentos de freqüência podem ser interpretados como uma indicação da coordenação através do oxigênio, como geralmente ocorre para complexos onde o ligante apresenta o grupo $>C=O$ (24-27).

Também para o caso dos ligantes contendo $>C=O$ estes deslocamentos são explicados em termos de um fluxo de elétrons do oxigênio para o metal reduzindo, desta forma, a ordem da ligação $>C=O$, conseqüentemente sua constante de força e freqüência vibracional.

Os parâmetros de Raio $-X$ para os complexos $SbCl_5.DMF$ e $SbCl_5.TEC$ (TEC = carbonato de tetracloroetileno), tabela 5.4, mos

Tabela 5.4

Parâmetros de Raio $-X$ para complexos
contendo ligantes com grupo $>C=O$

	DMF	REF.	$SbCl_5.DMF$	REF.
$r(CO)$	1,20 Å	27	1,30 Å	28
$r(CN)$	1,34 Å	27	1,29 Å	28
	TEC	REF.	$SbCl_5.TEC$	REF.
$r(C=O)$	1,15 Å	29	1,22 Å	30
$r(C-O)$	1,33 Å	29	1,25 Å	30

tram que a distância r_{CO} sofre um aumento após a complexação, enquanto que as ligações adjacentes à carbonila, um decrêscimo. Este resultado está de acordo com o enfraquecimento da ligação carbono-oxigênio.

A magnitude do deslocamento da frequência $\nu(\text{CO})$ tem sido interpretada como uma medida do poder doador de elétrons destes ligantes. Uma interpretação deste tipo não leva em conta efeitos devidos aos acoplamentos desta vibração. Se analisarmos os resultados de análise de coordenadas normais, realizada para as amidas (27,31,32), podemos verificar que a distribuição de energia potencial para a frequência na região de $1600\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$, apresenta contribuição de $\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{CH})$, para a DMF; $\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN})$, para DMA e $\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{NCN})$, para a TMU. Estes resultados mostram que a frequência atribuída à $\nu(\text{CO})$, na verdade não é uma frequência pura. Tendo em vista este aspecto torna-se difícil determinar se este deslocamento se deve principalmente ao efeito de coordenação, ou a uma variação dos acoplamentos, já que, para o nosso caso, estes deslocamentos são pequenos. Este critério de deslocamento de frequência teria validade se os acoplamentos se mantivessem constantes após a complexação, o que só é possível determinar quantitativamente através de dados oriundos de uma análise de coordenadas normais.

Com relação às frequências devidas aos estiramentos $\nu(\text{CN})$ observamos que estas geralmente sofrem deslocamentos positivos contudo, da mesma maneira que o estiramento $\nu(\text{CO})$, estão muito acopladas e novamente é difícil dizer qual o efeito preponderante.

5.a.3. Ligantes contendo >S=O , >Se=O e >SO_2

Os complexos contendo os ligantes DMSO, SeOCl_2 e DMSO_2 , da mesma maneira que os ligantes contendo >P=O e >C=O , apresentaram deslocamentos negativos das frequências $\nu(\text{X=O})$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) em relação aos ligantes livres, denotando que a coordenação se dá via oxigênio. Na tabela 5.5 podem ser observadas as principais varia-

Tabela 5.5

Variação das frequências dos ligantes DMSO,
DMSO₂, SeOCl₂ após a formação do complexo.

	DMSO	SbCl ₅ .DMSO	Δν
ν(SO)	1044 ^a	878	-166
ν _S (CS)	675	686	+11
ν _A (CS)	697	728	+31
	DMSO ₂	SbCl ₅ .DMSO ₂	Δν
ν(SO)	1121, 1268	1042, 1277	-79, +9
ν _S (CS)	702	694	-8
ν _a (CS)	761	770	+9
	SeOCl ₂ ^b	SbCl ₅ .SeOCl ₂	Δν
ν(SeO)	952	759	-193
ν _S (SeCl)	388	410	+22
ν _a (SeCl)	347	402	+55

^a em cm⁻¹.

^b ref (33).

ções ocorridas nas frequências de grupo do ligante.

Para o caso dos ligantes DMSO e SeOCl_2 observamos um deslocamento positivo das frequências das ligações adjacentes à ligação $\text{X}=\text{O}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) após a complexação. Estes efeitos estão certamente relacionados com as modificações ocorridas nos parâmetros estruturais.

Os parâmetros de Raio-X mostram os seguintes valores para SeOCl_2 $|r(\text{SeCl}) = 1,70 \text{ \AA} \text{ } r(\text{SeO}) = 1,61 \text{ \AA} \text{ (34)}|$ e para o $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$ $|\bar{r}(\text{Se-Cl}) = 2,11 \text{ \AA}, \bar{r}(\text{SeO}) = 1,68 \text{ \AA} \text{ (35)}|$, dados estes que acompanham as variações de frequência.

No que se refere ao complexo com DMSO_2 , estudos de raio-X mostram que somente um grupo $\text{S}=\text{O}$ está ligado, sendo observados os seguintes valores: DMSO_2 $|r(\text{CS}) = 1,90 \text{ \AA}, r(\text{SO}) = 1,44 \text{ \AA} \text{ (36)}|$ e no complexo $|\bar{r}(\text{C-S}) = 1,70 \text{ \AA}, r(\text{S-O-M}) = 1,53 \text{ \AA} \text{ e } r(\text{SO}) = 1,46 \text{ \AA} \text{ (20)}|$. Notamos neste caso que apesar de uma variação significativa da distância $\bar{r}(\text{C-S})$ este fato não é refletido nas frequências.

5.a.4. Ligantes contendo Grupo $-\text{C}\equiv\text{N}$

Em princípio, poderíamos esperar que os ligantes contendo o grupo- $\text{C}\equiv\text{N}$ se comportassem de maneira análoga aos grupos $\text{X}=\text{O}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{Se}$) mostrando um deslocamento negativo desta frequência. Porém isto não ocorre, e muitos autores (37-45) têm verificado um aumento desta frequência após a complexação. Na tabela 5.6 são apresentados os resultados encontrados neste trabalho.

Estes deslocamentos de frequência são interpretados como uma indicação da coordenação através do átomo de nitrogênio.

Primeiramente estes deslocamentos foram atribuídos, por

Tabela 5.6

Frequências de $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ livre e $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ complexado (cm^{-1})

Ligante	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})_l$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})_c$	$\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
BN	2228	2264	+36
AN	2252	2313 (2303)	+61 (51)
ACN	2227	2274 (2285)	+47 (58)

Os valores () são corrigidos devido a ressonância de Fermi entre $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{C}) + \delta(\text{CH}_3)$ para AN, e $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{C}) + \delta(\text{CH}_2)$ para ACN.

Walton (46) e Purcell e Drago (47), principalmente a um aumento na constante de força da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$. Desta maneira este aumento na constante de força K_{CN} deveria refletir um decréscimo da distância $r(\text{C}\equiv\text{N})$ após a complexação, o que foi mostrado através da determinação dos parâmetros de raio- $\times$ dos compostos $\text{BCl}_3\cdot\text{AN}$, $\text{BF}_3\cdot\text{AN}$ e $\text{SnCl}_4\cdot 2\text{AN}$. Nestes casos, a distância $1,157 \text{ \AA}$ (48), na acetonitrila livre, passa para $1,122 \text{ \AA}$, $1,135 \text{ \AA}$ (49) e $1,088$ e $1,111 \text{ \AA}$ (50), respectivamente. O único complexo envolvendo SbCl_5 e nitrilas, cuja estrutura foi determinada, foi o $\text{SbCl}_5\cdot\text{AN}$ onde foi encontrado um valor de $1,18 \text{ \AA}$ (51), para $r(\text{C}\equiv\text{N})$. Acreditamos que este valor mereça maiores refinamentos, pois podemos esperar o mesmo tipo de comportamento.

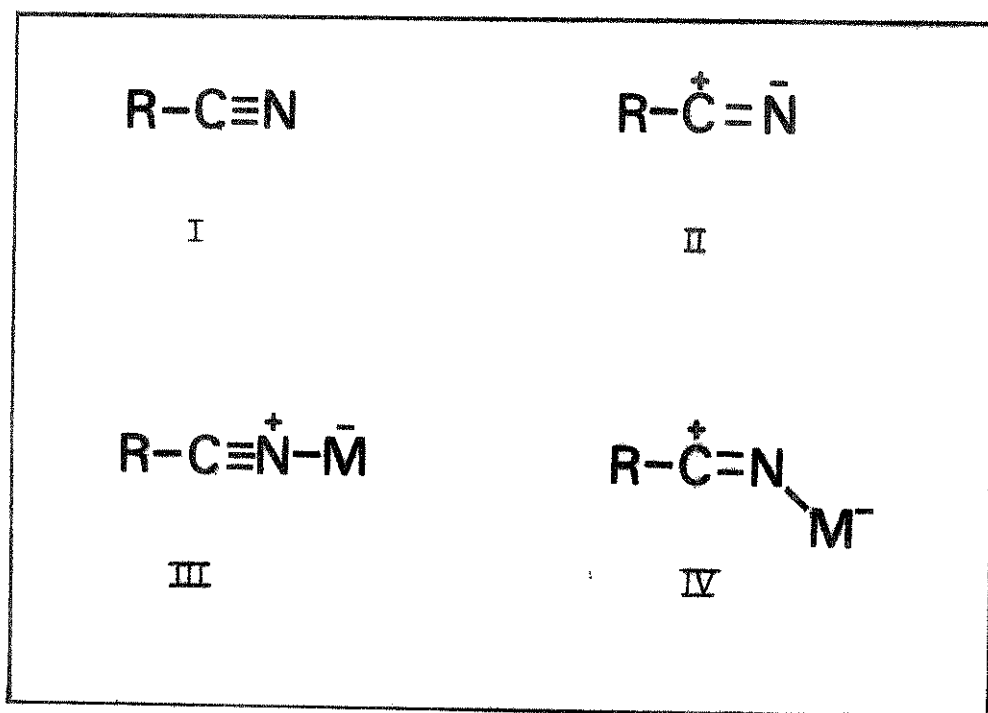
Purcell e Drago (47) admitem que o acoplamento entre as vibrações $\nu(\text{M}-\text{N})$ e $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ não cause um aumento substancial na frequência de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. Isto nos parece razoável já que podem ser encontrados casos onde os deslocamentos são da ordem de

100 cm^{-1} (52), casos estes que, certamente, não poderiam ser explicados admitindo-se somente o efeito de acoplamento. Tendo em vista este aspecto, alguns autores passaram a admitir que a maior contribuição ao aumento da frequência de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ seja uma modificação na estrutura eletrônica da ligação nitrila.

Uma explicação razoável parece ser a proposta por Gerrard e col. (53). Segundo estes autores a nitrila livre tem uma estrutura resultante de duas formas I, II como aparece na figura 5.4.

FIGURA 5.4.

Estrutura das Nitrilas e Complexos



Após a complexação poderíamos esperar as duas formas extremas III e IV. Desde que a ressonância entre III e IV envolve uma mudança de hibridização do átomo de nitrogênio, ela é muito improvável, e, desta maneira, espera-se que o complexo seja constituído inteiramente da forma III. Este fato leva a um aumento da ordem de ligação formal da ligação nitrila, em relação a acetonitrila livre composta de I e II, e explica o aumento da frequência e da cons-

tante de força K_{CN} .

Com relação às outras frequências, pudemos notar que a frequência estiramento $\nu(CC)$, no complexo com acetonitrila, sofreu deslocamento de $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ para frequências mais altas, o que pode ser entendido como um fortalecimento desta ligação. Ainda, para o mesmo complexo, a frequência devido a deformação linear $\delta(CCN)$ sofreu deslocamento positivo da ordem de 15 cm^{-1} fato, aliás, já verificado para outros complexos envolvendo acetonitrila como ligante (45).

No que se refere ao complexo de $SbCl_5 \cdot ACN$, não existe evidência de ligação π através da dupla ligação, caso isso ocorresse teríamos o desaparecimento da frequência de intensidade média que aparece na região de 1600 cm^{-1} (Raman).

A frequência atribuída à deformação $\delta(CCN)$, da ACN, também sofreu pequeno deslocamento ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$), para frequências mais altas, após a formação do complexo.

Também para o caso das nitrilas o estabelecimento de uma ordem de poder doador, levando em conta o deslocamento verificado na frequência $\nu(C \equiv N)$, é muito controvertida. Pelo fato de existir ressonância de Fermi entre o modo $\nu(C \equiv N)$ e a combinação dos modos $\nu(CC)$ e $\delta(CH_3)$, a atribuição desta frequência por vezes é ambígua, o que pode acarretar uma certa dificuldade em se estabelecer o deslocamento real da frequência.

5.b. Influência dos ligantes sobre as frequências de estiramento $\nu(SbCl)$.

Como sabemos, o $SbCl_5$ sofre uma profunda mudança em sua estereoquímica quando da formação de complexos do tipo $SbCl_5 \cdot L$. O $SbCl_5$, no estado líquido, apresenta uma simetria bipirâmide tri-

gonal (D_{3h}) (54) e, nos complexos $SbCl_5.L$, onde temos o número de coordenação seis, uma simetria localizada C_{4v} . Este fato implica numa mudança de hibridização do átomo de antimônio, que dá origem a uma simetria em que temos quatro átomos de cloro no plano equatorial e um trans ao ligante. Para este tipo de complexo seria esperado que um aumento no poder doador do ligante se refletisse no enfraquecimento das ligações $SbCl$, devido ao aumento da densidade eletrônica sobre o átomo do metal, e que as influências sofridas pelos halogênios pudessem ser diferentes para aqueles situados no plano equatorial e trans ao ligante.

Os parâmetros de raio-X conhecidos para os complexos $SbCl_5.POCl_3$ (1), $SbCl_5.SeOCl_2$ (35), $SbCl_5.DMF$ (28), $SbCl_5.TMPO$ (1), $SbCl_5.DMSO_2$ (1) mostram que as distâncias $Sb-Cl$ estão compreendidas entre os valores 2,32-2,34 Å, o que aparentemente sugere que o poder de coordenação do ligante tem pouco efeito sobre as mesmas. Contudo, as distâncias $Sb-O$, para os complexos citados, apresentam variações significativas: $SbCl_5.POCl_3$ (2,17 Å), $SbCl_5.SeOCl_2$ (2,08 Å), $SbCl_5.DMF$ (2,05 Å), $SbCl_5.TMPO$ (1,94 Å) e $SbCl_5.DMSO_2$ (2,12 Å).

Estas variações são devidas, pelo menos para o $POCl_3$ e $TMPO$, a uma maior carga efetiva sobre o átomo do oxigênio do último. Deve ser levada em consideração a eletronegatividade dos grupos ligados ao átomo de fósforo que confere ao $TMPO$ uma maior capacidade de doação do par de elétron isolado (19,55).

A análise da figura 5.5 revela que as frequências de estiramento $Sb-Cl$ sofrem deslocamentos com os diversos ligantes Odoadores, os quais estão colocados em ordem crescente de donicidade, do $POCl_3$ ao $HMTP$ (56). Podemos verificar que a frequência atribuída ao estiramento $\nu(SbCl)_{eq}$, de espécie a_1 , sofre um deslo-

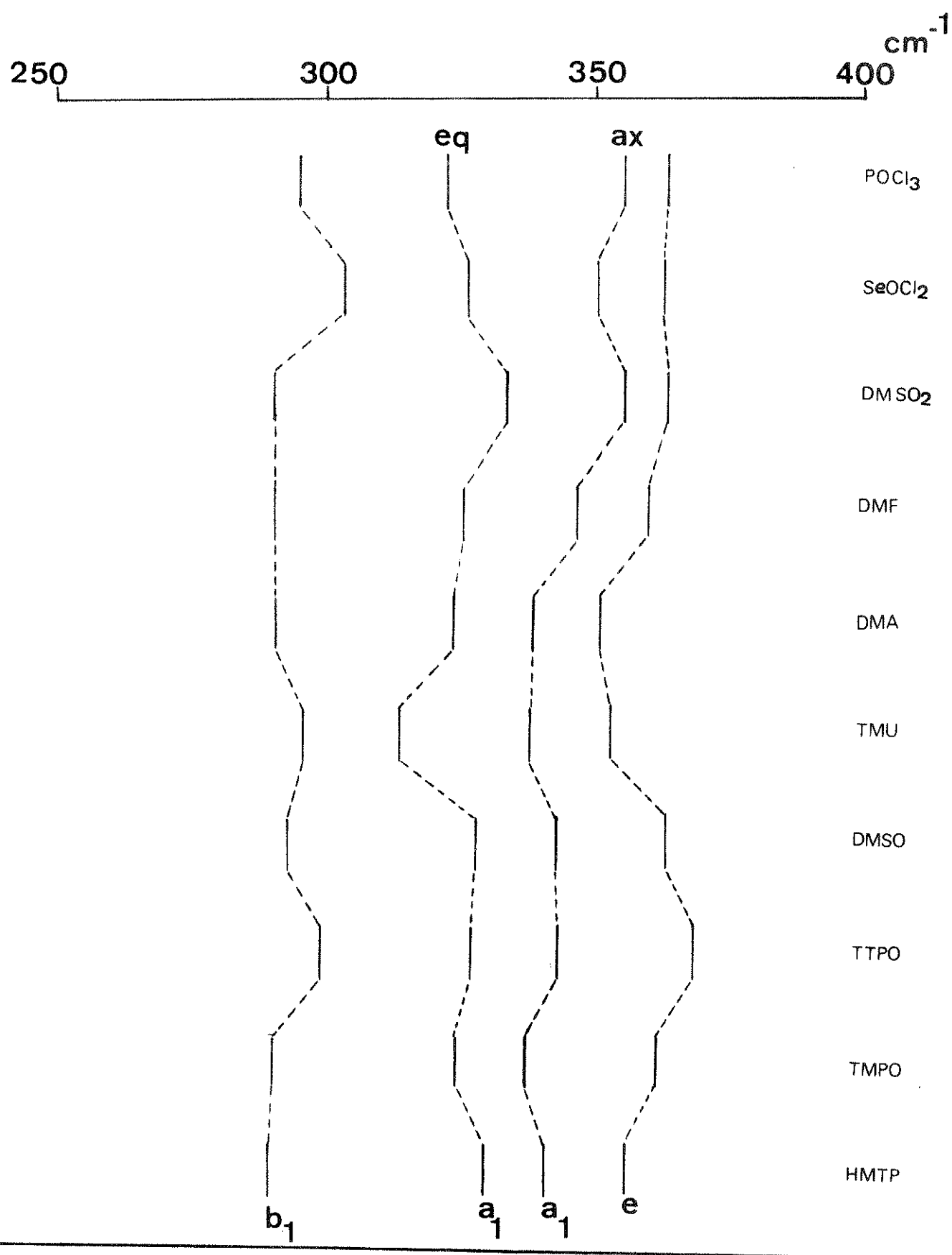


FIGURA 5.5

Variação das frequências de estiramento
 SbCl com Donicidade (O-doadores)

camento - com exceção do complexo $\text{SbCl}_5\cdot\text{TMU}$ - dentro de uma faixa de $\sim 10\text{ cm}^{-1}$; enquanto que a frequência de estiramento $\nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}$, da mesma espécie, da ordem de 20 cm^{-1} . A maior variação desta última, provavelmente, está relacionada com a maior variação da covalência da ligação Sb-Cl axial causada por uma maior transferência de elétrons do antimônio para o cloro, como já fora sugerido pela interpretação de resultados provenientes de estudos de espectroscopia Mössbauer de ^{121}Sb , e Ressonância de Quadrupolo Nuclear de ^{35}Cl (57,58).

Devemos considerar que a análise feita até aqui seria mais precisa se as frequências fossem totalmente puras, o que não ocorre. A análise da distribuição de energia potencial (tabelas 4.10 a 4.21), para os complexos estudados, mostra um certo grau de acoplamento se verificando em maior extensão para o complexo $\text{SbCl}_5\cdot\text{TMU}$ (tabela 4.18), o que explicaria o desvio observado.

A figura 5.6 apresenta as variações ocorridas nas frequências de estiramento $\nu(\text{SbCl})$, para os complexos contendo nitrilas como ligante. De modo geral, as frequências de estiramento $\nu(\text{SbCl})$ apresentam valores maiores que os observados, para o caso dos O-doadores, o que sugere que a interação entre o SbCl_5 e os ligantes N-doadores é mais fraca.

A análise de coordenadas normais (tabelas de 4.22 a 4.27) mostra que as frequências de estiramento antimônio-cloro apresentam a ordem $\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}(a_1) > \nu(\text{SbCl})_{\text{ax}}(a_1)$, onde temos uma situação contrária àquela dos O-doadores. Neste caso, são as frequências de estiramento $\nu(\text{SbCl})_{\text{eq}}(a_1)$ que sofrem maiores deslocamentos quando o poder doador do ligante varia. Os deslocamentos observados para BN, AN e PN estão de acordo com a donicidade crescente ($\text{BN} < \text{AN} < \text{PN}$).

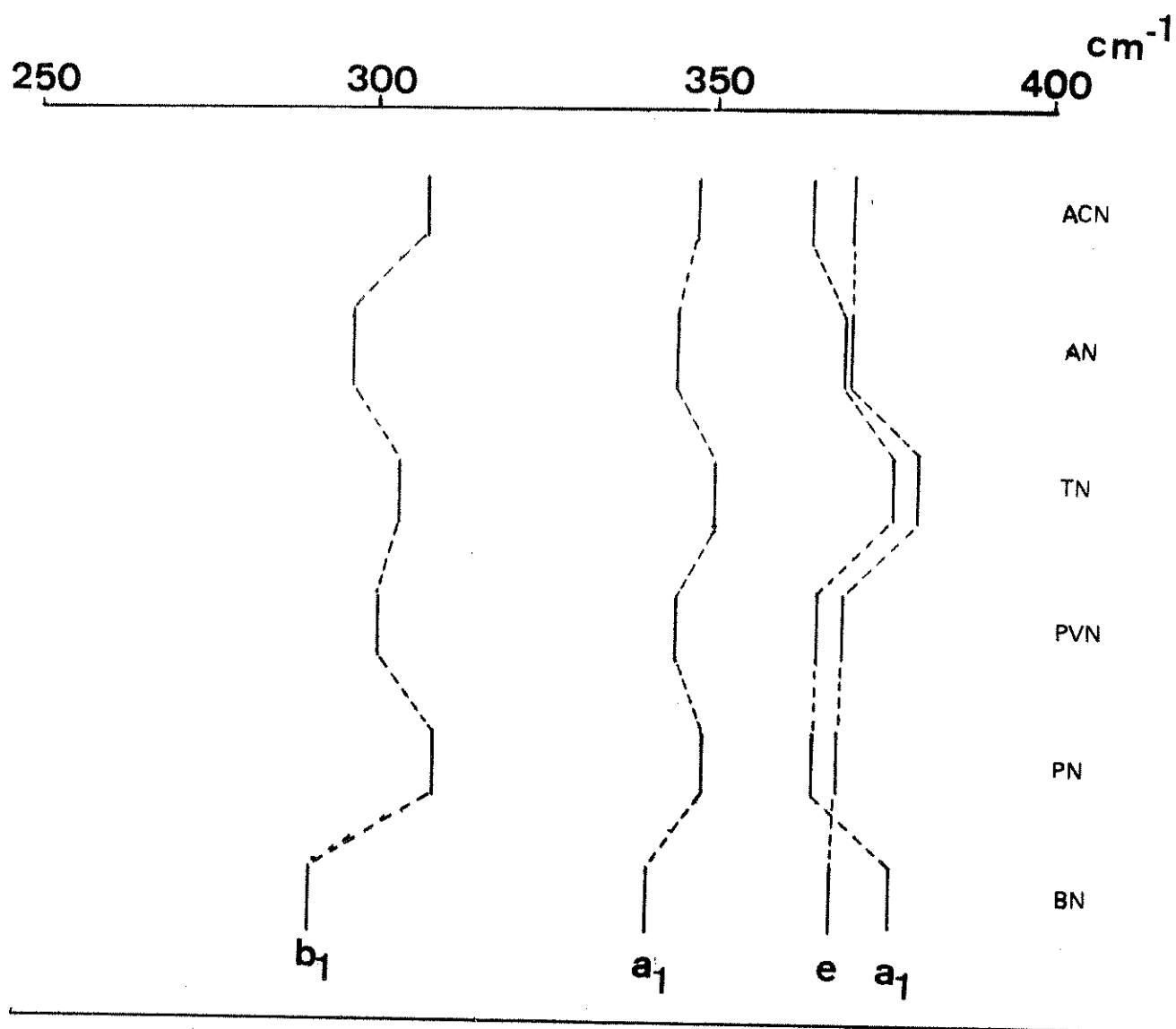


FIGURA 5.6.
 Variação das frequências SbCl
 para as Nitrilas (N-doadores)

Este resultado é interessante pois que, apesar de estar de acordo com a escala de donicidade de Gutmann (56), a frequência de estiramento equatorial, em princípio, parece ser a mais afetada pela coordenação.

5.c. Correlações entre constantes de força e poder doador dos ligantes.

5.c.1. Ligantes O-doadores

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

Analisando os complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_n \text{Cl}_{3-n}$, verificamos que, à medida que vamos aumentando o número de cloros no ligante, diminuimos seu poder doador. A figura 5.7 mostra que existe uma correlação entre $K(\text{SbO})$ e poder doador do ligante visto que, quando aumentamos progressivamente os cloros, temos uma diminuição da constante de força. Este resultado pode mostrar que tal critério nos dá uma boa informação do que ocorre quando temos a complexação, já que enfocamos diretamente a ligação formada, e, não, os efeitos que ela causa na estrutura eletrônica do ligante (deslocamento de frequência). Em princípio, poderíamos esperar que a frequência $\nu(\text{SbO})$ mostrasse uma boa correlação com o aumento progressivo dos átomos de cloro - contudo, pela figura 5.8, verificamos que esta correlação não é tão boa quanto a primeira, o que novamente nos coloca a necessidade de levarmos em conta os a-

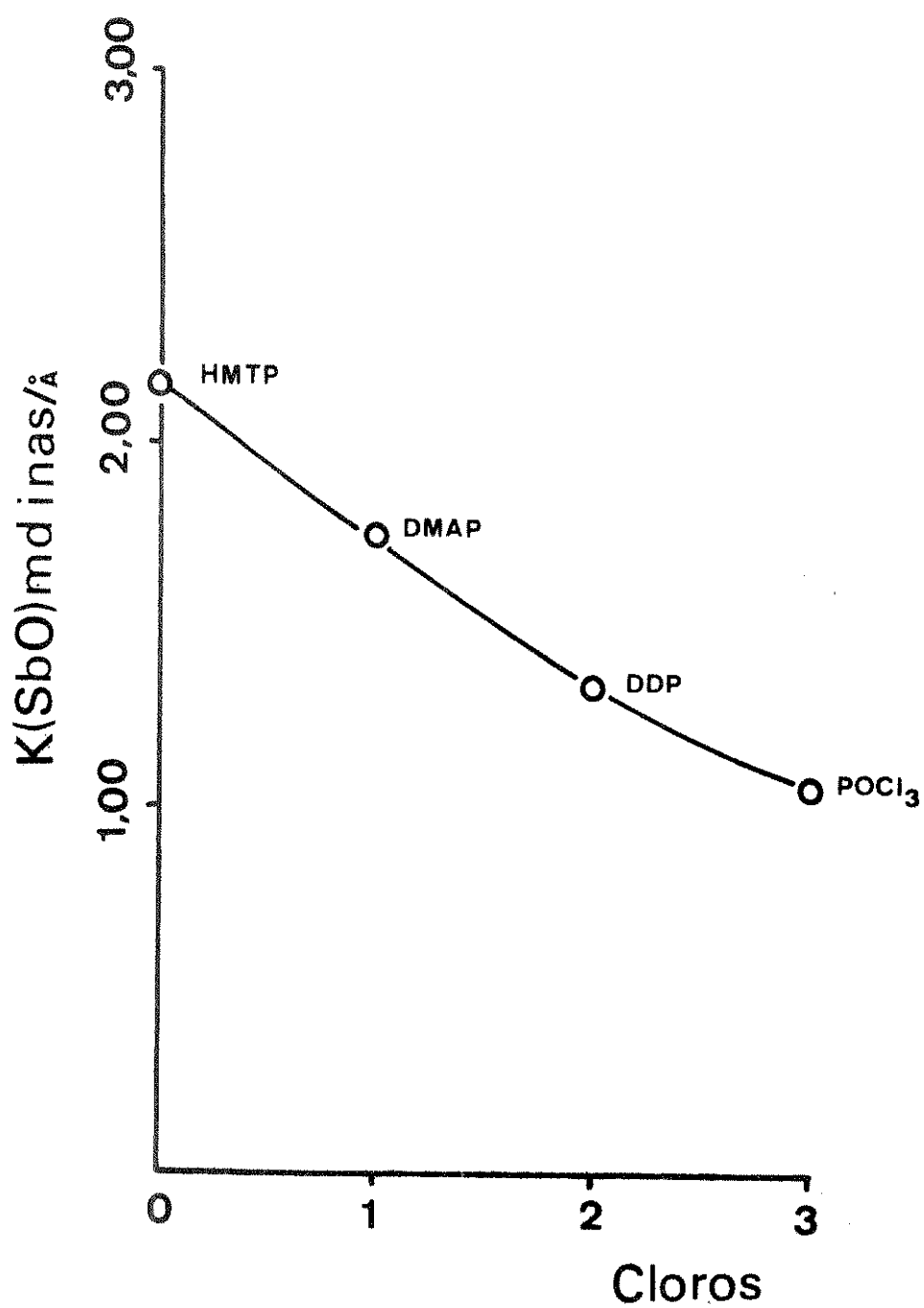


FIGURA 5.7.

Correlação entre $K(\text{SbO})$ e número de átomos de Cloro para os complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_n \text{Cl}_{3-n}$

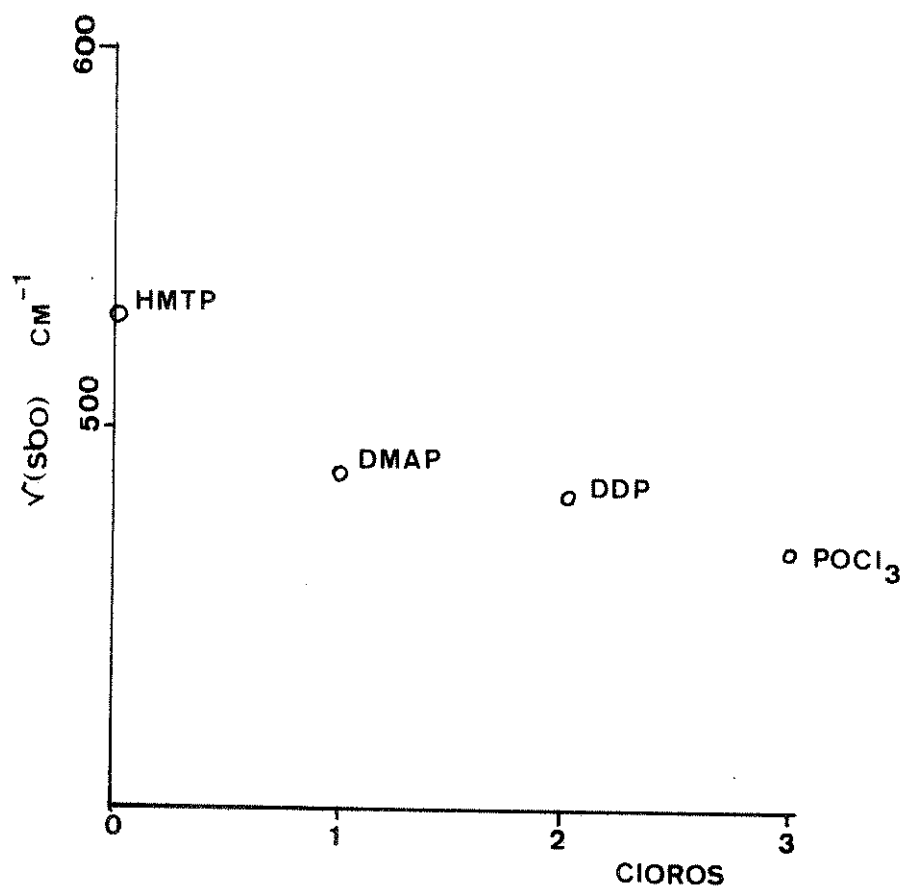
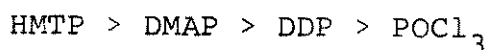


FIGURA 5.8.

Correlação entre frequências observadas de estiramento SbO e o número de átomos de Cloro para os complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_n \text{Cl}_{3-n}$

coplamentos vibracionais.

Apesar de não ser conhecido o "donor number" para os ligantes DMAP e DDP, na série $OP(N(CH_3)_2)_nCl_{3-n}$ eles podem ser classificados como segue:



Lembrando que o "donor number" mede a disponibilidade do par de elétrons livres do doador na interação com o receptor, bem como interações mais fracas como, dipolo-dipolo, íon-dipolo e efeitos estéricos, pode ser observado na figura 5.9 que, aumentando a densidade de carga negativa sobre o átomo de oxigênio, aumenta a donicidade. Em outras palavras, a transferência da densidade eletrônica é mais efetiva com o aumento da donicidade, levando em conta que os outros fatores mencionados contribuem em menor extensão.

Tendo em vista estas colocações podemos sugerir, com boa aproximação, que as constantes de força podem, então, ser correlacionadas com o parâmetro de Gutmann, como vemos na figura 5.10.

Todavia, podemos observar que para os complexos $SbCl_5 \cdot DMSO$ e $SbCl_5 \cdot SeOCl_2$ temos um desvio razoável da curva. Estes ligantes têm em comum a presença do par isolado no átomo ligado ao oxigênio, o que não ocorre nos demais casos. Sendo assim, o par de elétrons pode interagir na solução de maneira significativa, resultando numa menor disponibilidade do par de elétrons isolado do oxigênio e, conseqüentemente, um menor valor de $D_{N.SbCl_5}$ ("donor number").

No caso do complexo $SbCl_5 \cdot SeOCl_2$, o sólido pertence ao grupo espacial $P2_1/c$, com oito moléculas por cela unitária (35). As distâncias inter e intra-moleculares do Se aos átomos de cloro ($3,01$ e $3,75 \text{ \AA}$) poderiam sugerir uma interação através do par i-

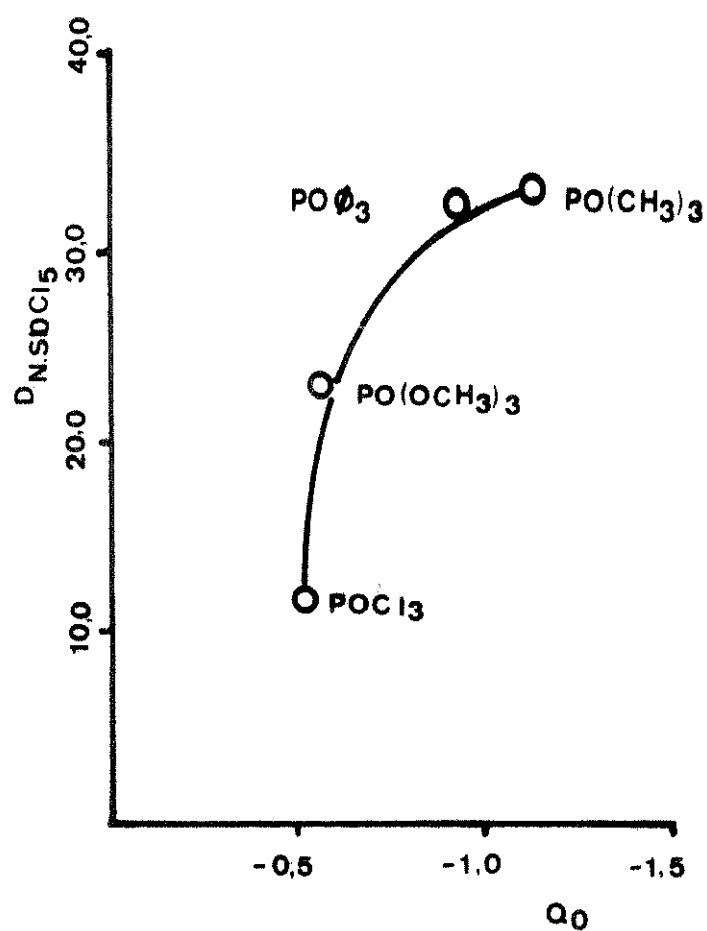


FIGURA 5.9.

Variação da Donicidade versus a carga (Q_O)
sobre o átomo de Oxigênio

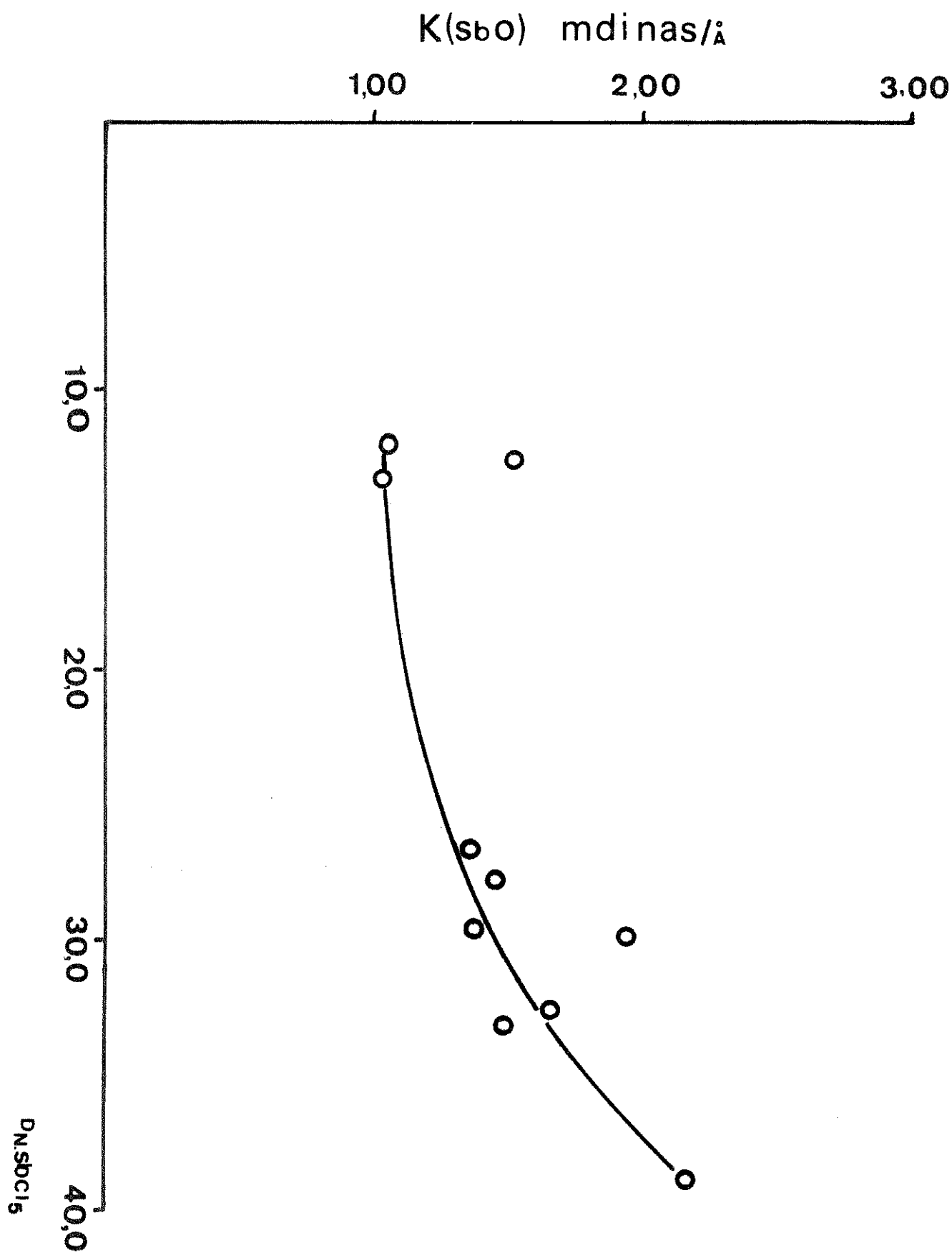


FIGURA 5.10.
Correlação entre $K(SbO)$ e Donicidade ($D_{N.SbCl_5}$)

solado, desde que a soma dos raios de Wander Waals $\text{Se} \dots \text{Cl}$ é de $3,40 \text{ \AA}$. Esta interação poderia ocorrer principalmente com o cloro axial da molécula vizinha, ou com o cloro equatorial da própria molécula. Contudo, levando-se em conta o caráter direcional do par isolado conclue-se que, se esta interação existir, ela certamente será muito pequena (35). A evidência de que a coordenação no $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$ é mais forte do que a esperada pela escala de Guttmann, é a comparação entre sua distância $\text{Sb}-\text{O}$ ($2,08 \text{ \AA}$) e a do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ ($2,17 \text{ \AA}$) (1). Este valor está mais próximo do valor observado para o complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMF}$, onde a distância SbO é $2,05 \text{ \AA}$ (28).

Para o caso do $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO}$ já foram observadas irregularidades, quando da tentativa de correlacionar o seu poder doador com parâmetros provenientes de estudos de espectroscopia Mössbauer (57).

Nas figuras 5.11, 5.12 e 5.13 são apresentadas as variações das constantes de força $K(\text{MX})_{\text{ax}}$, $K(\text{MX})_{\text{eq}}$ e $I(\text{ML}, \text{MX})$, com o "donor number" ($D_{\text{N}} \cdot \text{SbCl}_5$).

Os resultados mostram que o efeito de coordenação aumenta a densidade eletrônica no metal, causando uma diminuição da constante de força de estiramento antimônio-cloro, na série do POCl_3 ao HMTF. Uma análise mais acurada revela que $K(\text{MX})_{\text{ax}}$ decresce mais rapidamente que $K(\text{MX})_{\text{eq}}$. Este decréscimo mais pronunciado pode ser explicado através da influência trans, onde teríamos uma maior polarização da ligação SbCl trans ao ligante, com o aumento da donicidade do mesmo. Uma interação do tipo π , envolvendo elétrons $p\pi$ do oxigênio, $d\pi$ do metal e π do cloro ($\text{O}_{p\pi} - \text{Sb}_{d\pi} - \text{Cl}_{\text{ax}, p\pi}$) nos parece, também, ser razoável. Pela figura 5.14, observamos que a constante de força de interação $I(\text{MX}, \text{ML})_t$ aumenta à medida

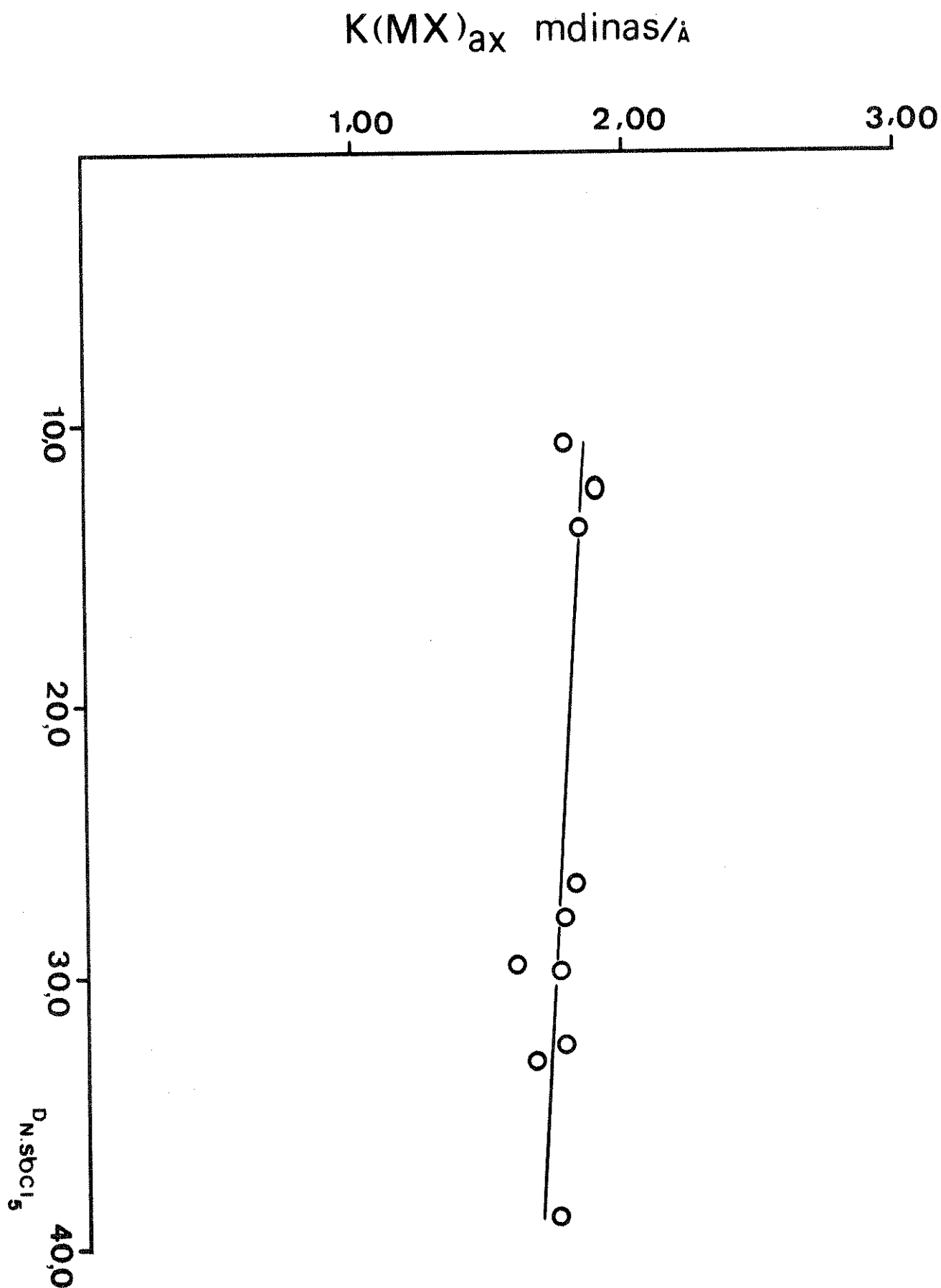


FIGURA 5 11.
 Variação da constante de força $K(MX)_{ax}$ com
 a Donicidade $(D_{N.SbCl_5})$

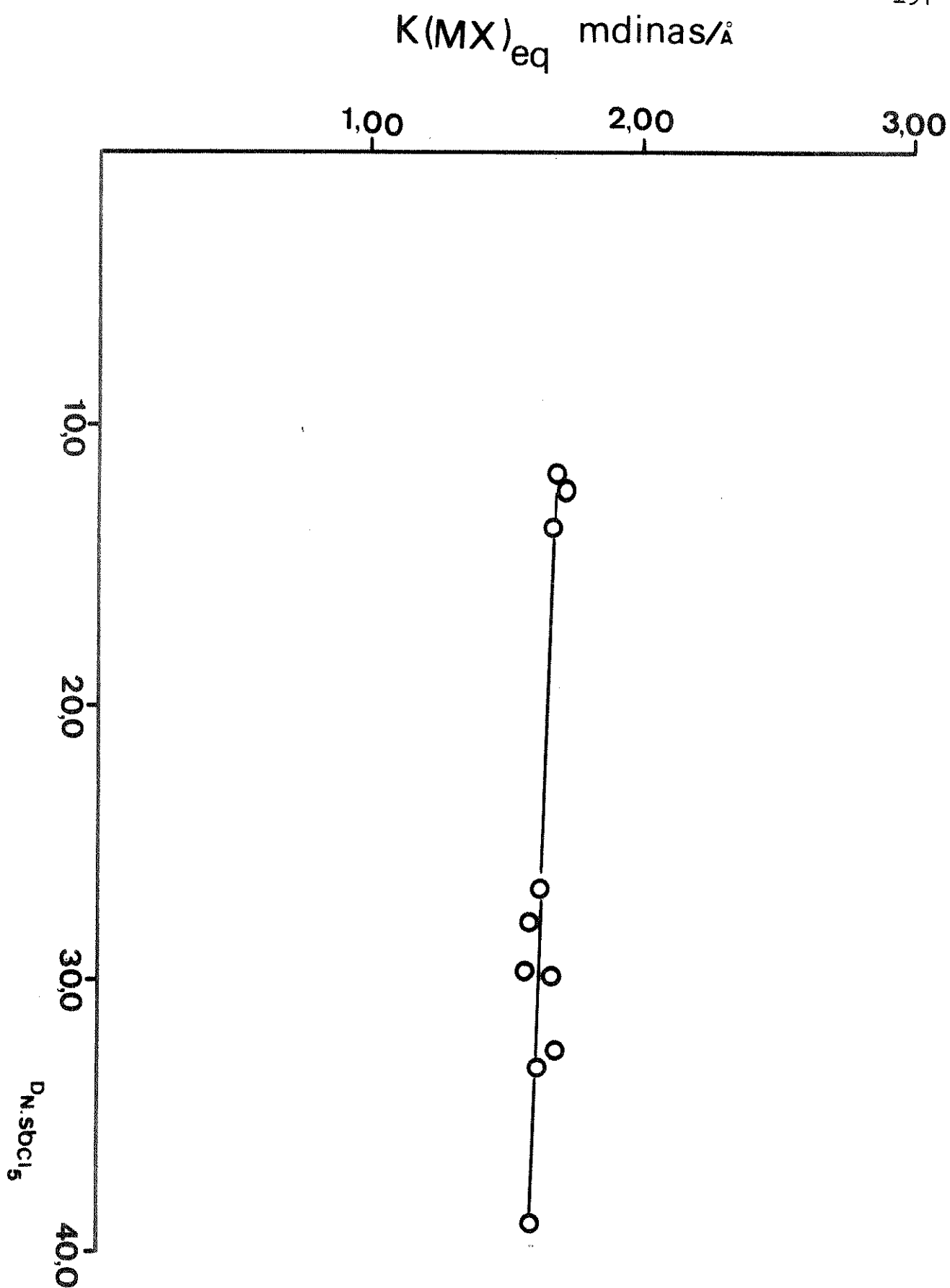


FIGURA 5.12.
 Variação da constante de força $K(MX)_{eq}$ com
 a Donicidade ($D_{N.SbCl_5}$)

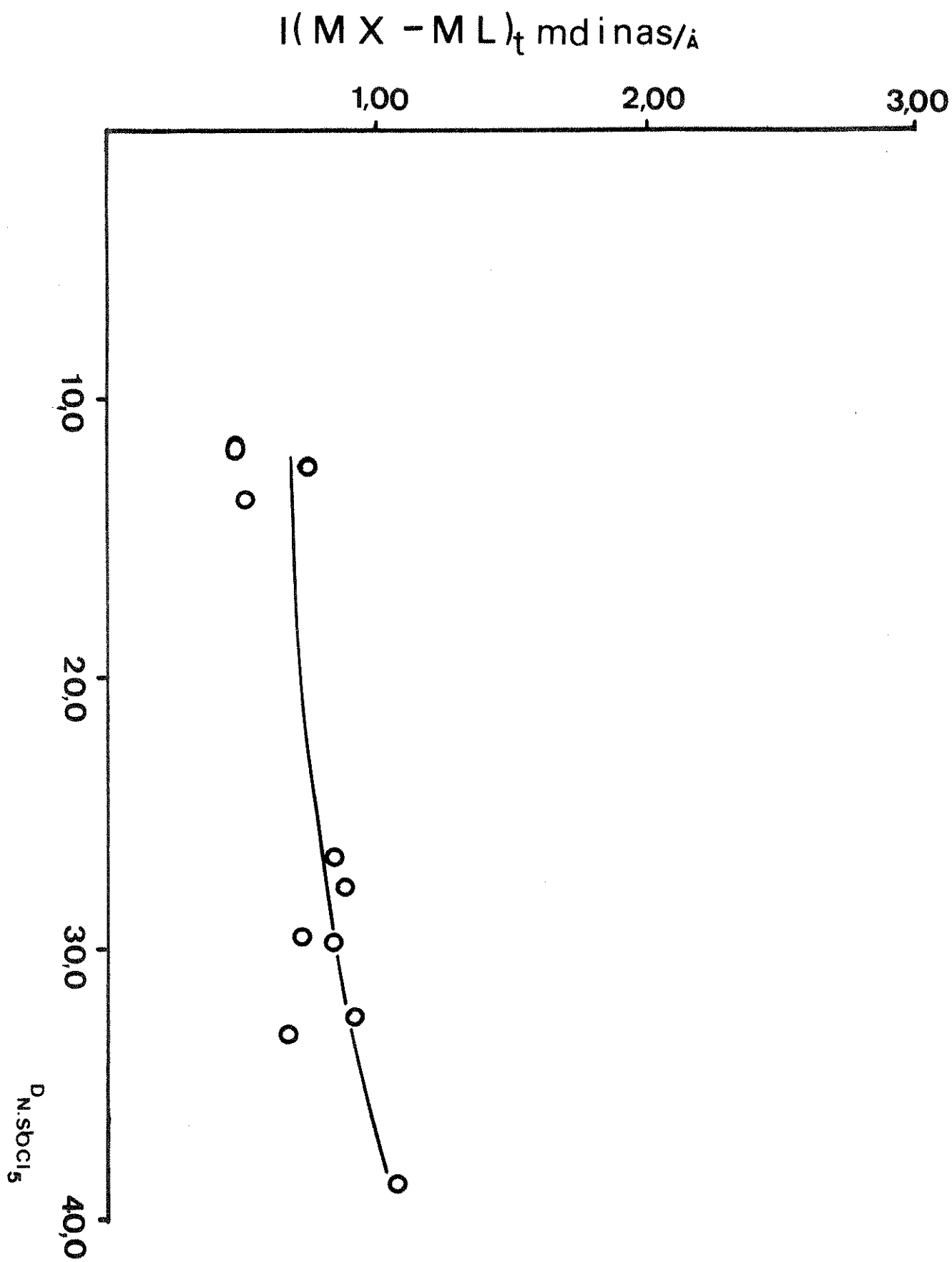


FIGURA 5.13.
Variação da constante de força $I(MX-ML)_t$ com
a Donicidade $(D_{N.SbCl_5})$

que a donicidade aumenta, o que está de acordo com as colocações feitas.

5.c.2. Ligantes N-doadores

Com relação às nitrilas, as constantes de força mostradas nas tabelas de 4.22 a 4.27 sugerem que o esquema de ligação metal-ligante apresenta particularidades não observadas nos complexos contendo O-doadores.

Em primeiro lugar, verificamos que as constantes de força $K(\text{SbL})$ são relativamente menores que as calculadas para os outros ligantes e, principalmente, que apresentam valores muito próximos. Isto nos leva a confirmar que a ligação SbN é mais fraca que a ligação SbO , e que a variação do substituinte R da nitrila não parece alterar em grande extensão a sua habilidade de coordenação. Apesar do poder doador da benzonitrila ser menor que o da acetoni-trila e propionitrila (56), observa-se que $K(\text{SbN})$ não segue a mesma ordem, como foi observado por outros autores (57).

No que diz respeito às constantes de força $K(\text{MX})$ observamos que a separação entre equatorial e axial é muito pequena, o que sugere que as ligações SbCl são praticamente iguais. Parece razoável admitir que, para as nitrilas, a influência trans, devido ao efeito da ligação de caráter sigma (σ), é a mais importante; e que a interação π , nestes casos, é pequena. Se a interação π fosse importante era de se esperar que a frequência $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ abaixasse após a complexação, devido a delocalização dos elétrons π da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ com o metal e o halogênio, o que já vimos que não ocorre.

Nos complexos com nitrilas verificamos que a interação

$I(MX,ML)_c$ é maior que a interação $I(MX,ML)_t$, fato que poderia ser explicado admitindo-se um esquema $(CN_{\pi}-M_{d\pi}-Cl_{cis,p\pi})$. Se analisarmos a magnitude da interação $(MX,ML)_t$ dos complexos com O-doadores, e $(MX,ML)_c$ com N-doadores, verificamos que a última é menor, o que é de se esperar levando em consideração que a influência cis geralmente é menor que influência trans.

5.d. Conclusão

Ao término deste trabalho podemos tirar algumas conclusões que nos parecem de valia:

- o método de síntese desenvolvido pode ser aplicado, com sucesso, quando trabalhamos com sistemas onde a umidade tem caráter crítico. Algumas sínteses, por nós realizadas, tomando precauções normais a esse tipo de sistema, mostraram um espectro vibracional com diferenças marcantes dos aqui analisados;
- a necessidade de se desenvolver técnicas especiais de espectroscopia infra-vermelho para compostos com estas características, já que a tentativa exaustiva de obtenção dos espectros, usando técnicas convencionais, se mostrou infrutífera;
- a classificação do poder doador dos ligantes através dos deslocamentos de frequência (sítio de coordenação) pode levar a ambiguidade, como observado para a série $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_n \text{Cl}_{3-n}$;
- apesar das limitações impostas pelo uso de um modelo aproximado onde, muitas vezes, não são considerados todos os acoplamentos vibracionais, a análise de coordenadas normais nos permite tirar razoáveis informações sobre a natureza das ligações químicas do receptor;
- salvo as exceções discutidas, realmente existe uma correlação entre $K(\text{SbO})$ e a escala de donicidade de Gutmann, correlação essa que deve ter seu estudo estendido para toda a escala. Esta correlação para as nitrilas parece estar menos evidenciada devido à pequena variação de seu poder doador.

5.e. Bibliografia

1. I. Lindqvist e C. I. Branden, *Acta Cryst.*, 12, 642 (1959);
C. I. Branden e I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, 17, 353 (1963).
2. J. C. Sheldon e S. Y. Tyree, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4775 (1958).
3. N. M. Karayannis, C. M. Mikulski, L. L. Pytlewski e M. M. Labes, *Inorg. Chem.*, 9, 582 (1970).
4. B. E. Bridgland e W. R. Mc Gregor, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1729 (1970).
5. D. M. L. Goodgame e F. A. Cotton, *J. Chem. Soc.*, 2298 (1961).
6. M. J. Frazer, W. Gerrard e R. Twaits, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 637 (1963).
7. S. H. Hunter, R. S. Nyholm e G. A. Rodley, *Inorg. Chim. Acta*, 3, 631 (1969).
8. F. Mani, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7, 447 (1971).
9. D. Brown, J. F. Easey e J. G. H. du Preez, *J. Chem. Soc. (A)*, 258 (1966).
10. D. Brown, J. Hill e C. E. F. Rickard, *J. Less-Common Met.*, 20, 57 (1970).
11. D. Brown, J. Hill e C. E. F. Rickard, *J. Chem. Soc. (A)*, 476 (1970).
12. D. Brown, J. Hill e C. E. F. Rickard, *J. Chem. Soc. (A)*, 497 (1970).
13. J. Goffart e G. Duyckaerts, *Anal. Chim. Acta*, 46, 91 (1969).
14. L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson e J. C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5117 (1964).
15. F. A. Cotton, R. D. Barnes e E. Bannister, *J. Chem. Soc.*, 2199 (1960).
16. J. Goubeau e A. Lentz, *Spectrochim. Acta*, 27A, 1703 (1971).
17. Y. Gushikem, O. L. Alves, Y. Hase e Y. Kawano, *J. Coord. Chem.*, 6, 179 (1977).
18. P. Gans, "Vibrating Molecules - An introduction to the interpretation of infrared and Raman Spectra", Chapman & Hall, London, 191 (1971).
19. T. N. Naumova, T. S. Vvendenskaya e B. D. Stepin, *Russ. Chem. Rev.*, 41, 485 (1972).

20. I. Lindqvist, "Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds", Springer-Verlag, Berlin (1963).
21. L. O. Brockway e J. Y. Beach, J. Am. Chem. Soc., 60, 1836 (1938).
22. H. Rojhtantalab, J. W. Nibler e C. J. Wilkins, Spectrochim. Acta, 32A, 519 (1976).
23. P. O. Kinnel, I. Lindqvist e M. Zackrisson, Acta Chem. Scand., 13, 190 (1959).
24. M. Zackrisson e I. Lindqvist, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 69 (1961).
25. M. Zackrisson, Acta Chem. Scand., 15, 1784 (1961).
26. A. J. Carty, Canad. J. Chem., 44, 1881 (1966).
27. G. Kaufmann e M. J. F. Leroy, Bull. Soc. Chim. France, 402 (1967).
28. L. Brun e C. I. Bränden, Acta Cryst., 20, 749 (1966).
29. V. Guttmann, Coord. Chem. Rev., 15, 207 (1975).
30. H. Kietaibl, H. Vollenkle e A. Wittmann, Monatsh. Chem., 103, 1360 (1972).
31. C. G. Lagrange, M. T. Forel, Bull. Soc. Chim. France, 1329 (1971).
32. C. N. Rao, G. C. Chaturvedi, R. K. Gosavi, J. Mol. Spectrosc., 28, 526 (1968).
33. K. Nakamoto, "Infra-Red Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York (1963).
34. K. Ramaswamy e S. Jayaraman, J. Mol. Struct., 7, 470 (1971).
35. Y. Hermodsson, Acta Chem. Scand., 21, 1313 (1967).
36. M. W. Lister e L. E. Sutton, Trans Faraday. Soc., 35, 495 (1939).
37. D. M. Byler e D. F. Shriver, Inorg. Chem., 13, 2697 (1974).
38. M. Masson, Z. Payne, M. J. L. Leroy, Spectrochim. Acta, 33A, 37 (1977).
39. B. Swanson e D. F. Shriver, Inorg. Chem., 9, 1406 (1970).
40. R. J. Kern, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 5 (1963).
41. G. W. A. Fowles, K. F. Gadd, D. A. Rice, J. B. Tomkins e R. A. Walton, J. Mol. Struct., 6, 412 (1970).
42. G. W. A. Fowles e K. F. Gadd, J. Chem. Soc. (A), 2232 (1970).
43. K. Kawai e I. Kanesaka, Spectrochim. Acta, 25A, 263 (1969).

44. G. A. Ozin e R. A. Walton, J. Chem. Soc. (A), 2236 (1970).
45. Y. Hase, C. Airoidi, Y. Gushiken e Y. Kawano, Spect. Lett., 9, 177 (1976).
46. R. A. Walton, Quart. Rev., 19, 126 (1965).
47. K. F. Purcell e R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 88, 919 (1966).
48. L. E. Sutton, "Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Special Publication n° 18, The Chemical Society, London, 77s (1965).
49. D. M. Barnhardt, Inorg. Chem., 7, 1135 (1968).
50. M. Webster e H. E. Blayden, J. Chem. Soc. (A), 2443 (1969).
51. H. Binas, Z. anorg. allgem. Chem., 352, 271 (1967).
52. H. J. Coerver e C. Curran, J. Am. Chem. Soc., 80, 3522 (1958).
53. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora e J. W. Wallis, J. Chem. Soc., 2182 (1960).
54. S. M. Ohlberg, J. Am. Chem. Soc., 81, 811 (1959).
55. E. L. Wagner, J. Am. Chem. Soc., 85, 161 (1963).
56. V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer-Verlag, Wien (1968).
57. J. M. Friedt e G. K. Shenoy e M. Burgard, J. Chem. Phys., 59, 4468 (1973).
58. M. Burgard e E. A. C. Lucken, J. Mol. Struct., 14, 397 (1972).

6. SUMÁRIO

6.a. Sumário

Este trabalho descreve a síntese dos complexos de SbCl_5 com O- e N-doadores de fórmula geral $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ onde $\text{L} = \text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$, $\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{Cl}$, $\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{Cl}_2$, OPCl_3 , $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{OCN}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $\text{OCN}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$, $\text{OC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$, $\text{OS}(\text{CH}_3)_2$, $\text{O}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, OSeCl_2 , NCCH_3 , $\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_5)$ e NCCHCH_2 .

Os espectros vibracionais Raman e infra-vermelho destes complexos foram medidos, respectivamente, na região de frequência de $4000\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ e de $4000\text{--}160\text{ cm}^{-1}$. As atribuições tentativas foram feitas considerando uma simetria C_{4v} para o SbCl_5O e SbCl_5N e, pela comparação das frequências do ligante antes e após a complexação.

Uma análise de coordenadas normais foi feita para o "esqueleto" SbCl_5L ($\text{L}=\text{O}$ e N) assumindo um modelo aproximado (C_{4v}). Para reproduzir as frequências observadas, as constantes de força foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

A influência do poder doador dos ligantes foi discutida em termos dos deslocamentos de frequência do ligante e do "esqueleto". As constantes de força calculadas $K(\text{ML})$, $K(\text{MX})_{\text{ax}}$, $K(\text{MX})_{\text{eq}}$ e $I(\text{MX},\text{ML})$, foram correlacionadas com o "donor number" de Gutmann; as diferenças entre os sistemas $\text{C}\equiv\text{N} \rightarrow \text{Sb}$ e $\text{X}-\text{O} \rightarrow \text{Sb}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{C}, \text{S}$ e Se), também foram analisadas.

6.b. Summary

This work describes the synthesis of the SbCl_5 complexes with Oxo- and N- donors of general formula $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ where $\text{L} = \text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$, $\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{Cl}$, $\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{Cl}_2$, OPCl_3 , $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{OCN}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $\text{OCN}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$, $\text{OC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$, $\text{OS}(\text{CH}_3)_2$, $\text{O}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, OSeCl_2 , $\text{NC}(\text{CH}_3)$, $\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_5)$ e NCCHCH_2 .

The vibrational spectra Raman and infrared of these complexes were measured, respectively, in the frequency region from $4000\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ and from $4000\text{--}160\text{ cm}^{-1}$. The tentative assignments were made considering a C_{4v} symmetry to the SbCl_5O and SbCl_5N , and comparing the ligand frequencies before and after the complexation.

A normal coordinate analysis was carried out for the skeleton SbCl_5L ($\text{L} = \text{O}$ e N) assuming an approximate model (C_{4v}). The force constants were adjusted by the least square method to reproduce the observed frequencies.

The influence of donor strength of the ligands was discussed in terms of ligand and skeleton frequency shifts. The calculated force constants $K(\text{ML})$, $K(\text{MX})_{\text{ax}}$, $K(\text{MX})_{\text{eq}}$ and $I(\text{MX}, \text{ML})$, were correlated with Gutmann's donor number; the differences between the systems $\text{C}\equiv\text{N} \rightarrow \text{Sb}$ and $\text{X}-\text{O} \rightarrow \text{Sb}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{C}, \text{S}$ e Se) were also discussed.

APÊNDICE I

Neste apêndice são apresentados os espectros Raman dos complexos preparados nesta tese, na região de 260 a 380 cm^{-1} , onde temos as vibrações de estiramento antimônio-cloro. Nas linhas que seguem temos a lista dos espectros.

Figura 1	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$
Figura 2	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{DDP}$
Figura 3	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMAP}$
Figura 4	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{HMTP}$
Figura 5	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMPO}$
Figura 6	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{TTPO}$
Figura 7	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMA}$
Figura 8	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMU}$
Figura 9	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMF}$
Figura 10	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO}$
Figura 11	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO}_2$
Figura 12	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$
Figura 13	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{AN}$
Figura 14	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{BN}$
Figura 15	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{ACN}$

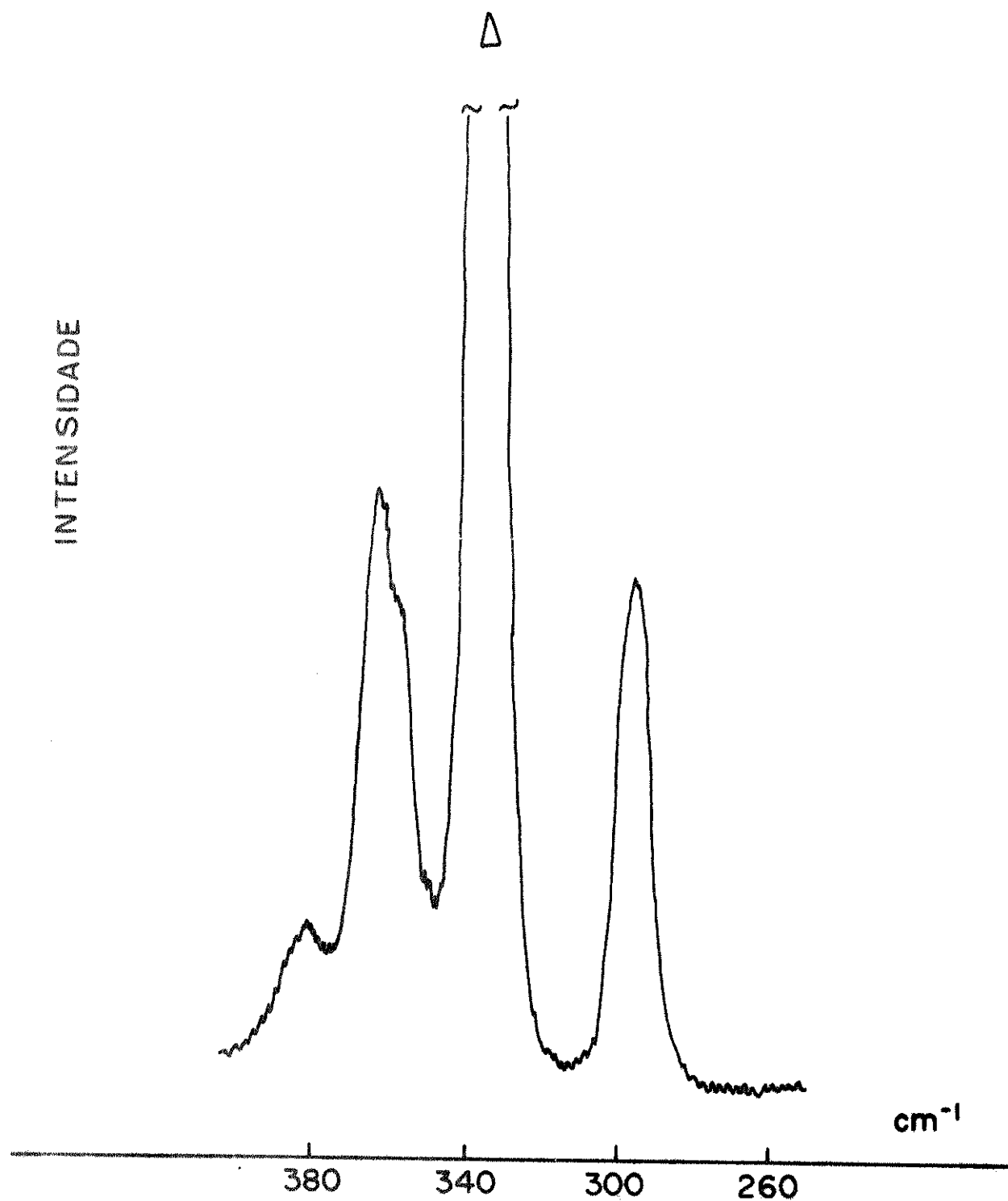


FIGURA 1
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$
Região de M-X

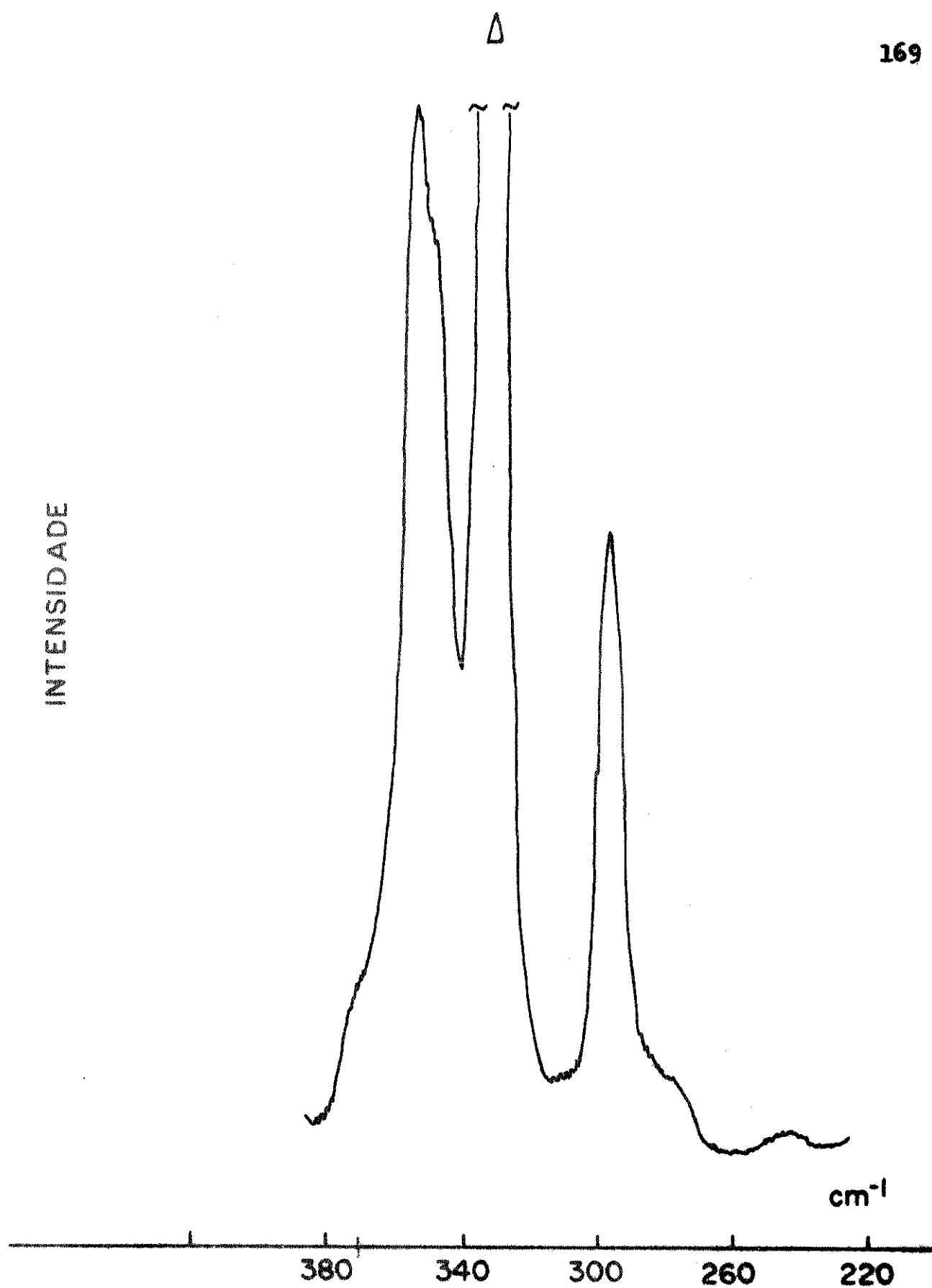


FIGURA 2
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DDP}$
Região de M-X

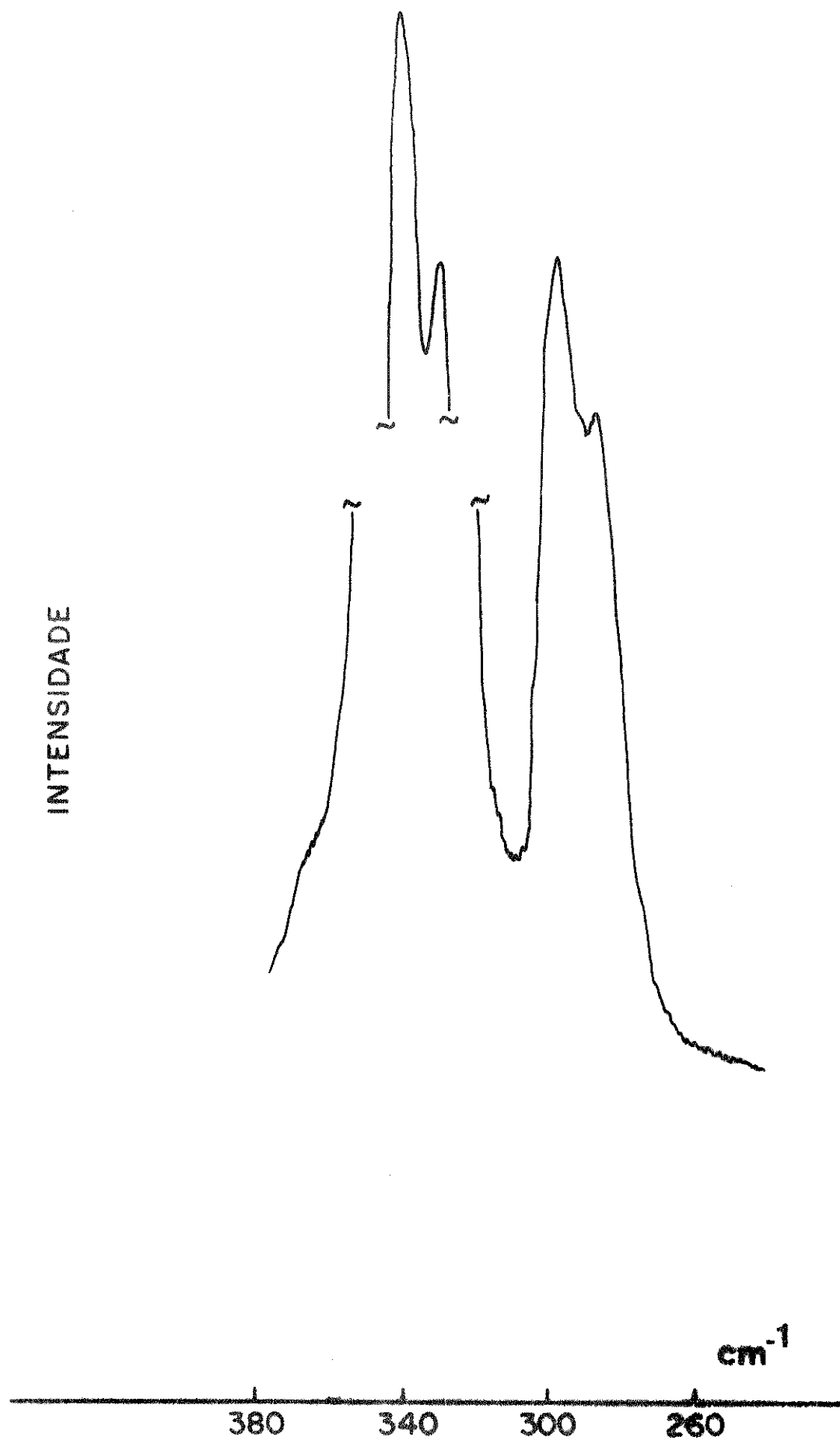


FIGURA 3
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMAP}$
Região de M -X

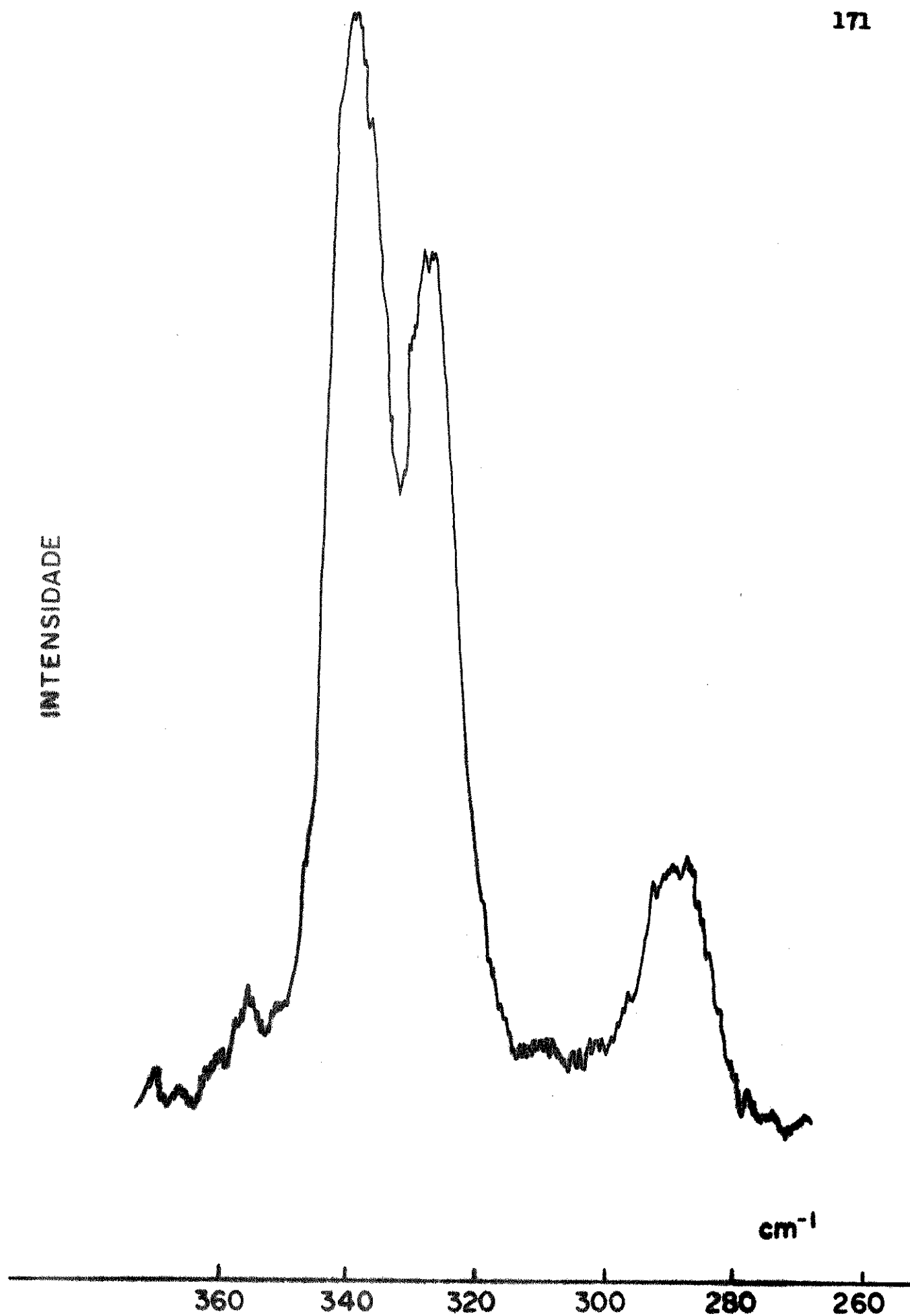


FIGURA 4
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{HMTP}$
Região de M-X

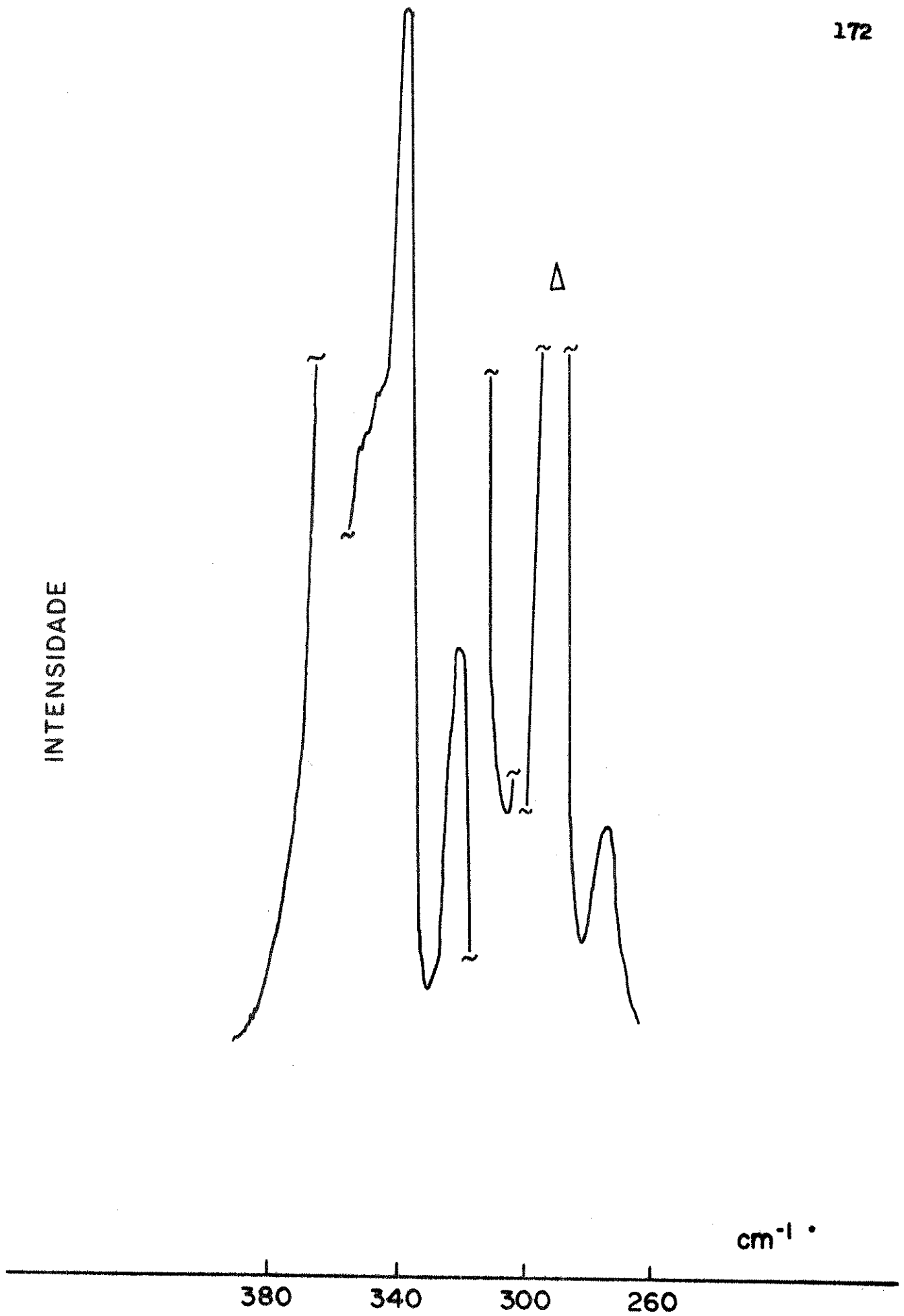


FIGURA 5
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMPO}$
Região de M-X

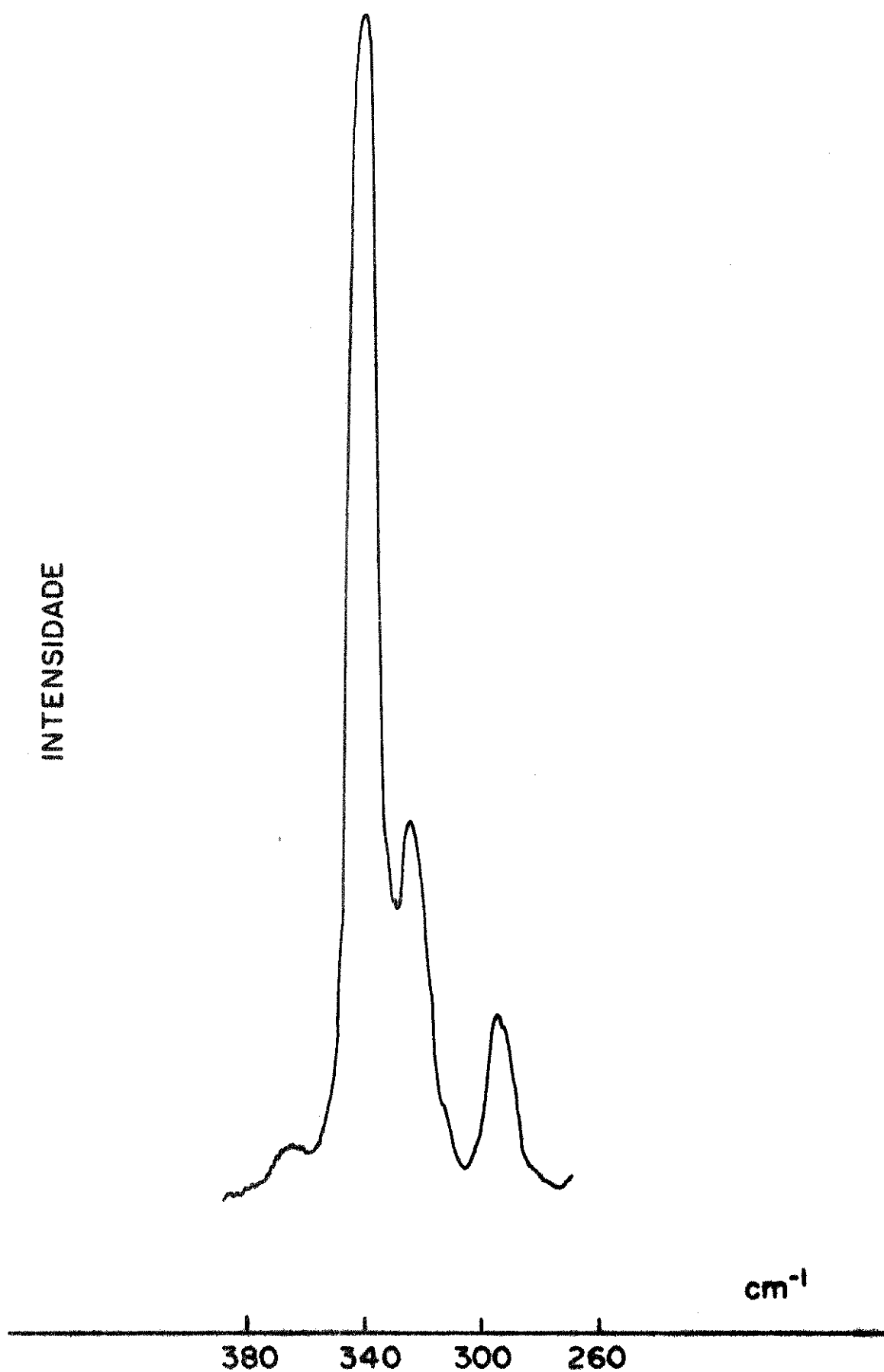


FIGURA 6
Espectro Raman do complexo SbCl_5 . TIPO
Região de M-X

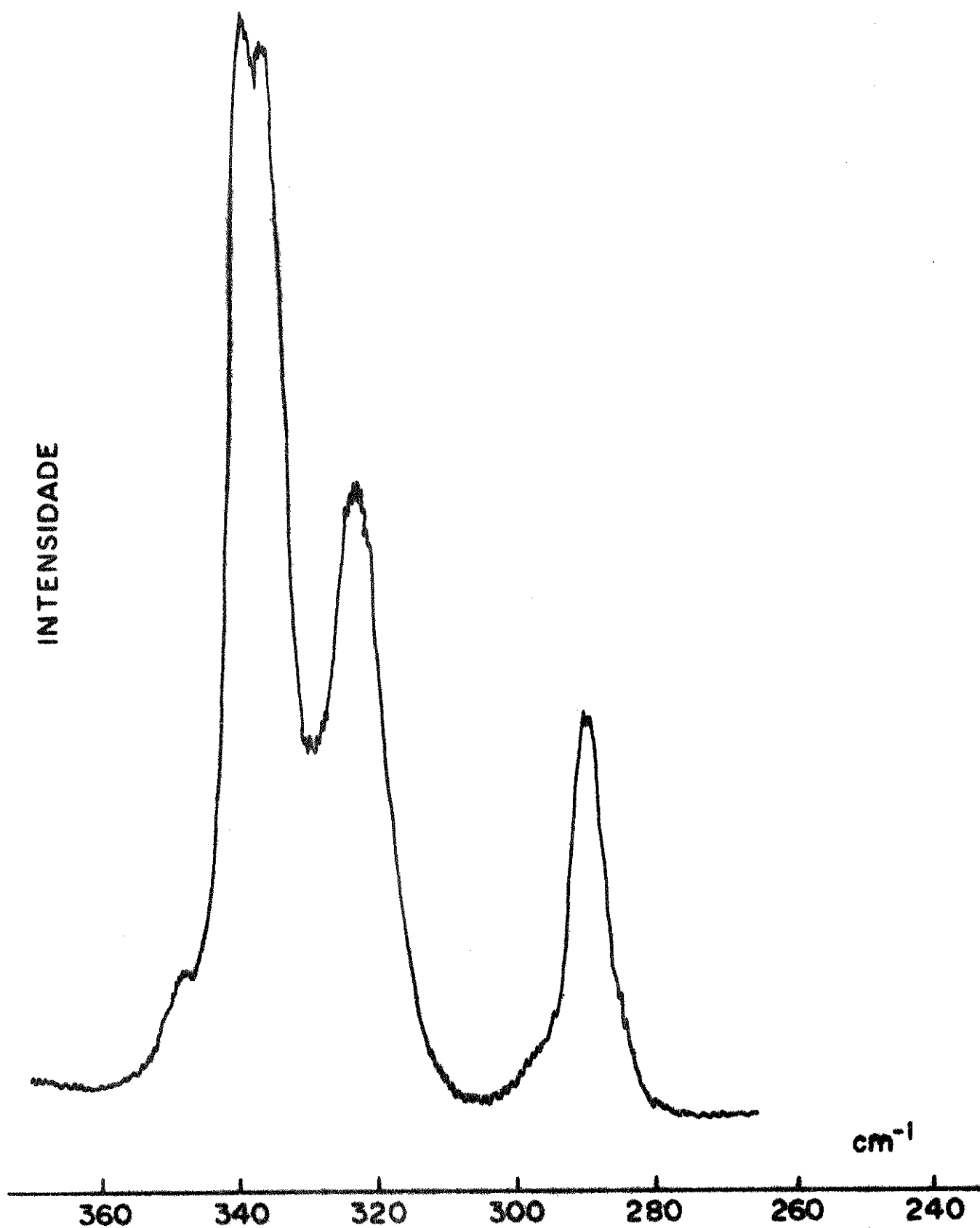


FIGURA 7
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMA}$
Região de M-X

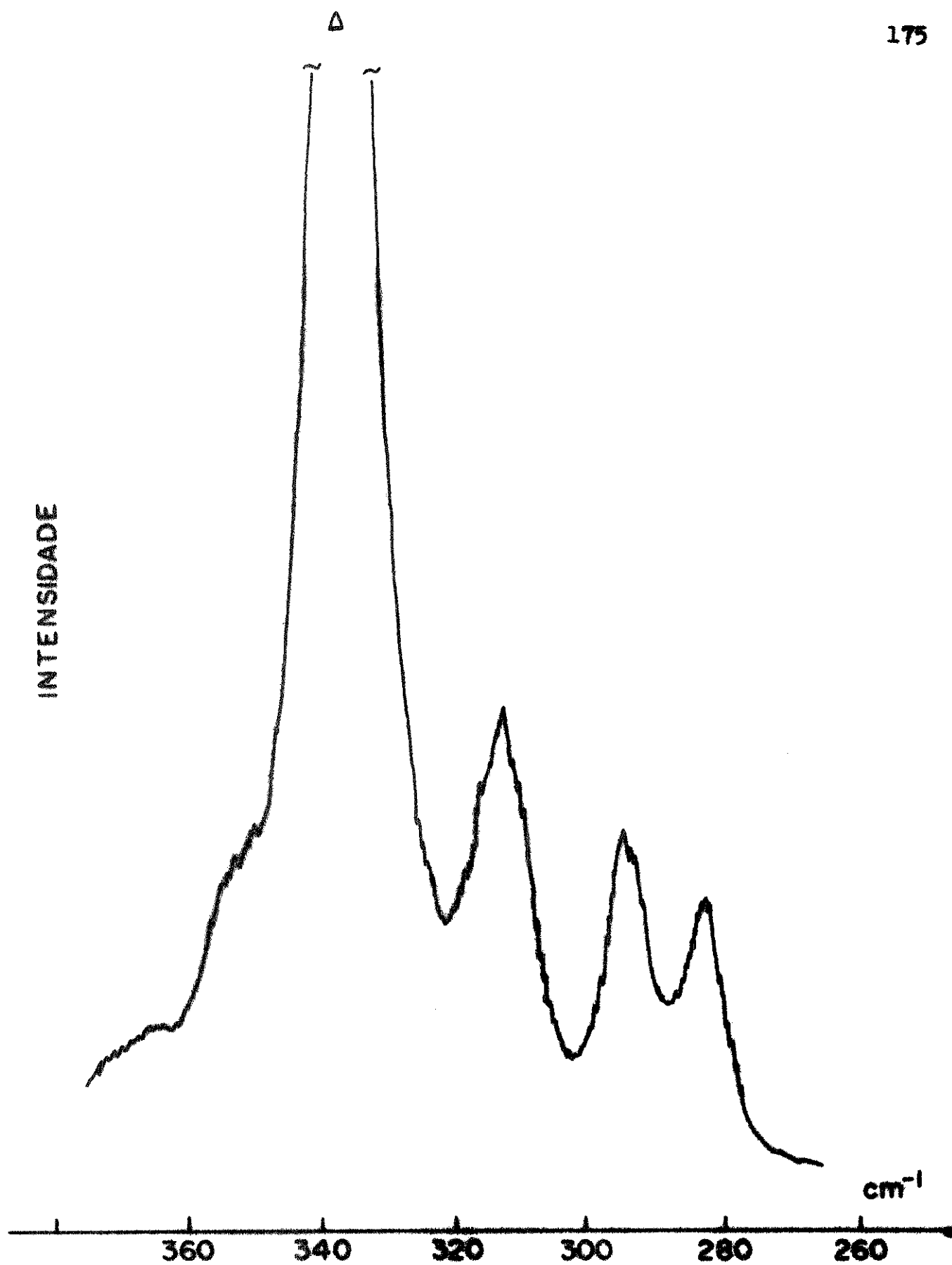


FIGURA 8
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMU}$
Região de M-X

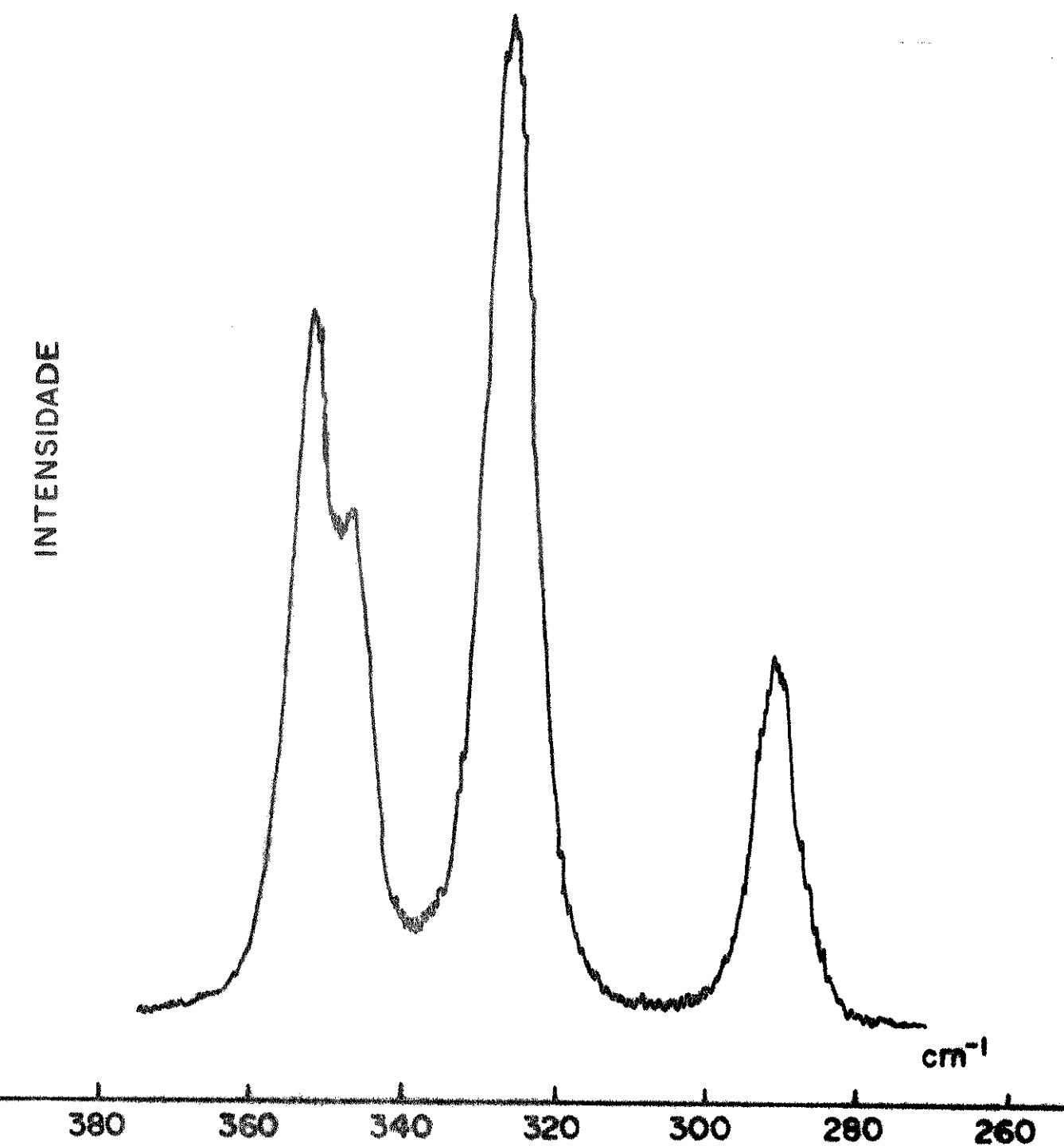


FIGURA 9
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMF}$
Região de M-X

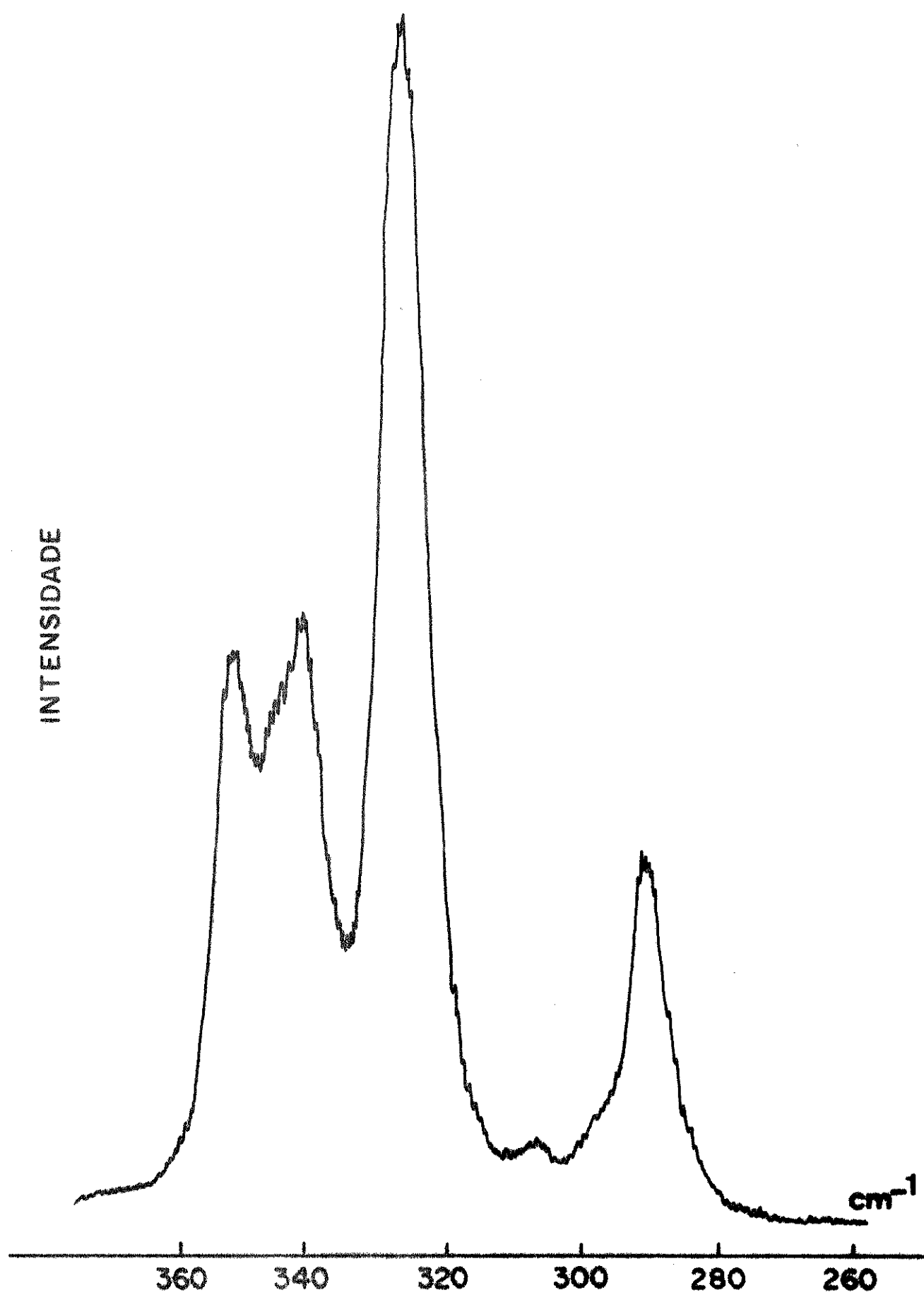


FIGURA 10
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO}$
Região de M-X

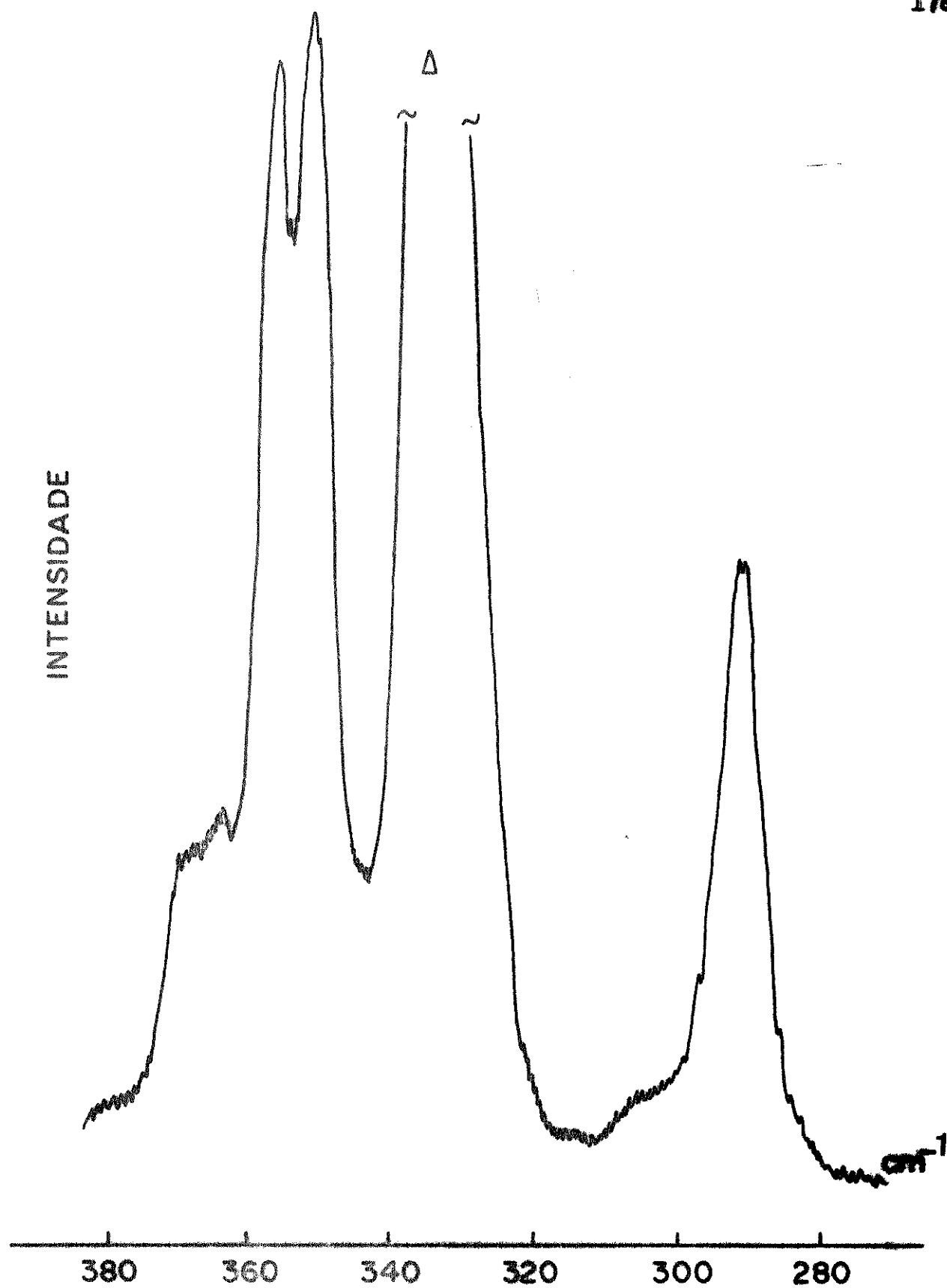


FIGURA 11
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO}_2$
Região de M-X

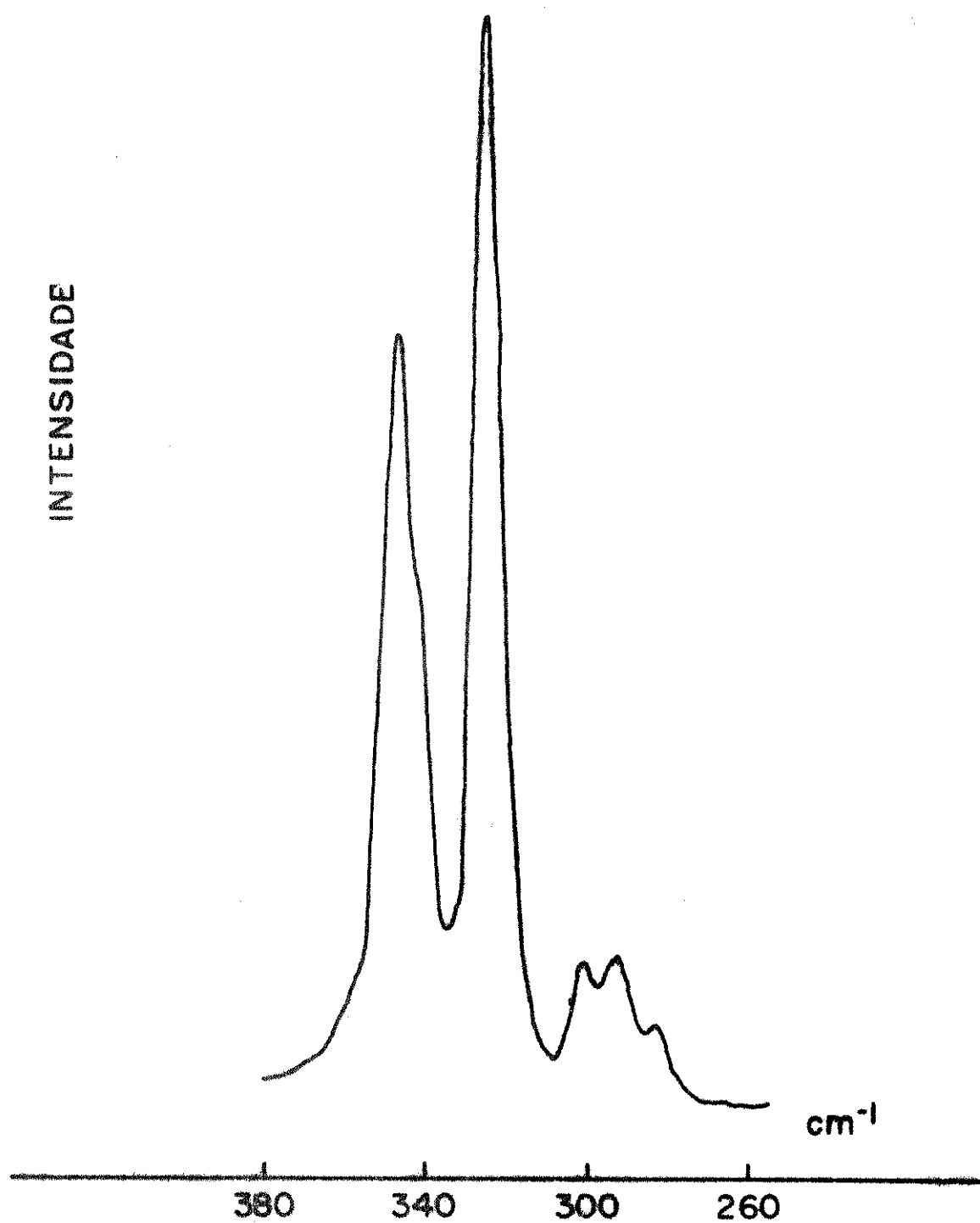


FIGURA 12
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$
Região de M-X

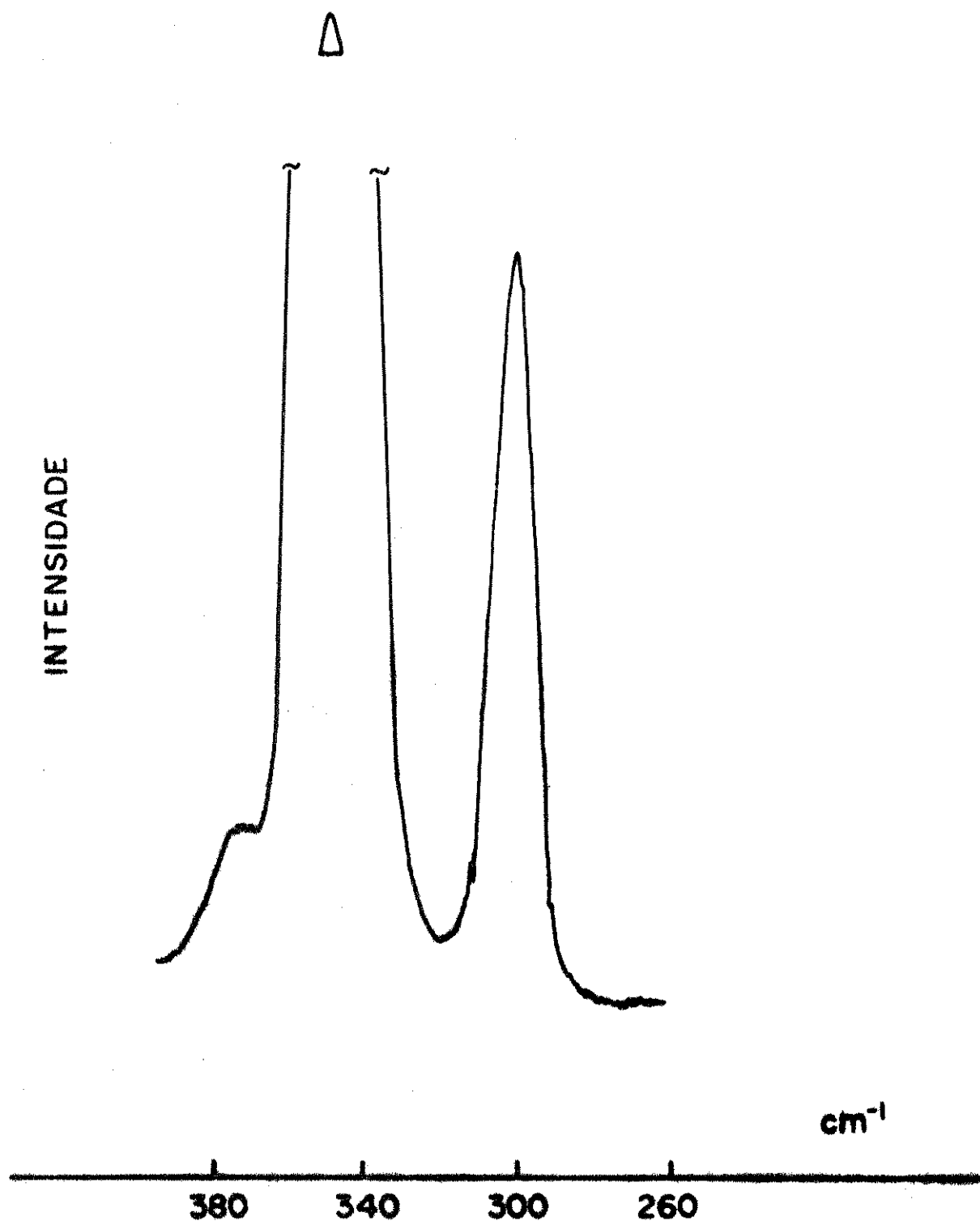


FIGURA 13
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{AN}$
Região de M-X

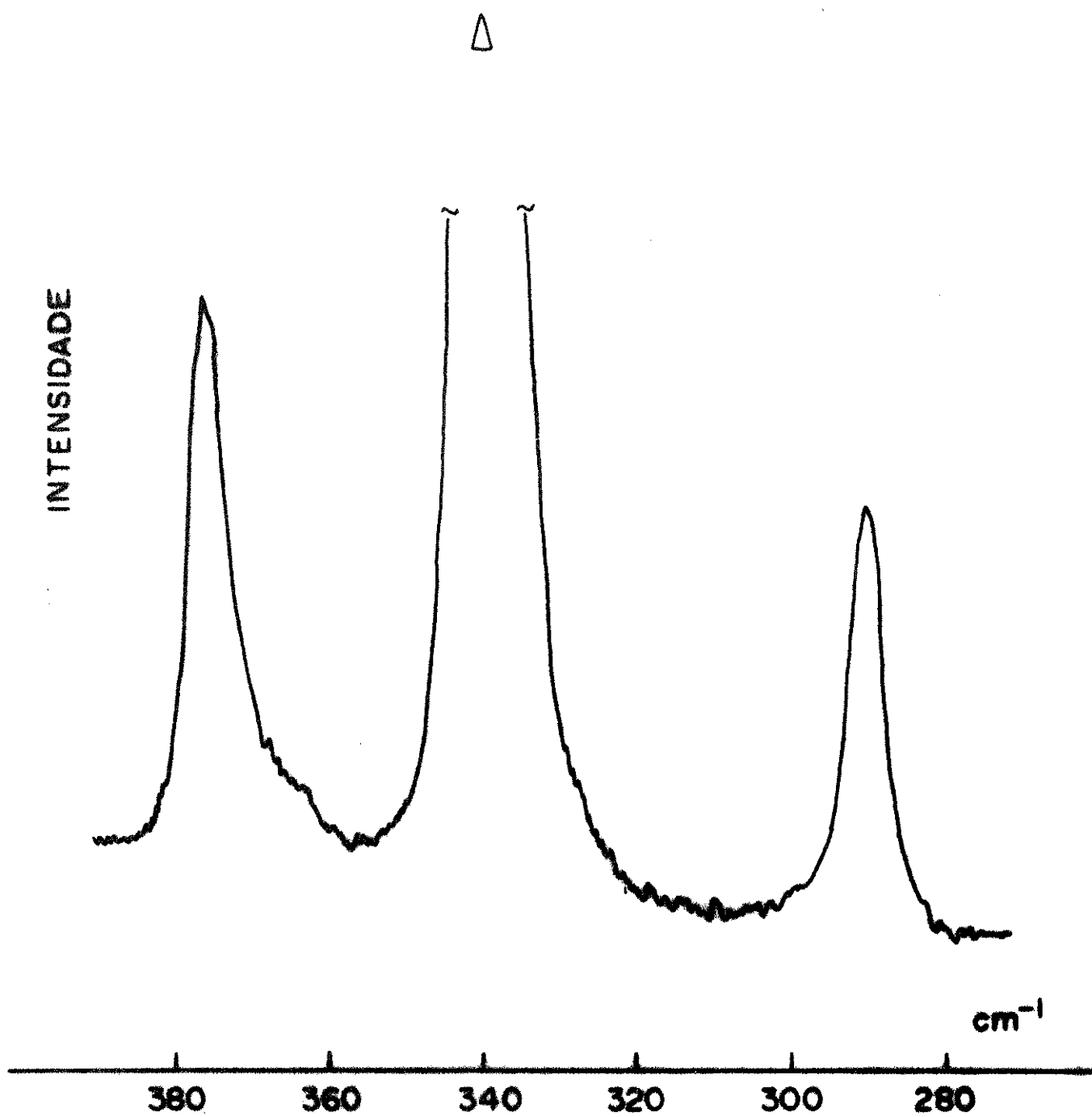


FIGURA 14
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{BN}$
Região de M-X

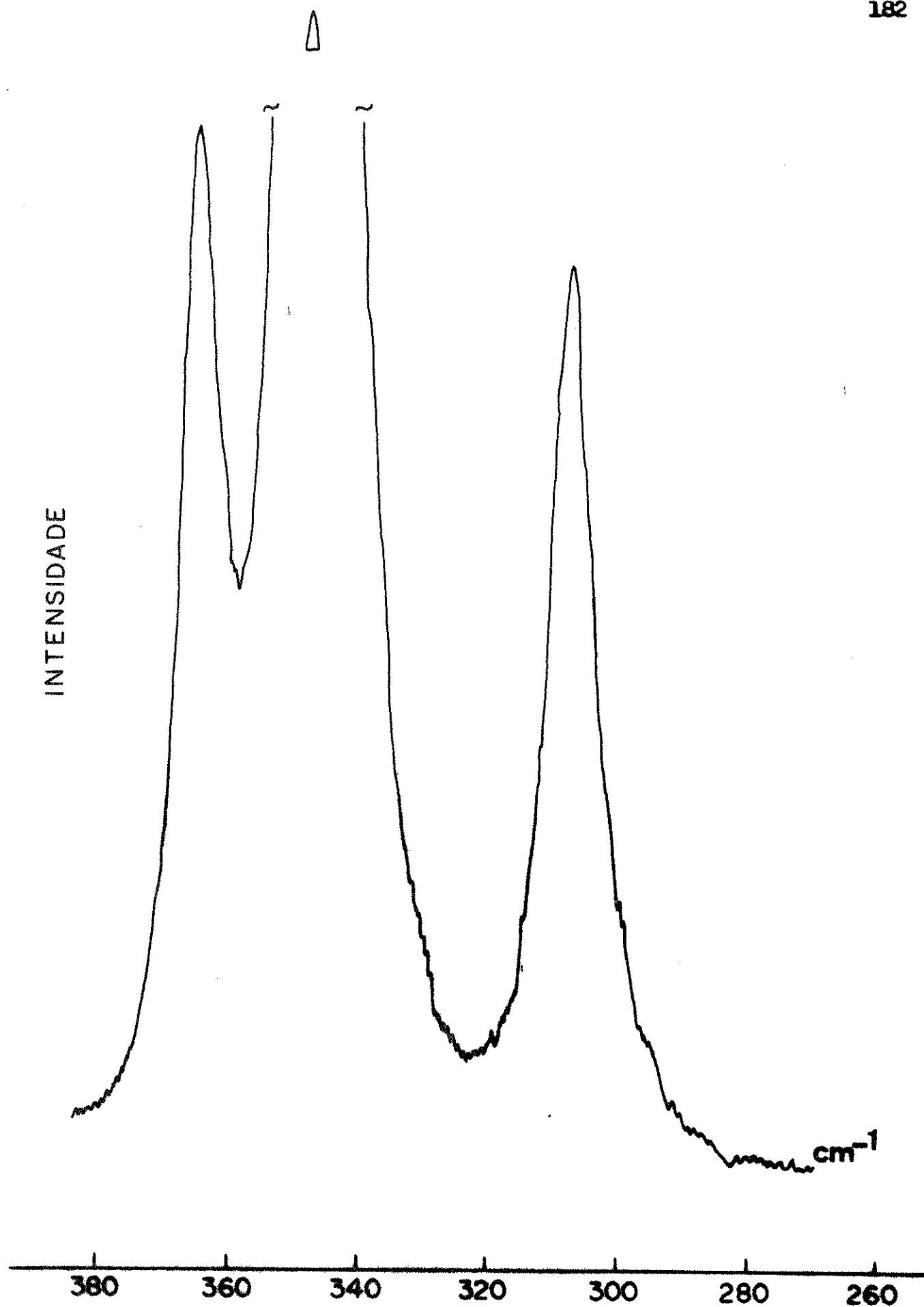


FIGURA 15
Espectro Raman do complexo $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ACN}$
Região de M-X

APÊNDICE II

Neste apêndice são apresentados os espectros infra-vermelho de alguns dos complexos preparados nesta tese, na região de 240 a 400 cm^{-1} , onde temos as vibrações de estiramento antimônio-cloro. Não foram obtidos todos os espectros devido aos problemas já mencionados. Nas linhas que seguem temos a lista dos espectros.

Figura 1	$\text{SbCl}_5\text{.DMAP}$
Figura 2	$\text{SbCl}_5\text{.HMTP}$
Figura 3	$\text{SbCl}_5\text{.TMPO}$
Figura 4	$\text{SbCl}_5\text{.TTPO}$
Figura 5	$\text{SbCl}_5\text{.DMA}$
Figura 6	$\text{SbCl}_5\text{.TMU}$
Figura 7	$\text{SbCl}_5\text{.DMF}$
Figura 8	$\text{SbCl}_5\text{.DMSO}$

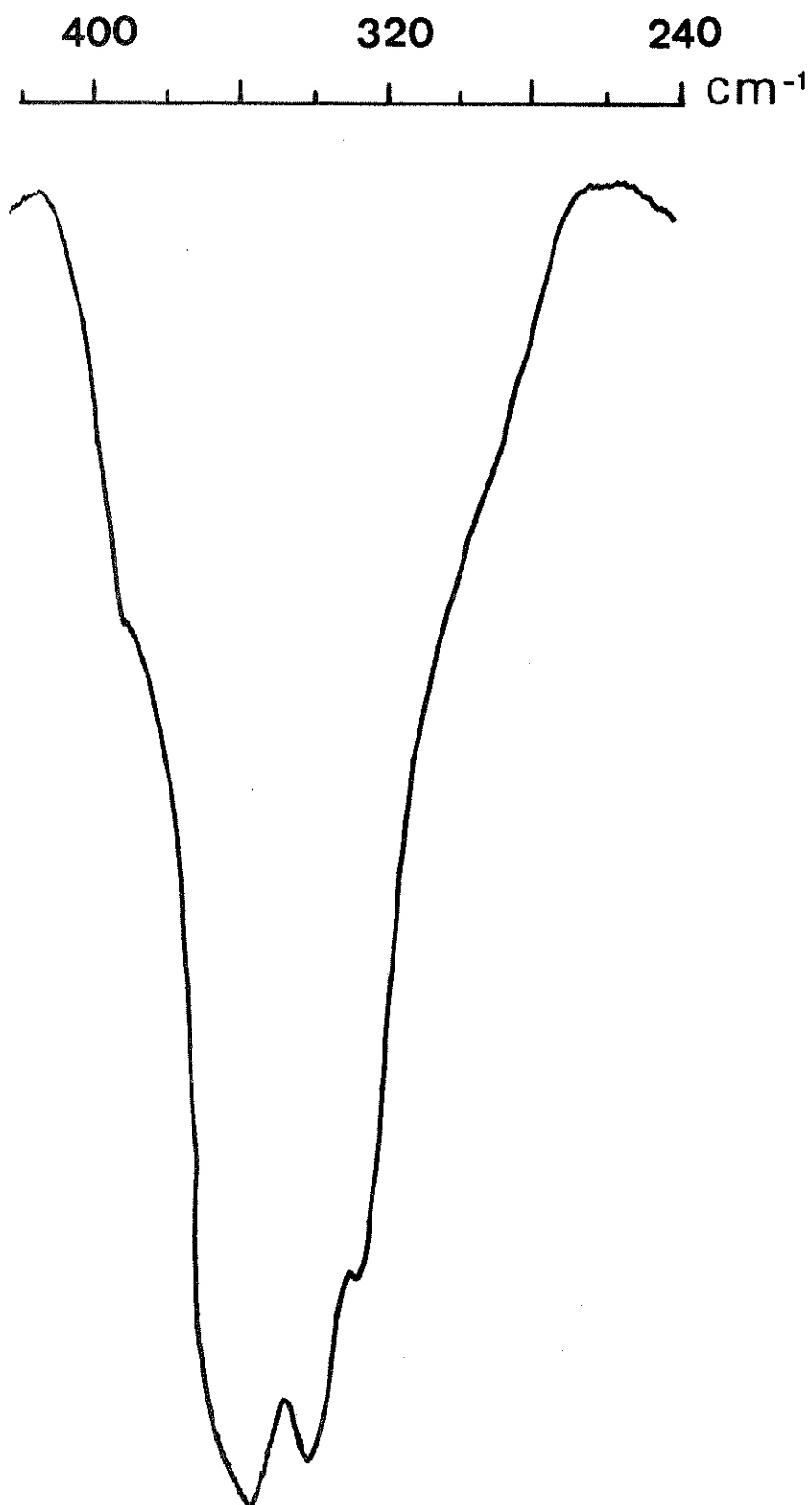


FIGURA 1
Espectro Infra-vermelho do complexo
 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMAP}$ - Região de M-X



FIGURA 2

Espectro Infra-vermelho do complexo

 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{HMTP}$ - Região de M-X



FIGURA 3
Espectro Infra-vermelho do complexo
 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMPO}$ -Região de M-X

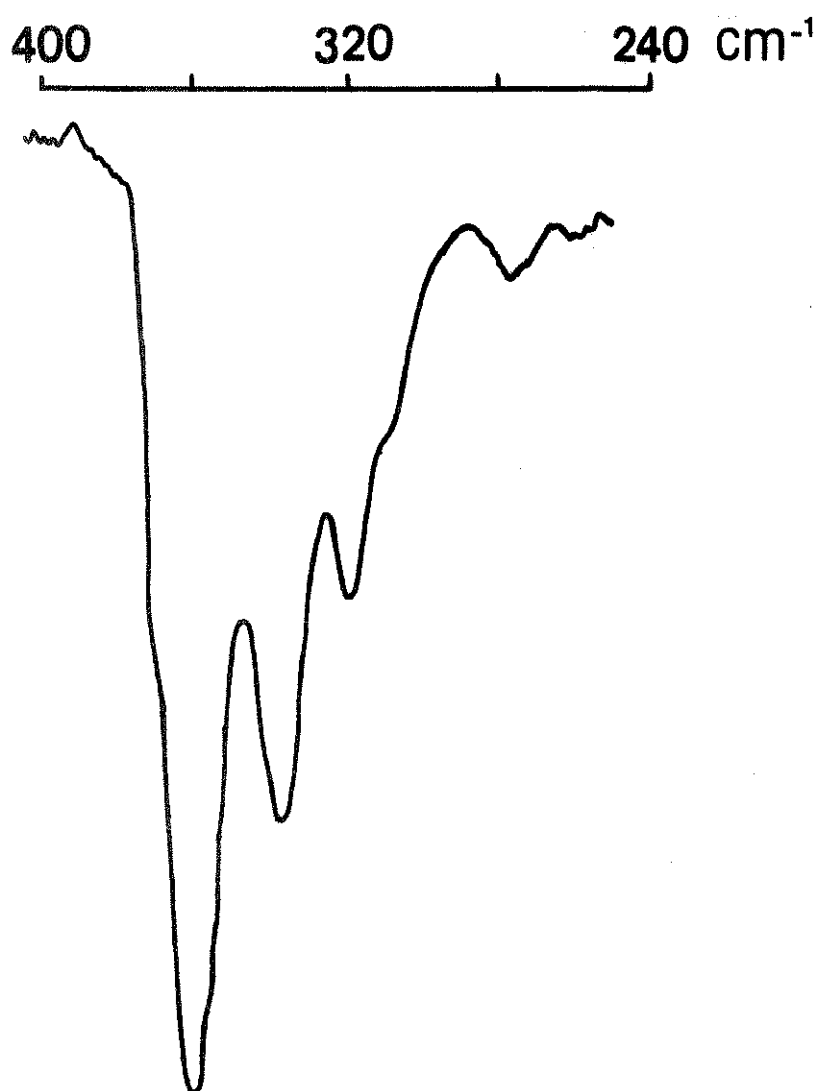


FIGURA 4
Espectro Infra-vermelho do complexo
 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TIPO}$ - Região de M-X

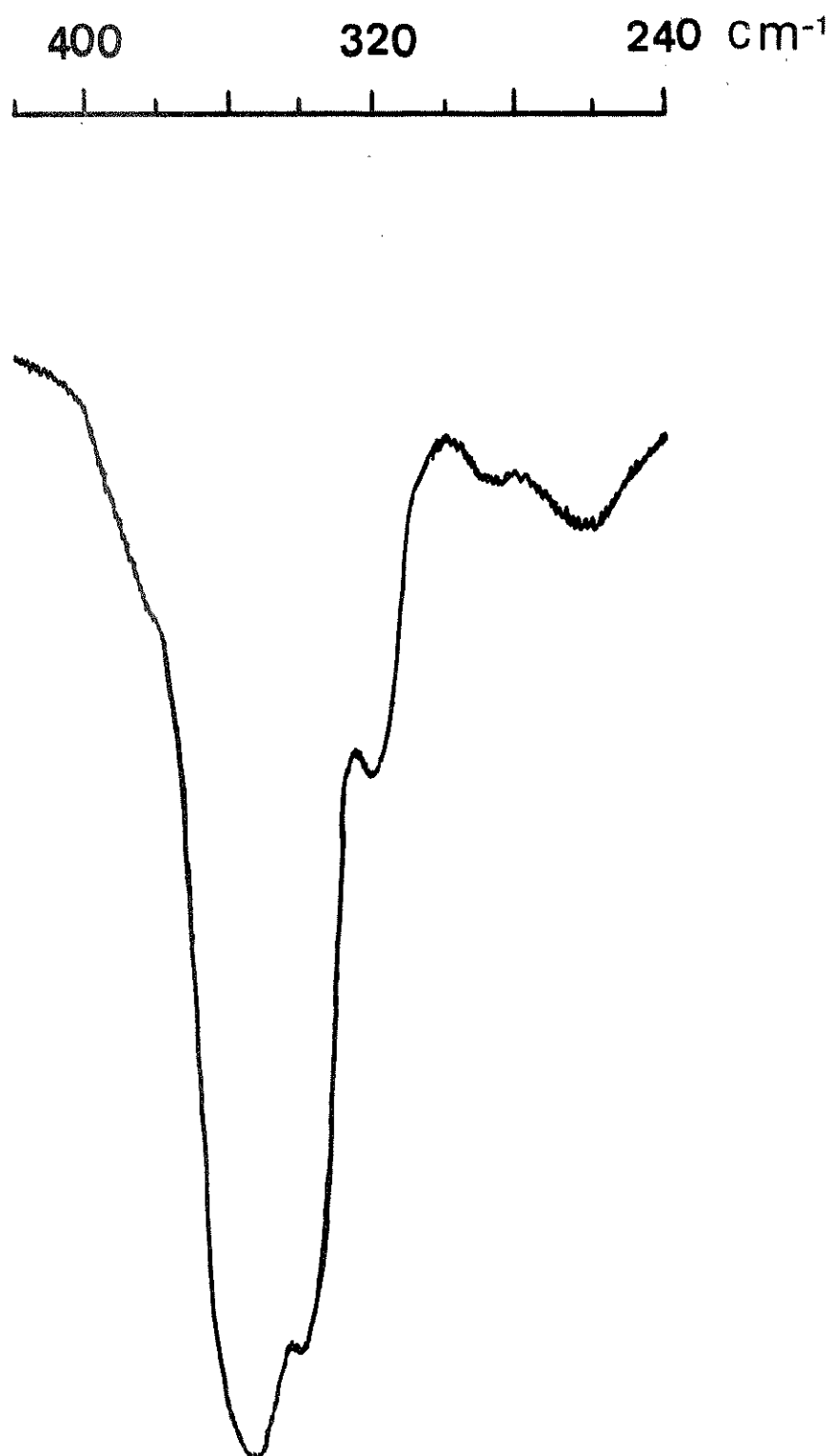


FIGURA 5

Espectro Infra-vermelho do complexo
 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMA}$ - Região de M-X

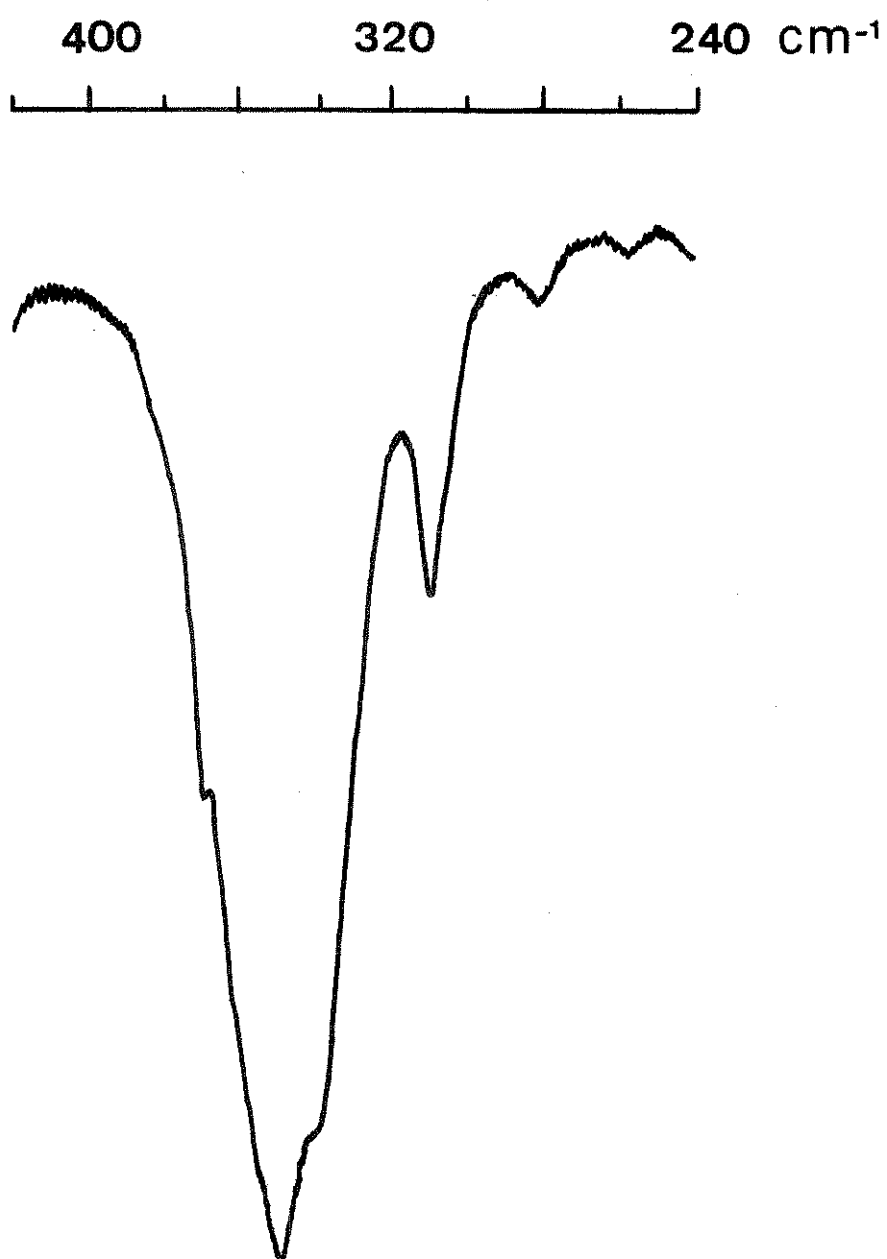


FIGURA 6

Espectro Infra-vermelho do complexo
 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMU}$ - Região de M-X

400 320 240 cm^{-1}



FIGURA 7
Espectro Infra-vermelho do complexo
 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DME}$ - Região de M-X

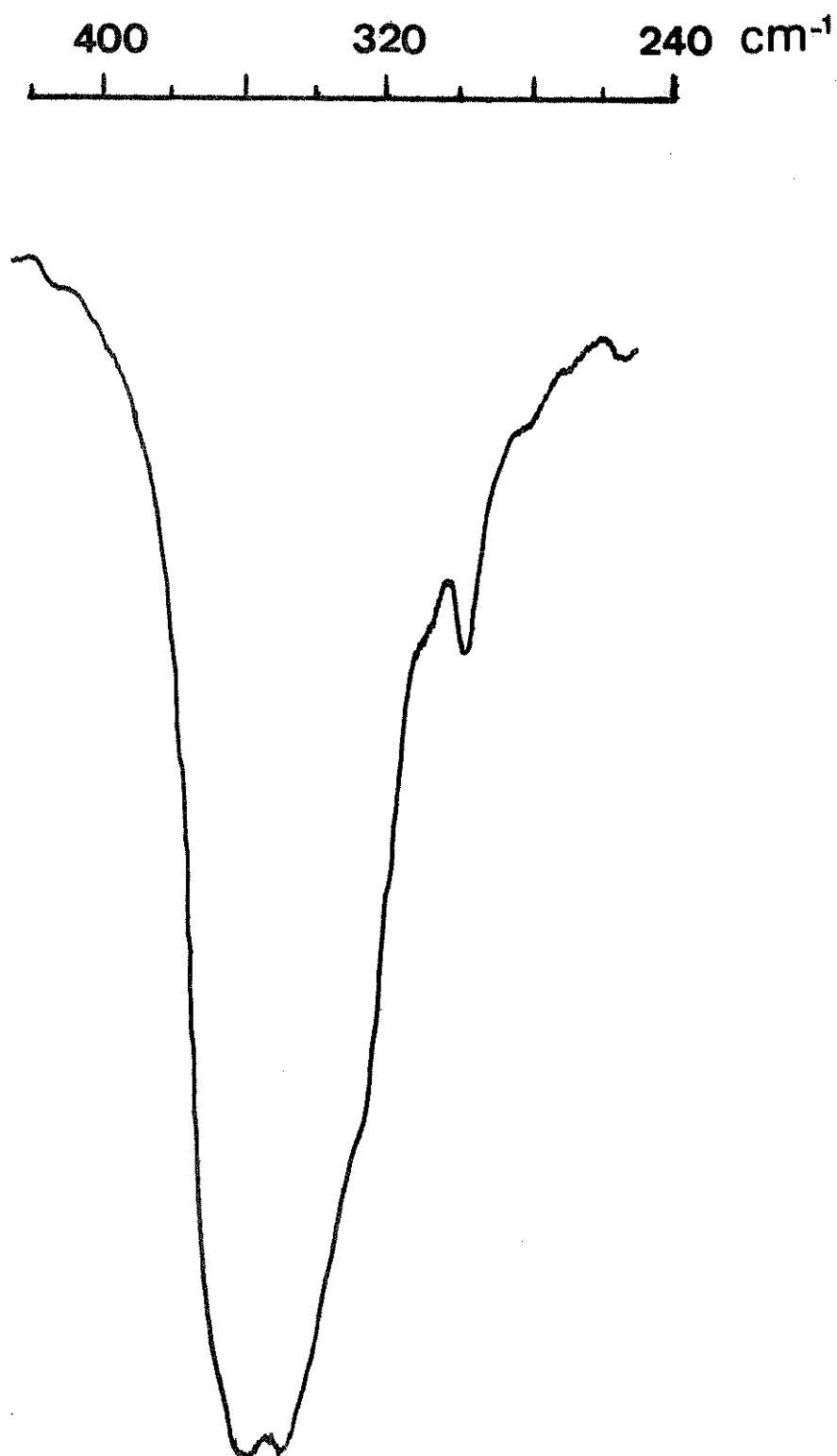


FIGURA 8
Espectro Infra-vermelho do complexo
 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMSO}$ - Região de M-X