

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE TRIMORFOLITO
FOSFINOXIDO COM ALGUNS METAIS DE TRANSIÇÃO

Francisco de Assis Pereira Matos

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE TRICHOPIOLINO FOSFINÓXIDO COM
ALGUNS METAIS DE TRANSIÇÃO

Francisco de Assis Pereira Matos

Tese de Mestrado orientada pelo

Prof. Dr. Pedro Oliver Dunstan Lozano

Campinas - 1977

Í N D I C E

I. Introdução e Objetivos	1
Referências Bibliográficas	6
II. Parte Experimental	8
1.0. Materiais de partida	8
2.0. Preparações	9
2.1. Preparações dos brometos, percloratos e hexafluor- fosfatos hidratados	9
2.2. Preparação do Trimerfolino fosfinóxido (MORFO) ..	10
2.3. Preparação dos compostos de coordenação dos brome - tos	10
2.4. Preparação dos compostos de coordenação dos perclo- ratos	10
2.5. Preparação dos compostos de coordenação dos hexa - fluorofosfatos	10
3.0. Análises Químicas	11
3.1. Determinação do íon metálico	11
3.2. Determinação do íon hexafluorofosfato	11
3.3. Determinação de carbono, nitrogênio e hidrogênio ..	12
4.0. Estudos dos compostos sólidos	12
4.1. Espectro de absorção na região do infravermelho ..	12
4.2. Medidas de intervalo de fusão ,.....	12
4.3. Termogravimetria (TG)	12
4.4. Espectro de massa	13
4.5. Diagramas de raios-X	13
5.0. Estudos dos compostos solução	13
5.1. Medidas de condutividade eletrolítica	13
5.2. Espectro de absorção eletrônica nas regiões do in- fravermelho próximo e visível	13

5.3. Teste de solubilidade	14
Referências Bibliográficas	14
III. Resultados e Discussões	15
1.0. Resultados analíticos e características gerais ...	15
2.0. Estudos dos compostos sólidos	17
2.1. Espectro de absorção na região do infravermelho ...	17
2.2. Termogravimetria	27
2.3. Espectro de massa	30
2.4. Diagramas de raios-X	34
3.0. Estudos dos compostos em solução	37
3.1. Medidas de condutância	37
3.2. Espectros eletrônicos	39
3.2.1. Complexos tetraédricos de Co(II)	41
3.2.2. Complexos tetraédricos de Ni(II)	44
3.2.3. Complexos octaédricos de Ni(II)	47
3.2.4. Complexos de Cu(II)	51
3.2.5. Complexos de Mn(II)	54
3.2.6. Conclusões sobre os espectros eletrônicos	54
Referências Bibliográficas	56
IV. Sumário	58
V. Summary	60

AGRADECEMOS :

- Ao Prof. Dr. Pedro Oliver Dunstan Lozano, pela amizade e pela segura orientação;
- Ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade oferecida ;
- À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida ;
- À Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP, na pessoa do Prof. Dr. Giuseppe Cilento e do saudoso Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;
- À Profa. Dra. Ruess Van Fossen Bravo, pela ajuda na interpretação dos espectros de massa;
- Ao Prof. Dr. Leslie Graham Hulett, pela ajuda na interpretação dos termogramas ;
- À Srta. Cássia Regina Rigoletto, pelas curvas termogravimétricas;
- À Sra. Neusa Maria Couto Moraes, pelas purificações dos solventes;
- Ao Sr. Roberto Siqueira Camargo, pela obtenção dos espectros de massa;
- Aos professores, colegas e amigos do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente cooperaram com o seu apoio, sugestões e incentivo ;
- Ao jovem Celso C. Gusmão pelos desenhos
- Aos colegas e amigos : Claudio, Creusa e Dias , pela amizade demonstrada durante o curso.

À minha MÃE, a quem devo
minha educação.

I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A estrutura eletrônica do fósforo elementar $[\text{Ne}]3s^23p^3$ mostra que tres orbitais $3p$ estão disponíveis para ligações σ , assim dando origem a compostos trivalentes PX_3 . Os ângulos de valência na fosfina (93°), mostram menos hibridização sp^3 do que na amônia ($106 - 107^\circ$), mas o ângulo de ligação nos haletos PX_3 ($100 - 102^\circ$), estão mais próximos do NF_3 ($102,5^\circ$), isto é causado, provavelmente, pela repulsão de elétrons não ligados. (1)

A reatividade de tais compostos, e também parte da química do fósforo, são determinados pelo comportamento dos eletrons $3s$, e as principais reações podem ser representadas como :



Entre os compostos organofósforos, os fosfinóxidos terciários têm a reputação de terem a estrutura química mais estável. (2) A estrutura básica de um composto fosforila, é um sistema ligado σ com hibridização sp^3 , embora os ângulos XPX sejam significativamente menores do que 109° . Isso é geralmente atribuído a influencia de ligação π no grupo $\text{P}=\text{O}$ (3), embora o uso dos orbitais $3d_\pi$ para essa justificativa seja altamente controversa. Seguindo ORGEL e colaboradores (4), para dar importantes contribuições em ligações, os orbitais $3d$ terão que ser suficientemente compactos para permitir bom recobrimento com os orbitais de átomos vizinhos ao fósforo na tabela periódica, e também os orbitais $3d$ terão que ter energia de ligação semelhante a esses outros orbitais participantes.

Recentemente, muitos trabalhos experimentais têm sido di

rígidos visando a elucidação da natureza da ligação P=O em moléculas fosforilas, e em particular, tentando explicar se é melhor considerar como uma dupla ligação com interação $d\pi - p\pi$ ou como uma ligação iônica superposta sobre a ligação σ . (1) A formulação iônica foi feita por analogia com exemplos, na primeira fila da tabela periódica, semelhante a aminóxidos, em parte porque os orbitais d foram considerados ineficazes para ligações, na segunda fila da tabela periódica, com base nas propriedades dos átomos livres. A geometria básica das moléculas fosforilas podem ser discutidas por ambos modelos, tanto o iônico como a dupla ligação, e tentativas para distinguir essas formulações fazendo medidas de polaridade têm sido inconclusivas, especialmente porque a formulação $d\pi - p\pi$ é polar, na mesma direção da ligação iônica. (1, 4) Vários grupos (5, 6, 7), têm aplicado métodos de cálculos (SCF - MO), para fosfinóxido H_3PO , embora esse composto tenha já sido preparado. Está claro, desses cálculos, que H_3PO produz uma considerável estabilização deduzida da participação dos orbitais d do fósforo na ligação com o oxigênio do grupo fosforila. Essa retrodoação π é mais importante nos fosfinóxidos do que nos complexos fosfina - borano. Cálculos comparáveis entre Trimetilfosfinóxido e H_3PO indicam que o primeiro tem uma energia ligante e momento dipolar maior do que H_3PO , o que pode explicar, parcialmente, as dificuldades na tentativa de obtenção do último.

O deslocamento negativo da frequência de vibração P=O em dados com fosfinóxidos tem sido extensivamente verificado e também usado para demonstrar que a adição dos fosfinóxidos para o metal pode ocorrer através do oxigênio do grupo fosforila. Bell e al. (8), tem usado a intensidade de várias ligações P=O, em termos de frequência de estiramento no infravermelho, para relacionar e ele

tronegatividade de grupos substituintes sobre o átomo de fósforo, com tais frequências de estiramento. Tais dados foram, posteriormente, re-
visados por Thomas e Chittenden (9), e a maioria dos valores calcula-
dos para a $\nu(\text{P=O})$, usando a relação :

$$\nu(\text{P=O}) = 930 + 40 \sum \pi$$

onde $\sum \pi$ é a soma da eletronegatividade dos grupos substituintes, es-
tão diferindo dos valores reportados na literatura por $\pm 12 \text{ cm}^{-1}$. A
correlação entre a eletronegatividade dos grupos substituintes e a in-
tensidade da ligação P=O propocina um suporte para o modelo da ligação
 π mas não propocina suporte para o modelo alternativo da ligação da-
tiva sigma. (10)

A química de coordenação dos fosfinóxidos teve o seu
início em 1861 quando Hoffman (11), usando trietilfosfinóxido como
ligante, preparou o composto $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{TEFO}$. Dessa época até 1954, pouco
se fez para o desenvolvimento da química de coordenação dos fosfinóxi-
dos. Em 1954, Issleib e colaboradores (12), iniciaram uma série de
compostos fosfinóxidos, que teve o seu início com o triciclohexilfosfi-
nóxido como ligante e metais de transição. Em 1958 Sheldon e Tyree
(13), estudaram os seguintes compostos : $(\text{POCl}_3)_x \text{TiCl}_4$, $x = 1, 2$;
 $(\text{POCl}_3)_2 \text{SnCl}_4$; $(\text{POBr}_3)\text{TiBr}_4$; $(\text{POBr}_3)_2 \text{FeBr}_2$; $(\text{TFPO})_2 \cdot \text{SnX}_4$,
onde $X = \text{Cl}^-$, Br^- ; $(\text{TFPO})\text{TiCl}_4$ e $(\text{TFPO})_2 \text{FeBr}_2$, onde TFPO = Trife-
nilfosfinóxido, e desses estudos, concluíram que o fosfinóxido intera-
ge com o metal através do grupo fosforila e relacionaram o deslocamen-
to ocorrido na frequência de estiramento da ligação P-O a coordenação
do grupo fosforila ao metal.

Em 1959 Cotton e colaboradores (14), relataram o estu-
do de novos complexos de TFPO com percloratos de metais de transição
na primeira série. Através dos estudos de espectro de absorção e de
medidas de susceptibilidade magnética, concluíram que os compostos de

fórmula geral $(TFPO)M(ClO_4)_2$ deviam ser tetraédricos, onde $M = Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$ e $Fe(II)$. Após esse trabalho, Cotton e colaboradores deram grande ênfase aos estudos de coordenação dos fosfinóxidos, principalmente o TFPO. Assim, em 1960, Cotton e colaboradores (15), propuseram uma configuração intermediária entre a tetraédrica e a quadrada plana para o complexo $(TFPO)Ni(ClO_4)_2$, baseado nas medidas de momento magnético, espectros de absorção eletrônicos e diagramas de raios-X. Ainda no mesmo ano, Cotton e colaboradores (16), estudaram, através da espectrofotometria no infravermelho, o efeito na frequência de estiramento da ligação P-O devida a complexação do oxigênio, do grupo fosforila, ao metal.

Vale salientar que em 1959 e 1960, outras publicações apareceram na literatura, envolvendo fosfinóxidos tais como : tributil fosfinóxido, trietilfosfinóxido e trifenilfosfinóxido com metais de transição divalentes (17, 18, 19).

Em 1961, Cotton e colaboradores (20), estudaram as propriedades magnéticas e espectroscópicas do complexo de TFPO com tiocianato de $Co(II)$ e concluíram que o mesmo era tetraédrico e que os grupos SCN^- estavam ligados ao metal através do enxofre.

Em 1962, Donoghue e Drago (21), iniciaram o estudo de compostos com Hexametilfosforamida como ligante e perclorato de $Co(II)$, $Ni(II)$ e $Zn(II)$ como sais. Em 1969, Donoghue e colaboradores (22), prepararam complexos de sais de elementos de transição divalentes da primeira série com trimorfolino fosfinóxido como ligante.

Em 1971, Karayannis e colaboradores (23), estudaram a coordenação dos percloratos em complexos com fosfinóxido e ligante semelhante, o arsinóxido, do tipo $ML_4(ClO_4)_n$. De Bolster e Groeneveld (24), em 1971, prepararam e estudaram complexos de vários metais com o PAPO, do tipo $[ML_4]^{+2}X_2$, $M = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu$ ou Cd e $X = ClO_4^-$ ou BF_4^- e $MCl_2 \cdot 2L$. No caso do Cd o complexo é $CdCl_2 \cdot 3PAPO$,

onde PAPO = bisfenildimetilaminofosfinóxido.

Em 1972, De Bolster, Kortram e Groeneveld (25), estudaram o espectro de reflectância do complexo $[Cu(TMPO)](BF_4)_2$ e concluíram que o mesmo era tetraédrico.

Em 1973, muito se fez no campo dos fosfinóxidos com metais de transição, entre os quais, podemos destacar os estudos feitos com o tributilfosfinóxido (26), trifenilfosfinóxido (27, 28).

Em 1974, destaque para os estudos realizados com os compostos com tributilfosfinóxido (29, 30) e também com o tripropilfosfinóxido com cobre (31).

Em 1975, estudou-se a estrutura e o espectro infr do composto trietilfosfinóxido e cromo como metal (32).

Em 1976, os estudos com fosfinóxidos tiveram continuidade, dos quais, destacamos o estudo estrutural envolvendo o ligante trifenilfosfinóxido e o sal tiocianato de cobalto (33).

Dos compostos estudados por Donoghue e colaboradores (22), não se incluem sais como perclorato e hexafluorofosfatos de alguns elementos de transição da primeira série e trimorfolino fosfinóxido. Também foram preparados os adutos respectivos dos brometos, para fins de comparação com os adutos anteriores. Determinou-se o número de coordenação dos elementos de transição divalentes e a influencia que tem nestes números a variação do ânion, assim como na capacidade doadora do ligante. São discutidos também alguns aspectos estruturais dos adutos preparados.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

1. R.F. Hudson, *Advances in Inorg.Chem. and Radiochem*, 5, 347 (1963)
2. J.R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds", Wiley-Interscience, N.Y., 1958, vol.I, pág.287
3. L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond", Coenell Univ. Press , Ithaca, N.Y., 1940, pág.84
4. L.E. Orgel, L.E. Sutton, D.P.Craig, A. Maccoll e P.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 332 (1964)
5. H. Marsmann, L.C.D. Groenweghe, L.J. Schaad e J.R. Van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 6107 (1970)
6. J. Demuyne e A.Veillard, *Chem. Comm.*, 873 (1970)
7. I.H. Hillier e V.R. Saunders, *J. Chem. Soc.(A)*, 2475 (1970)
8. J.V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum e J. Goldensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 5185 (1954)
9. L.C. Thomas e E.A. Chittenden, *Spectrochim. Acta*, 20, 467 (1964)
10. James E. Huheey, "Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity", Harper & Row, (1975) pág.608
11. A.A. Hoffeman, *Ann.Chem.Pharm.Suppl.*, 1, 7 (1861)
12. K. Issleib e A.Brack, *Z.Anorg.u.Allgem Chem.*, 272, 258 (1954)
13. J.C. Sheldon e S.Y.Tyrre, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4575(1958)
14. F.A.Cotton, E. Bannister, R. Barnes e R.H. Holm, *Proc.Chem. Soc.* 158 (1959)
15. F.A.Cotton e E. Bannister, *J.Chem.Soc.* 1873 (1960)
16. F.A.Cotton, E. Bannister, R.D. Barnes, *J. Chem. Soc.*, 2199(1960)
17. K. Issleib, A.Tzschach e H.O. Fröhlich, *Z.Anorg.u.Allgem Chem.* 298, 164(1958)
18. K. Issleib e Wolfgang Seidel, *Chem. Ber.*, 92, 2681(1959)
19. K. Issleib e G. Bohn, *Z.Anorg. u. Allgem*, 301, 188(1959)

20. F.A.Cotton, D.M.L. Goodgame, M. Goodgame e A.Sacco, J. Am. Chem. Soc., 83, 4157 (1961)
21. J.T.Donoghue e R.S.Drago, Inorg. Chem., 4, 866 (1962)
22. J.T. Donoghue, E. Fernandez e D.A. Peters, Inorg. Chem., 8, 1961 (1964)
23. N.M. Karayannis, C.M. Mikulski, M.J. Strocko, L.L. Pytlewsky e M.M. Labes, J. Inorg. Nucl.Chem., 8, 2691 (1971)
24. M.W. Bolster, Ph.D. Thesis, The Coordination Chemistry of Amino-phosphine oxides and related Compounds, Universidade de LEIDEN , Holanda (1971)
25. M.W. Bolster, I.E. Kortram e W.L. Groeneveld, Inorg.Nucl. Chem Lett, 8, 751 (1972)
26. T. Ya Vereshchagina, A.A. Vashman, Zh. Neorg.Khim., 18(1), 162 (1973)
27. Hans Georg Henning, U. Ladhoff, Z. Chem., 13(1), 16 (1973)
28. Ivano Bertini, D. Gatteschi, G. Marini, J.Chem. Soc., Dalton Trans, 16, 1644 (1973)
29. N.M. Karayannis, C.M. Mikulski, M.J. Strocko, L.L.Pytlewski e M. M. Lobes, Inorg. Chem. Acta, 8(1), 91 (1974)
30. H. Kato, K. Akimoto, J. Amer. Chem. Soc., 96(5), 1351 (1974)
31. A.A. Shklyayev, V.F. Anufrienko, V.D. Ogorodnikov, Zh. Strukt. Khim., 14(6), 994 (1973)
32. A.M. Galeev, N.A. Chadaeva, A. Sh. Mukhtarov, Zh.Strukt. Khim., 15(5), 927 (1974)
33. C.R.Leite, N. Barelli, A.C. Massabni, J. Appl. Crystallogr., 9, 52 (1976), parte I

II PARTE EXPERIMENTAL

1.0 MATERIAIS DE PARTIDA

1.1. COMPOSTOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Para a preparação dos brometos, percloratos e hexafluorofosfatos de metais de transição divalentes foram utilizados os seguintes reagentes de pureza analítica : $\text{MnCO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, ZnCO_3 e $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, todos procedentes da Carlo Erba e $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, procedente da E. Merck AG.

1.2. MORFOLINA

A morfolina procedente da Merck - Schuchardt foi purificada por destilação simples, recolhendo-se a fração intermediária a 128°C .

1.3. TRICLOROFOSFINÓXIDO

Utilizou-se o triclorofosfinóxido P.A. de procedencia Carlo Erba, sem prévia purificação.

1.4. SOLVENTES - PURIFICAÇÃO

Etanol, éter etílico e metanol, de procedencia Carlo Erba, foram purificados de acordo com o método descrito por VOGEL (1).

O nitrometano , de procedencia Fisher, seco-em clóreto de calcio anidro, foi destilado usando-se uma coluna de fracionamento com eficiencia de 10 a 12 placas teóricas. Foi utilizada a fração que destilou a 98°C , à pressão ambiente, e apresentou condutancia específica da ordem de $4,53 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Acetonitrila, de procedencia Carlo Erba, foi purificada conforme o método recomendado por MORITA (2) : Adicionou-se pentóxido de fósforo em acetonitrila e destilou-se duas vezes utilizando-se de uma coluna de fracionamento " VIGREUX " de aproximadamente 130 cm de altura. A fim

de eliminar traços de pentóxido de fósforo usou-se carbonato de potássio seguido por uma destilação. Na segunda destilação aproveitou-se a fração intermediária que destilou a 78°C. A acetonitrila obtida apresentou uma condutância específica de $2,62 \times 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Nitrobenzeno, de procedencia Carlo Erba, foi purificado conforme o método recomendado por MORITA (2) : Lavou-se o nitrobenzeno com uma solução aquosa de hidróxido de sódio diluída para eliminar as impurezas ácidas. Em seguida, adicionou-se pentóxido de fósforo para que houvesse uma completa secagem, destilou-se fracionadamente repetidas vezes sob um vácuo de 2 mm Hg. O nitrobenzeno recolhido apresentou uma condutância específica da ordem de $2,98 \times 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.0. PREPARAÇÕES

2.1. PREPARAÇÕES DOS BROMETOS, PERCLORATOS E HEXAFLUORFOSFATOS HIDRATADOS

Os brometos e percloratos hidratados foram preparados tratando-se suspensões aquosas dos respectivos carbonatos básicos com os ácidos bromídrico P.A. 48% Carlo Erba e perclórico P.A. 70% Merck respectivamente, deixando-se um ligeiro excesso de carbonato sem dissolver. A solução resultante foi separada por filtração e evaporada em banho-maria e a seguir, colocou-se o sal obtido pré secar na linha de vácuo. No caso do mangenês, a mistura foi feita a baixa temperatura e a evaporação foi feita a pressão reduzida. Nas demais preparações a mistura foi feita a temperatura ambiente.

Os hexafluorofosfatos metálicos hidratados foram obtidos passando-se o hexafluorofosfato de amonium(procedencia Carlo Erba), em uma resina Catiônica para obtenção do ácido hexafluorofosforico, que reagiu com um ligeiro excesso de carbonato metálico básico em meio aquoso. A solução resultante foi separada por filtração e colocada pré evaporar a pressão reduzida.

2.2. PREPARAÇÃO DO TRIMORFOLINO FOSFINÓXIDO (MORFO)

O trimorfolino fosfinóxido, de fórmula química $C_{12}H_{24}N_3O_4P$, abreviado como MORFO, foi preparado a partir da reação em solução etérea do tricloro fosfinóxido com a morfolina na proporção molar de 1:6 respectivamente. A reação descrita conforme MALATESTA (3), foi feita em um meio totalmente isento de umidade. O produto da reação é um sólido branco amarelado que apresentou boa solubilidade em acetona e em álcool. A recristalização do produto foi feita em uma solução de álcool - éter etílico, obtendo-se um sólido branco o qual foi caracterizado pelo ponto de fusão, micro análise, espectro de massa, infravermelho e termogravimetria diferencial.

2.3. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DOS BROMETOS

0,001 moles do brometo metálico hidratado (Mn, Co, Ni, Cu e Zn), foram dissolvidos em 20 ml de etanol anidro a frio e trietilortoformiato (T E O F), foi adicionado a mistura. Nesta solução foi adicionado, lentamente com agitação constante, 0,004 moles do ligante MORFO em 20 ml de etanol anidro a frio. Adicionou-se mais TEOF e colocou-se a solução em repouso num dessecador com cloreto de cálcio. O precipitado obtido foi filtrado e lavado varias vezes com etanol anidro e seco a pressão reduzida.

2.4. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DOS PERCLORATOS

0,001 moles de perclorato metálico hidratado (Mn, Co, Ni, Cu e Zn), foram dissolvidos em 20 ml de etanol anidro a frio e TEOF foi adicionado a mistura. Nesta solução, 0,004 moles do ligante MORFO foram adicionados, lentamente com agitação constante, e a solução foi adicionado mais TEOF. Colocou-se a solução em repouso num dessecador com cloreto de cálcio. O precipitado obtido foi filtrado e lavado varias vezes com etanol anidro e seco a pressão reduzida.

2.5. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DOS HEXAFLUORFOSFATOS

0,001 moles do hexafluorofosfato metálico hidratado (Mn, Co,

Ni, Cu e Zn), foram dissolvidos em 20 ml de metanol anidro a frio e TEOF foi adicionado a mistura e deixado em agitação constante sob atmosfera de nitrogênio por aproximadamente uma hora. Nesta solução, 0,004 moles do ligante MORFO em 20 ml de metanol anidro a frio e TEOF foram adicionados lentamente à solução e após uma hora de agitação constante todo o solvente foi evaporado a pressão reduzida. O sólido formado foi, várias vezes, lavado com metanol anidro. Os cristais obtidos foram secos a vácuo.

3.0. ANÁLISES QUÍMICAS

3.1. DETERMINAÇÃO DO ÍON METÁLICO

A análise quantitativa dos metais de transição (II) consistiram, em geral, da pesagem de cerca de dez miligramas do metal no composto e dissolvendo essa quantidade em água deionizada eo íon metálico titulado com uma solução padrão de EDTA 0,001 M e, também, de um indicador apropriado bem como de um pH adequado conforme tabela-1. (4,5).

TABELA-1 : CONDIÇÕES PARA A DETERMINAÇÃO DO ÍON METÁLICO.

ÍON METÁLICO	INDICADOR	pH
Mn(II)	ERIO - T	10
Co(II)	MUREXIDA	8 - 9
Ni(II)	PAN	5
Cu(II)	PAN	5
Zn(II)	ERIO - T	10

3.2. DETERMINAÇÃO DO ÍON HEXAFLUORFOSFATO

Uma amostra de aproximadamente 160 mg do composto, dissolvida em pequeno volume de água, foi passada através de uma coluna contendo resina de troca iônica Amberlite IR-120 H⁺. Após a lavagem da coluna com

Água deionizada, a solução do ácido hexafluorofosfato eluída foi titulada com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,01N, usando vermelho de metilo como indicador.

3.3. DETERMINAÇÃO DE CARBONO, NITROGÊNIO E HIDROGÊNIO

Nos compostos de bromo e perclorato foram determinados a percentagem de carbono, nitrogênio e hidrogênio usando-se um aparelho "Elemental Analyses" modelo 240 da PERKIN-ELMER do laboratório de micro análise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

4.0. ESTUDOS DOS COMPOSTOS SÓLIDOS

4.1. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVermELHO

Para as medidas espectrofotométricas na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizou-se um espectrofotômetro PERKIN-ELMER modelo 337. Na faixa 4000 - 1200 cm^{-1} foram usados emulsões em óleo fluorolube LG 160, entre placas de NaCl. Na faixa 1300 - 400 cm^{-1} , usou-se emulsões em nujol, entre placas de brometo de potássio.

4.2. MEDIDAS DE INTERVALO DE FUSÃO

Os intervalos de fusão foram determinados, colocando-se pequena quantidade do composto entre lâminulas de vidro e verificando -se as temperaturas de início e final da fusão e/ou decomposição. Para tanto, usou-se um aparelho METTLER PF5. A velocidade de aquecimento que foi igual para todos os compostos, foi de 3°C/minuto.

4.3. TERMOCRAVIMETRIA (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança PERKIN-ELMER TGS-1 com programação de temperatura fornecida pelo sistema DSC-2 PERKIN-ELMER.

Devido a não linearidade do termopar, fez-se uma curva de calibração a partir das temperaturas de Curie de vários materiais ferro

magnéticos na faixa de temperatura de 65°C até 1000°C.

Cerca de 1 mg das amostras foram aquecidas em atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 25 ml/min e velocidade de aquecimento foi de 5°C/min.

4.4. ESPECTRO DE MASSA

O espectro de massa do ligante livre e dos complexos foram obtidos no espectrógrafo FINNINGAN 1015 S/L de deflexão quadrupolar, sendo a energia dos elétrons 20 e.v e a temperatura variável.

4.5. DIAGRAMAS DE RAIOS - X

Foram obtidos os diagramas de difração de raios - X, pelo método do pó, de todos os compostos. Utilizou-se um aparelho NORELCO e um difratômetro da PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS e usando radiação de $\text{CuK}\alpha$.

5.0. ESTUDO DOS COMPOSTOS EM SOLUÇÃO

5.1. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELETROLÍTICA

As medidas de condutância molar das soluções 0,001 M dos complexos foram feitas usando-se uma ponte de condutividade METROHM KONDUKTOSKOP E 365 B ; usando-se, também, celas de constante $K_c = 0,0875 \text{ cm}^{-1}$, previamente determinada com solução aquosa de cloreto de potássio, e um termostato modelo 2065 MASTERLINE, de origem americana. As soluções foram preparadas em acetonitrila, nitrobenzeno e nitrometano, e as medidas foram feitas a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

5.2. ESPECTRO DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA NAS REGIÕES DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E VISÍVEL

Utilizou-se um espectrofotômetro CARL ZEISS modelo DMR-21. Foram examinados soluções de todos os compostos em acetonitrila, contidas em celas de quartzo com 1,00 cm de caminho ótico na faixa de 2.500-

- 360 nm.

5.3. TESTE DE SOLUBILIDADE

Foram feitos testes qualitativos de solubilidade dos compostos em solventes de diversos graus de polaridade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.I. Vogel., "Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa"., Ao Livro Técnico S.A. (1971)
2. T. Morita e Rosely M.V. Assumpção., "Manual de Soluções, Reagentes & Solventes"., 2ª ed. Editora Edgard Blucher Ltda (1972)
3. P. Malatesta e B. Torantino., Il Farmaco Ed. Sc. vol. X - fasc.I 15 - 20.
4. A. I. Vogel, " A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis", Longmans, London (1964)
5. G. Schwarzenbach, " Die Komplextometrische Titration", F. Enke Verlag, Stuttgart (1965).

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.0. Resultados Analíticos e Características Gerais

Os resultados analíticos dos adutos formados entre brometos hidratados de metais de transição divalentes e o ligante MORPO, e que são apresentados na tabela-2, confirmam a formula geral : $MBr_2 \cdot nL \cdot xH_2O$ onde $n=2$ e $x=0$ para $M= Mn, Co, Cu$ e Zn e $n=2$ e $x=2$ para $M= Ni$. Os resultados analíticos dos adutos formados entre percloratos hidratados de metais de transição divalentes e o ligante MORPO (tabela-2), confirmam a formula geral: $M(ClO_4)_2 \cdot nL \cdot xH_2O$ onde $n=2$ e $x=2$ para $M= Mn, Ni$ e $n=3$ e $x=1$ para $M= Zn$ e $n=4$ e $x=0$ para $M= Co$ e Cu . Os resultados analíticos dos adutos formados entre hexafluorofosfatos hidratados de metais de transição divalentes e o ligante MORPO, cujos dados são apresentados na tabela-2, confirmam a formula geral : $M(PF_6)_2 \cdot nL \cdot xH_2O$ onde $n=2$ e $x=2$ para $M= Co, Cu$ e Zn e $n=3$ e $x=1$ para $M= Mn$ e $L= Trimorfolino Fosfinóxido$.

Os compostos de adição contendo níquel, quando triturados, exibem tendencia à higroscopicidade, sendo que para ser emulsionados fez-se uso de uma camara seca. Nos demais compostos não observou-se essa tendencia quando manuseado na atmosfera ambiente. Todos os compostos da tabela-2 que apresentam água em sua estequiometria tiveram confirmação no espectro infravermelho e, também, na análise das curvas termogravimétricas.

Todos os compostos de adição obtidos apresentaram boa solubilidade em acetona, acetonitrila, nitrometano e nitrobenzeno; são pouco solúveis em acetato de etila, cloroformio, éter etílico, butanol e dioxano e insolúveis em tetracloreto de carbono, éter de petróleo e benzeno.

A tabela-3 apresenta os intervalos de fusão com decomposição observados para o ligante, bem como para os compostos preparados. Observa-se um pequeno intervalo de temperatura para o ligante livre, obteve-se um ponto de fusão de $154-5^{\circ}C$ que concorda com o encontrado na literatura

TABELA 2 - Resultados das análises dos Compostos de Coordenação do MORPO.

COMPOSTO	METAL(%)		CARBONO (%)		NITROGÊNIO(%)		HIDROGÊNIO(%)		PF ₆		M.M.
	CALC.	OBS.	CALC.	OBS.	CALC.	OBS.	CALC.	OBS.	CALC.	OBS.	
MnBr ₂ .2L	6,66	6,61	34,94	35,34	10,18	10,57	5,86	6,55	-	-	824,856
CoBr ₂ .2L	7,11	7,06	34,78	35,63	10,14	10,15	5,83	6,37	-	-	828,851
NiBr ₂ .2L.2H ₂ O	6,80	6,87	33,34	33,21	9,72	9,39	5,60	6,81	-	-	864,628
CuBr ₂ .2L	7,62	7,67	34,58	32,98	10,08	9,98	5,80	6,54	-	-	833,458
ZnBr ₂ .2L	7,82	7,73	34,51	34,53	10,06	9,82	5,79	5,87	-	-	835,288
Mn(ClO ₄) ₂ .2L.2H ₂ O	6,10	6,13	32,03	32,01	9,34	9,65	5,37	6,55	-	-	899,939
Co(ClO ₄) ₂ .4L	3,98	3,97	39,00	39,19	11,37	11,45	6,54	7,35	-	-	1478,034
Ni(ClO ₄) ₂ .2L.2H ₂ O	6,50	6,60	31,90	32,28	9,30	9,20	5,35	6,49	-	-	903,710
Cu(ClO ₄) ₂ .4L	4,28	4,22	38,88	38,31	11,33	11,31	6,52	6,77	-	-	1482,641
Zn(ClO ₄) ₂ .3L.H ₂ O	5,46	5,34	36,11	37,41	10,53	9,96	6,22	6,28	-	-	1197,421
Mn(PF ₆) ₂ .3L.H ₂ O	4,30	4,28	-	-	-	-	-	-	22,69	22,42	1278,016
Co(PF ₆) ₂ .2L.2H ₂ O	5,92	5,88	-	-	-	-	-	-	29,14	29,01	994,961
Cu(PF ₆) ₂ .2L.2H ₂ O	6,36	6,34	-	-	-	-	-	-	29,00	29,56	999,598
Zn(PF ₆) ₂ .2L.2H ₂ O	6,53	6,49	-	-	-	-	-	-	28,95	29,19	1001,428

(3). Os compostos de adição dos brometos, com exceção do composto de cobre, são termicamente mais estáveis do que os percloratos e estes por sua vez são termicamente mais estáveis do que os hexafluorofosfatos.

TABELA-3 : INTERVALOS DE FUSÃO DOS COMPOSTOS OBTIDOS.

COMPOSTO	INTERVALO DE FUSÃO (°C)
$MnBr_2 \cdot 2L$	267,3 - 269,0
$CoBr_2 \cdot 2L$	acima de 300
$NiBr_2 \cdot 2L \cdot 2H_2O$	292,0 - 295,1
$CuBr_2 \cdot 2L$	182,7 - 184,1
$ZnBr_2 \cdot 2L$	250,6 - 252,2
$Mn(ClO_4)_2 \cdot 2L \cdot 2H_2O$	283,6 - 285,6
$Co(ClO_4)_2 \cdot 4L$	243,0 - 245,0
$Ni(ClO_4)_2 \cdot 2L \cdot 2H_2O$	250,3 - 252,3
$Cu(ClO_4)_2 \cdot 4L$	216,1 - 217,1
$Zn(ClO_4)_2 \cdot 3L \cdot H_2O$	252,1 - 253,5
$Mn(PF_6)_2 \cdot 3L \cdot H_2O$	182,2 - 184,0
$Co(PF_6)_2 \cdot 2L \cdot 2H_2O$	221,5 - 223,3
$Cu(PF_6)_2 \cdot 2L \cdot 2H_2O$	190,8 - 192,3
$Zn(PF_6)_2 \cdot 2L \cdot 2H_2O$	200,3 - 202,0
L = MORFO	154,0 - 155,0

2.0. ESTUDOS DOS COMPOSTOS SÓLIDOS

2.1. Espectro de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho do ligante livre e dos complexos foram obtidos visando-se identificar a frequência de estiramento da ligação P=O no ligante e nos complexos, bem como as

frequências características dos grupos ClO_4^- , PF_6^- . As atribuições de frequências foram feitas por comparação com os da literatura. A tabela-4 apresenta as frequências (cm^{-1}), observadas para as suspensões dos compostos em nujol.

No espectro infravermelho do trimorfolino fosfinóxido, apresentado na figura - 1, pode ser observado uma banda de absorção à 1205 cm^{-1} que é atribuída a frequência de estiramento da ligação $\text{P}=\text{O}$ em acordo com Donoghue e Thomas (1,5), no ligante livre. A banda de absorção a 960 cm^{-1} é atribuída a frequência correspondendo ao estiramento da ligação P-N (2,6). Nos espectros infravermelho dos adutos, mostrados nas figuras-2,3 e 4, observa-se um deslocamento, para frequências menores, da frequência de estiramento $\text{P}=\text{O}$ de aproximadamente 20 cm^{-1} e um deslocamento de aproximadamente 4 cm^{-1} para regiões de maiores frequências da vibração de estiramento do grupo P-N . Estes fatos podem ser interpretados em termos de coordenação do ligante MORFO ao íon de metal de transição, através do oxigênio do grupo fosforila (1,3). COTTON e colaboradores (4) tem sugerido que o abaixamento de frequência da ligação $\text{P}=\text{O}$ após a coordenação deve-se ao abaixamento da ordem de tal ligação, levando-se em conta tres fatores sobre a constante de força do estiramento dessa ligação k_{PO} :

- Quando o átomo de oxigênio está colocado próximo de um íon metálico carregado positivamente com o qual ele pode formar ligação covalente, é esperado um aumento da ligação σ , $\overset{+}{\text{P}} \rightarrow \bar{\text{O}}$. Este efeito tende a aumentar a k_{PO} .
- Ao mesmo tempo a "back-bonding" $\text{P}\pi \rightarrow \text{d}\pi$, $\bar{\text{O}} \rightarrow \overset{+}{\text{P}}$ tenderá a diminuir, baixando assim a k_{PO} .
- Para os íons dos metais de transição, onde existem orbitais d preenchidos de baixa energia, poderá ocorrer um deslocamento dos eletrons $\text{d}\pi$ do metal em direção aos orbitais $\text{p}\pi$ do oxigênio, deslocando os eletrons $\text{p}\pi$ do oxigênio aos orbitais $\text{d}\pi$ vazios do fósforo. Isso tenderá,

TABELA - 4 : Dados espectrais obtidos na região do infravermelho para o ligante MORPO e seus compostos de coordenação.

COMPOSTO	VPO (Cm^{-1})	VPN (Cm^{-1})	V ANION (Cm^{-1})	V H_2O (Cm^{-1})
$\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{L}$	1184	966	-	-
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{L}$	1176	965	-	-
$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1191	958	-	3390 1640
$\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{L}$	1192	942	-	-
$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{L}$	1175	961	-	-
$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1184	968	623 922 1082	3380 1641
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{L}$	1198	965	626 923 1080	-
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1195	967	443 621 922 1085	3370 1630
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{L}$	1169	963	445 625 924 1084	-
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1164	962	623 922 1082	3379 1624
$\text{Mn}(\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1195	961	559 842	3390 1630
$\text{Co}(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1192	962	558 838	3375 1625
$\text{Cu}(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1184	961	558 839	3377 1637
$\text{Zn}(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1183	963	558 840	3399 1639
MORPO	1205	960	-	-

L = MORPO

FIGURA I - Espectro de absorção no infravermelho do ligante MORPO.

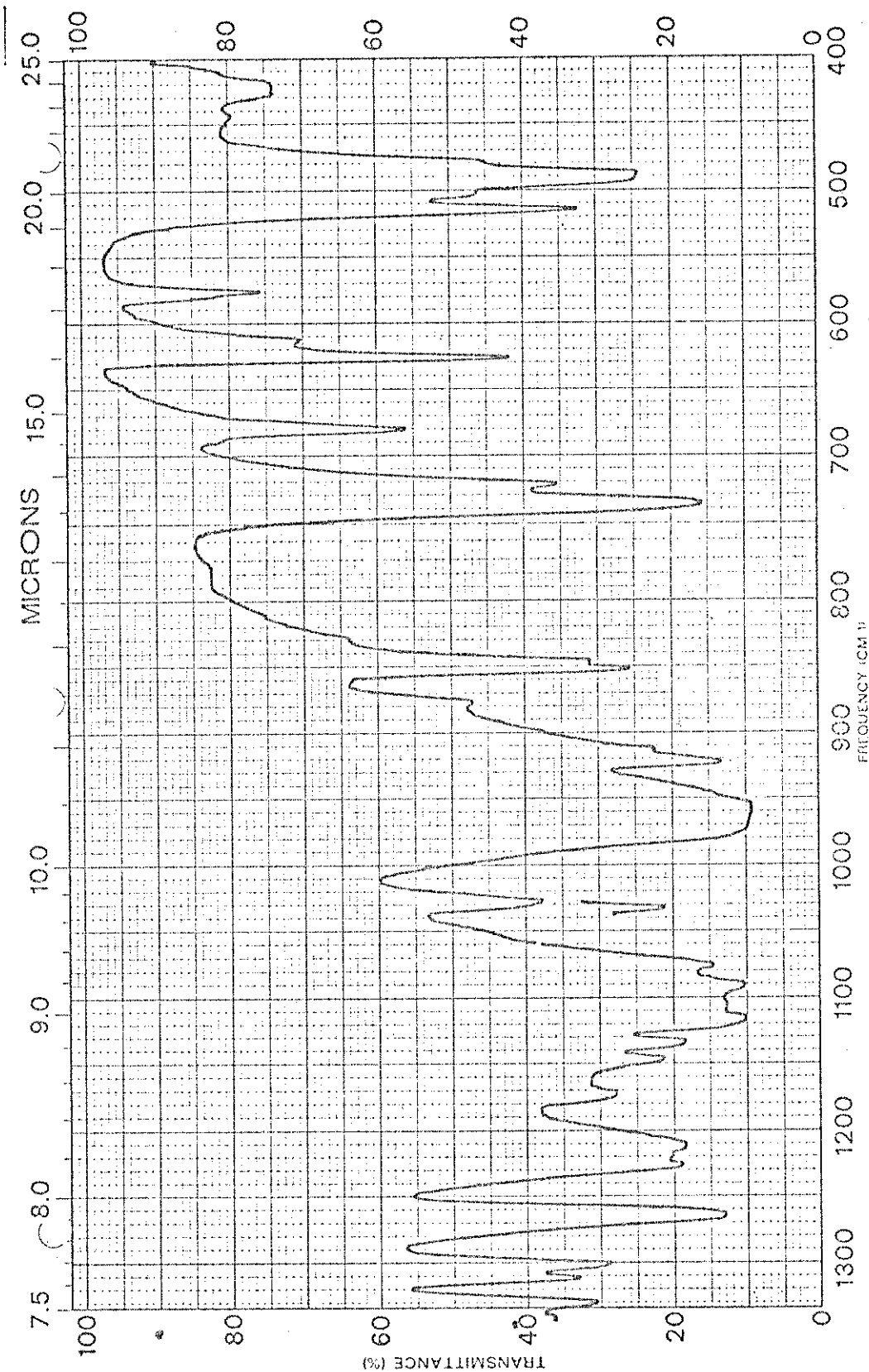


FIGURA 2 - Espectro de absorção no infravermelho do composto $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4(\text{MORFO})$.

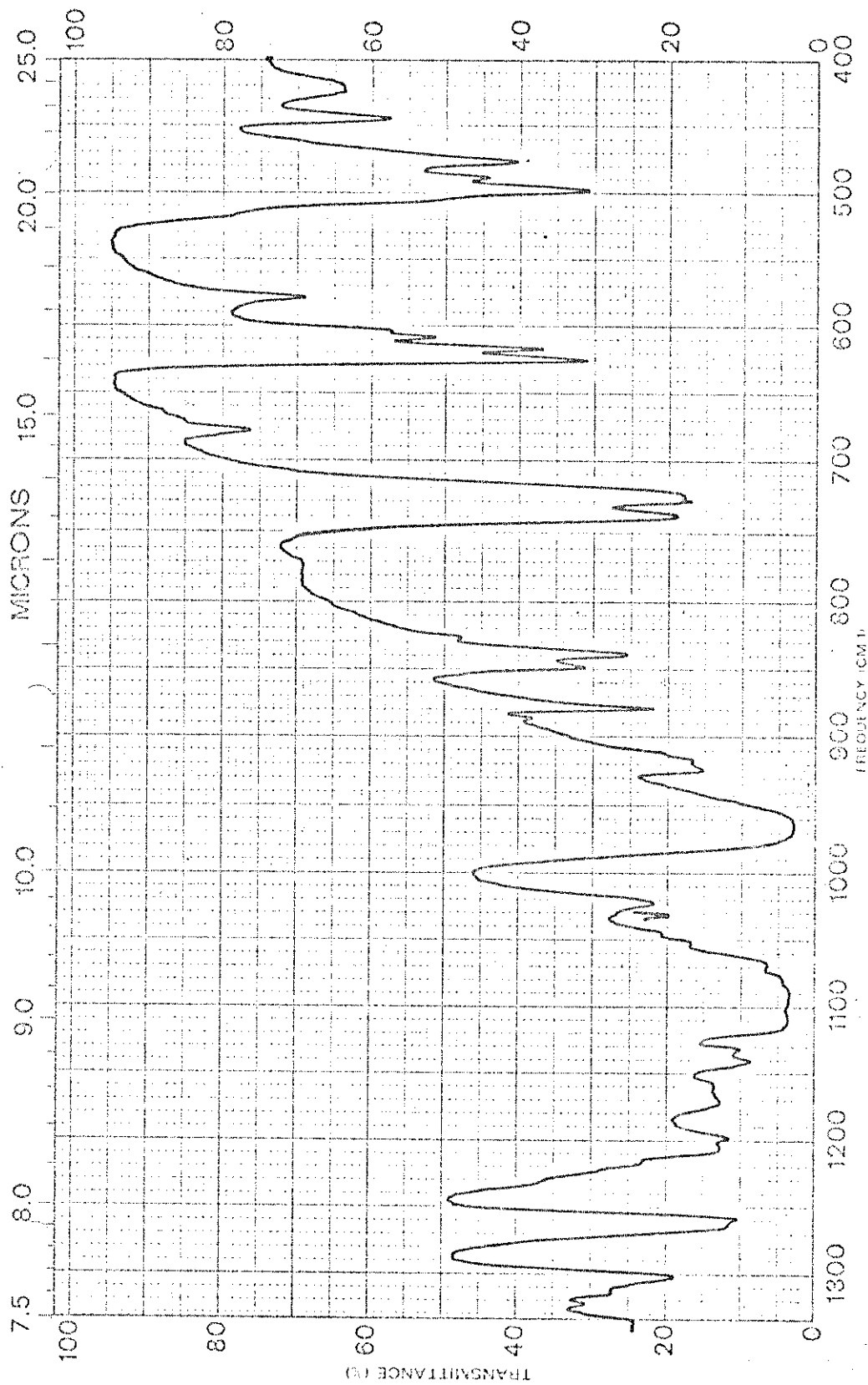


FIGURA 3 - Espectro de absorção no infravermelho do Composto $\text{NiBr}_2 \cdot 2(\text{MORPO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

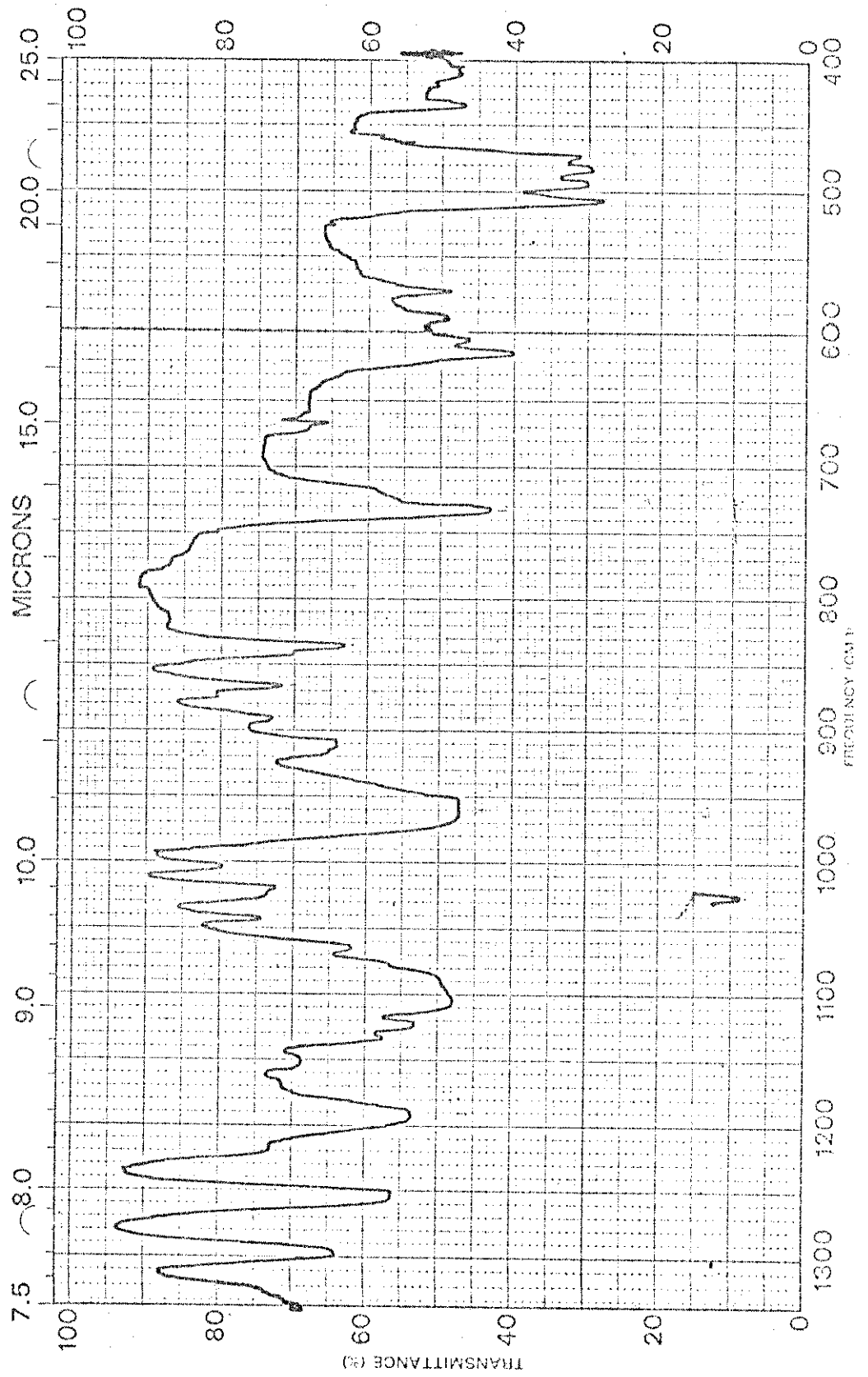
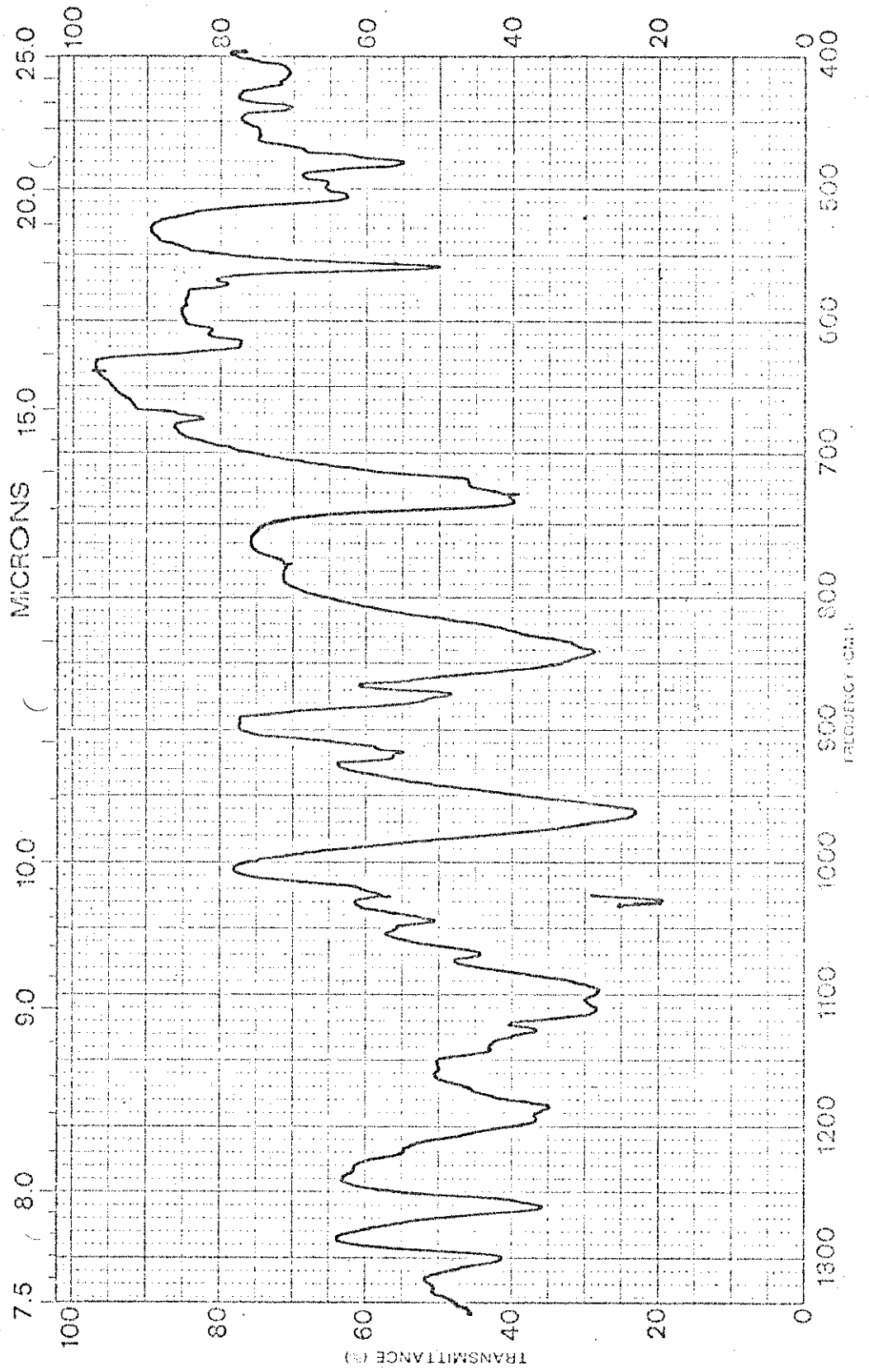


FIGURA 4 - Espectro de absorção no infravermelho do Composto $\text{Cu}(\text{PF}_6)_2 \cdot 2(\text{MORPO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



provavelmente, a aumentar a k_{PO} .

O efeito b deve ser dominante, desde que a k_{PO} diminui na formação do complexo, acarretando uma diminuição da frequência do estiramento P-O na complexação, deslocando essa frequência para regiões menos energéticas do espectro vibracional. Na tabela - 4, observa-se um deslocamento da frequência do estiramento P-O de até 41 cm^{-1} , para valores menores, em concordância com os deslocamentos observados na literatura (1,3,4).

Com relação a frequência do estiramento P-N nos complexos, em geral, observa-se um efeito contrário ao que ocorre com a frequência do estiramento P-O ou seja, a frequência é deslocada para regiões mais energética do espectro vibracional. Esse fator é concordante com a observação de DONOGHUE (1) de que a coordenação do ligante MORFO com o metal ocorre, simplesmente, através do oxigênio do grupo fosforila.

Em alguns adutos observou-se bandas características de água nas regiões em torno de 3300 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} (7).

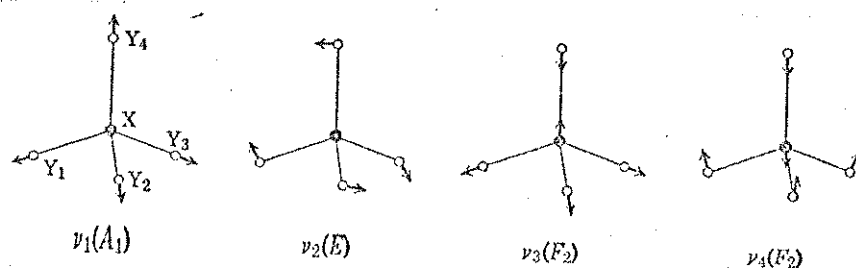
BANDAS DOS ANIONS

Compostos com os íons Percloratos

O íon ClO_4^- gasoso, com estrutura tetraédrica regular (grupo pontual T_d), apresenta nove graus de liberdade vibracionais, distribuídos em quatro modos normais de vibração, conforme a figura abaixo.

Dos quatro modos normais de vibrações esperados, apenas $\nu_3 (E_2)$ (estiramento ClO), e $\nu_4 (E_2)$ (deformação OClO), são ativas no infravermelho. Os valores das frequências atribuídas a

Quatro modos normais de vibração da molécula tetraédrica ClO_4^-



essas duas vibrações, encontradas na literatura, são em torno de :

$$\nu_3 = 1110 \text{ cm}^{-1} \quad \text{e} \quad \nu_4 = 625 \text{ cm}^{-1} \quad (7, 8, 9 \text{ e } 10).$$

A simetria tetraédrica do grupo perclorato é removida quando ocorre uma ligação covalente do perclorato para o metal através de um ou dois dos seus átomos de oxigênio, acarretando assim, um abaixamento de simetria para C_{3v} e C_{2v} respectivamente. Como o número de bandas ativas no infravermelho nas simetrias T_d , C_{3v} e C_{2v} são duas, seis e nove respectivamente (8), é possível fazer distinção entre esses diferentes envolvimentos do grupo perclorato pelo número de bandas observadas no infravermelho.

Nos espectros infravermelho dos complexos de perclorato com MOREFO (Figura - 2), observam-se tres bandas que podem ser atribuidas ao íon perclorato, correspondendo a 624 cm^{-1} , 922 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} , sendo que nos compostos com Ni(II) e Cu(II) , observou-se uma banda adicional, em 443 cm^{-1} , a qual corresponde ao íon perclorato coordenado.

Essas atribuições permitem concluir que os íons percloratos não acham-se coordenados aos íons metálicos nos compostos de Mn, Co e Zn, enquanto que nos compostos de Ni e Cu, um íon perclorato acha-se coordenado ao íon metálico, podendo ser mono ou bidentado e o outro íon perclorato não encontra-se coordenado, mantendo assim a sua simetria tetraédrica.

Compostos com Íons Hexafluorofosfatos.

O íon PF_6^- , com estrutura octaédrica regular (grupo pontual O_h), apresenta quinze graus de liberdade vibracionais, distribuídos entre seis modos normais de vibração : ν_1 (espécie A_{1g}), ν_2 (espécie E_g), ν_3 (espécie T_{1u}), ν_4 (espécie T_{1u}), ν_5 (espécie T_{2g}) e ν_6 (espécie T_{2u}). Desses seis modos normais de vibrações, tres são ativos no Raman ν_1 , ν_2 e ν_5 e dois são ativos no infravermelho, ν_3 , ν_4 , enquanto ν_6 é inativo no Raman e no infravermelho. Os valores das frequências compilados por REGUN e RUTENBERG (11), são : $\nu_1 = 751 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 530 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 830 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 = 558 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_5 = 477 \text{ cm}^{-1}$.

CONDON e WILLIAM (12) obtiveram compostos em que o íon PF_6^- acha-se coordenado ao metal, abaixando assim a simetria para C_{4v} . Os efeitos dessa coordenação sobre o espectro infravermelho, segundo os mesmos autores, são : ativação de ν_1 (A_{1g}), ν_2 (E_g), ν_5 (T_{2g}) e ν_6 (T_{2u}) e um desdobramento de ν_3 (T_{1u}) e ν_4 (T_{1u}).

Nos espectros de infravermelho dos compostos de hexafluorofosfatos com MOURO (Figura - 4), observam-se as frequências que correspondem a ν_3 e a ν_4 , indicando que a simetria octaédrica do íon PF_6^- é mantida. Assim, concluímos que o íon hexafluorofosfato não está coordenado ao metal, talvez em acordo com as medidas de condutância.

2.2. Termogravimetria

Na análise termogravimétrica dinâmica realizada, considerou-se que houve perda de massa quando houve uma mudança perceptível na linha de base do termograma e, também, tal indicação pode ser feita através de pontos de inflexão na curva termogravimétrica desde que tais inflexões não sejam causadas por uma brupta variação na velocidade de aquecimento (13).

Usou-se, também, o método da velocidade de aquecimento quase estático (13), fazendo-se uma interrupção no ciclo de aumento da temperatura linear, logo após o início de decomposição, obtendo-se assim, um patamar horizontal correspondendo a uma inflexão na termogravimetria dinâmica.

As curvas termogravimétricas para os compostos de brometos com MORFO (Figura- 5), assemelham-se bastantes, e são diferentes das curvas obtidas para os adutos com perclorato. Para efeito de comparação, mostra-se na figura- , a curva termogravimétrica para o ligante MORFO, na qual se observa uma brusca perda de massa, em uma primeira etapa, na faixa de temperatura entre $155 - 245^{\circ}\text{C}$; em uma segunda etapa, observa-se uma perda lenta de massa até 870°C , onde não há mais nenhum resíduo.

Nas curvas termogravimétricas dos compostos, observa-se uma ampla inclinação correspondendo a estequiometria da perda de dois ligantes e, no caso do composto de Ni(II), essa estequiometria corresponde também a perda de duas moléculas de água juntamente com o ligante. No final do termograma, que corresponde a uma temperatura de 932°C , obtemos um resíduo em que a sua estequiometria não corresponde, teoricamente a nenhuma parte do composto, mas acredita-se na possibilidade da vaporização do brometo metálico (14). A tabela - 5, apre

TABELA 5 - Resultados de termogravimetria.

COMPOSTO	TEMPERATURA DE INICIO DE DECOMPOSIÇÃO (°C)	TEMPERATURA DE INFLEXÃO CORRESPONDENTE À SAÍDA DE X MORPO *	PERDA DE MASSA (%)		COMPOSIÇÃO RESIDUAL (%)	
			OBSERVADO	CALCULADO	OBSERVADO	CALCULADO
MnBr ₂ ·2MORPO	269	380	72,16	73,96	15,36	26,04
CoBr ₂ ·2MORPO	277	595	73,13	73,61	21,03	26,39
NiBr ₂ ·2MORPO·2H ₂ O	250	480	74,32	74,73	14,20	25,27
CuBr ₂ ·2MORPO	224	425	74,46	73,20	21,42	26,79
ZnBr ₂ ·2MORPO	210	585	72,12	73,04	21,63	26,96
Mn(ClO ₄) ₂ ·2MORPO·2H ₂ O	265	298	39,34	37,90	-	-
Co(ClO ₄) ₂ ·4MORPO	241	293	60,61	61,92	-	-
Ni(ClO ₄) ₂ ·2MORPO·2H ₂ O	257	289	38,95	37,74	-	-
Cu(ClO ₄) ₂ ·4MORPO	227	310	63,14	61,73	-	-
Zn(ClO ₄) ₂ ·3MORPO·H ₂ O	252	295	53,90	52,45	-	-

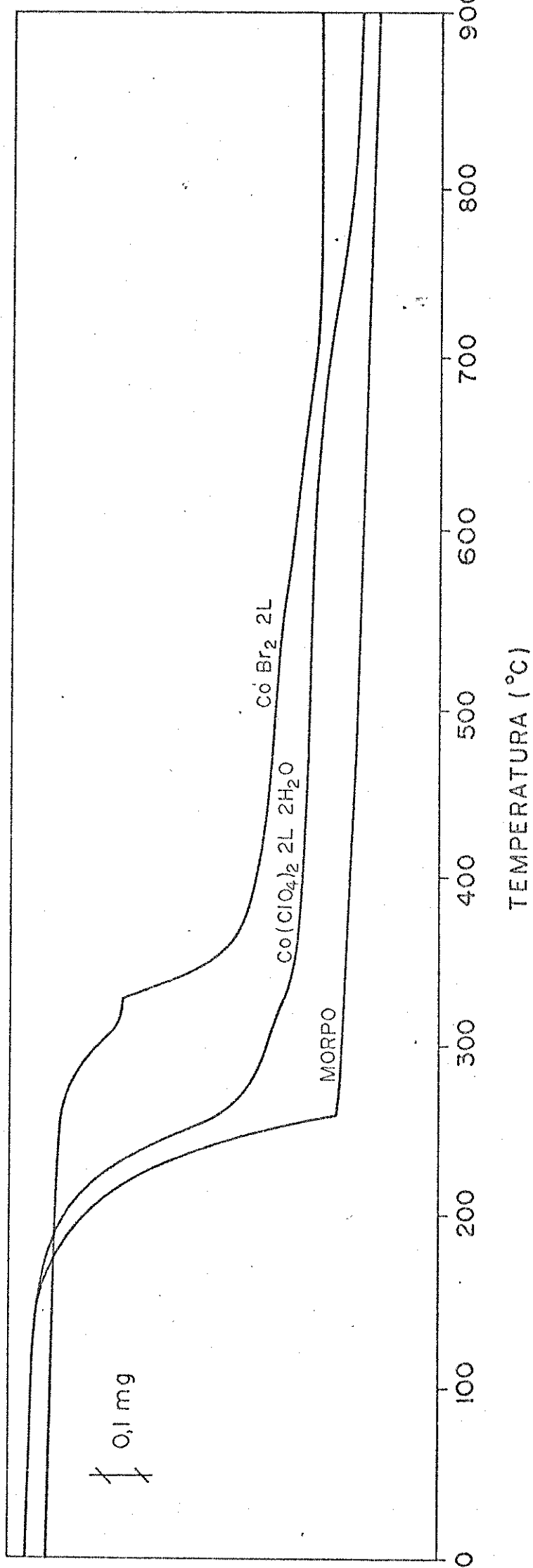
*obs: x=2 Para todos os compostos de brometos e Zn(ClO₄)₂·3MORPO·H₂O

x=1 M(ClO₄)₂·2MORPO·2H₂O (M=Mn e Ni)

x=3 Para M(ClO₄)₂·4MORPO (M=Co e Cu)

FIG: 5

Termogramas do MORPO (0,885 mg), $\text{CoBr}_2 \cdot 2(\text{MORPO})$ (0,975 mg) e do $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{MORPO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,924 mg)



senta os percentuais correspondentes as perdas de massa bem como a temperatura de início de decomposição.

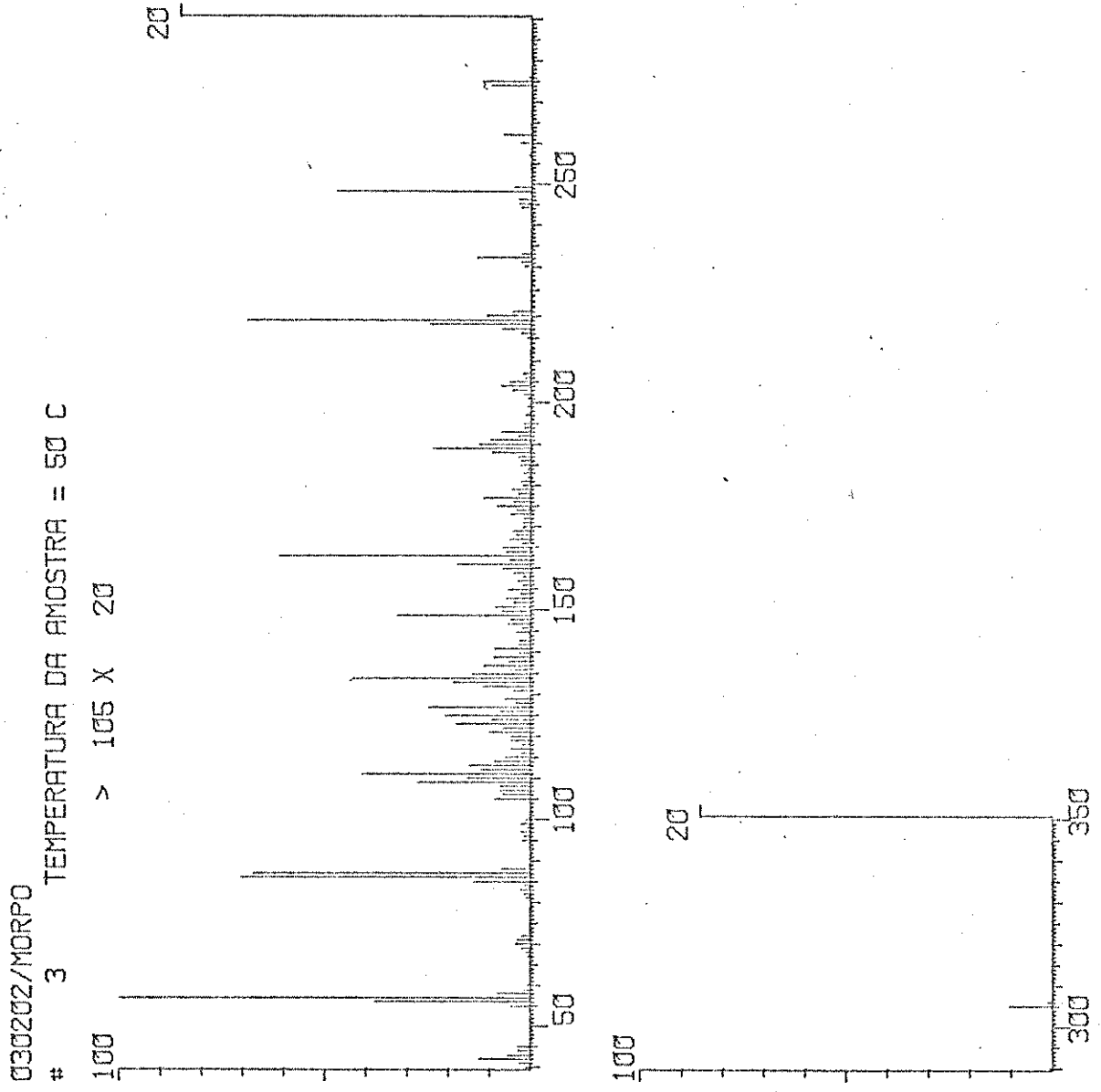
Nos termogramas dos compostos com percloratos e MORFO (Figura - 5), encontramos algumas dificuldades na sua interpretação visto que apresentam, em uma primeira etapa, uma inflexão no intervalo de temperatura entre $289 - 310^{\circ}\text{C}$, correspondendo a uma perda de massa cuja estequiometria corresponde a uma perda parcial do ligante na molécula. Na etapa posterior, no mesmo termograma, não mais obtivemos um patamar e a curva termogravimétrica apresenta uma inclinação constante até 932°C . Nesta temperatura, obtivemos um resíduo que não corresponde, teoricamente, a nenhuma parte do composto. Segundo HULETT (15), na faixa de temperatura entre $320 - 932^{\circ}\text{C}$, nos termogramas dos compostos com perclorato onde a curva apresenta uma inclinação constante, com certa cautela, podemos, também, atribuir como uma das causas, as propriedades oxidativas do íon perclorato atuando sobre o ligante residual nessa faixa de temperatura.

2.3. ESPECTRO DE MASSA

O espectro de massa (figura - 6), do ligante MORFO foi obtido a uma temperatura de 50°C . Observa-se o pico iônico molecular ($m/e = 305$), e uma fragmentação do mesmo, onde no mecanismo proposto na figura 7, os números em parenteses correspondem a abundância relativa.

Nos espectros de massa obtidos para os compostos observamos que para os compostos de brometos e hexafluorofosfato com MORFO, em várias temperaturas, houve uma reprodução do espectro do ligante livre, indicando que tais compostos não existem, em quanti-

FIGURA 6 - Espectro de Massa do ligante MORPO.



Rufh

FIGURA - 7 : Mecanismo proposto para a fragmentação da molécula de Trimerfolino Fosfinóxido.

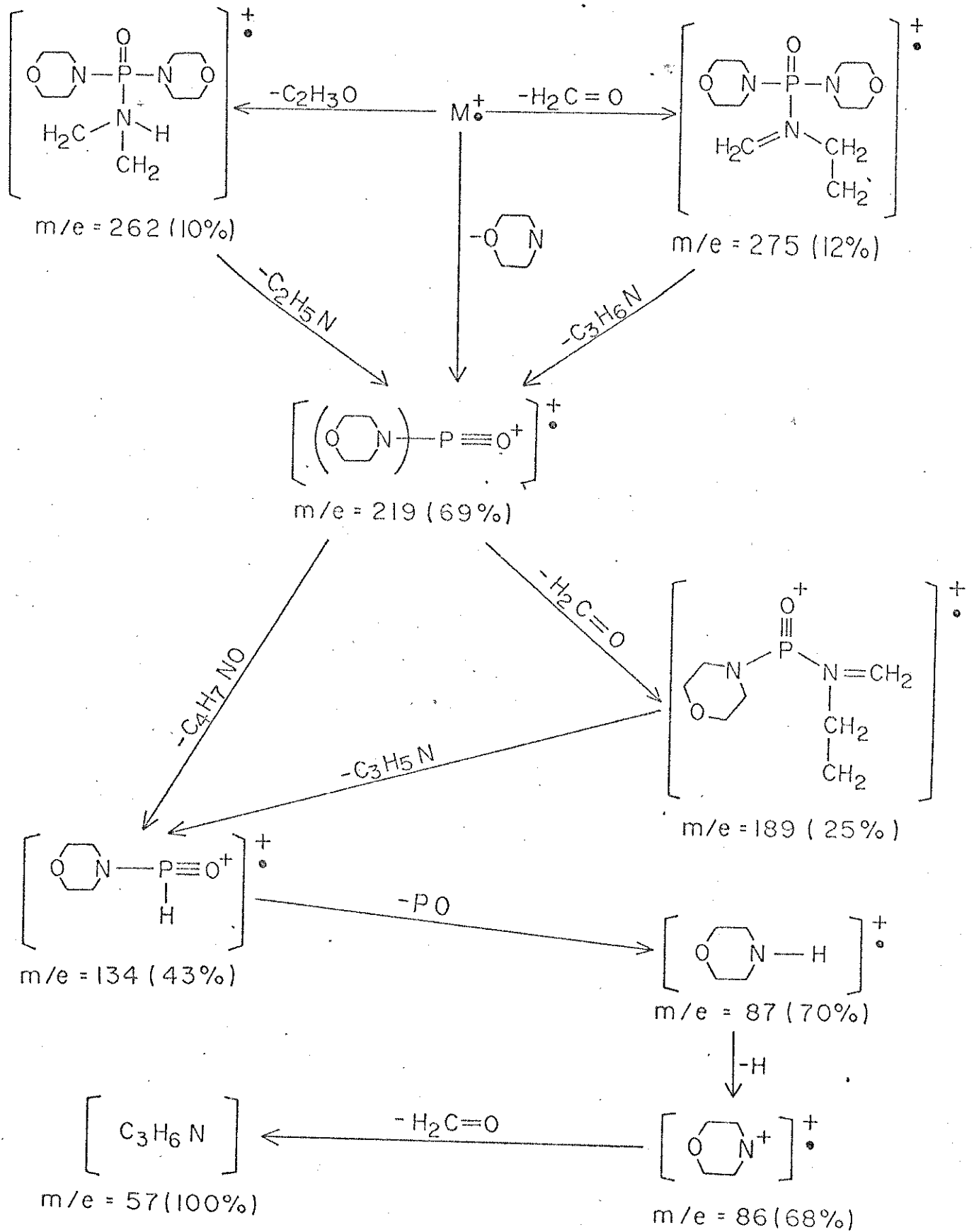
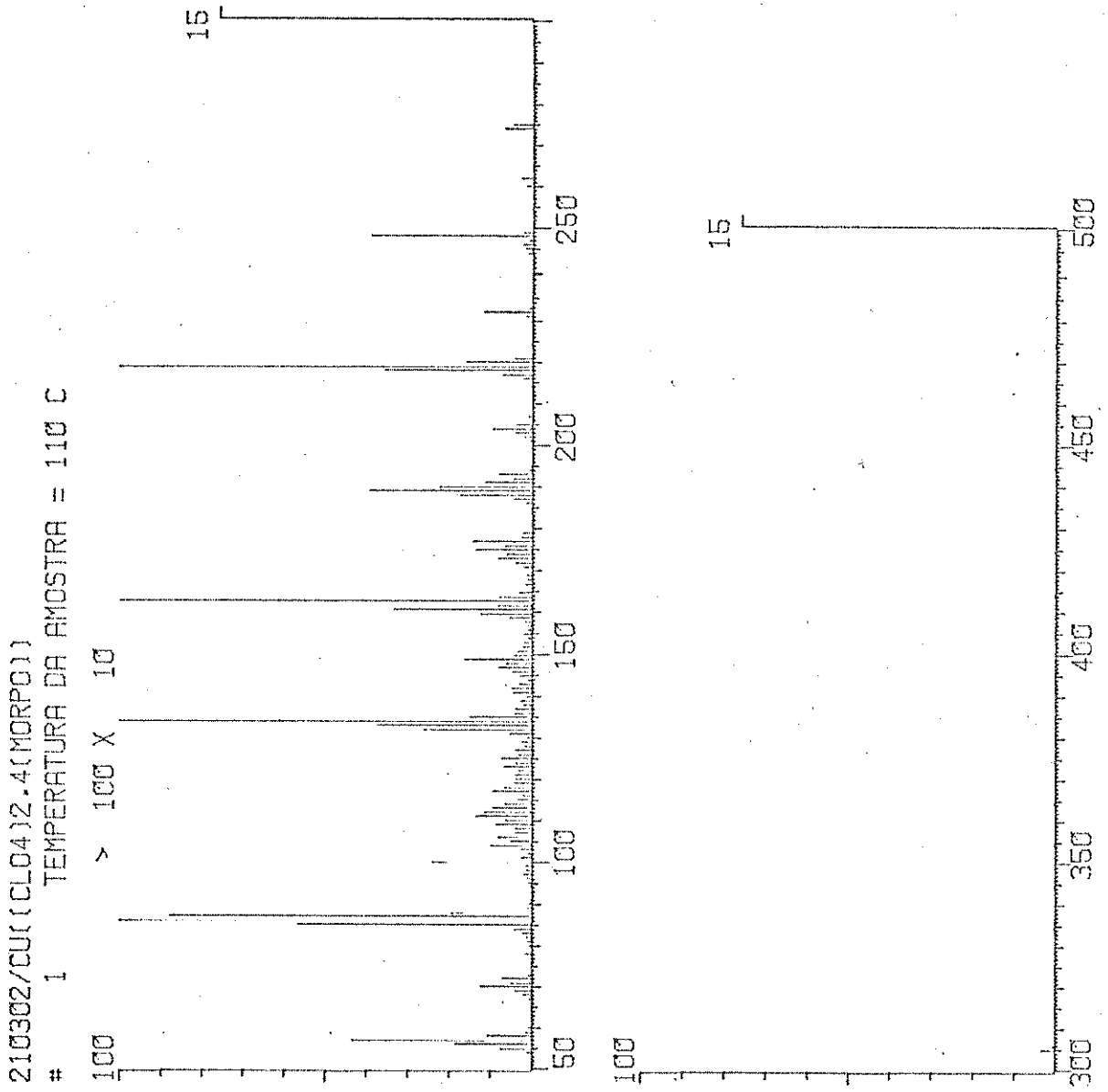


FIGURA 8 - Espectro de Massa do Composto $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4(\text{MORPO})$.



210

dades detectáveis pelo aparelho, em fase gasosa. Nos compostos com perclorato, os espectros de massa obtidos em várias temperaturas, observou-se que no espectro tirado a 140°C (Figura - 3), houve a reprodução do espectro do ligante livre com picos relativamente mais abundantes, sendo que o pico correspondendo a $m/e = 163$ (abundancia relativa igual a 100%), foi atribuída a fragmentação do sal de perclorato. Tendo em vista a não observancia do pico ion molecular correspondente aos compostos, em várias temperaturas, conclui-se que os mesmos não existem em fase gasosa em quantidades detectáveis pelo aparelho.

2.4. DIAGRAMAS DE RAIOS - X

Os diagramas de difração de raios -x, pelo método do pó, dos compostos: $\text{MBr}_2 \cdot 2(\text{MORFO})$, onde $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$ $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n(\text{MORFO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3, 4$; $x = 2, 1, 0$, $\text{M} = \text{Mn, Ni, Zn, Co, Cu}$ respectivamente) e $\text{M}(\text{PF}_6)_2 \cdot n(\text{MORFO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$; $x = 2, 1$, $\text{M} = \text{Co, Cu, Zn e Mn}$ respectivamente), foram determinados com a finalidade de verificar se ocorre isomorfismo entre os diversos tipos de compostos preparados.

Comparações entre os difratogramas revelam que :

- a) Os compostos $\text{CoBr}_2 \cdot 2(\text{MORFO})$ e $\text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{MORFO})$ são isomorfos, enquanto que nos demais compostos com brometos observou-se a não ocorrência de isomorfismo entre eles, nem com a série acima.
- b) Os compostos dos percloratos de elementos de transição e o ligante MORFO não apresentaram isomorfismo.

TABELA - 6 : Diagramas de raios-X dos compostos de formula
 $M\text{Er}_2 \cdot 2(\text{MORFO})$
 $M\text{Er}_2 \cdot 2(\text{MORFO})$

Co		Zn	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
1,2	13,37	-	-
1,0	13,20	1,0	13,02
10,0	17,65	10,0	17,51
-	-	6,8	17,31
1,3	12,10	1,0	11,73
7,9	10,42	3,4	10,30
-	-	2,9	10,21
6,9	8,62	6,4	8,53
-	-	4,2	8,54
2,4	7,94	1,5	8,04
-	-	1,2	7,53
5,3	7,37	5,6	7,32
-	-	4,5	7,28
1,7	5,70	1,6	5,65
1,0	4,64	-	-
1,1	4,63	1,2	4,61

TABELA 7 - Diagramas de raios-X dos Compostos de fórmula:
 $M(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Co		Cu		Zn	
I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)
2,8	15,00	-	-	2,0	15,08
3,5	13,22	3,6	12,91	3,1	13,20
3,0	12,48	2,9	12,62	3,2	12,82
-	-	6,1	11,90	8,3	12,18
10,0	12,28	10,0	11,18	10,0	11,90
7,6	12,18	6,3	10,81	5,3	11,50
7,8	11,90	8,9	10,60	9,3	10,78
4,7	11,46	3,9	10,22	-	-
6,9	11,02	5,1	10,00	7,1	10,00
6,5	9,98	5,8	9,93	-	-
4,0	8,91	5,9	9,00	3,8	9,20
8,8	8,75	-	-	9,8	8,78
4,6	8,35	5,4	8,39	6,6	8,25
7,2	7,30	-	-	-	-
4,2	6,87	3,9	6,91	3,6	7,03
4,1	6,12	4,5	6,33	4,4	6,18
4,3	5,58	3,7	5,48	4,2	5,26
2,5	4,23	3,0	4,58	2,9	4,32
2,0	3,50	2,2	3,71	2,5	3,80
2,1	3,30	1,9	3,25	1,8	3,30
3,5	3,10	2,2	3,00	2,6	3,10

c) Os compostos com hexafluorofosfato de estequiometria $M(PF_6)_2 \cdot 2(MORFO) \cdot 2H_2O$ ($M = Co, Cu$ e Zn), apresentaram isomorfismo entre si.

As tabelas 6 e 7 apresentam as séries isomorfas observadas, classificadas de acordo com as distâncias interplanares e as intensidades relativas das linhas (I/I_0).

3.0. ESTUDO DOS COMPOSTOS EM SOLUÇÃO

3.1. MEDIDAS DE CONDUTANCIA

Os dados obtidos através de medidas de condutância molar são de valia na determinação da estrutura e caracterização do tipo de eletrólito conforme os solventes usados, segundo BOGGESS e colaboradores (28). A escolha de um solvente para esse tipo de medida deve ser feita levando-se em consideração algumas propriedades físicas e químicas. Assim, qualitativamente, deve-se preferir um solvente que possua alta constante dielétrica, baixa viscosidade, baixa condutividade específica, facilidade de purificação e fraca capacidade doadora para o íon metálico (29).

A tabela - 8 resume os dados obtidos nas medidas de condutância, e, segundo os intervalos propostos por GEARY (29), observamos que todos os brometos em nitrometano, nitrobenzeno e acetonitrila são do tipo não eletrólito, indicando que os átomos de bromo acham-se coordenados ao íon metálico. Já nos complexos com percloratos, em nitrometano, observamos que todos são eletrólitos do tipo 1:2. Em nitrobenzeno, todos eles são eletrólitos do tipo 1:2 com exceção dos compostos de Mn e Ni que são não eletrólito. Em acetonitrila os compostos de Mn e Zn são eletrólitos do tipo 1:2.

TABELA 8 - Condutâncias Molares dos Compostos de Coordenação de MORPO, em Nitrometano, Nitrobenzeno e Acetonitrila a (25,0 ± 0,1)°C.

COMPOSTO	NITROMETANO C(MM) $\Lambda M(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$	NITROBENZENO C(MM) $\Lambda M(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$	ACETONITRILA C(MM) $\Lambda M(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$
MnBr ₂ ·2(MORPO)	1,08 30,17	1,07 6,75	1,08 66,94
CoBr ₂ ·2(MORPO)	0,99 2,51	1,00 1,81	1,00 29,74
NiBr ₂ ·2(MORPO)·2H ₂ O	0,99 40,69	0,98 2,99	1,14 130,25
CuBr ₂ ·2(MORPO)	1,03 19,25	1,00 3,80	1,01 49,80
ZnBr ₂ ·2(MORPO)	1,00 23,77	1,01 4,44	1,05 12,60
Mn(ClO ₄) ₂ ·2(MORPO)·2H ₂ O	0,99 165,76	0,99 3,63	1,00 259,16
Co(ClO ₄) ₂ ·4(MORPO)	1,06 184,21	1,02 43,96	-
Ni(ClO ₄) ₂ ·2(MORPO)·2H ₂ O	0,98 190,18	0,97 10,85	-
Cu(ClO ₄) ₂ ·4(MORPO)	1,08 161,66	1,08 57,33	-
Zn(ClO ₄) ₂ ·3(MORPO)·H ₂ O	1,04 153,07	0,98 34,21	0,98 221,59
Mn(PF ₆) ₂ ·3(MORPO)·H ₂ O	0,81 108,51	0,87 49,25	0,79 227,58
Co(PF ₆) ₂ ·2(MORPO)·2H ₂ O	1,11 109,04	0,98 54,86	0,98 219,81
Cu(PF ₆) ₂ ·2(MORPO)·2H ₂ O	1,36 135,64	1,08 51,93	1,11 213,37
Zn(PF ₆) ₂ ·2(MORPO)·2H ₂ O	1,08 131,43	0,93 55,57	-

Segundo os dados de espectro infravermelho, é esperado que para os compostos de percloratos de Mn, Co e Zn sejam eletrólitos 1:2 o qual é confirmado usando-se nitrometano e acetonitrila como solventes. Para estes compostos em solução de nitrobenzeno, só os compostos de Co e Zn confirmaram-se como eletrólito 1:2. Foram os compostos de Mn tiveram um comportamento de não eletrólito, o que pode ser atribuído a ação do solvente que permite a formação de pares iônicos. Para os compostos dos percloratos de Ni e Cu, segundo o espectro infravermelho, é esperado um comportamento de eletrólito 1:1. A solução em nitrometano mostra um comportamento de 1:2 o qual pode ser explicado pela interação do solvente com o íon perclorato coordenado ao íon metálico, tirando-o da esfera de coordenação. A solução em nitrobenzeno para estes compostos mostra um comportamento de não eletrólito para o níquel e de eletrólito 1:2 para o cobre. Não sabemos ao certo se é o solvente que interage com o íon perclorato coordenado tirando-lhe da esfera de coordenação do íon metálico ou se é o solvente que permite a formação de pares iônicos. Nos compostos com hexafluorofosfatos, em nitrometano, nitrobenzeno e acetonitrila, observamos que os resultados obtidos concordam com eletrólitos do tipo 1:2, e que o ânion hexafluorofosfato não se encontra coordenado ao íon metálico.

3.2. ESPECTROS ELETRÔNICOS

Os espectros de absorção, na região do visível e do infravermelho próximo, dos complexos de íons de metais de transição da série d podem ser interpretados com o auxílio da teoria do campo ligante, como descrita em vários livros. (16, 17, 18) O conjunto de cinco funções de onda d, dos metais de transição, degenerados no átomo livre ou íon no estado gasoso quando submetido a um campo de simetria esférica, perdem a degenerescência quan-

do o átomo ou íon é colocado em um envolvimento com simetria cúbica. As funções de onda são desdobradas em um conjunto triplamente degenerado, T_{2g} , e um outro conjunto duplamente degenerado, E_g , com uma diferença de energia, entre os conjuntos, de $10 Dq$. Esse parâmetro Dq é obtido experimentalmente e depende do íon metálico bem como do envolvimento desse íon. Para uma simetria cúbica podemos obter, diretamente do espectro, para alguns íons, o valor de $10 Dq$ que corresponde a energia da transição permitida por spin de menor frequência. A energias das demais transições, se houver, dependem de Dq e, também, de B , parâmetro de repulsão intereletrônica. Quando Dq não é obtido diretamente do espectro, necessita-se conhecer a energia de duas ou mais bandas do espectro que aplicando adequadamente nas equações seculares, calcula-se Dq . Tal parâmetro pode também ser achado por método gráfico (16, 19). As matrizes de energia podem ser obtidas usando-se duas aproximações possíveis : 1. Aproximação de campo fraco, onde os efeitos de repulsão intereletrônica são considerados primeiro e em seguida, deduzindo os termos espectroscópicos do íon central pela perturbação dos termos do íon livre com o campo cristalino, e 2. Aproximação de campo forte, onde os efeitos de campo cristalino são mais predominantes do que os efeitos de repulsão intereletrônica.

Os espectros de absorção dos íons metálicos de transição d, apresentam fracas bandas na região do visível atribuídas as transições eletrônicas internas da camada d. Tais transições são proibidas pela regra de LAPORTE e são regidas por dipolo elétrico.. (16) Para transições de mesma multiplicidade observa-se um valor relativamente baixo da absorvidade molar (1 a 10^2 $l.cm^{-1}.mol^{-1}$) (16).

Na presente tese, foram obtidos os espectros em soluções com acetonitrila em diferentes concentrações e também em emulsão de fluorolube para os percloratos de níquel e cobre. As tabelas

9 a 12 resumem as posições das bandas observadas nos espectros dos complexos $\text{MX}_2 \cdot n(\text{MORFO})$, onde $\text{M} = \text{Br}^-$, ClO_4^- e PF_6^- , $n = 2, 3$ e 4 . As atribuições e interpretações efetuadas serão discutidas a seguir.

3.2.1. COMPLEXOS TETRAÉDRICOS DE $\text{Co}(\text{II})$

O íon gasoso livre de $\text{Co}(\text{II})$, com configuração eletrônica $[\text{Ar}]\text{3d}^7$, apresenta o estado fundamental ^4F e o estado excitado ^4P separados por 15 Bo. Em um campo de simetria tetraédrica o estado fundamental ^4F do íon $\text{Co}(\text{II})$ é desdobrado para $^4\text{A}_2$, $^4\text{T}_2$ e $^4\text{T}_1(\text{F})$, na ordem crescente de energia, enquanto o estado excitado ^4P , origina $^4\text{T}_1(\text{P})$ (16, 18).

Tres transições permitidas por spin são esperadas ocorrerem :

- 1) A transição $^4\text{T}_2 \longleftarrow ^4\text{A}_2$ com energia igual a 10 Dq e que geralmente não é observada porque sua baixa energia ocorre na região do infravermelho do espectro (3-5 kK), e sua intensidade é bastante fraca. (21)
- 2) A transição $^4\text{T}_1(\text{F}) \longleftarrow ^4\text{A}_2$, ocorre na região do infravermelho próximo e a sua intensidade é da ordem de $10 - 10^2 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (16) e,
- 3) A transição $^4\text{T}_1(\text{P}) \longleftarrow ^4\text{A}_2$, ocorre na região do visível e a sua intensidade é da ordem de $10^2 - 2 \times 10^3 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (16).

A figura-9 apresenta os espectros dos complexos de MORFO com CoBr_2 , $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Co}(\text{PF}_6)_2$ em solução com acetonitrila, sendo que as atribuições efetuadas assim como os parâmetros espectroscópicos calculados constam na tabela-9. Para efeito de cálculo dos parâmetros espectroscópicos da tabela - 9, tomou-se as ener-

TABELA 9 - Espectros eletrônicos com complexos $\text{CoX}_2 \cdot n(\text{MORPO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde $n=2$ e $x=2$ para $\text{X}=\text{PF}_6^-$; $n=2$ e $x=0$ para $\text{X}=\text{Br}^-$ e $n=4$ e $x=0$ para $\text{X}=\text{ClO}_4^-$, em acetoneitrila.

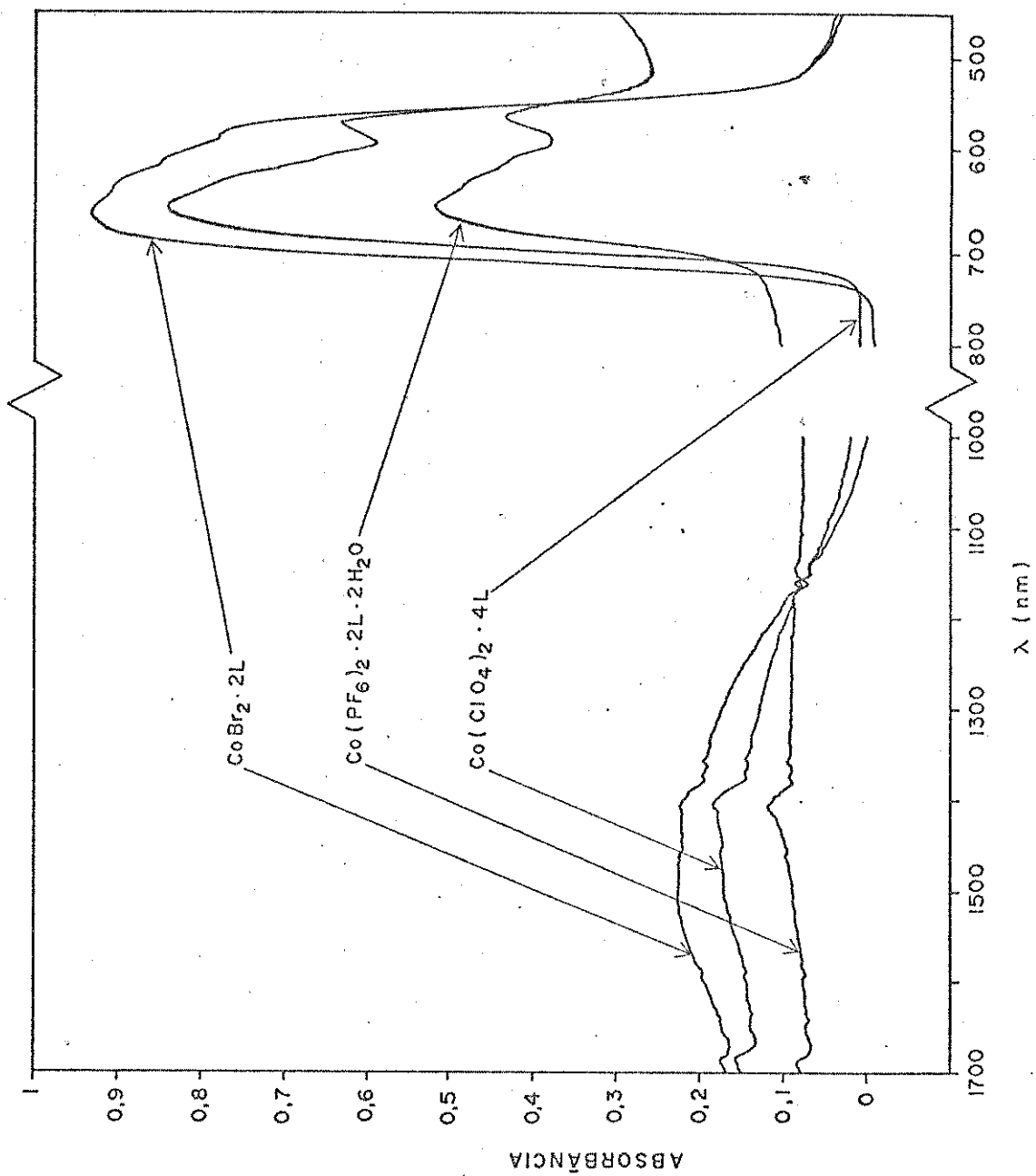
COMPLEXO	CONC. MOLAR	ν_2^{*kk}	$\bar{\nu}_3^{kk}$	ν_3^{*kk}	$\bar{\nu}_3^{kk}$	Dq cm^{-1}	B cm^{-1}	Dq/B	β^{**}
$\text{Co}(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MORPO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2,555 \times 10^{-3}$	7,09(21,7) ***	16,15	16,45(92,6) 17,52(96,2)	16,15	411,1	727,2	0,565	0,749
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MORPO}$	$2,399 \times 10^{-3}$	7,10(37,0)	16,06	15,00(322,8) 17,44(174,2)	16,06	411,2	720,8	0,571	0,743
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{MORPO}$	$2,578 \times 10^{-3}$	7,09(42,9)	15,96	14,88(452,8) 16,92(255,1)	15,96	411,5	713,7	0,576	0,735

* $\nu_2 = {}^4T_1(F) + {}^4A_2$, $\nu_3 = {}^4T_1(P) + {}^4A_2$

** $\beta = B/B_0$, B = 971 $\text{cm}^{-1} (\text{Co}^{2+})_{20}$

*** () = os números entre parênteses são coeficientes de extinção molar em $1.\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$

FIGURA 9 - Espectros eletrônicos dos compostos de CoX_2 com MORPO em acetonitrila, ($\text{X}=\text{Br}$, ClO_4^- e PF_6^- .)



gias de ν_2 e ν_3 como sendo aquelas que correspondem com o centro de gravidade das múltiplas bandas (22). As seguintes relações foram usadas para o cálculo de Dq e B. (22, 23)

$$\nu_2 = 15 Dq + 7,5 B - Y$$

$$\nu_3 = 15 Dq + 7,5 B + Y$$

$$Y = \frac{1}{2} \left[(6 Dq - 15 B)^2 + 64 Dq^2 \right]^{1/2}.$$

3.2.2. COMPLEXOS TETRAÉDRICOS DE Ni (II)

O ion gasoso livre de Ni (II), com configuração eletrônica $[A]3d^8$, apresenta o estado fundamental 3F e o estado excitado 3P , separados por 15 B₀. Em um campo de simetria tetraédrica, o termo 3F é desdobrado para 3T_1 , 3T_2 e 3A_2 , na ordem crescente de energia, enquanto o estado excitado 3P origina 3T_1 (16, 18).

Tres transições permitidas por spin são esperadas ocorrerem :

- 1) A transição $^3T_2 \leftarrow ^3T_1 (F)$ ocorre na região do infravermelho do espectro, e geralmente não é observada
- 2) A transição $^3A_2 \leftarrow ^3T_1 (F)$ ocorre na região do infravermelho próximo e sua intensidade é em torno de $20 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Próximo a 8 kK. (16)
- 3) A transição $^3T_1 (P) \leftarrow ^3T_1 (F)$ que ocorre na região do visível como uma múltipla banda, de intensidade aproximada de $10^2 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, próximo a 16 kK. (16)

FIGURA 10 - Espectro eletrônico do Complexo de NiBr₂ com MORFO em acetonitrila.

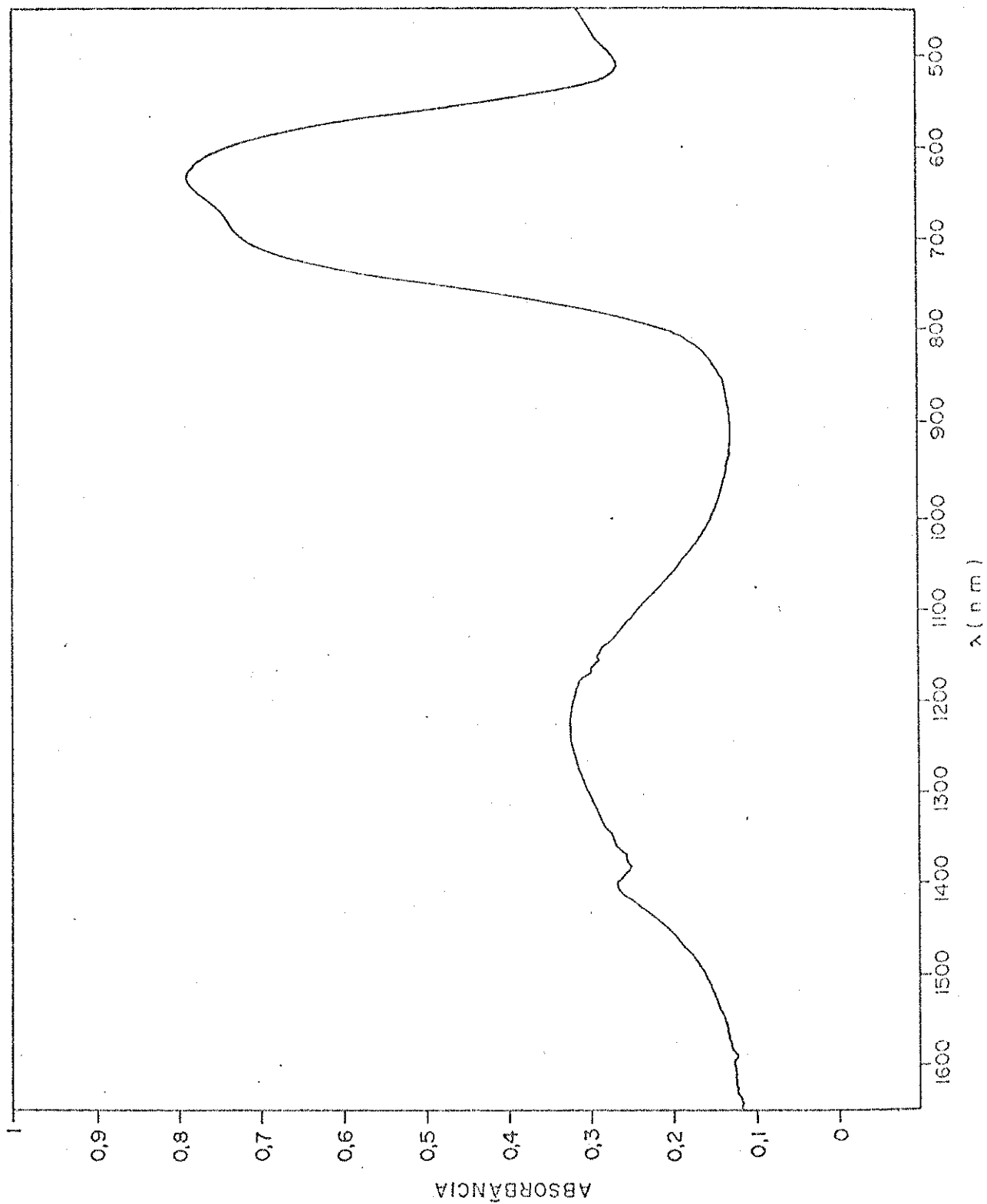


TABELA 10 - Espectro eletrônico de NiBr_2 com MORPO em acetonitrila.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO	ν_2 KK	ν_3 KK	$\bar{\nu}_3$ KK	Dq Cm^{-1}	B Cm^{-1}	Dq/B	β
$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{MORPO}$	$1,2806 \times 10^{-2} \text{M}$	7,99(13,18)	14,50(44,4) 15,72(52,6)	15,54(48,4)	433,0	836,7	0,517	0,812

$$\nu_2 = {}^3A_2 \leftrightarrow {}^3T_1(F), \quad \nu_3 = {}^3T_1(P) + {}^3T_1(F)$$

$$\beta = B/B_0, \quad B_0 = 1030 \text{ Cm}^{-1} (20)$$

() = Coeficiente de extinção molar, em $\text{l} \times \text{Cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A figura-10 apresenta o espectro do complexo de NCRPO com NiBr_2 em acetonitrila, sendo que as atribuições efetuadas assim como os parâmetros espectroscópicos calculados constam da tabela-10. Para efeito de cálculo dos parâmetros espectroscópicos da tabela-10, além de tomar as energias de $\sqrt{v_2}$ e $\sqrt{v_3}$ correspondente com o centro de gravidade das múltiplas bandas, também levou-se em consideração o fato de que o estado fundamental ${}^3T_1(F)$ se desdobra, por acoplamento spin-orbita, em tres estados onde nem todos são ocupados termicamente, originando assim, um abaixamento do baricentro no estado fundamental (24). O tratamento matemático utilizado foi o mesmo recomendado por REEDIJK e colaboradores(25), para os compostos de Co(II) octaédrico, ou seja :

$$\sqrt{v_1} = 5 Dq - 7,5 B + X$$

$$\sqrt{v_2} = 15 Dq - 7,5 B + X$$

$$\sqrt{v_3} = 2X$$

$$X = \frac{1}{2} \left[225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq \cdot B \right]^{1/2}$$

Os mesmos autores também sugerem um conjunto de equações semi-empíricas que produzem valores para Dq e B com menos de 5 cm^{-1} de erro, quando $\sqrt{v_1}$ é conhecido. Os parâmetros espectroscópicos da tabela-10 foram calculados usando-se as tres últimas equações acima.

3.2.3. COMPLEXOS OCTAÉDRICOS DE Ni(II)

Os espectros de complexos octaédricos de Ni(II) apresentam um coeficiente de extinção molar bem menor do que os

espectros tetraédricos de Ni(II).

O termo fundamental 3F do íon Ni(II), em um campo octaédrico, apresenta uma ordem inversa dos níveis de energia do campo tetraédrico, com o termo ${}^3A_{2g}$ no estado fundamental (16). Tres transições permitidas por spin são esperadas ocorrerem :

- 1) A transição ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, ocorre na região 7,0 - 12 kK, e sua energia corresponde a 10 Dq (16,26).
- 2) A transição ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, ocorre na região 12 - 20 kK (16, 26).
- 3) A transição ${}^3T_{1g} (P) \leftarrow {}^3A_{2g}$, ocorre na região 21 - 30 kK (16,26).

Além dessas, duas outras transições proibidas por spin podem ser observadas nas regiões 11,5 - 15,5 kK e 17,0 - 24 kK.

A figura-11 apresenta o espectro do complexo de NCR-TO com Ni(ClO₄)₂ em acetonitrila e também em emulsão de fluorolube, sendo que as atribuições efetuadas assim como os parâmetros espectroscópicos calculados constam da tabela-11. Os cálculos desses parâmetros pelo método recomendado por REEDIJK e colaboradores (26), foram bastantes simplificados, visto que o espectro apresentou tres bandas correspondendo as transições acima. Assim, Dq foi tomado da primeira banda, que corresponde a $\sqrt{1}$, e B foi calculado com o uso do determinante :

$$\begin{vmatrix} 15 E + 12 Dq - \sqrt{2,3} & 4 Dq \\ 4 Dq & 13 Dq - \sqrt{2,3} \end{vmatrix} = 0$$

onde, $\sqrt{2,3}$ corresponde a energia da segunda e terceira transição.. A edição dos elementos da diagonal do determinante acima produz a simples equação :

TABELA 11 - Espectro eletrônico de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ com MORPO em acetonitrila e em suspensão com fluorolube.

COMPOSTO	CONDIÇÕES	ν_1 kK	ν_2 kK	ν_3 kK	Dq cm^{-1}	B cm^{-1}	Dq/B	β
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MORPO}$ $2\text{H}_2\text{O}$	em acetonitrila	9,92(2,6)	16,52(2,9)	27,18(2,9)	992	929,3	1,067	0,902
	$1,0708 \times 10^{-2} \text{M}$		16,21 ⁺	27,48 ⁺				
	em fluorolube	8,12	13,08	24,72	812	896	0,906	0,870
			13,52 ⁺	24,28 ⁺				

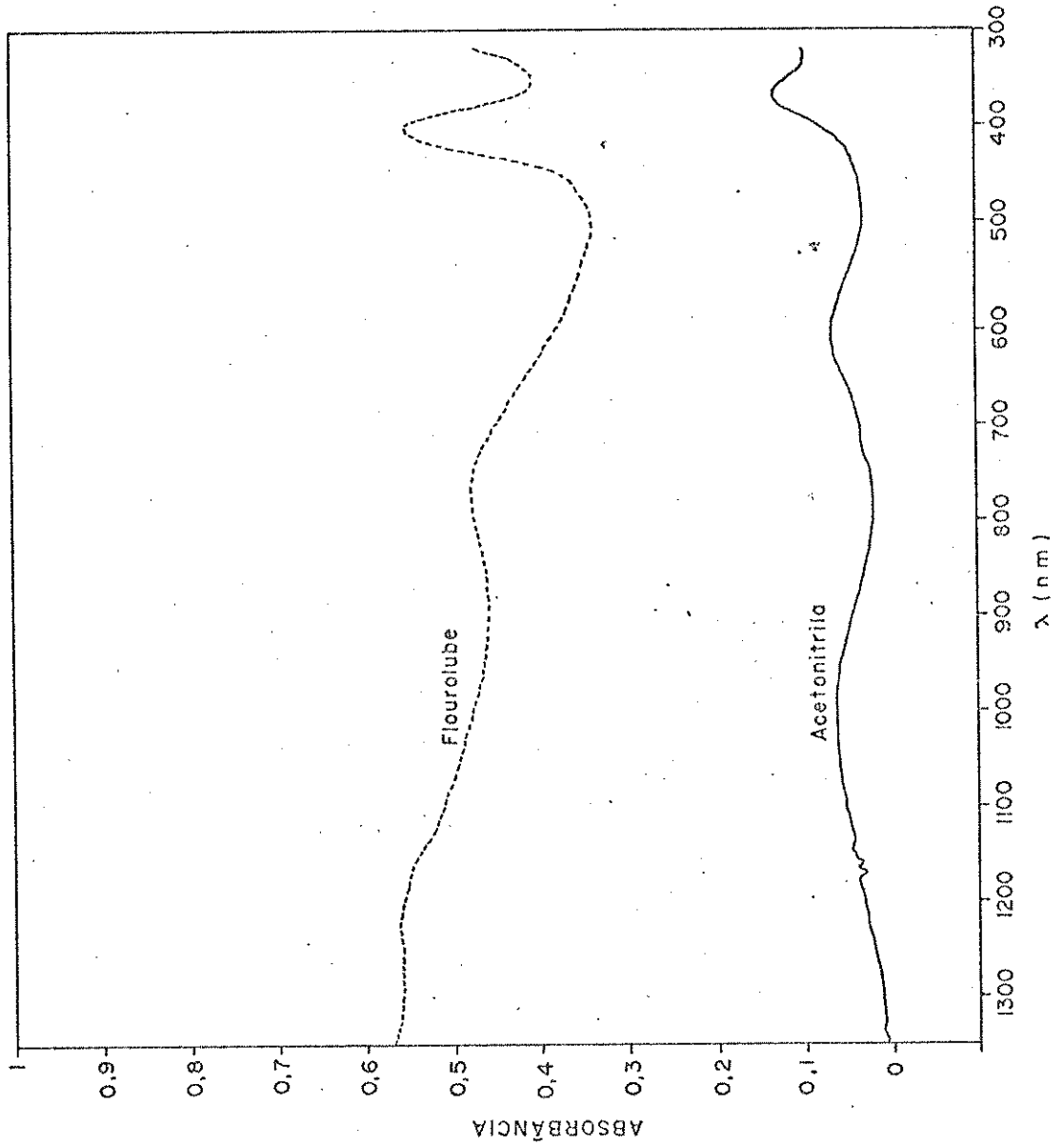
$$\nu_1 = {}^3\text{T}_{2g} + {}^3\text{A}_{2g}, \quad \nu_2 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) + {}^3\text{A}_{2g}, \quad \nu_3 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) + {}^3\text{A}_{2g}.$$

$$\beta = \text{B}/\text{B}_0, \quad \text{B}_0 = 1030 \text{ cm}^{-1} (20).$$

+ = Calculados.

() = Coeficiente de extinção Molar, em $\text{L} \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$.

FIGURA 11 - Espectro eletrônico do Composto de $Ni(ClO_4)_2$ com MORFO em acetonitrila e fluo-rolube.



$$15 B + 30 Dq = \nu_2 + \nu_3.$$

e assim, B pode ser calculado das tres bandas de absorção. Com esses valores de Dq e de B, podemos recalculer as posições de ν_2 e ν_3 , com o uso da equação :

$$\nu_{2,3} = 7,5 B + 15 Dq \pm (225 B^2 - 180 Dq.B + 100 Dq^2)^{1/2}$$

que é obtida do determinante acima.

Caberá indicar aqui que o composto $Ni(ClO_4)_2 \cdot 2(NORFO) \cdot 2H_2O$, cujos espectros eletrônicos, em acetonitrila e fluorolube, são observados serem de simetria pseudo-octaédral, conforme os dados fornecidos pelo estudo de infravermelho.

3.2.4. COMPLEXOS DE Cu(II).

O íon gasoso livre de Cu(II), com configuração eletrônica $[Ar]3d^9$, apresenta o estado fundamental 2D que em um campo de simetria octaédrica se desdobra em 2E_g e $^2T_{2g}$ na ordem crescente de energia. Já em simetria tetraédrica ocorre também esse desdobramento mas com ordem inversa em energia. Em ambas as simetrias espera-se apenas uma transição permitida por spin. Embora ocorrendo apenas uma transição, a interpretação dos espectros não são simples pois, geralmente, ocorrem distorções. No caso da simetria octaédrica, o estado fundamental 2E_g está sujeito a considerável distorção Jahn-Teller, onde geralmente esses cristais distorcidos tetragonalmente com quatro curtas ligações Metal - Ligante no plano (XY), e duas longas ligações Metal - Ligante na direção do eixo - Z, acima e abaixo desse plano. Tais complexos originam bandas de absorção na região do visível, próximo a 16 kK, que pode geralmente ser resolvida para, pelo menos, tres componentes, os quais podem ser assinalados como transições de pares d_{xy} , d_{z^2} e d_{xz} , d_{yz} para os orbitais σ anti-ligantes, e o nível $d_{x^2-y^2}$ semi-ocupado (30). Sua intensidade

molar varia de $20 - 50 \text{ lxcn}^{-1}\text{xmol}^{-1}$, para moléculas centro simétricas, a centenas de $\text{lxcn}^{-1}\text{xmol}^{-1}$, para moléculas acentricas (16). No caso de simetria tetraédrica, o estado fundamental 2T_2 também está sujeito a distorção Jahn - Teller, e a molécula com simetria tetraédrica passa então para simetria D_{2d} . Em geral, compostos de Cu(II) , se aproximadamente tetraédro regular, dão um simples banda larga, a temperatura ambiente, de intensidade molar no ordem de $10^2 \text{ lxcn}^{-1}\text{xmol}^{-1}$, na região do infravermelho próximo (16).

TABELA-12 : Atribuições de frequência, em kK, observadas em compostos de Cu(II) .

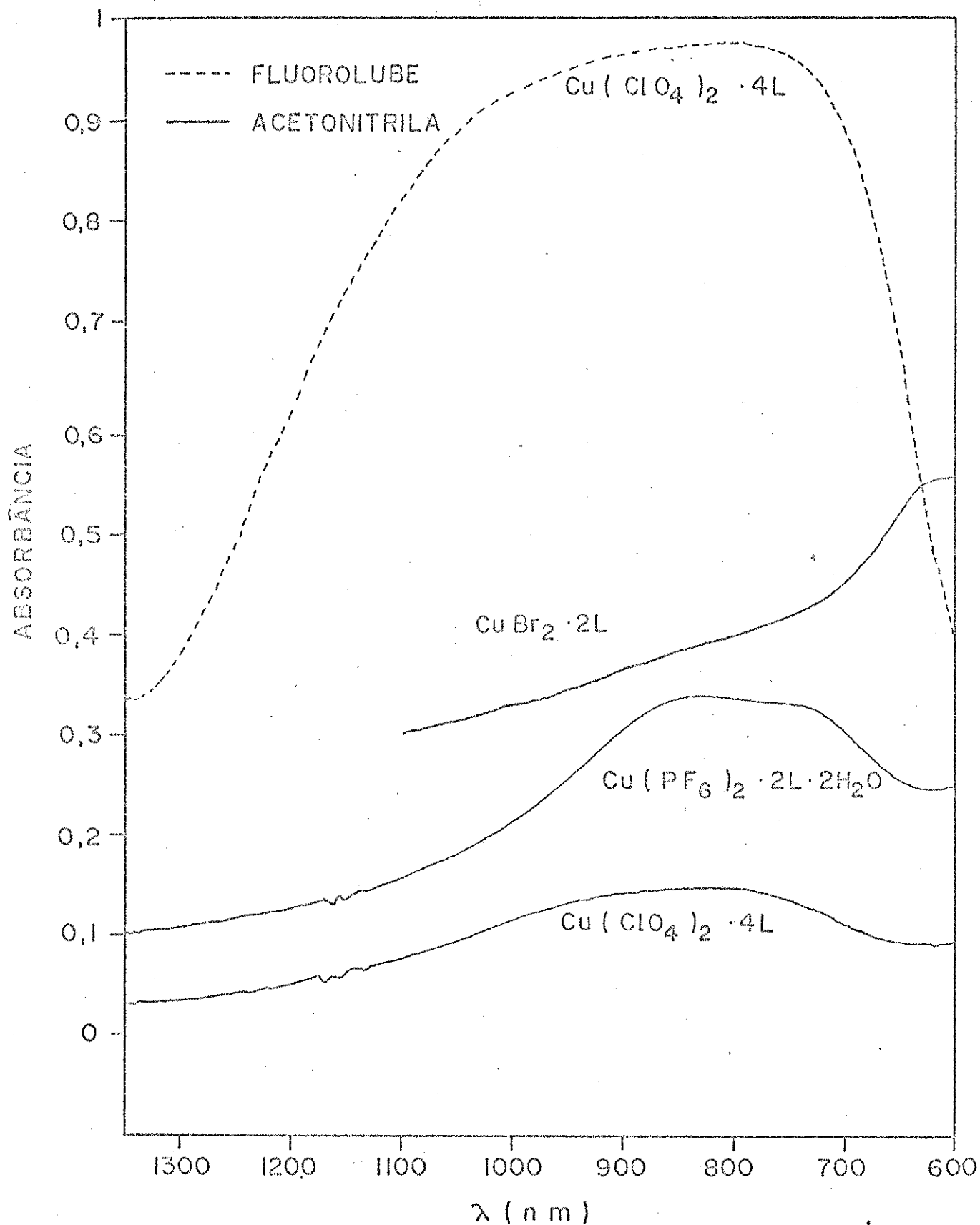
COMPOSTO	Concentração Molar	Bandas Máxima Observadas, em kK.
$\text{CuBr}_2 \cdot 2(\text{MORFO})$	$6,7555 \times 10^{-4}$	16,0 (552,0) 22,8
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4(\text{MORFO})$	$1,248 \times 10^{-3}$	12,1 (56,6) 12,2 * 22,2
$\text{Cu}(\text{PF}_6)_2 \cdot 2(\text{MORFO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,106 \times 10^{-3}$	11,9 (163,1) 22,2

* em fluorolube

() = Coeficiente de extinção molar, em $\text{lxcn}^{-1}\text{xmol}^{-1}$.

A figura-12 mostra os espectros eletrônicos dos compostos de MORFO com CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{PF}_6)_2$, em acetonitrila, e também em fluorolube para o $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. A tabela-12 resume os espectros dos

FIGURA 12 - Espectros eletrônicos dos Compostos de CuX_2 com MORPO em acetonitrila e fluorolube ($\text{X}=\text{Br}^-$, PF_6^- e ClO_4^-).



compostos acima, e as bandas observadas em 16,0 , 12,1 , 12,2 e 11,9 kK respectivamente, podem corresponder, provavelmente, a mais de uma transição, enquanto que as bandas observadas próximo a 22 kK podem ser atribuídas, provavelmente, como bandas de transferência de carga de baixa energia.

3.2.5. COMPLEXOS DE Mn(II).

O íon gasoso livre de Mn(II), com configuração eletrônica $(A)3d^5$, apresenta o estado fundamental 6S , que em qualquer simetria origina 6A_1 . Desde que apenas bandas proibidas por spin podem ser observadas no espectro de compostos de Mn(II) de alto-spin, é impossível determinar os parâmetros espectroscópicos Dq e B (17).

Os complexos de MORFO com $MnBr_2$, $Mn(ClO_4)_2$ e $Mn(PF_6)_2$, em acetonitrila, não apresentaram nenhuma banda, no espectro de absorção, tanto na região do infravermelho próximo como na região do visível.

3.2.6. CONCLUSÕES SOBRE OS ESPETROS ELETRÔNICOS.

Os espectros eletrônico dos compostos $MBr_2 \cdot 2(MORFO) \cdot xH_2O$ onde, M = Co, Ni e x = 0, 2 respectivamente, apresentaram bandas cujas intensidades e posições são compatíveis com assinalamento tetraédrico, em acordo com as descrições encontradas na literatura (16, 25, 26), e com as medidas de condutância molar.

Os espectros eletrônico de $Ni(ClO_4)_2 \cdot 2(MORFO) \cdot 2H_2O$, apresentaram bandas cujas intensidades e posições são compatíveis com assinalamento octaédrico, conforme descrições encontradas na literatura (16, 26), bem como os dados de infravermelho.

Comparando-se os parâmetros espectroscópicos obtidos observa-se :

- 1) Os valores de Dq dos complexos de Co(II) tetraédrico, mencionados na tabela-9 juntamente com os valores compilados da literatura (16), permitem escrever a seguinte série espectroquímica : $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{HMFA} \sim \text{TPPO} < \text{MORFO} < \text{NIPA}$ onde,
HMFA = Hexametil fosforamida
TPPO = Trifenilfosfinóxido
MORFO = Trimorfolino fosfinóxido
NIPA = Nonametil imida difosforamida

- 2) O parâmetro de repulsão intereletrônica de Racah, B , nos complexos, em geral, são menores do que um, indicando que nos complexos, B tem valor menor do que o valor do íon livre, B_0 , o que é explicado em termos do grau de covalência na ligação Metal - Ligante (27).

Os espectros eletrônicos de todos os complexos de Cu(II) , apresentaram mais de uma banda, sendo que os complexos $\text{CuX}_2 \cdot 2(\text{MORFO}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $X = \text{Br}^-$, PF_6^- e $n = 0$ e 2 respectivamente, apresentaram bandas com intensidade e posição compatível com assinalamento de pseudo-tetraédrico (16). Enquanto, os espectros de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4(\text{MORFO})$, apresentaram bandas com intensidades e posições compatíveis com uma molécula centro-simétrica de simetria pseudo-octaédrica, o que concorda com os dados de infravermelho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.T. Donoghue, E. Fernandez, D.A. Peters., *Inorg. Chem.*, 8, 1191 (1969)
2. D. E. C. Corbridge., " Topics in Phosphorus Chemistry"., vol. 6; Interscience (1969)
3. J.T. Donoghue, E. Fernandez., *Bul. Chem. Soc. of Japan*, 43, 271 (1970)
4. F. A. Cotton, R.D. Barnes, E. Bannister., *J. Chem. Soc.*, 2199 (1960)
5. L. C. Thomas e R. A. Chittenden., *Spectrochim. Acta*, 20, 467 (1964)
6. R. A. Chittenden e L. C. Thomas., *Spectrochim. Acta.*, 22, 1449 (1966)
7. Kazuo Nakamoto., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"., 2th edition, Wiley - Interscience (1970)
8. B. J. Hstwey, D. G. Holah e M. Hudson., *J. Chem. Soc.*, 371 4586 (1963)
9. J. R. Ferraro., " Low Frequency Vibration of Inorganic and Coordination Compounds"., Plenum Press (1971)
10. S. D. Ross., *Spectrochim. Acta.*, 13, 225 (1962)
11. G. M. Begum e A. C. Rutenberg., *Inorg. Chem.*, 6, 2212 (1967)
12. H. Gordon Mayfield e W. E. Bull., *J. Chem. Soc. (A)*, 2280 (1971)
13. W; W. Wendlandt., " Thermal Methods of Analysis"., John Wiley & Sons, 2th ed. (1974) cap. II.
14. Afonso Sena Gonçalves, Tese de Mestrado - UNICAMP (1976)
15. Leslie G. Hulett., Prof. I.Q. + UNICAMP ; Comunicação Pessoal.

16. A.B.P. Lever., "Inorganic Electronic Spectroscopy"., Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1965
17. B.N. Figgis., "Introduction to Ligand Fields"., Interscience - John Wiley, N. York, 1966
18. F. Albert Cotton., "Chemical Applications of Group Theory" Wiley - Interscience, 2th ed.(1971), cap. 9
19. A.B.P. Lever., J. Chem. Ed., 45 , 711 (1968)
20. S. Sugano, Y. Tanabe e H. Kamimura., " Multipletes of Transition - Metal Ions in Crystals", Academic Press, N. York. 1970
21. M. W. G. Bolster, "The Coordination Chemistry of Aminophosphine Oxides and Related Compounds", Tese de Doutorado, Holanda (1972)
22. F. A. Cotton, D.M.L. Goodgame e A. Sacco, J. Amer. Soc., 83 , 4157 (1961)
23. J. Ferguson, Spectroscopy of 3d Complexes , Progress in Inorganic Chemistry (ed. por S. J. Lippard). vol. 12, pág.159, Interscience, N. York, 1970
24. N. S. Hush e R. J.H. Hobbs, Absorption Spectra of Crystals Containing Transition Metals Ions, Progress in Inorganic Chemistry vol. 10, pág. 259 Interscience, N. York, 1968
25. J. Reedijk, W.L. Driessen e W.L. Groeneveld, RECUEIL, 83, 1095 (1969)
26. J. Reedijk, P.W. N. K. Van Leeuwen e W.L. Groeneveld, RECUEIL, 87, 129 (1968)
27. C.K. Jorgensen, "Absorption Spectra and Bonding in Complexes", Pergamon Press, London, 1962
28. Robert K. Egdess e David A. Zalko, J. Chem. Ed., 52 , 649 (1975)
29. W. J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7, 81 (1971)
30. C.K. Jorgensen, Acta Chem. Scand., 9, 1362 (1955)

IV - S U M Á R I O

Foram preparados adutos de trimorfolino fosfinóxido (MORFO), com alguns brometos, percloratos e hexafluorofosfatos hidratados de alguns metais de transição divalentes.

Os brometos apresentaram a fórmula geral $MBr_2 \cdot 2(MORFO)$, em que $M = Mn, Co, Cu$ e Zn e $NiBr_2 \cdot 2(MORFO) \cdot 2H_2O$. Os percloratos apresentam a fórmula geral $M(ClO_4)_2 \cdot n(MORFO) \cdot xH_2O$; onde: $n = 2$ e $x = 2$ para $M = Mn$ e Ni ; $n = 3$ e $x = 1$ para $M = Zn$ e $n = 4$ e $x = 0$ para $M = Co$ e Cu . Já os compostos com hexafluorofosfatos apresentam a fórmula geral $M(PF_6)_2 \cdot n(MORFO) \cdot xH_2O$; onde: $n = 2$ e $x = 2$ para $M = Co, Cu$ e Zn , enquanto $n = 3$ e $x = 1$ para $M = Mn$. Todos os compostos são cristalinos e poucos higroscópicos, sendo que os compostos com níquel apresentam higroscopicidade mais acentuada com relação aos demais compostos preparados.

Os compostos foram caracterizados através de análise elementar, espectros na região do infravermelho, termogravimetria, espectro de massa, diagramas de raios-X, medidas de condutância molar em nitrometano, nitrobenzeno e acetonitrila e espectro eletrônico em solução com acetonitrila, e suspensões em fluorolube.

Os diagramas de difração de raios-X sugerem que os brometos de cobalto e zinco são isomorfos, o mesmo ocorrendo com os hexafluorofosfatos de cobalto, cobre e zinco. Já os compostos com percloratos apresentaram, todos, difratogramas diferentes.

Os espectros vibracionais indicaram, claramente, através do deslocamento, para frequências menores, do estiramento $P=O$, que o ligante MORFO coordena com o metal através do oxigênio do grupo fosforila. Uma outra indicação foi a de que os grupos perclora-

tos, nos compostos de níquel e cobre, acham-se coordenados por um perclorato apenas, enquanto que o outro, fica na forma iônica. Nos demais compostos, os grupos percloratos não se acham coordenados ao íon metálico. Os grupos hexafluorofosfatos, em geral, não se acham coordenados ao íon metálico.

As medidas de condutâncias molares dos complexos em soluções com nitrometano, nitrobenzeno e acetonitrila, indicaram comportamento não eletrólito para brometos e comportamento eletrólito 1:2 para os percloratos e hexafluorofosfatos.

A partir dos espectros de absorção eletrônica, em soluções com acetonitrila, dos complexos de cobalto e níquel, foram calculados os parâmetros de campo ligante Dq , B e β .

V - S U M M A R Y

Adducts between Trimorpholinophosphine oxide (MORFO) and hydrated bromides, perchlorates and hexafluorophosphates of some divalents transition metals were obtained the compounds of the bromides presented the general formulas $MBr_2 \cdot 2MORFO$ in which M = Mn, Co, Cu and Zn, and $NiBr_2 \cdot 2(MORFO) \cdot 2H_2O$. The compounds of the perchlorates presented the general formula $M(ClO_4)_2 \cdot n(MORFO) \cdot xH_2O$, where $n = 2$ and $x = 2$ for M = Mn and Ni ; $n = 3$ and $x = 1$ for M = Zn ; $n = 4$ and $x = 0$ for M = Co and Cu. The compounds of the hexafluorophosphates presented the general formula $M(PF_6)_2 \cdot n(MORFO) \cdot xH_2O$ in which $n = 2$ and $x = 2$ for M = Co, Cu and Zn ; $n = 3$ and $x = 1$ for M = Mn. All of the compounds were cristaline and little hygroscopic, being the compounds of nickel more hygroscopic in relation to all the others.

The compounds were characterized by elemental analysis, infrared spectra, thermogravimetric analysis, mass spectra, X-ray powder patterns and their molar conductances in nitromethane, nitrobenzene and acetonitrile, electronic spectra in acetonitrile solution.

According to the X-ray powder patterns the addition of compounds of bromide of cobalt and zinc form a isomorphous serie. The same is true for the compounds of hexafluorophosphates of cobalt, copper and zinc. The perchlorates compounds presented patterns that differ from each other.

According to the infrared spectra, the ligand is coordinated to the metal ion through the phosphoryl oxygen, as the frequency of stretching of the P=O group in the free ligand is deslocated to lower frequencies in the adducts. One perchlorate ion is coordinated to the metal ion in the cases of the compounds of nickel and copper, while the other perchlorates is not. The perchlorates ions are not

coordinated in the compounds of manganese, cobalt and zinc. The hexafluorophosphates ions are not coordinated to the metal ions.

The molar conductances measurements indicated behavior of non-electrolytes in nitromethane, nitrobenzene and acetonitrile for the bromide compounds. The compounds of perchlorates and hexafluorophosphates were 1:2 electrolytes in the same solvents.

From the electronic spectra in acetonitrile solution were calculated the ligand field parameters Dq , B and β for the compounds of cobalt and nickel.