

HETEROCICLOS C₄H₄S, C₄D₄S, C₄H₅N Y C₄D₅N: AMPLITUDES MEDIAS DE VIBRACION CARACTERISTICAS

C. TÉLLEZ*

Doação à Biblioteca da UEL, deixada pela professora do Departamento de Educação, Dra. Vani Ruiz Viessi. 1987

RESUMO

Foram calculadas as amplitudes médias de vibração para os heterociclos C₄H₄S, C₄D₄S, C₄H₅N e C₄D₅N, e também foram discutidos os valores característicos destas amplitudes (valores ϱ).

INTRODUCCION

En el campo de la espectroscopía molecular, y en los estudios de estructuras moleculares por técnicas de difracción de electrones, las amplitudes cuadráticas medias, $\langle \varrho_{ii}^2 \rangle$ (unidades Å²), tienen importancia como parámetro espectroscópico en los modelos moleculares no rígidos⁽⁴⁾, y presentan, además, valores característicos cuando son referidos a elementos estructurales análogos^(6, 10).

Los elementos de la matriz de las amplitudes cuadráticas medias, Σ , se relacionan con los elementos de la matriz de las constantes de fuerza F. De aquí, el interés en estos valores como datos adicionales en la determinación del campo de potencial.

Esta relación se establece a través de las ecuaciones matriciales:

$$\Sigma = L \Delta \tilde{L} \quad (1)$$

$$F = L^{-1} \Lambda L^{-1} \quad (2),$$

donde Δ es una matriz diagonal con elementos

$$\delta_i = (16.85748/\omega_i) \coth(0.71939\omega_i/T).$$

L, es la matriz de los modos normales de vibración, diagonal y con elementos

$$\lambda_i = 0.589141 \omega_i^2 \times 10^{-6} \quad (\omega_i \text{ en cm}^{-1}).$$

La matriz L, es conocida también como la matriz de los vectores propios de la matriz H (H = GF, donde G es la matriz inversa de la energía cinética y cuyos elementos son determinados desde las

masas atómicas y geometría molecular), y representa las amplitudes de vibración relativas. Para la obtención de L, es necesario resolver la ecuación secular del problema vibracional inverso:

$$\| H - \lambda E \| = 0 \quad (3)$$

E es la matriz identidad. Una determinación aceptable del campo de potencial (matriz F, ecuación 2), implicará, por su conexión con la matriz L, la reproducibilidad de los valores experimentales de las amplitudes medias⁽⁷⁾, correspondientes a las interacciones primarias (enlaces químicos) y secundarias (pares de átomos no enlazados directamente).

METODOLOGIA DE CALCULO

Las amplitudes medias de vibración se obtienen de los elementos de la matriz de las amplitudes medias cuadráticas^(4, 5) Σ , a través de la expresión

$$\Sigma = T L \Delta \tilde{L} \tilde{T} \quad (4)$$

donde T, es la matriz de transformación⁽⁴⁾ entre el conjunto de las coordenadas internas R y el conjunto de las coordenadas centrales \tilde{R} .

$$\tilde{R} = T R \quad (5)$$

Las coordenadas centrales \tilde{R} , expresan solamente variaciones infinitesimales de distancias interatómicas moleculares.

En general, por moléculas con n átomos, el número total de interacciones pares entre átomos ligados y no ligados, es:

$$C_n^{(2)} = n(n-1)/2 \quad (6)$$

Para C₄H₄S y C₄D₄S, el número total de interacciones pares es 36, de las cuales se distinguen 9 interacciones primarias (enlaces químicos) y 27 interacciones secundarias. Para las moléculas C₄H₅N y C₄D₅N, el número de interacciones es 45, de las cuales 10 corresponden a enlaces químicos y 35 a las interacciones secundarias.

Expresiones matemáticas para la obtención de los elementos de la matriz T de transformación, se encuentran en la literatura⁽⁴⁾.

La matriz L, que representa las amplitudes de vibración relativas, se obtuvo mediante el proceso de cálculo iterativo autoconsistente⁽⁹⁾ para estos compuestos en estudio^(2, 11).

La ecuación 4 es simple de programar. Los datos de entrada son las matrices T, L y Δ .

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los valores de las amplitudes medias de vibración para C₄H₄S, C₄D₄S, C₄H₅N y C₄D₅N, obtenidas mediante la ecuación 4, se dan en las Tablas I y II, respectivamente. En la Tabla III, se comparan los resultados de este trabajo con los datos experimentales para tiofeno⁽¹⁾. Se incluye además, para comparar, los valores de amplitudes medias de furano y furano-d₅ obtenidos por cálculo en el trabajo de CYVIN et alii⁽⁶⁾.

Las amplitudes medias de vibración calculadas para los heterociclos C₄H₄S y C₄D₄S, son consistentes con los valores experimentales. Esta concor-

* Departamento de Química, UEL.

dancia, da un índice de la validez del campo de potencial obtenido para estas moléculas^(11, 12) mediante el procedimiento iterativo autoconsistente⁽⁹⁾.

Para los heterociclos C_4H_4S , C_4H_4O y C_4H_5N y deuterio-derivados, las distancias de enlace, frecuencias vibracionales, constantes de fuerza y coeficientes de inducción, son característicos para elementos estructurales análogos en estos anillos pentagonales⁽³⁾. Los resultados de este análisis, muestran que

los valores de amplitudes medias de vibración, son característicos cuando referidos a estos elementos. Los valores de ℓ para las distancias C-H entre pares de átomos enlazados, tienen un valor característico de 0.076 Å (ver ref. 6). Es de interés notar que con la disminución del efecto inductivo, desde furano a tiofeno, los valores de ℓ para las distancias M-C (M; heteroátomo), crecen desde furano a tiofeno. Relaciones semejantes se desprenden desde un análisis más detallado para serie de compuestos; por ejemplo: Esta tendencia aparece tácita en las Tablas n. 12 de la referencia 4. Para los enlaces C-C (2-4, 4-5. Ver Tabla III), se encuentra una relación inversa a esta tendencia.

Por sustitución isotópica H/D, en átomos de multiplicidad unitaria, los valores de ℓ_{C-H} disminuyen notoriamente.

Las diferencias entre los valores calculados y experimentales⁽¹⁾ para tiofeno, pueden explicarse en los siguientes términos: En los experimentos de difracción de electrones, los errores experimentales y teóricos⁽⁸⁾, no son todos comparables y tienen el mismo peso estadístico de los errores de la determinación experimental de las frecuencias vibracionales, obtenidas en los espectros infrarrojo y Raman. En el caso de usarse los valores de amplitudes medias de vibración para refinar el campo de potencial, no necesariamente el valor medio indicado o el valor experimental más probable dentro de la indeterminación, será el valor a transferir. Para casos mas simples, por ejemplo; para moléculas del tipo general MX_4 de simetría tetrahédrica (T_d), si se desea obtener un conjunto de constantes de fuerza significativo usando valores experimentales de amplitudes medias de vibración y frecuencias vibracionales, el valor a transferir no será necesariamente el valor medio. El equivalente espectroscópico, se encontrará, probablemente, dentro de los límites del intervalo confidencial.

Tabla I. Amplitudes medias de vibración para C_4H_4S y C_4D_4S (Å)

distancia	C_4H_4S		C_4D_4S	
	298 °K	0 °K	298 °K	0 °K
2-6	0.0765	0.0765	0.0654	0.0654
4-8	0.0765	0.0765	0.0654	0.0654
1-2	0.0457	0.0457	0.0454	0.0454
2-4	0.0451	0.0451	0.0449	0.0449
4-5	0.0470	0.0470	0.0469	0.0469
1-4	0.0502	0.0485	0.0502	0.0484
2-3	0.0584	0.0570	0.0579	0.0563
2-5	0.0550	0.0541	0.0548	0.0537
2-8	0.0977	0.0974	0.0846	0.0839
4-6	0.0992	0.0989	0.0865	0.0855
4-9	0.0999	0.0995	0.0871	0.0861
1-6	0.1051	0.1042	0.0907	0.0889
2-7	0.0948	0.0938	0.0839	0.0825
2-9	0.0943	0.0936	0.0834	0.0823
4-7	0.0930	0.0923	0.0823	0.0812
1-8	0.0894	0.0885	0.0783	0.0770
6-8	0.1558	0.1550	0.1326	0.1302
8-9	0.1580	0.1572	0.1351	0.1325
6-9	0.1247	0.1240	0.1072	0.1058
6-7	0.1238	0.1062	0.1229	0.1047

Tabla II. Amplitudes medias de vibración para C_4H_5N y C_4D_5N (Å)

distancia	C_4H_5N		C_4D_5N	
	298 °K	0 °K	298 °K	0 °K
1-2	0.0447	0.0446	0.0443	0.0441
4-5	0.0463	0.0461	0.0460	0.0458
2-4	0.0479	0.0477	0.0475	0.0472
1-10	0.0713	0.0713	0.0608	0.0608
2-6	0.0764	0.0764	0.0652	0.0652
4-8	0.0762	0.0762	0.0648	0.0648
1-4	0.0501	0.0496	0.0496	0.0490
2-3	0.0487	0.0484	0.0487	0.0484
2-5	0.0512	0.0508	0.0510	0.0505
2-10	0.0947	0.0944	0.0821	0.0814
2-8	0.0978	0.0975	0.0834	0.0826
4-6	0.0978	0.0975	0.0839	0.0830
4-9	0.1008	0.1004	0.0875	0.0864
1-6	0.0998	0.0995	0.0878	0.0868
2-7	0.0910	0.0908	0.0804	0.0800
2-9	0.0911	0.0907	0.0800	0.0795
4-7	0.0891	0.0888	0.0774	0.0770
1-8	0.0898	0.0894	0.0773	0.0768
4-10	0.0877	0.0872	0.0772	0.0766
6-8	0.1531	0.1524	0.1237	0.1213
8-9	0.1530	0.1524	0.1303	0.1281
6-10	0.1562	0.1554	0.1337	0.1312
6-9	0.1191	0.1188	0.1018	0.1010
6-7	0.1235	0.1233	0.1050	0.1043
8-10	0.1209	0.1204	0.1018	0.1009

Tabla III. Amplitudes medias de vibración características para $C_4H_4O^{(a)}$, $C_4H_5N^{(b)}$, $C_4H_4S^{(b)}$ y deuterio - isótopos. (Å)

distancia	C_4H_4O	C_4D_4O	C_4H_5N	C_4D_5N	C_4H_4S	C_4D_4S
1 - 2	0.0432	0.0432	0.0447	0.0443	0.0457 (0.049)*	0.0454
2 - 4	0.0489	0.0487	0.0479	0.0475	0.0451 (0.044)*	0.0449
4 - 5	0.0479	0.0478	0.0463	0.0460	0.0470 (0.046)*	0.0469
2 - 6	0.0761	0.0650	0.0764	0.0652	0.0765 (0.070)*	0.0654
4 - 8	0.0761	0.0650	0.0762	0.0648	0.0765	0.0654

(a). Ver referencia 7.

(b). Presente trabajo.

(*). Valores experimentales. Ver referencia 2.

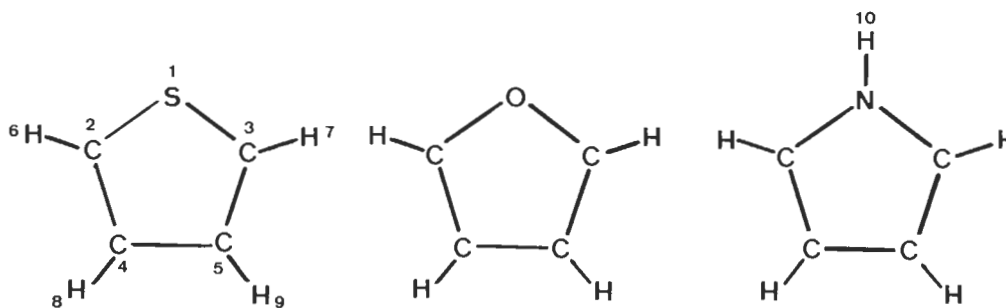


Figura 1. Estructuras (noes t n a escala) de las moléculas C_4H_4S , C_4H_4O y C_4H_5N . La enumeración es correlativa a las diferentes distancias interatómicas indicadas en las Tablas I, II y III.

AGRADECIMIENTOS

C.T., agradece al Servicio de Desarrollo Científico, Artístico y de Cooperación Internacional de la Universidad de Chile, por el financiamiento. Los agradecimientos se hacen extensivos a la CPG de la Universidad de Londrina por el apoyo recibido.

ABSTRACT

Mean amplitudes of vibration for the C_4H_4S , C_4D_4S , C_4H_5N and C_4D_5N heterocycles, have been calculated. The characteristics of these values (λ values) are discussed.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BONHAM, R.A. & MOMANY, F.A. *J. Phys. Chem.*, 67: 2474, 1963. (citado en las referencias 4, 10, 11).
- CAMPOS, M. *Determinación del campo de potencial para pirrol y pirrol y pentadourado*. Universidad de Chile, 1974. Tesis. (MS) Universidad de Chile.
- CLAVIJO, E.; TELLEZ, C.; AROCA, R. Relaciones entre constantes espectroscópicas vibracionales de heterociclos. In: JORNADAS CHILENAS DE QUÍMICA, 10, 1979. Res. Trab. n. F-Q.8.
- CYVIN, S.J. *Molecular vibrations and mean square amplitudes*. Oslo Universitetsforlaget; Amsterdam, Elsevier, 1968.
- , (ed). *Molecular structures and vibrations*. Amsterdam, Elsevier, 1972.
- ; CYVIN, B.N.; HAGEN, G. *Heterocyclic five-membered ring molecules II. Mean amplitude of vibrations and related quantities*. *Acta Chem. Scand.*, 23(10): 3407-3416, 1969.
- LONG, D.A.; SEIBOLD, E.A. Root-mean-square amplitudes of vibrations in some group 4 tetrahalides. *Trans. Faraday Soc.*, 56: 1105-1109, 1960.
- MORINO, Y.; KUCHITZU, K.; MURATA, Y. A critical examination of the statistical method for the analysis of gas electron diffraction data. *Acta Cryst.*, 18: 549-557, 1965.

-
9. PANCHENKO, Yu. N.; KOPTEV, G.S.; STEPANOV, N.F. TATEVSKII, V.N. The determination of force constants by a matching method. *Opt. and Spectroscop.*, 25: 350-351, 1968.
10. TELLEZ, C.; AROCA, R. Amplitudes medias de vibración para C_4H_4S y C_4D_4S . In: JORNADAS CHILENAS DE QUÍMICA, 5, 1974. Res. Trab. n. VII-9.
11. TELLEZ, C.; *Constantes de fuerza y coeficientes de participación para la molécula de tiofeno*. Universidad de Chile, 1972. Tesis (MS) Universidad de Chile.
12. TELLEZ, C.; AROCA, R. Compliance Constants for thiophene calculated by an iterative consistency method. *J. Mol. Struct.*, 18: 59-62, 1973.
-