

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Redação final, corrigida
e aprovada pela Comissão
Julgadora*

*Guilherme
7/8/84*

COMPLEXOS DE BIS(BENZOILBENZAMIDA)Ni(II)
COM BASES NITROGENADAS

ELISABETH MARIA ROCHA DE ALBUQUERQUE LÚCIO
TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF. DR. YOSHITAKA GUSHIKEM

CAMPINAS
1984

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Agradeço

- à Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP,
pelas facilidades concedidas;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico
e Tecnológico (CNPq) e depois à Coordenação do
Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES),
pelas bolsas concedidas;
- a todos professores, colegas e funcionários
do Instituto de Química, que de diversas maneiras
contribuíram para a realização deste trabalho;
- à Neuza, Claudete e Cássia, pela dedicada
ajuda técnica e amizade;
- aos colegas Júnior, Rita, Marco Aurélio,
Vânia, Moreira, Afonso, Gouveia e Cajá,
pela amizade constante;
- à Creusa M.M. Costa, pelas discussões e, acima de tudo,
pela convivência amiga destes últimos anos;
- ao Sr. William Kalaf, pela paciência
durante o serviço datilográfico;
- à Eliane, pelos desenhos.

Em especial:

ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem
pela orientação segura e amiga.

A meus pais, Paulo e Lucy
e a meus irmãos Antônio, Lucia,
Paulo José e Patrícia, pelo muito
que têm feito por mim.

A meus filhos Bruno e Natalie,
pelo sacrifício exigido e, sobretudo
pelo amor demonstrado.

A meus sogros José Lucio e Yara
e a meu cunhado Sergio,
pelo carinho.

Almir (em memória)

Como eu gostaria que você aqui estivesse
para me dar os mesmos sorrisos de outrora
e que me consolavam nos momentos difíceis.
Gostaria poder sentir novamente seus olhos alegres
e cheios de vida nos meus,
dando-me força para continuar e não temer jamais.
Como seria bom estar em seus braços seguros
e chorar de alegria, pois NÓS conseguimos vencer!
É num momento de tranquilidade, te dizer tudo
o que se passa em meu coração e o quanto você me ajudou.
Porém sei que em meu coração você mora,
e que você é capaz de saber que está presente,
não só nos sorrisos, palavras e olhares.
Mas estás em meu pensamento e meu agradecimento.
Amor esse que será sempre iluminado pela luz de teus olhos.
Que (agora) ilumina o meu caminhar,
em todos os momentos, como uma estrela.
Cuja luz, jamais se apaga.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
1. Introdução	1
1.1. Revisão Bibliográfica	3
2. Parte Experimental	7
2.1. Reagentes e solventes	7
2.2. Preparação e identificação do ligante	7
2.3. Preparação dos compostos de coordenação	8
2.4. Análise elementar de C, H e N	11
2.5. Testes de solubilidade	11
2.6. Caracterização dos compostos de coordenação	12
2.6.1. Medida dos pontos de fusão	12
2.6.2. Espectro de absorção na região do infra- vermelho	12
2.6.3. Espectros eletrônicos	13
2.6.4. Termogravimetria (TG e DSC)	13
3. Resultados, Discussões e Conclusões	15
3.1. Espectro vibracional	15
3.1.1. Região de estiramento N-H	17
3.1.2. Região de estiramento CO	17
3.1.3. Frequências de esqueleto	21
3.1.4. Espectro vibracional em solução	25
3.2. Espectro eletrônico	25
3.2.1. Complexos de Ni (II)	27
3.3. Termogravimetria	32
4. Sumário	73
Summary	74
5. Referências Bibliográficas	75

TABELAS

	<u>Página</u>
Tabela 1. Resumo dos resultados analíticos	16
Tabela 2. Valores das frequências observadas no Infraver melho na região de 4000-400 cm^{-1} para os comple xos de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot \text{nL}$	19
Tabela 3. Valores das frequências observadas no Infraver melho na região de 500-180 cm^{-1} para os comple xos de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot \text{nL}$	24
Tabela 4. Valores das frequências observadas no Infraver melho em solução na região de 1800-1000 cm^{-1} pa ra os complexos de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot \text{nL}$	26
Tabela 5. Valores das frequências observadas no espectro eletrônico e dos parâmetros de campo-ligante para os complexos de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot \text{nL}$	29
Tabela 6. Valores de ϵ , para os complexos de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot \text{nL}$	30
Tabela 7. Resultados das análises termogravimétricas ...	33
Tabela 8. Intervalos de fusão e coloração dos compostos obtidos	35

FIGURAS

	<u>Página</u>
Figura 1. Conformação da dibenzamida	1
Figura 2. $M(dba)_2$	2
Figura 3. Quelato	18
Figura 4. Espectro na região de 4000-400 cm^{-1} de HDBA em emulsão de Nujol	37
Figura 5. Espectro na região de 4000-400 cm^{-1} de $Ni(DBA)_2 \cdot 2H_2O$ em emulsão de Nujol	38
Figura 6. Espectro na região de 4000-400 cm^{-1} de $Ni(DBA)_2 \cdot 2py$ em emulsão de Nujol	39
Figura 7. Espectro na região de 4000-400 cm^{-1} de $Ni(DBA)_2 \cdot 2 pip$ em emulsão de Nujol	40
Figura 8. Espectro na região de 4000-400 cm^{-1} de $Ni(DBA)_2 \cdot 2 \beta pic$ em emulsão de Nujol	41
Figura 9. Espectro na região de 4000-400 cm^{-1} de $Ni(DBA)_2 \cdot 2 \gamma pic$ em emulsão de Nujol	42
Figura 10. Espectro na região de 4000-400 cm^{-1} de $Ni(DBA)_2 \cdot 2 imid$ em emulsão de Nujol	43
Figura 11. Espectro na região de 4000-400 cm^{-1} de $Ni(DBA)_2 \cdot 1 pyz$ em emulsão de Nujol	44
Figura 12. Espectro de HDBA na região de 4000-1200 cm^{-1} em emulsão de fluorolube	45
Figura 13. Espectro de $Ni(DBA)_2 \cdot 2H_2O$ na região de 4000-1200 cm^{-1} em emulsão de fluorolube	46
Figura 14. Espectro de $Ni(DBA)_2 \cdot 2 py$ na região de 4000-1200 cm^{-1} em emulsão de fluorolube	47
Figura 15. Espectro de $Ni(DBA)_2 \cdot 2 pip$ na região de 4000-1200 cm^{-1} em emulsão de fluorolube	48
Figura 16. Espectro de $Ni(DBA)_2 \cdot 2 \beta pic$ na região de 4000-1200 cm^{-1} em emulsão de fluorolube	49

Figura 17. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \gamma \text{ pic}$ na região de 4000-1200 cm^{-1} em emulsão de fluorolube	50
Figura 18. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \text{ imid}$ na região de 4000-1200 cm^{-1} em emulsão de fluorolube	51
Figura 19. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 1 \text{ pyz}$ na região de 4000-1200 cm^{-1} em emulsão de fluorolube	52
Figura 20. Espectro de HDBA na região de 500-180 cm^{-1} em emulsão de Nujol	53
Figura 21. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região de 500-180 cm^{-1} em emulsão de Nujol	54
Figura 22. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \text{ py}$ na região de 500-180 cm^{-1} em emulsão de Nujol	55
Figura 23. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \text{ pip}$ na região de 500-180 cm^{-1} em emulsão de Nujol	56
Figura 24. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \beta \text{ pic}$ na região de 500-180 cm^{-1} em emulsão de Nujol	57
Figura 25. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \gamma \text{ pic}$ na região de 500-180 cm^{-1} em emulsão de Nujol	58
Figura 26. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \text{ imid}$ na região de 500-180 cm^{-1} em emulsão de Nujol	59
Figura 27. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 1 \text{ pyz}$ na região de 500-180 cm^{-1} em emulsão de Nujol	60
Figura 28. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \text{ py}$ na região de 1800-1000 cm^{-1} em solução de clorofórmio	61
Figura 29. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \text{ pip}$ na região de 1800-1000 cm^{-1} em solução de clorofórmio	62
Figura 30. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \beta \text{ pic}$ na região de 1800-1000 cm^{-1} em solução de clorofórmio	63
Figura 31. Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \gamma \text{ pic}$ na região de 1800-1000 cm^{-1} em solução de clorofórmio	64
Figura 32. Curva Termogravimétrica (TG e DSC) de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	65

Página

Figura 33. Curva Termogravimétrica (TG e DSC) de Ni(DBA) ₂ .2 py	66
Figura 34. Curva Termogravimétrica (TG e DSC) de Ni(DBA) ₂ .2 pip	67
Figura 35. Curva Termogravimétrica (TG e DSC) de Ni(DBA) ₂ .2 β pic	68
Figura 36. Curva Termogravimétrica (TG e DSC) de Ni(DBA) ₂ .2 γ pic	69
Figura 37. Curva Termogravimétrica (TG e DSC) de Ni(DBA) ₂ .2 imid	70
Figura 38. Curva Termogravimétrica (TG e DSC) de Ni(DBA) ₂ .1 pyz	71
Figura 39. Curva Termogravimétrica (TG e DSC) de HDBA ..	72

ABREVIACOES

HDBA	= dibenzamida
Ni(DBA) ₂	= bis(benzoilbenzamida)Ni(II)
Ni(acac) ₂	= bis(acetilacetonato)Ni(II)
Cu(DBA) ₂	= bis(benzoilbenzamida)Cu(II)
(C ₁₄ H ₁₁ ON ₂) ₂ Ni	= iminodibenzamida Ni(II)
daa	= diacetamida
acac	= acetilacetonato
dbm	= dibenzoilmetano
py	= piridina
pic	= picolina
pip	= piperidina
pyz	= pirazina
imid	= imidazol

1. INTRODUÇÃO

O estudo dos compostos de coordenação entre os elementos da 1ª. série de transição e a dibenzamida, tem despertado interesse nestes últimos anos.

Já em 1913, surgiram os primeiros estudos feitos por Ley e Werner (1), os quais descreveram compostos entre a dibenzamida e metais da 1ª. série de transição.

A dibenzamida (fig. 1) pode formar complexos via quelação através de dois átomos de oxigênio do grupo imida -CONHCO- (2,3).

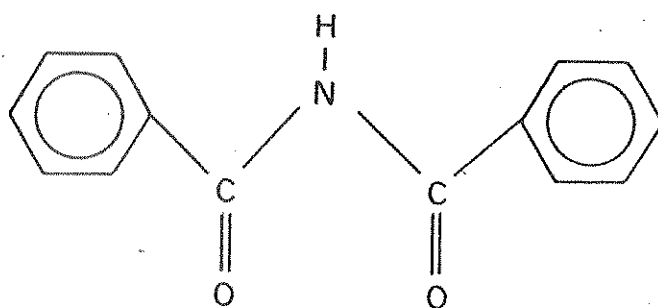


FIGURA 1. Conformação da dibenzamida.

Atualmente há grande interesse no estudo das imidas acíclicas, pelo fato de serem bons agentes complexantes bidentados.

Vários complexos metálicos têm sido preparados com metais divalentes e trivalentes dando um composto neutro $M(\text{PhCONCOPh})_n$ (2,4).

O complexo Ni (II) tem duas formas: a verde paramagnética e a vermelha diamagnética (4).

Este comportamento é similar ao observado com o

$\text{Ni}(\text{PhCOCHCOPh})_2$ (5), mas a diferença básica está no grupo imida -CONHCO- no qual o hidrogênio é menos ácido em comparação com o dibenzoilmetano, onde é bem conhecida a sua capacidade de coordenação, sendo descrito na literatura seus vários complexos (6).

A pequena tendência da delocalização dos elétrons π no grupo imida é evidente em vários complexos catiônicos (2,7).

A dibenzamida forma complexos planares, a exemplo do similar dibenzoilmetano, com Cu (II) e Ni (II) (4) (figura 2).

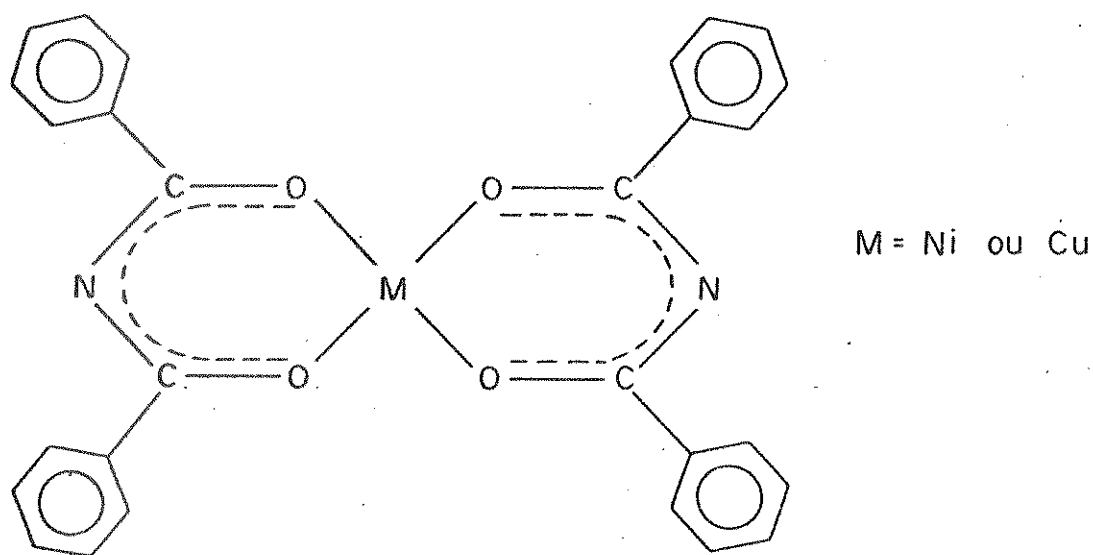


FIGURA 2. $\text{M}(\text{dba})_2$.

O bis(benzoilbenzamida)Ni(II), $\text{Ni}(\text{DBA})_2$ pode formar complexos de adição desde que a separação dos níveis de energia d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ não seja tão acentuada, o que não ocorre no caso de Cu(II).

Os complexos quadrado-planares de Ni (II), normalmente tendem a se associar em solventes não-polares, com formação de espécies triméricas como no caso de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (8). Entretanto, em solventes polares, esta associação é quebrada pela ligação do solvente na quinta e sexta posição de coordenação.

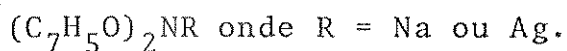
Os complexos entre β -dicetonas e os metais de transição têm um grande significado químico, sendo de importância na química de coordenação, o que pode ser constatado pela grande quantidade de trabalhos que são encontrados na literatura, envolvendo tais compostos.

Diante disto, procuramos mostrar o desenvolvimento da química de coordenação das β -dicetonas e a similaridade com os complexos de dibenzamida, no que diz respeito à estrutura e à ligação química de CO e MO.

1.1. Revisão Bibliográfica

Durante o período de 1875-1913, poucos trabalhos envolvendo compostos de coordenação entre a dibenzamida e ions metálicos encontram-se na literatura.

Em 1876, Barth e Senhofer (9) obtiveram compostos de adição entre a dibenzamida e sais de Na e Ag, obtendo compostos de fórmula geral:



Ley e Werner (1) estudaram, também, a formação de compostos de adição envolvendo a dibenzamida e metais de transição bivalentes, obtendo os seguintes compostos: $Cu(DBA)_2$ e $(C_{14}H_{11}ON_2)_2Ni$

Stehly e Kraihanzel (2), estudaram vários complexos de $M(C_6H_5CONCOC_6H_5)_n$ onde $M = Be(II), Al(III), Fe(III), Cu(II)$ e $Hg(II)$, que, igualmente, estudaram os espectros eletrônicos destes compostos.

A mais importante conclusão, vem de estudos anteriores (10) dos espectros eletrônicos de $Cr(daa)_3, Cr(acac)_3, Cr(dba)_3$ e

$\text{Cr}(\text{dbm})_3$ e a conclusão, era de que os parâmetros que dividem o campo ligante de um ânion diamida era levemente maior às análogas β -dicetonas. Por outro lado, a diferença entre os valores de Dq , dos ligantes dba e dbm com Cr (III), não estão próximos ao esperado, com base na força de interação π dos orbitais do metal com os níveis π do ligante.

Neste trabalho, foi observado que, com respeito ao Cu(II), a dibenzamida tem, igualmente, um campo ligante levemente mais forte do que o dibenzoilmetano.

As transições d-d para $\text{Cu}(\text{dba})_2$ estão centralizadas em 15580 e 19230 cm^{-1} , enquanto que, para $\text{Cu}(\text{dbm})_2$, as correspondentes transições aparecem próximas a 15220 e 18450 cm^{-1} .

A conclusão de que os quelatos de Cr (III) com o ânion diacetamida, estão ligados pelos dois átomos de oxigênio foram obtidos, por comparação, com o espectro de $\text{Cr}(\text{daa})_3$ e a trans, trans-diacetamida (10).

O critério usado nesta comparação, foi: (1) a ausência de νNH ; (2) o deslocamento de νCO (sym) e νCO (asym) para baixas energias e (3) o aparecimento de uma banda fina, atribuída para νCNC (asym) no ligante complexado e a energia intermediária entre a banda de acoplamento νCNC (asym) e δNH (no plano) na diacetamida livre.

O mesmo critério foi usado para comparar os espectros infravermelho dos complexos de dibenzamida com Be (II), Al (III), Cr (III), Fe (III) e Cu (II) com o espectro da trans,trans-dibenzamida (11). Por exemplo: a ausência do hidrogênio no grupo imida é provado pelo desaparecimento das bandas do ligante livre em 3118, 3150 e 3229 cm^{-1} bem como das bandas de acoplamento νCNC

(asym) e δNH (no plano) em 1502 e 1231 cm^{-1} , respectivamente.

Para os complexos metálicos do ânion dibenzamida, estas duas últimas bandas, são trocadas por uma simples banda na região de 1341-1362 cm^{-1} , o que, segundo tudo indica, deve ser, puramente, de caráter νCNC (asym).

Outra evidência que suporta esta última conclusão, foi obtida do espectro da N-deutério dibenzamida, no qual a banda atribuida para νCNC (asym) é observada em 1346 cm^{-1} e o acoplamento entre νCNC (asym) e δND (no plano) é muito menor do que o composto com NH.

As duas bandas fortes de estiramento carbonila da dibenzamida, são deslocadas de 1708 e 1681 cm^{-1} , para regiões de 1518-1542 e 1399-1410 cm^{-1} , devido à complexação.

Essencialmente, todas as outras bandas, no espectro acima de 650 cm^{-1} , podem ser atribuídas para as vibrações do anel benzênico e podem ser encontradas no espectro da dibenzamida livre.

Tóth (12), estudou os espectros de absorção, o momento dipolar e os espectros infravermelho da dibenzamida e da N-acil-arilamidas ($R_1 = \text{fenil}$, $R_2 = \text{alquil}$), o valor do momento dipolar para a dibenzamida, mostrou ser levemente maior do que para os compostos da N-acil-arilamidas, indicando alguma interação entre o grupo imino e o anel fenil.

Este valor do momento dipolar (4,28 D) e o espectro eletrônico, indicam uma configuração cis-trans em solução, com um anel fenil quase que perpendicular e o outro coplanar ao plano do grupo imino.

Numa publicação bastante recente Gushikem e da Silva (14); fizeram um estudo vibracional da bis(benzoilbenzamida) NI (II). Mostraram que o esqueleto $\text{Ni}(-\text{CONCO})_2$ possui uma simetria de grupo pontual D_{2h} e que apresenta quatro vibrações de estiramentos carbonila νCO e quatro vibrações de estiramento νCN . A coordenação de dois ligantes na posição axial, resulta num esqueleto $\text{trans-Ni}(-\text{CONCO})_2\text{Y}_2$ (onde Y = um ligante com átomo doador).

O espectro infravermelho da dibenzamida é análogo ao das N-acil-arilamidas, onde foram atribuídas as bandas de νNH em 3255 e 3140 cm^{-1} e o estiramento $\nu\text{C=O}$ em 1712 e 1685 cm^{-1} .

Em 1977, Beyer e colaboradores (4), também estudaram o espectro eletrônico e infravermelho da dibenzamida. Os resultados obtidos para o espectro eletrônico foi uma banda em 207 nm e outra em 242 nm e para as frequências de estiramento νNH atribuíram uma banda em 3258 cm^{-1} e para o estiramento $\nu\text{C=O}$ foi em 1705 e 1600 cm^{-1} .

Dando continuidade a este trabalho (13) em 1979, estudaram compostos de adição de Ni (II) e Cu (II) com dibenzamida e N-benzoiltiobenzamida, sob o ponto de vista das constantes de estabilidade potenciométricas e espectro de massa.

Numa publicação bastante recente Gushikem e da Silva (14), fizeram um estudo vibracional da bis(benzoilbenzamida)Ni (II). Mostraram que o esqueleto $\text{Ni}(-\text{CONCO})_2$ possuía uma simetria de grupo pontual D_{2h} e que apresentava quatro vibrações de estiramientos carbonila νCO e quatro vibrações de estiramento νCN . A coordenação de dois ligantes na posição axial, resulta num esqueleto $\text{trans-Ni}(-\text{CONCO})_2\text{Y}_2$ (onde Y = um ligante com átomo doador).

As frequências de estiramento, devido a νCO foram observadas em 1557, 1542, 1447 e 1415 cm^{-1} e a frequência de estiramento devido a νCN em 1405, 1344 e 1336 cm^{-1} .

O espectro vibracional do composto vermelho $\text{Ni}(\text{DBA})_2$ é similar ao composto diaquo, indicando que ambos possuem a mesma simetria do esqueleto.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e Solventes

A piridina, adquirida da Reagen de especificações A.C.S., foi refluxada sobre lentilhas de hidróxido de potássio num período de, aproximadamente, 1 h e 30 min e, posteriormente, destilada. Esta destilação foi feita utilizando-se uma coluna de Vigreux e o produto foi guardado num frasco escuro contendo peneira molecular 4 Å, previamente calcinada a 400°C, por 4 horas, numa mufla.

A piperidina adquirida da Merck, título mínimo 99,5%, foi destilada, utilizando-se uma coluna simples de destilação.

As picolinas (α , β e γ) são de procedência da Carlo Erba, todas de título mínimo 99%, foram purificadas de acordo com o método descrito na literatura (15).

A pirazina e o imidazol foram adquiridos, respectivamente, da Aldrich e da Merck, todas de pureza 99%.

A acetona e o éter etílico utilizados na síntese dos compostos de procedência da Carlo Erba, foram purificados segundo métodos descritos por Morita-Assumpção (16).

O n-hexano é procedente da "Baker" Grau Laboratório.

O metanol e o clorofórmio são de procedência da Merck, foram purificados segundo métodos descritos por Morita-Assumpção (16).

2.2. Preparação e Identificação do Ligante

A HDBA foi preparada segundo o método descrito na literatura

tura (9).

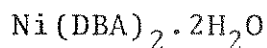
Colocou-se sobre 20 g (0,16 moles) de benzamida 100 ml (1,2 moles) de piridina, dentro de um frasco e deixamos agitar até a dissolução de todo o sólido.

Adicionou-se, lentamente, sob agitação, 29 ml (0,16 moles) de cloreto de benzoila.

A reação foi efetuada a -80°C (xarope de acetato de etila) em ausência de umidade.

O produto da reação, após algumas horas de agitação, adquiriu uma coloração rosada. Neste ponto, o conteúdo líquido é despejado num erlenmeyer contendo água e gelo picado (cerca de 2 l). A dibenzamida bruta precipita desta mistura em algumas horas. O produto é filtrado e lavado com bastante água. Recristaliza-se o produto dissolvendo-se a dibenzamida em 200 ml de clorofórmio e juntando-se, posteriormente, 125 ml de éter etílico. Em uma temperatura de 0°C , separou-se cristais em forma de agulhas que são posteriormente filtradas e lavadas com éter gelado, dando um rendimento de 52% (ponto de fusão = 144°C).

2.3. Preparação dos Compostos de Coordenação



O complexo aquo foi preparado segundo o método descrito na literatura (4).

Foram pesados 2,25 g (0,01 mol) de HDBA e dissolveu-se em 50 ml de acetona e 1,24 g (0,005 mol) de acetato de níquel em 15 ml de água. As duas soluções foram misturadas e a seguir juntou-se uma solução contendo 0,28 g de KOH em 2,5 ml de água. A pre-

cipitação ocorre deixando a mistura em repouso na geladeira por 24 horas. O composto é separado por filtração e lavado com clorofórmio apresentando uma coloração verde-clara, dando um rendimento de 49% (ponto de fusão: 206°C).

O composto torna-se anidro quando o aquecemos num banho de óleo a -150°C em linha de vácuo, apresentando uma coloração verde-escuro.

Ni(DBA)₂.2py

Foram pesados 0,2 g ($3,7 \times 10^{-4}$ moles) de Ni(DBA)₂.2H₂O e dissolveu-se em 15 ml de acetona e, posteriormente, adicionamos 0,06 ml ($7,4 \times 10^{-1}$ moles) de piridina.

A precipitação ocorre deixando a mistura em repouso na geladeira por 24 horas. O composto é separado por filtração e lavado com acetona, apresentando uma coloração azul-esverdeado, dando um rendimento de 57,4% (ponto de fusão = 223°C).

Ni(DBA)₂.2pip

Foram pesados 0,2 g ($3,7 \times 10^{-4}$ moles) de Ni(DBA)₂.2H₂O e dissolveu-se em 15 ml de acetona e, posteriormente, adicionamos 0,07 ml ($7,4 \times 10^{-4}$ moles) de piperidina.

A precipitação ocorre deixando a mistura em repouso na geladeira por 24 horas. O composto é separado por filtração e lavado com acetona, apresentando uma coloração azul-esverdeado, dando um rendimento de 81,3% (ponto de fusão = 212°C, se decompõe em 223°C).

Ni(DBA)₂.2β pic

Foram pesados 0,2 g ($3,7 \times 10^{-4}$ moles) de Ni(DBA)₂.2H₂O

e dissolveu-se em 15 ml de acetona e, posteriormente, adicionamos 0,07 ml ($7,4 \times 10^{-4}$ moles) de β -picolina.

A precipitação tem lugar deixando a mistura em repouso na geladeira por 24 horas. O composto é separado por filtração e lavado com acetona apresentando uma coloração azul-esverdeada, dando um rendimento de 63,7% (ponto de fusão = 226°C).

Ni(DBA)₂.2 γ pic

Foram pesados 0,2 g ($3,7 \times 10^{-4}$ moles) de Ni(DBA)₂.2H₂O e dissolveu-se em 15 ml de acetona e depois juntamos 0,07 ml ($7,4 \times 10^{-4}$ moles) de γ -picolina.

Deixamos a mistura na geladeira por 24 horas, não havendo qualquer precipitação.

Repetimos a preparação, passando a dissolver o Ni(DBA)₂.2H₂O em 5 ml de acetona e 15 ml de n-hexano.

A precipitação ocorre deixando a mistura em repouso na geladeira por 24 horas. O composto é separado por filtração e lavado com acetona apresentando uma coloração azul-claro, dando um rendimento de 51,8% (ponto de fusão = 215°C).

Ni(DBA)₂.2 imid

Foram pesados 0,5 g ($9,2 \times 10^{-4}$ moles) de Ni(DBA)₂.2H₂O e dissolveu-se em 15 ml de acetona e, posteriormente, adicionamos 0,13 g ($1,8 \times 10^{-3}$ moles) de imidazol.

A precipitação ocorre deixando a mistura em repouso na geladeira por 24 horas. O composto é separado por filtração e lavado com clorofórmio, dando um rendimento de 6,8%.

Repetimos a preparação passando a dissolver o

$\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 10 ml de acetona e 10 ml de éter etílico.

A precipitação ocorre deixando a mistura em repouso na geladeira por 24 horas. O composto é separado por filtração e lavado com clorofórmio, apresentando uma coloração azul-esverdeado, dando um rendimento de 78,8% (ponto de fusão = 210°C e se decompõe a 245°C).

$\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot \text{pyz}$

Foram pesados 0,2 g ($3,7 \times 10^{-7}$ moles) de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e dissolveu-se em 15 ml de acetona e, posteriormente, adicionamos 0,06 g ($7,4 \times 10^{-4}$ moles) de pirazina.

A precipitação ocorre deixando a mistura em repouso à temperatura ambiente.

O composto é separado por filtração e lavado com clorofórmio apresentando uma coloração azul-esverdeado, dando um rendimento de 43,6% (ponto de fusão = 268°C e decompõe-se em 294°C).

2.4. Análise Elementar de C, H e N

As análises foram efetuadas no Laboratório de Micro-Análise do Centro de Pesquisas da Rhódia.

2.5. Testes de Solubilidade

A maioria dos compostos foram solúveis em clorofórmio com exceção de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2$ imid e $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot \text{pyz}$ que se apresentaram muito pouco solúveis neste solvente.

Todos apresentaram-se insolúveis ou muito pouco solúveis em acetona, etanol, metanol e éter etílico.

2.6. Caracterização dos Compostos de Coordenação

2.6.1. Medida dos Pontos de Fusão

Os pontos de fusão foram determinados colocando-se pequenas quantidades do composto em tubos capilares, anotando-se as temperaturas do início e do final da fusão. Todas estas medidas foram realizadas no Capillary Melting-Point-Metrohm.

2.6.2. Espectro de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros infravermelho para os complexos e para o ligante HDBA foram obtidos entre 4000-200 cm^{-1} , utilizando-se um aparelho Perkin-Elmer modelo 180.

A técnica utilizada para a região descrita acima, foi a emulsão da amostra em Nujol ou fluorolube colocadas entre janelas de KBr.

Na região compreendida entre 500-180 cm^{-1} , utilizamos uma emulsão de Nujol, colocada entre placas de polietileno de alta densidade.

Para fins de comparação o espectro do ligante HDBA também foi obtido pelo mesmo processo.

Os espectros infravermelho em solução para os compostos foram obtidos entre 1800-900 cm^{-1} com compensação, utilizando um aparelho Perkin-Elmer modelo 180.

Empregou-se a técnica de celas para líquido, e os compostos foram preparados na concentração 0,01 M dissolvidos em clorofórmio, utilizando-se janelas de NaCl e espaçadores 0,2 mm de polietileno.

Alguns complexos, tais como, $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \text{imid}$,

$\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot \text{pyz}$ e $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, não foram obtidos por problemas de solubilidade como foram mencionados, anteriormente (item 2.5).

2.6.3. Espectros Eletrônicos

Os espectros eletrônicos de absorção na região do visível e infravermelho próximo, foram feitos em um Espectrofotômetro Zeiss modelo DMR-21 com registrador, empregando-se celas de quartzo de 1,00 cm e 5,00 cm de caminho ótico na faixa de 325-1300 nm.

As amostras foram dissolvidas em clorofórmio em concentrações convenientes para uma boa resolução do espectro.

Os compostos de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{imid}$ não foram obtidos por problemas de solubilidade como foram mencionados anteriormente (item 2.5).

Para tanto empregou-se a técnica descrita por Lee, Griswold e Kleinberg (20), preparando-se a emulsão destes compostos em fluorolube o qual foi espalhado sobre papel de filtro, numa área suficiente para cobrir o feixe de luz.

2.6.4. Termogravimetria (TG e DSC)

Os termogramas (TG) dos compostos e do ligante HDBA foram obtidos na Termobalança Perkin-Elmer TGS-1 equipada com uma Eletrobalança Cahn RG e um registrador automático Perkin-Elmer modelo 56.

A velocidade de aquecimento nas análises variou de 5 e $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e as massas utilizadas das amostras variou entre 0,77 mg a 0,97 mg.

Estas pesagens foram feitas diretamente na termo-

balança, usando-se para isto pratinhos especiais de platina (17, 18).

Mantêm-se, sempre, durante a obtenção dos termogramas, uma atmosfera de nitrogênio dentro do forno, para prevenir possíveis reações de oxidação devidas ao oxigênio do ar.

Os termogramas (DSC) foram efetuados em um Calorímetro Exploratório Diferencial Perkin-Elmer modelo DSC-2.

O princípio básico do aparelho é registrar um valor de energia da amostra, a partir do qual pode-se calcular a variação de entalpia de transição (19).

No nosso caso, os termogramas (DSC) foram utilizados para confirmar as temperaturas de decomposição observadas na TG.

3. RESULTADOS, DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Todos os compostos de adição foram obtidos no estado sólido em forma de pó, apresentando coloração característica dos complexos de Ni (II) hexacoordenados. Os complexos obtidos não são higroscópicos.

Os complexos foram caracterizados de acordo com os métodos analíticos já mencionados.

Devemos lembrar que no princípio, os compostos foram preparados em 1,2-dicloroetano e fizemos as análises dos mesmos logo após serem obtidos no estado sólido e submetidos à secagem.

Os resultados assim encontrados, sempre em duplicata, nos mostraram que o método não era reprodutivo e o composto não era puro. Portanto, mudamos de solvente sendo usado a acetona. Posteriormente, os compostos foram lavados com clorofórmio seco e submetidos à secagem, e, obtivemos resultados analíticos que nos indicam uma proporção metal:ligante de 1:2, com exceção do ligante pirazina, em que a proporção encontrada foi de 1:1.

Não conseguimos preparar o complexo com o ligante pirazol, pois, não obtivemos estequiometria definida. Os resultados esperados e obtidos das análises expressos em porcentagens de carbono, nitrogênio e hidrogênio, encontram-se na Tabela 1.

3.1. Espectro Vibracional

Evidências do modo de ligação da trans-trans dibenzamida aos vários íons metálicos podem ser fornecidas pela espectroscopia vibracional (11).

Embora nenhuma prova eficaz, admita realmente que a di-

TABELA 1. Resumo dos resultados analíticos.

Composto	Análise (%)					
	C		N		H	
	Esperado	Observado	Esperado	Observado	Esperado	Observado
Ni(DBA) ₂ ·2 py	68,59	68,66	8,41	8,38	4,54	4,63
Ni(DBA) ₂ ·2 pip	67,37	67,57	8,26	8,33	6,24	6,20
Ni(DBA) ₂ ·2β pic	69,28	69,48	8,07	8,27	4,94	4,89
Ni(DBA) ₂ ·2γ pic	69,28	69,11	8,07	7,83	4,94	5,15
Ni(DBA) ₂ ·2 imid	63,47	62,40	13,06	13,20	4,38	4,60
Ni(DBA) ₂ ·1 pyz	65,44	65,25	9,53	10,90	4,11	4,40

benzamida exista na forma trans-trans, as observações sugeridas por Uno e Machida é que as imidas acíclicas RCONHCOR, quando R é um grupo alquil maior que CH₃, parecem ter, exclusivamente, a configuração trans-trans.

3.1.1. Região de Estiramento N-H

No ligante livre, a banda ν_{NH} é observada em 3235 cm^{-1} com uma intensidade média, a qual, aparentemente, não está desdobrada por ressonância de Fermi a exemplo do que é observado com outras imidas acíclicas. Observamos que sob complexação, esta banda desaparece.

3.1.2. Região de Estiramento CO

As bandas de ν_{CO} são, normalmente, atribuídas entre 1667-1690 cm^{-1} para as vibrações ν_{CO} assimétricas nas moléculas de diacetamida (11,12), dipropionamida (21), di-n-butirimida (3) e acetilureia (22). As análises de coordenada normal têm demonstrado que ν_{CO} simétrica é uma vibração pura, enquanto que ν_{CO} , assimétrica apresenta-se normalmente acoplada a δ_{NH} (11). No nosso caso, a banda ν_{CO} foi atribuída em 1701 cm^{-1} para o estiramento simétrico da carbonila e em 1671 cm^{-1} para a carbonila assimétrica. Esta atribuição está de acordo com aquela efetuada por Beyer (4).

O critério para a existência de ligação através do oxigênio nos complexos com imida e β -dicetonas é o abaixamento de frequência no modo de estiramento da carbonila.

Pela complexação, o próton imídico é perdido e o quelato é formado, através da ligação de um metal com quatro áto

mos de oxigênio (figura 3).

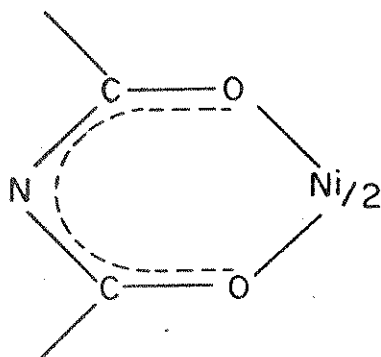


FIGURA 3

Ocorre, então, uma delocalização dos elétrons π , o que, aparentemente, não é observado no HDBA.

No quelato, devido a esta delocalização, as vibrações devem estar, também, extensivamente, acopladas, principalmente aquelas envolvendo estiramento ν_{CO} e ν_{CN} e eventualmente ν_{CC} . Esta conclusão é obtida baseada no trabalho de Shimanouchi e colaboradores, onde é relatada a análise de coordenadas normais para dimetil-acetamida (23).

Nos quelatos, a atribuição é, ainda, complicada devido à presença de bandas do anel benzênico, que apresenta, por exemplo, uma banda em 1588 cm^{-1} e 1486 cm^{-1} devido aos modos degenerados de vibração de estiramento do anel (24).

Observamos pela tabela 2 e nas figuras de 4 a 11 e de 12 a 19, que em todos os adutos, notamos uma banda forte em ca. 1545 cm^{-1} que é atribuída a ν_{CO} simétrica. Entretanto, a atribuição de ν_{CO} assimétrica é bastante complexa, devido a presença de várias bandas entre $1420\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. Em relação ao li-

TABELA 2. Valores das frequências observadas no IV, na região de 4000-400 cm^{-1} , para os complexos de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot n\text{L}$ ($n = 1$ ou 2).

HDBA	H ₂ O	Py	Pip	β Pic	γ Pic	Imid	Pyz	Atribuição
3235m ^a								$\nu\text{N-H}$
1701vs								$\nu\text{s C=O}$
1671m								$\nu\text{ass C=O}$
1595m	1690m	1643vw	1618vw	1595s	1618vw	1595vs	1595vs	$\delta \phi$
1580m	1595m	1595vs	1595vs	1595s	1595m	1595vs	1595vs	
1502s	1541s	1553vs	1552vs	1554vs	1554vs	1548vs	1544vs	νCO
1462vs	1456vs	1476vs	1472vs	1474s	1488w	1481sh	1486w	$\delta \phi$
		1446vs	1445s		1474vs	1463vs	1460vs	
		1410m	1416vw	1393m	1444vw	1420vw	1445w	
1374m	1374m	1384s	1383s	1378s	1388s	1373vs	1380vs	
	1339m	1351m	1345m					
1320w	1328m	1327s	1327s	1318m	1327s		1329s	
1300m	1303vw	1297w	1310vw	1294vw	1298m	1309m	1309m	
1221vs	1220w	1212m	1263vw	1193vw	1226m	1138m		
1169m	1168w	1170vw	1185vw	1179vw	1209m			
1151vw	1159vw	1145s	1145m	1145m	1144vs		1146vw	

TABELA 2. Continuação

HDBA	H ₂ O	Py	Pip	β Pic	γ Pic	Imid	Pyz	Atribuição
1067m	1078vw	1070s	1062w	1072vw	1066s	1058s		
1020m	1028w	1038s	1044w					
968w	1002w	1023s	1021vs	1021m	1022vs	1016m	1024m	
		1042w	976s		1001m			
948w	927w	939m	937m	931vw	934w	930m		
863w	857w	823m	868vs	822vw	821m	815m	808m	
802w	794m	798s	796vs	796vs	798s		795m	
775vw	768w	753m						
734vw	720vs	727vs	728vs	726vs	726vs	718vs	717vs	
710sh	694w	708vw	704vw	704m	707vw		695vw	
704vs	678m	695s	688s	687m	689vs	684m	679s	
				648w		651m		
642w	625m	634s	634m	634m	632vs	623m	636m	
605s		552m	550m	551w	550w	534w	554w	

a vs = muito forte; s = forte; m = media; w = fraca

vw = muito fraca; sh = ombro

v = estiramento

δ = deformação

gante livre, o deslocamento de ν_{CO} simétrico foi da ordem de 150 cm^{-1} .

O deslocamento da frequência de estiramento do grupo CO para regiões menos energéticas, se deve ao fato, de que o oxigênio da carbonila tem tendências para atrair elétrons ($\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$) resultando num enfraquecimento da constante de força CO e um abaixamento na frequência (24).

No nosso caso, este decréscimo na frequência dos quelatos, deve-se, então, principalmente, ao abaixamento da constante de força $K(CO)$.

Entretanto, devemos lembrar como foi dito, anteriormente, que nos quelatos, é razoável supor que a banda de ca. 1545 cm^{-1} deve ser atribuída a uma mistura de $\nu_{CO} + \nu_{CN} + \nu_{CC}$ (23).

3.1.3. Frequências de Esqueleto

Os complexos $Ni(DBA)_2 \cdot 2L$ possuem um esqueleto NiO_4N_2 e o complexo $Ni(DBA)_2 \cdot L$ um esqueleto NiO_4N . No primeiro caso, a simetria de grupo pontual provável é o D_{2h} enquanto que no segundo caso pode ser C_{2v} caso Ni (II) seja penta-coordenado.

Os estudos baseados na simetria D_{2h} apresentam $2A_g(R) + B_{1g}(R) + B_{1u}(IV) + B_{2u}(IV) + B_{3u}(IV)$ vibrações de estiramento. E para o complexo de pirazina baseados na simetria C_{2v} apresentam $2A_1(R, IV) + A_2(R) + B_1(R, IV) + B_2(R, IV)$ vibrações de estiramento.

Nas duas últimas décadas, com o aparecimento do espectrofotômetro de duplo feixe, que são capazes de alcançar frequências até ou menores que 200 cm^{-1} , tornou-se possível localizar as frequências de vibração metal-oxigênio bem como outras vi

brações de esqueleto.

Os primeiros estudos realizados com o objetivo de estabelecer as frequências de vibração M-O, foram feitas sobre o sistema de bis(acetilacetonato) Cu (II) (9).

Posteriormente, como uma continuação natural deste trabalho, muitos pesquisadores começaram a realizar estudos sobre os espectros infravermelho em baixa frequência de complexos de acetilacetonato do tipo $M(acac)_2$ ou 3 onde M = metal de transição (25,26,27,28,29,30,31). De acordo com Nakamoto e colaboradores (26) as frequências de estiramento metal-oxigênio podem ser atribuídas nestes quelatos em: CoO (423 cm^{-1}), ZnO (423 cm^{-1}), NiO (452 cm^{-1}), CuO (455 cm^{-1}) e PdO (464 cm^{-1}).

Hashagen e Fackler (32), observaram que os espectros infravermelho do complexo $M(AA)_2(py)_2$ onde M = Fe(II), Co(II) ou Ni (II) eram bem similares. A maioria dos resultados aparece com deslocamento progressivo das bandas em -625 , -560 , -460 e -420 cm^{-1} para energias menores na ordem de $Ni > Co > Fe$.

Nakamoto, Morimoto e Martell (27), estudaram os complexos de $Ni(acac)_2$ e observaram que a frequência de estiramento $\nu(Ni-O)$ é atribuída em 458 cm^{-1} .

Os resultados obtidos para o mesmo complexo por Nakamoto, McCarthy e Martell (26), para as frequências de estiramento $\nu(Ni-O)$, são atribuídas em 452 cm^{-1} e 290 cm^{-1} .

Em 1970, Nakamoto, Udovich e Takemoto (33), apresentaram um trabalho onde foram analisados espectros de $M(acac)_n$ em que os metais foram isotopicamente substituídos. Os resultados obtidos por eles para as frequências de estiramento $\nu(M-O)$ no complexo $Ni(acac)_2$ são: 421 e 229 cm^{-1} e para o complexo de

$\text{Cu}(\text{acac})_2$ são atribuídas em 455 e 291 cm^{-1} .

As bandas na região de 600-400 cm^{-1} , são atribuídas para os modos Ni-O (34,35,33,36,37), deslocando as baixas frequências na ordem de 10-60 cm^{-1} nos adutos.

De acordo com a simetria D_{2h} , as bandas ativas no IV são B_{2u} e B_{3u} . Na tabela 3 e nas figuras de 20 a 27, observamos uma banda de intensidade média em ca. 450 cm^{-1} que pode perfeitamente ser atribuída a νNiO . Uma outra vibração νNiO foi atribuída em ca. 260 cm^{-1} , de intensidade forte. Esta atribuição foi feita em comparação com o trabalho de Nakamoto e colaboradores (33).

As bandas de estiramento M-N foram estudadas em vários complexos (38,39,40,41).

Haigh, Slabbert e Thornton (34), estudaram os adutos de acetilacetato de Ni (II), utilizando como ligantes piridina e anilina. Eles observaram que os adutos formados com a piridina, fornecia uma banda na região do infravermelho afastado, o qual eles atribuíram como sendo a frequência $\nu(\text{Ni-N})$. Em comparação com o aduto de NiCl_2py_2 (42), onde foi observado a frequência de 239 cm^{-1} para $\nu\text{Ni-N}$, eles puderam afirmar que na maioria das vezes as vibrações estão ao redor de 200 cm^{-1} para os adutos. Porém, esta afirmação, não foi surpresa, pois os complexos do tipo $\text{MCl}_2(\text{py})_2$ (43,44), forneciam as seguintes frequências $\nu(\text{M-N})$ em 223 (Co-N), 239 (Ni-N) e 220 (Zn-N) cm^{-1} .

Marcotrigiano e colaboradores (45), também, estudaram adutos de piperidina, piperazina, etc. com bis(β -cetoenolato) Ni (II). Os espectros à baixa frequência de infravermelho mostraram bandas fortes na região de 390-300 cm^{-1} para todos os

TABELA 3. Valores das frequências observadas no IV, na região de 500-180 cm^{-1} , para os complexos de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot n\text{L}$ ($n = 1$ a 2).

HDBA	H_2O	Py	Pip	β Pic	γ Pic	Pyz	Imid	Atribuição
	450m	452m	452m	470w	488m	471vs		
428vw ^a	418s	428s	420sh	454m	454m	448s	451m	$\nu_{\text{Ni-O}}$
409s		409m,b	400s	430vw	405s	428m	426w	
	381vw	384vw		409vs	405s	411m	396vs	
344s	349w	349m	348vw	348w,b	350vw	349w	332m	
	324vw	322m		321w	321vw	321vw	320vw	
	311w	309w	306m	308w				
	298m	299s		298w	301vw	299m	297w	
289m	286w	285w	287vw			285vw		
277w	277m	276vs	274w	275m		274sh		
264vw								
	264m	250s		251vs	265m	259vs	263vs	$\nu_{\text{Ni-O}}$
241vw	248s		244s,b		240s,b	241w,b		
		228m		225m	228w,b		227m	$\nu_{\text{Ni-N}}$
	203m,b	205m	211m	203m	206w	205s	212m	

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

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

ν = estiramento

complexos. Possivelmente, esta atribuição está incorreta, baseada em dados da literatura.

Na tabela 3, observamos uma banda de intensidade média em ca. 225 cm^{-1} que pode ser atribuída a ν_{NiN} .

Aparentemente, não observamos nenhuma modificação nas bandas NiO na presente série, quando comparamos $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot n\text{L}$ ($\text{L} = \text{py}$, pip , β e γ -pic, pyz e imid).

3.1.4. Espectro Vibracional em Solução de Clorofórmio

Os espectros no estado sólido demonstraram que muitas bandas estão desdobradas. Em solução, devido ao desaparecimento das interações intermoleculares, muitas das bandas aparecem como únicas.

Observamos pela tabela 4 e nas figuras de 28 a 31, que em todos os adutos, notamos uma banda forte em ca. 1554 cm^{-1} que é atribuída a ν_{CO} simétrica. Em comparação com ν_{CO} simétrica, observada para o estado sólido (ver tabela 2), notamos que não apresentam um deslocamento significativo.

Aparentemente, a passagem dos adutos em solução para a fase cristalina, não afeta significativamente a estrutura do esqueleto NiO_4L_2 .

3.2. Espectro Eletrônico

Com o objetivo de identificarmos o efeito de energia nos complexos estudados, determinamos seus espectros eletrônicos de absorção nas regiões do visível e do infravermelho próximo, cujas interpretações são feitas com base na teoria do campo ligante.

TABELA 4. Valores das frequências observadas no IV em solução, na região de $1800-100\text{ cm}^{-1}$, para os complexos de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{L}$.

py	pip	β pic	γ pic	Atribuição
1585s ^a	1596vs	1597s	1597s	
1551s	1554vs	1554vs	1554vs	νCO
1470m	1474m	1473s	1474s	
1386m	1385vs	1386s	1385s	
1327w	1326m	1326m	1326s	

^a vs = muito forte; ν = estiramento
 s = forte
 m = media
 w = fraca

De acordo com vários autores (46,47), os complexos de metais de transição podem ser caracterizados por variáveis que são função do ligante, do íon metálico e da estereoquímica do composto.

3.2.1. Complexos de Ni (II)

Nos complexos de Ni (II) octaédricos em geral são observadas três bandas: ν_1 devida a transição ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ que ocorre no intervalo de 7000-13000 cm^{-1} , ν_2 devida a transição ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, ao redor de 11000-20000 cm^{-1} e ν_3 devida a transição ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ na região de 19000-27000 cm^{-1} (48).

As transições assim relatadas, são ditas, transições permitidas por spin.

O procedimento para o cálculo dos parâmetros de campo ligante do espectro dos compostos de Ni (II) octaédricos estão descritos na literatura (49), através das seguintes equações:

$$\nu_1 = 10Dq$$

$$\nu_2 = 7,5B + 15Dq - \frac{1}{2} (225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^{\frac{1}{2}}$$

$$\nu_3 = 7,5B + 15Dq + \frac{1}{2} (225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^{\frac{1}{2}}$$

A partir dos valores de B (parâmetro inter-eletrônico de Racah) nos complexos metálicos e de B_0 que é o correspondente valor para o íon livre, é possível determinar o parâmetro β , através da razão

$$\frac{B \text{ (no complexo)}}{B \text{ (no íon livre)}} = \frac{B}{B_0} = \beta$$

β é sempre menor que 1 nos complexos pois B diminui com relação a B_0 devido ao grau de covalência na ligação M-L que surge com a complexação (48).

Os valores de ν_1 , correspondem aos valores de $10 Dq$, porque ambos representam a diferença de energia entre os níveis ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (F), ou seja, a primeira transição que ocorre do estado fundamental para o correspondente superior.

Os valores de ν_2 são, normalmente atribuídos na região próxima a 10000 e 17000 cm^{-1} , para o aduto de $\text{Ni}(\text{DBM})_2$ com piridina e para o aduto com 2 metil-piridina elas são deslocadas em torno de 9800 e 16800 cm^{-1} (50).

Para o aduto de $\text{Ni}(\text{DBM})_2$ com excesso de γ -picolina, estas bandas de absorção são observadas em 10100 cm^{-1} ($\epsilon = 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para a transição ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (F) e 17100 cm^{-1} ($\epsilon = 20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para a transição ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F) (51).

Stehly e Kraihanzel (10), observaram que as transições d-d para $\text{Cu}(\text{dba})_2$ estão centralizadas em 15580 cm^{-1} e 19230 cm^{-1} .

A banda correspondente a transição, normalmente é observada na região próxima a 33000 cm^{-1} para o complexo $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (52).

No nosso caso, a banda ν_1 foi observada na região entre 9615 e 10256 cm^{-1} e ν_2 na região entre 15873 e 16949 cm^{-1} .

A banda referente a ν_3 , foi calculada e seus valores encontram-se na região entre 25748 e 29609 cm^{-1} .

Os valores de ν_1 , ν_2 e ν_3 e ϵ e dos parâmetros de campo ligante, Dq e B e do parâmetro β obtidos para os complexos encontram-se na tabela 5 e na tabela 6.

TABELA 5. Valores das frequências observadas no espectro eletrônico e dos parâmetros de campo-ligante para os complexos de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot n\text{L}$ ($n = 1$ ou 2).

L	ν_1 (IV próximo) cm^{-1}	ν_2 (visível) cm^{-1}	ν_3 (UV) cm^{-1}	Dq cm^{-1}	B cm^{-1}	Dq/B	β
H_2O	9900	16129	27076	990	900	1,10	0,87
Py	10256	16949	29609	1025	1052	0,98	1,00
Pip	9615	16873	27758	961	986	0,98	0,95
β Pic	10240	16949	29563	1024	1051	0,98	1,00
γ Pic	10256	16949	29575	1025	1051	0,98	1,00
Imid	10000	16129	26875	1000	869	1,15	0,84
Pyz	9615	15873	25748	990	986	0,98	0,95

$$\text{onde } \beta = \frac{B}{B_0} = \frac{B \text{ (no complexo)}}{B_0 \text{ (no íon livre)}}$$

$$B_0 = 1030 \text{ cm}^{-1} \text{ (Ni}^{2+}\text{)}$$

TABELA 6. Valores de ϵ , para os complexos de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot n\text{L}$ ($n = 1$ a 2) em solução de clorofórmio.

L	T (%)	ν_1 (cm^{-1})	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	T (%)	ν_2 (cm^{-1})	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	T (%)	ν^* (cm^{-1})	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Py	79	10256	22	78	16949	24	85	13150	15
Pip	80,5	9615	16	80	16873	17	-	-	-
β Pic	55	10240	18	49	16949	21	68	12987	12
γ Pic	70	10256	10	63	16949	13	75	13330	8
Pyz	92,7	15873	3	96,4	15873	1,5	-	-	-

ν^* - frequência entre ν_1 e ν_2 .

Esses resultados, nos permitem concluir, que, para efeito de energia de campo ligante todos os complexos são praticamente iguais.

Observamos, que, todos os complexos apresentam uma ligação metal-N tipo sp^2 , com exceção do complexo $Ni(DBA)_2 \cdot 2pip$, onde a ligação metal-N é sp^3 .

Também, podemos afirmar que, não há um deslocamento significativo nas bandas, quando trocamos o ligante aquo pelas bases nitrogenadas.

Através dos valores de β , podemos concluir, que o grau de covalência é o mesmo para todos os complexos.

Observamos também, que nos casos da γ -picolina (13330 cm^{-1}), piridina (13150 cm^{-1}) e da β -picolina (12987 cm^{-1}), são encontradas bandas adicionais entre ν_1 e ν_2 .

Baseados na literatura (53,48,54), podemos concluir, que estas bandas são proibidas por spin e frequentemente atribuídas à transição ${}^2A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ ou ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ (48,55,32).

Estas transições podem ganhar intensidade através da interação configuracional com o nível ${}^3T_{1g}$ (56,57).

Os valores de ϵ , estão de acordo com os descritos na literatura, nos permitindo confirmar, o que foi dito anteriormente, que as bandas encontradas entre ν_1 e ν_2 são proibidas por spin (51,58,59).

Apesar de utilizarmos para a interpretação do espectro eletrônico a simetria de esqueleto O_h , sabemos, que a simetria do esqueleto é D_{2h} .

Apesar desta aproximação, todas as interpretações,

desde que, qualitativas são perfeitamente válidas.

3.3. Termogravimetria (TGA e DSC)

A fim de obtermos algumas informações sobre a estabilidade térmica dos compostos aqui estudados, realizamos a análise termogravimétrica dos mesmos empregando o método de aquecimento dinâmico (17) com uma velocidade constante e igual a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 7 e as curvas termogravimétricas representativas dos compostos, encontram-se nas figuras 32 a 38.

Para efeito de comparação, indicamos na figura 39, a curva termogravimétrica do ligante (HDBA), onde observamos a perda total de massa numa só etapa no intervalo de $221-258^{\circ}\text{C}$, não sobrando qualquer resíduo.

As perdas de massa foram consideradas a partir das inclinações das linhas de base dos termogramas havendo, de modo geral, perda em duas etapas sendo a primeira bem nítida, acompanhada de uma segunda etapa quase sempre com inclinação constante da linha, o que dificultou os cálculos das massas perdidas.

Para o complexo de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, verificamos na primeira etapa de decomposição a perda de massa correspondente à saída simultânea de duas moléculas de ligante (H_2O) e o intervalo de temperatura no qual observamos a primeira etapa de decomposição foi de $114-191^{\circ}\text{C}$.

Para o complexo de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{py}$ observamos a primeira etapa de decomposição na faixa de temperatura $100-167^{\circ}\text{C}$, correspondendo à saída de uma molécula de ligante. Uma inflexão posterior, correspondendo à segunda etapa da decomposição, numa fai

TABELA 7. Resultados das análises termogravimétricas.

Ni(DBA) _n .nL	1a. Etapa				2a. Etapa				Resíduo		
	Faixa de Perda de Massa (%)		Faixa de Perda de Massa (%)		Temp. (°C)		Temp. (°C)		Temp. (°C)	Massa	
	Temp (°C)	Esp.	Obs.	Temp (°C)	Esp.	Obs.	Temp. (°C)	acima de:			Esp.
H ₂ O	115-134	6,7	6,7	134-363	-	-	406	13,8	16,8		
py	100-168	10,9	11,8	168-249	48	?	406	12,6	11,2		
p1p	148-228	12,5	12,6	228-296	23,9	24,0	402	13,7	11,0		
β pic	165-249	13,9	13,4	249-369	26,8	?	411	9,98	10,7		
γ pic	168-251	13,4	13,5	251-348	26,8	?	410	10,7	11,8		
imid	113-262	10,5	10,0	262-314	21,3	?	349	11,6	11,2		
pyz	90-207	13,6	14,2	207-278	27,2	?	355	12,6	12,7		

xa de temperatura 167-249°C, sendo que a perda de massa não corresponde, teóricamente, a nenhuma parte definida da molécula, sendo que acima de 400°C observamos um patamar horizontal correspondendo ao óxido de níquel residual.

Dos resultados obtidos pela análise termogravimétrica dos compostos, podemos concluir que todos apresentaram um intervalo de temperatura de decomposição acima das correspondentes faixas de fusão (comparar com os pontos de fusão dos complexos mostrados na tabela 8) e que todos os compostos são, termicamente, estáveis, visto que em nenhum caso se constatou a perda total de massa em uma única etapa sem a formação de resíduo, a não ser para o ligante HDBA.

Apesar de ser encontrado na termogravimetria um método bastante simples, para se obter informações sobre a estabilidade térmica dos compostos, muito cuidado deve ser tomado ao se fazer qualquer afirmação conclusiva sobre a composição dos produtos intermediários e finais que se formam, a não ser que os mesmos sejam submetidos a um tratamento analítico adequado.

Portanto, não devemos esquecer que aqui como na maioria dos trabalhos em que esta técnica é empregada, a análise das curvas é apenas subjetiva.

Os intervalos de temperatura em que, aparentemente, ocorre fusão dos adutos são apresentados, também, nas figuras 32 a 39 ao lado das figuras dos resultados de termogravimetria. Para decidir se estes intervalos são, realmente, determinados por processos de fusão, é necessário compará-los com as faixas de temperatura em que ocorre a decomposição dos adutos. Podemos verificar que os intervalos de "fusão" detectados (DSC) estão contidos

TABELA 8. Intervalos de fusão e coloração dos compostos obtidos.

Compostos	Cor	Intervalo de fusão (°C)
$\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	verde-claro	206-208
$\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \text{ py}$	azul-esverdeado	223
$\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \text{ pip}$	azul-esverdeado	210-212
$\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \beta \text{ pic}$	azul-esverdeado	223-226
$\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \gamma \text{ pic}$	azul-esverdeado	215
$\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \text{ imid}$	azul-esverdeado	210-245 (d)
$\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 1 \text{ pyz}$	azul-esverdeado	268-294 (d)

(d) - decomposição

dentro dos intervalos de decomposição encontrados por termogravimimetria (TGA).

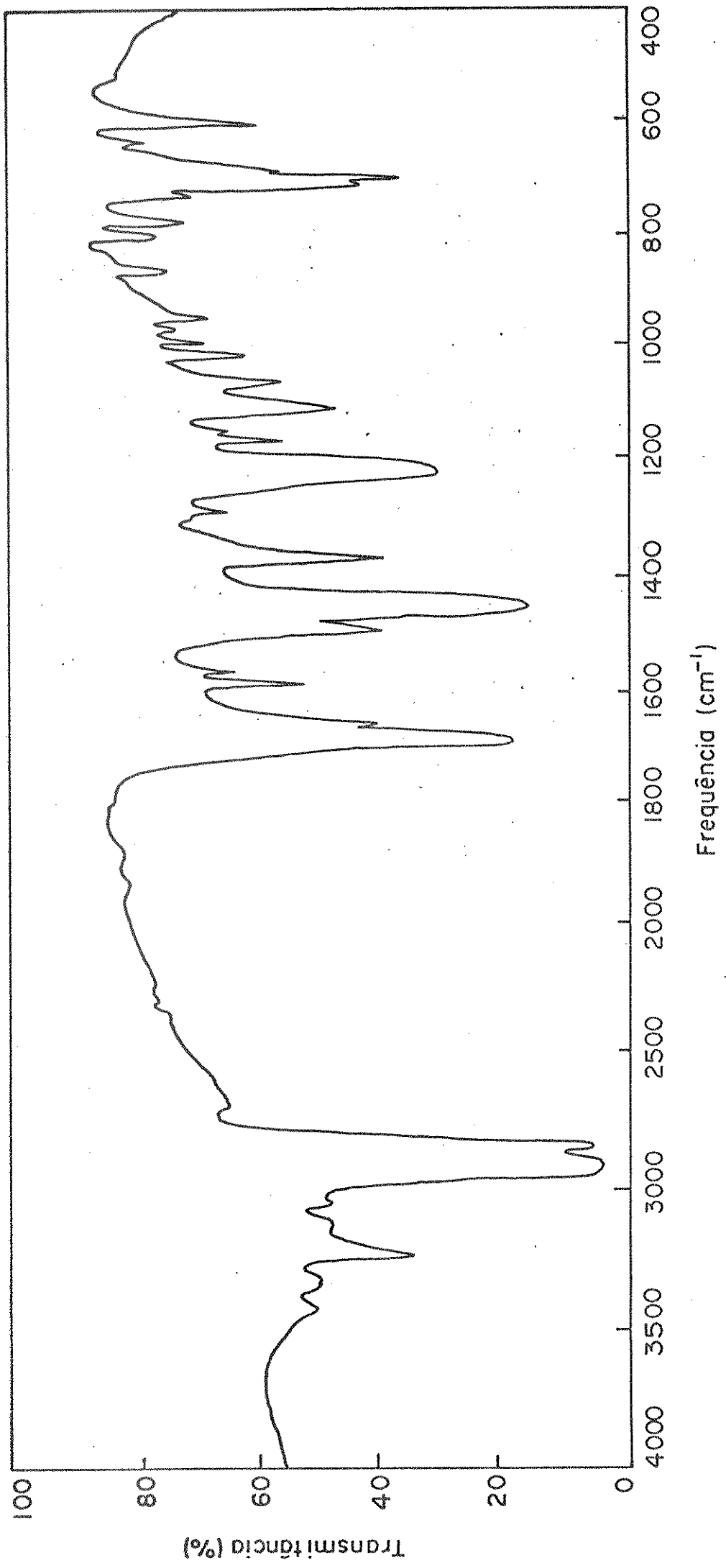


Fig. 4 – Espectro de HDBA em emulsão de Nujol

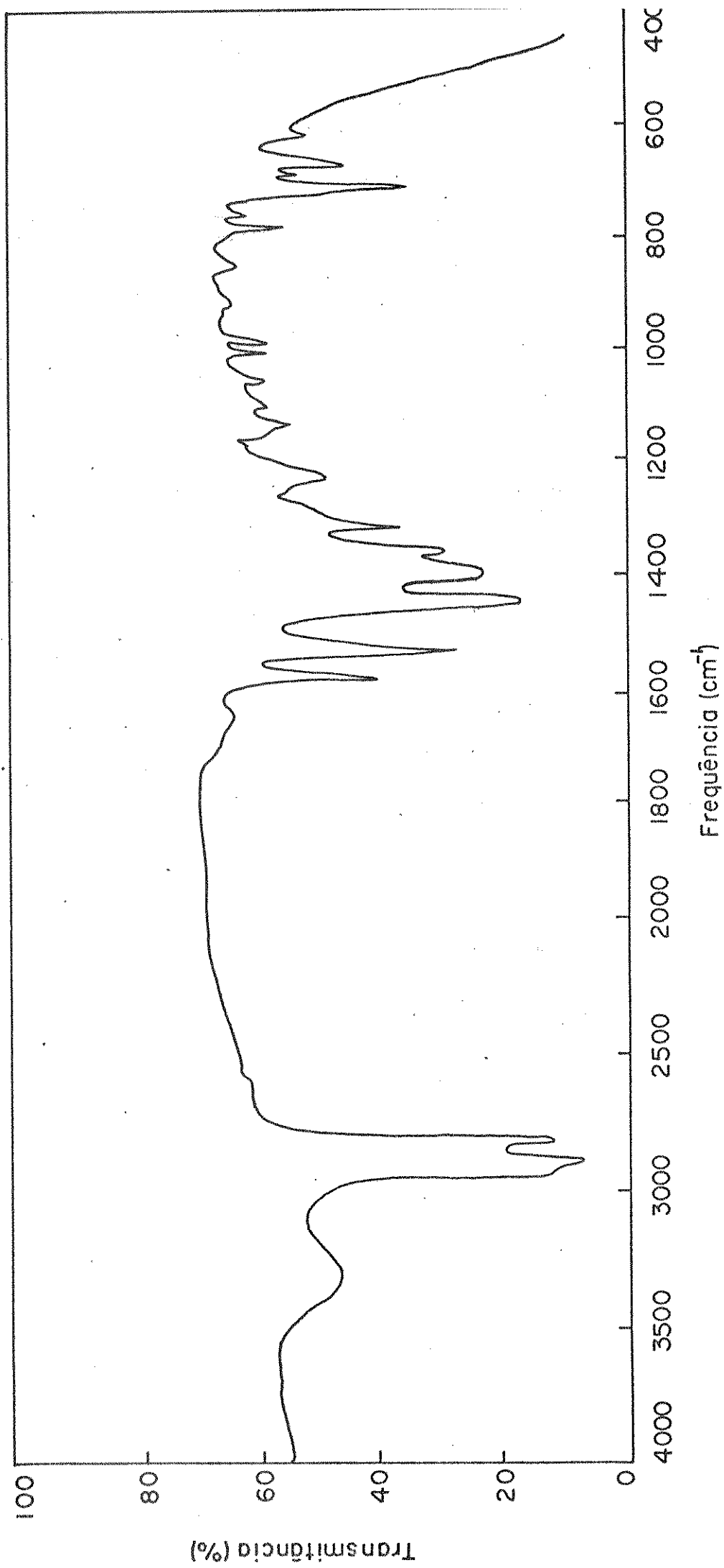


Fig. 5 — Espectro de Ni(DBA)₂.2H₂O em emulsão de Nujol

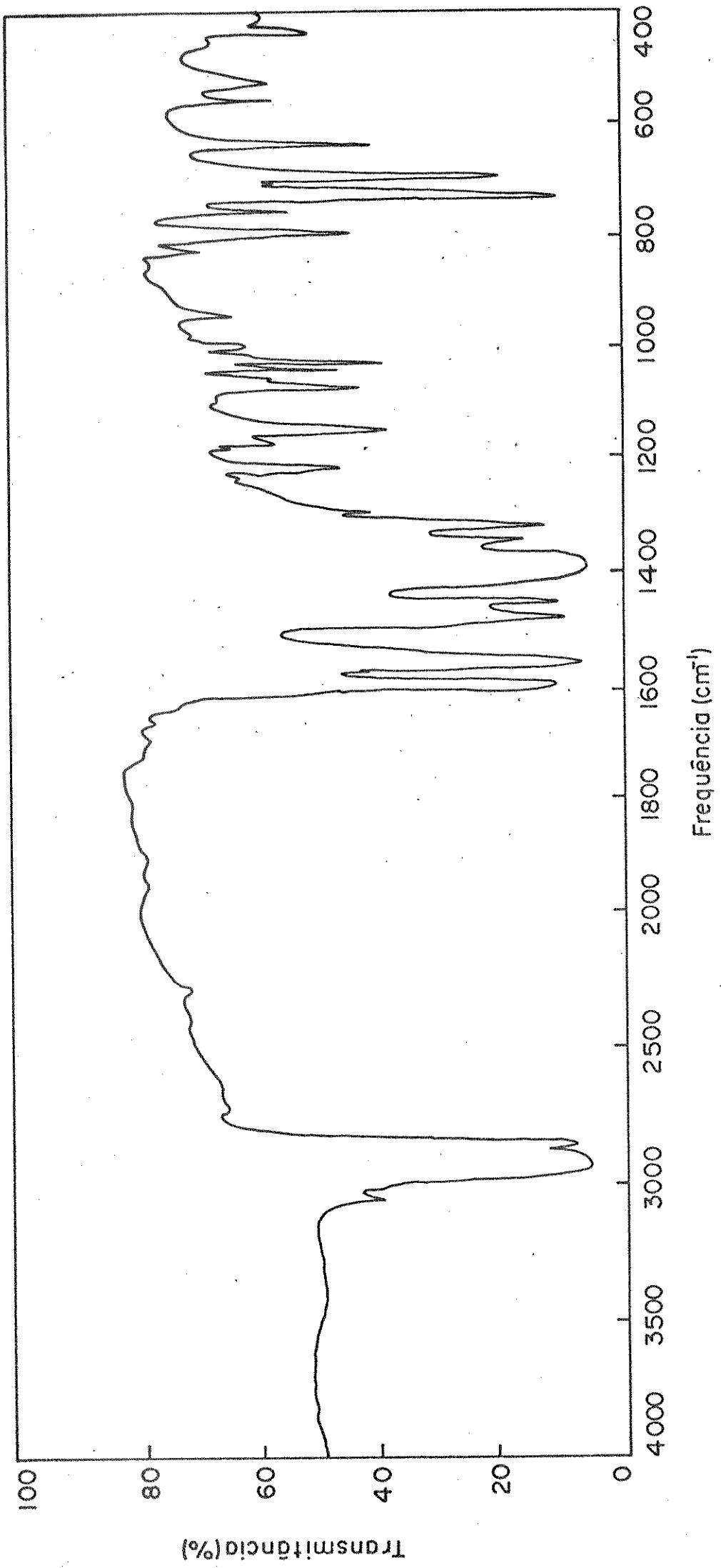


Fig. 6 - Espectro de Ni(DBA)₂·2py em emulsão de Nujol

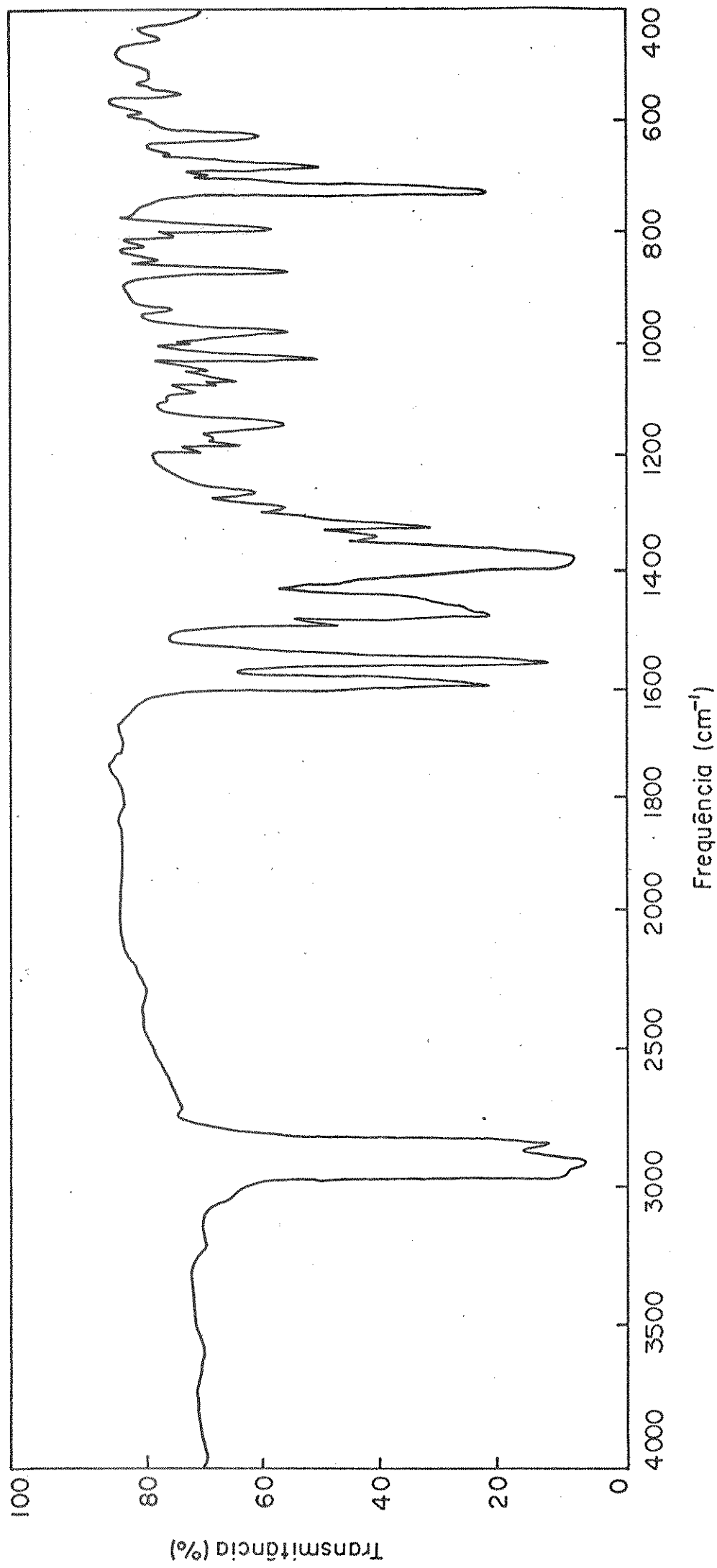


Fig. 7 - Espectro de Ni (DBA)₂. 2 pip em emulsão de Nujol

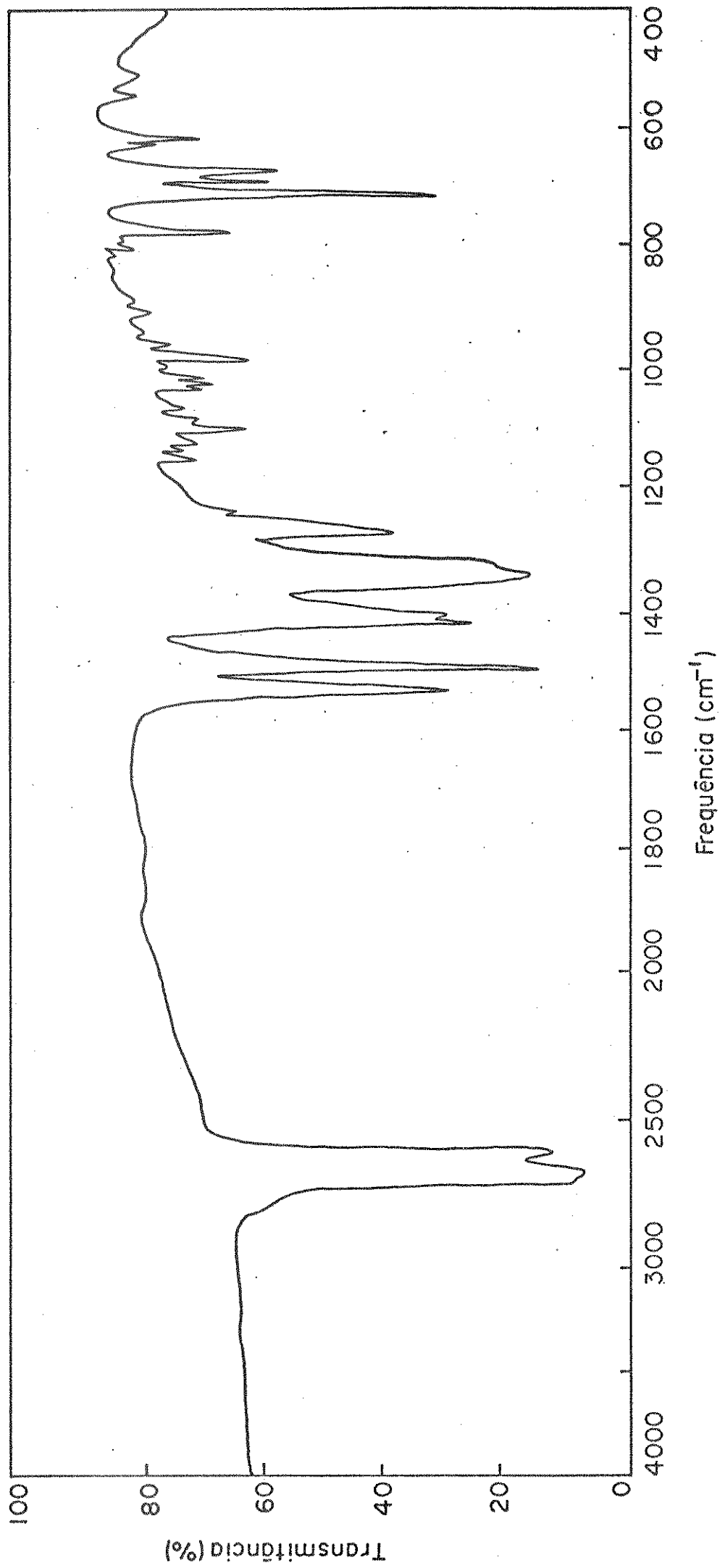


Fig. 8 – Espectro de Ni (DBA)₂ · 2 β pic em emulsão de Nujol

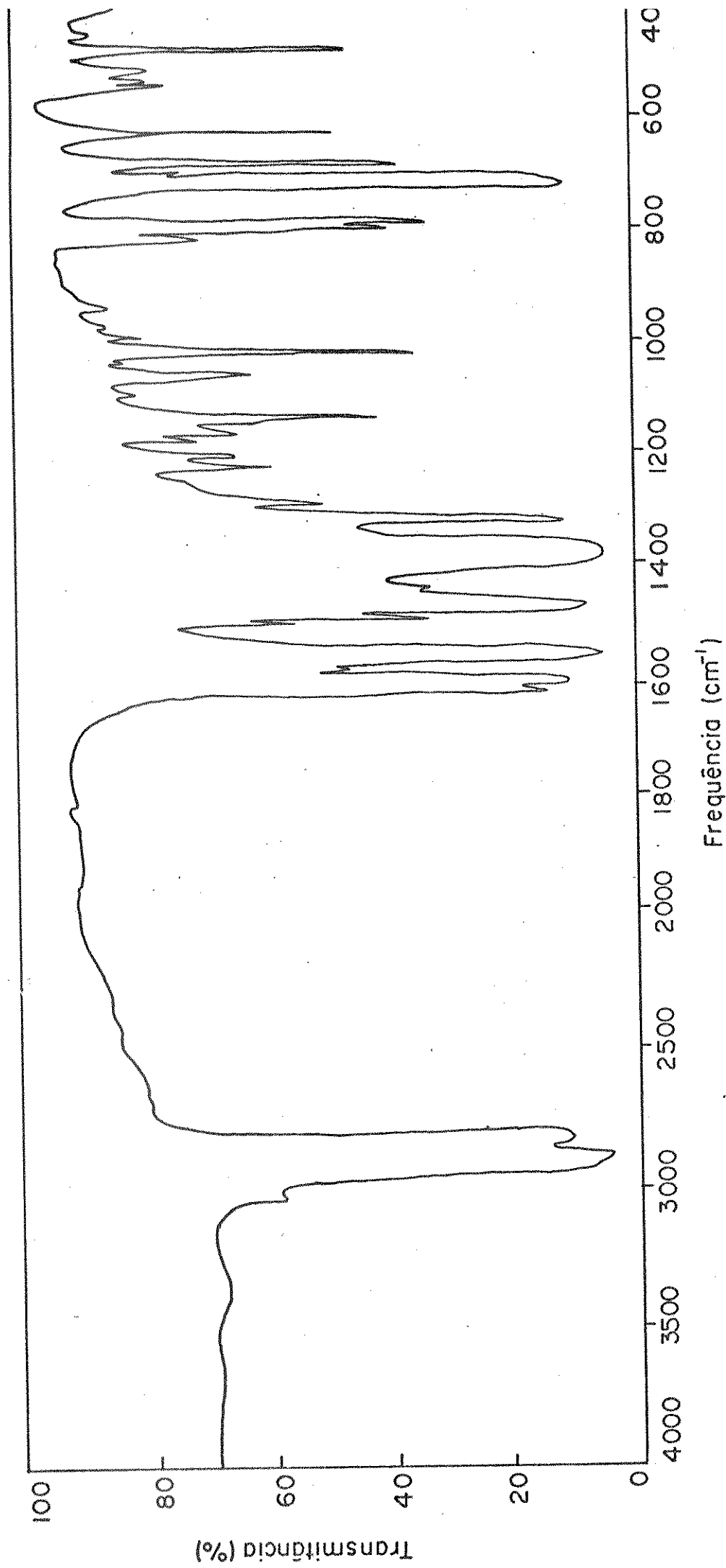


Fig. 9 – Espectro de Ni (DBA)₂·2γ pic em emulsão de Nujol

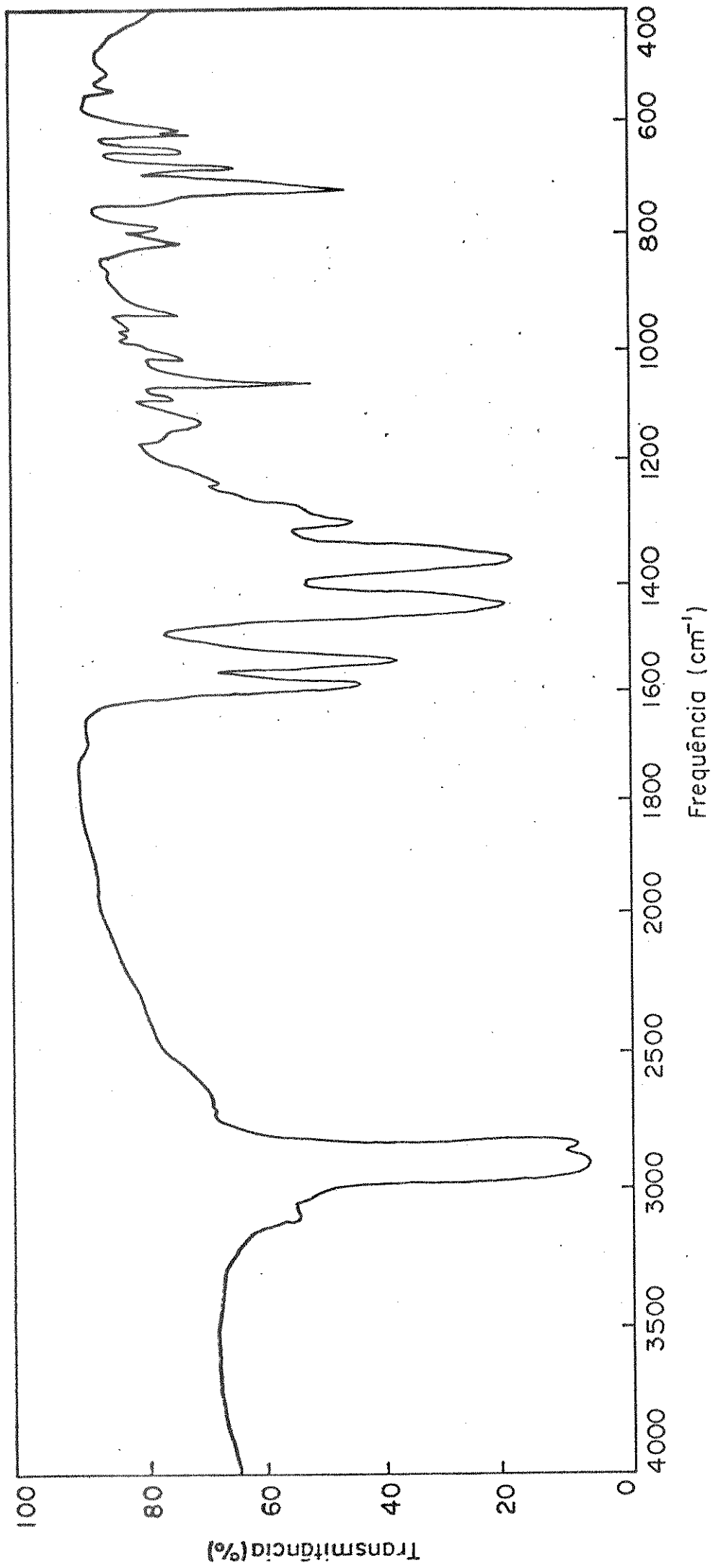


Fig. 10 - Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2 \text{imid}$ em emulsão de Nujol.

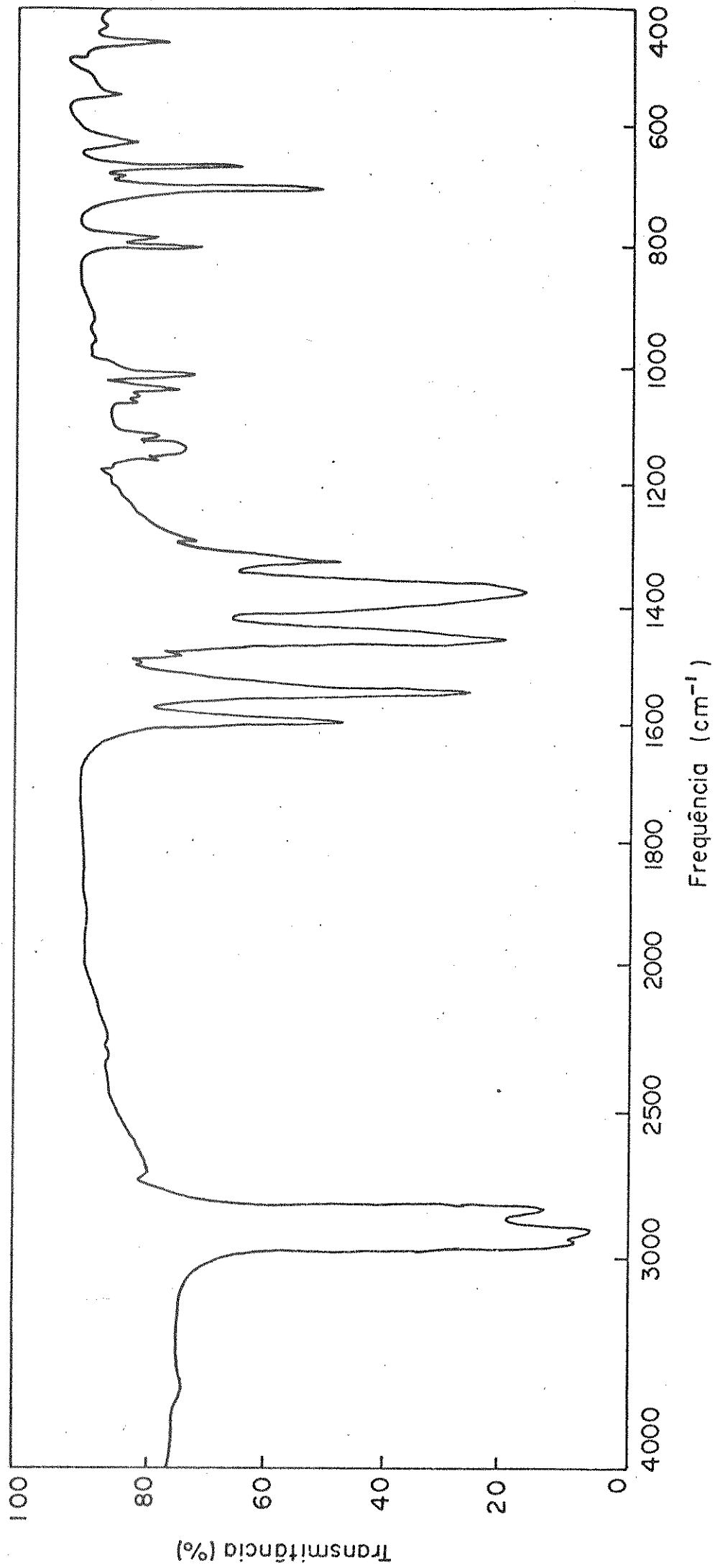


Fig. 11 - Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 1\text{pyz}$ em emulsão de Nujol

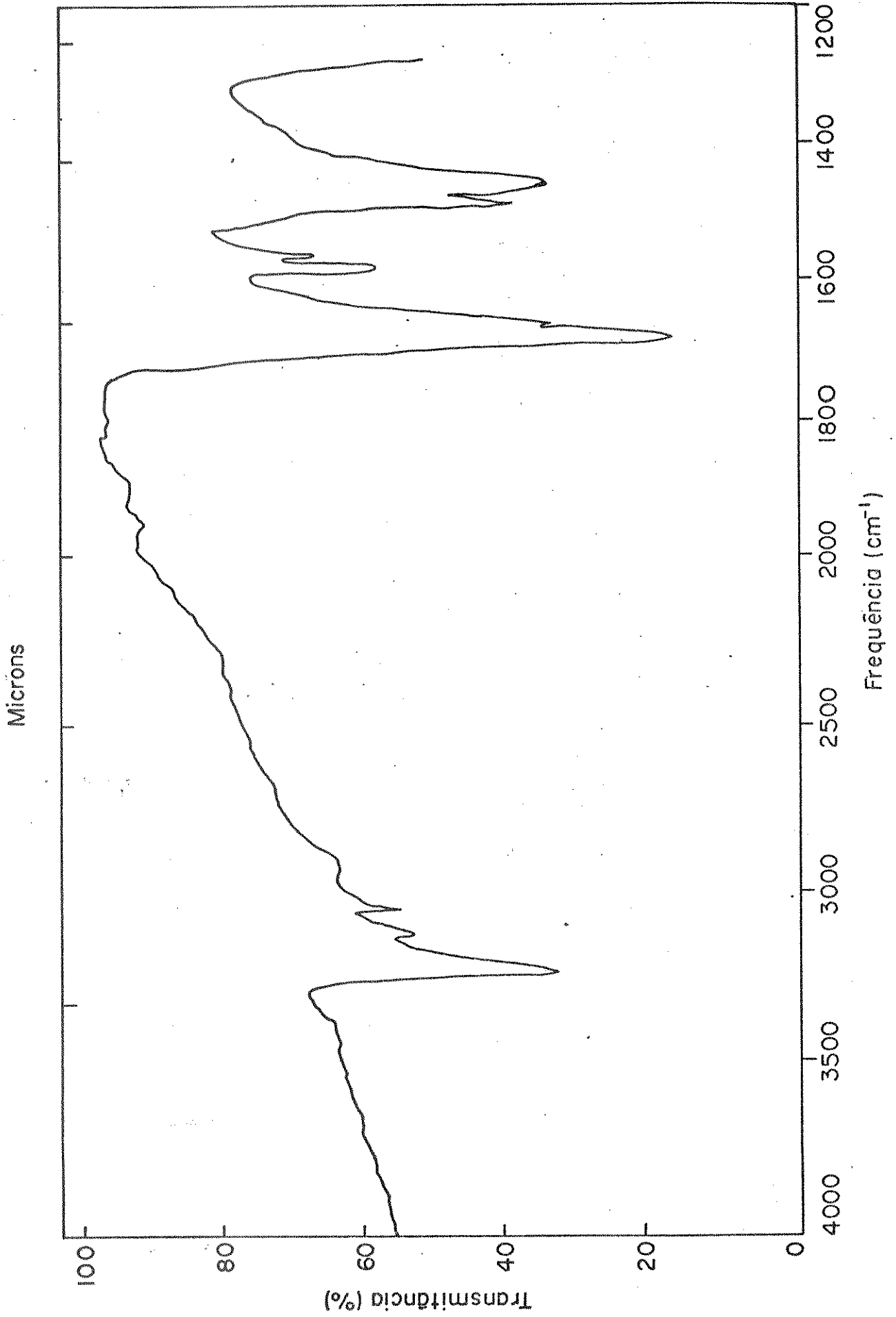


Fig.12 - Espectro de HDBA em emulsão de fluorolube

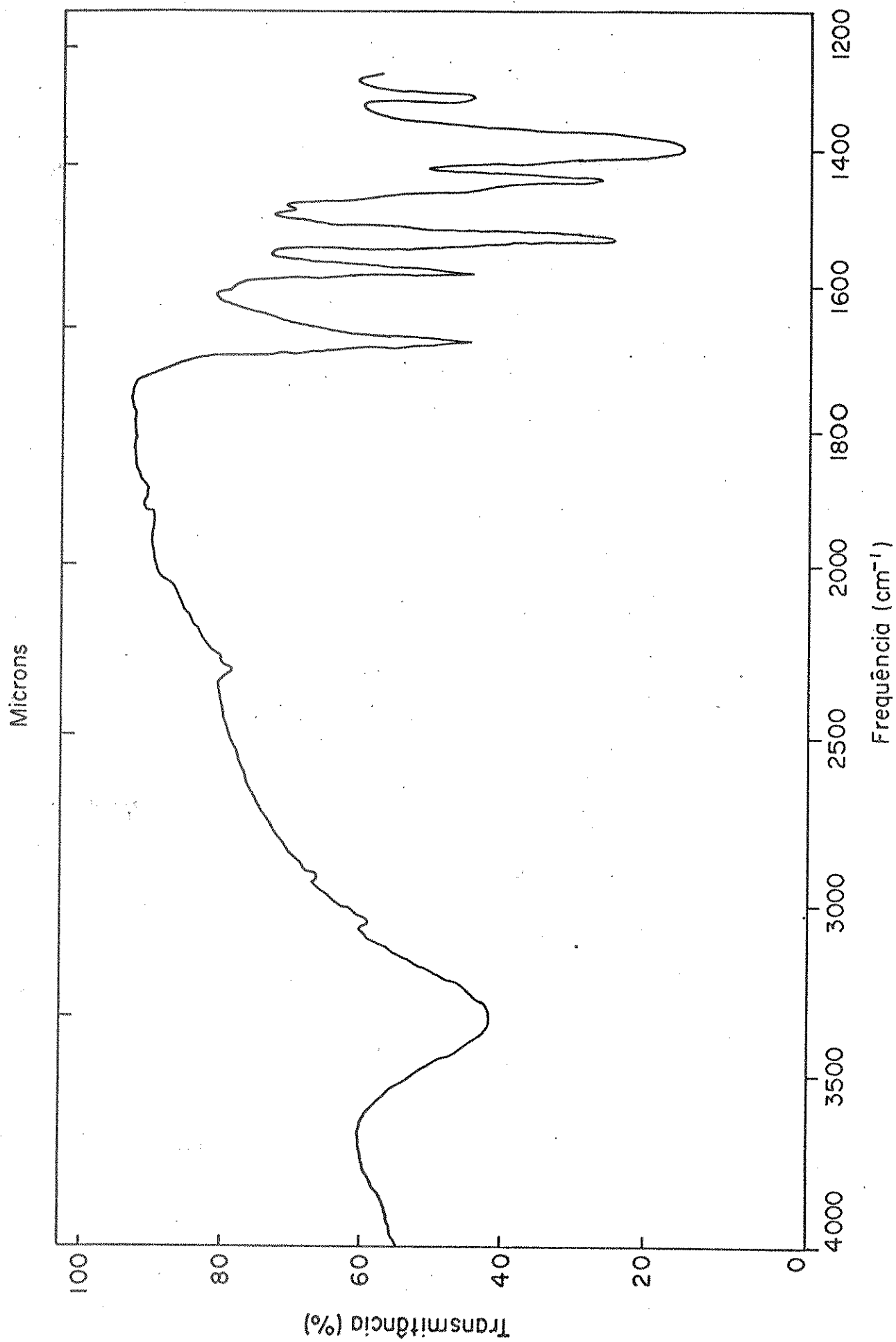


Fig. 13 - Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em emulsão de fluorolube

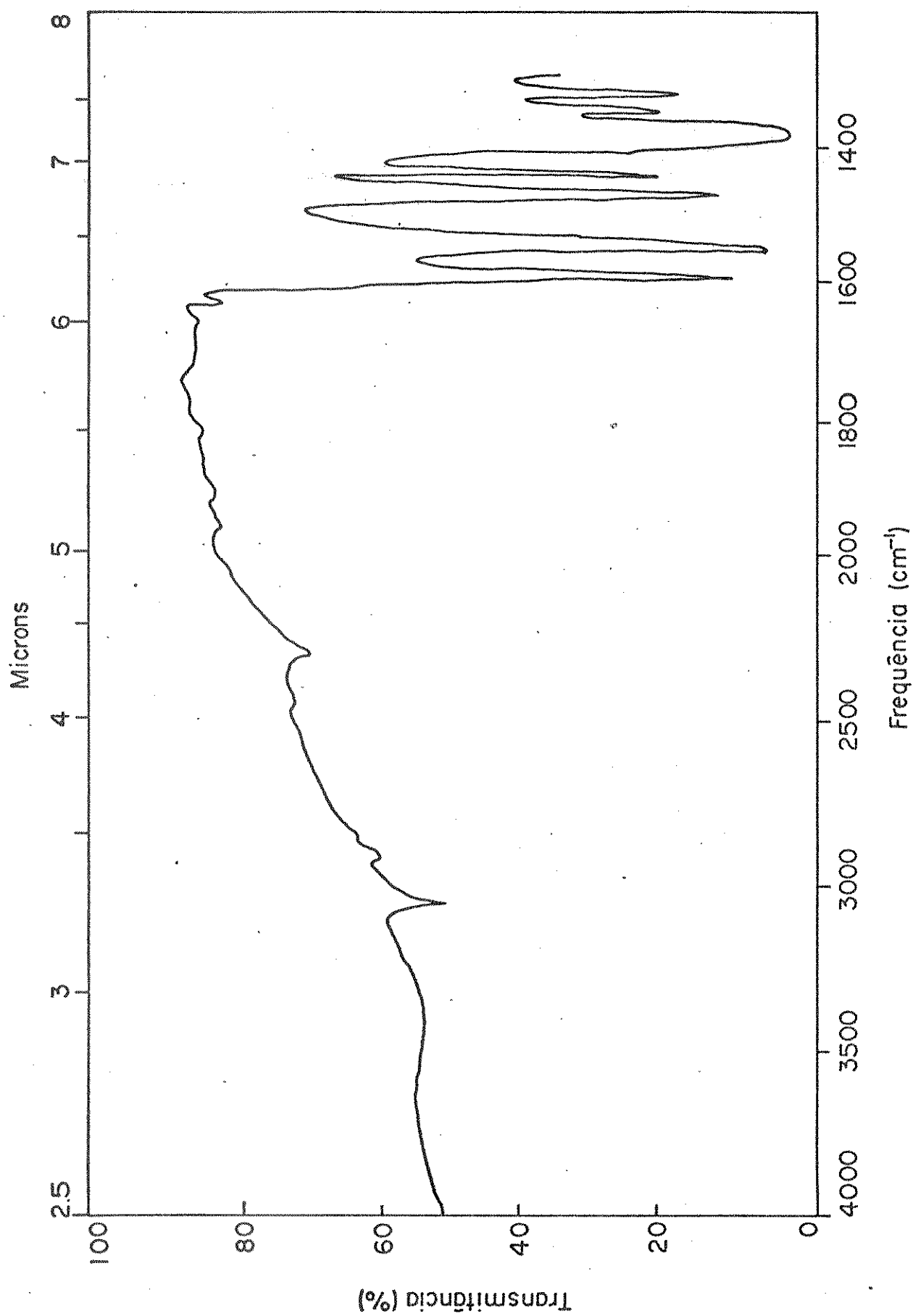


Fig. 14 -- Espectro de Ni (DBA)₂· 2py em emulsão de Fluorolube

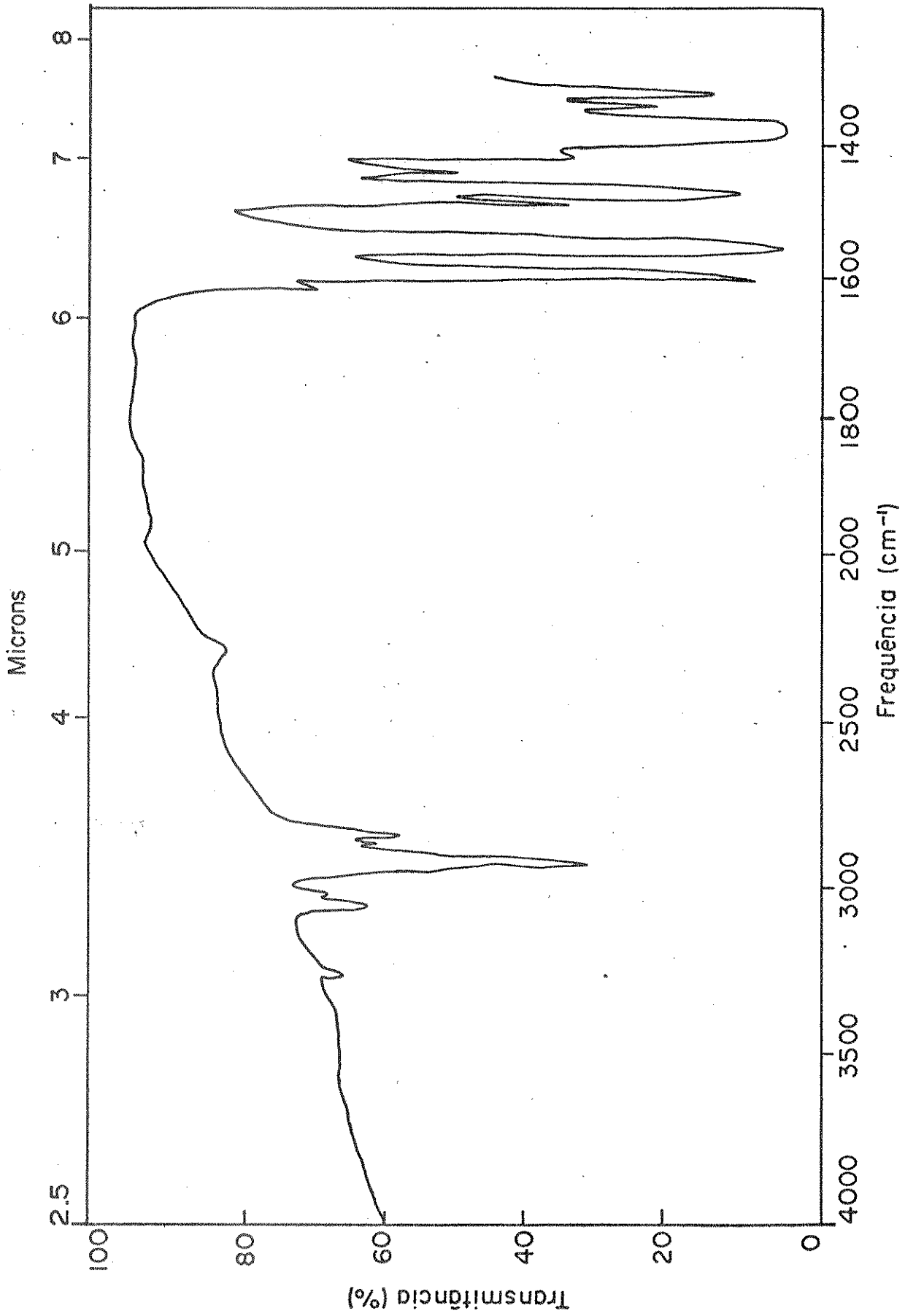


Fig. 15 — Espectro de Ni (DBA)₂ . 2 pip em emulsão de Fluorolube

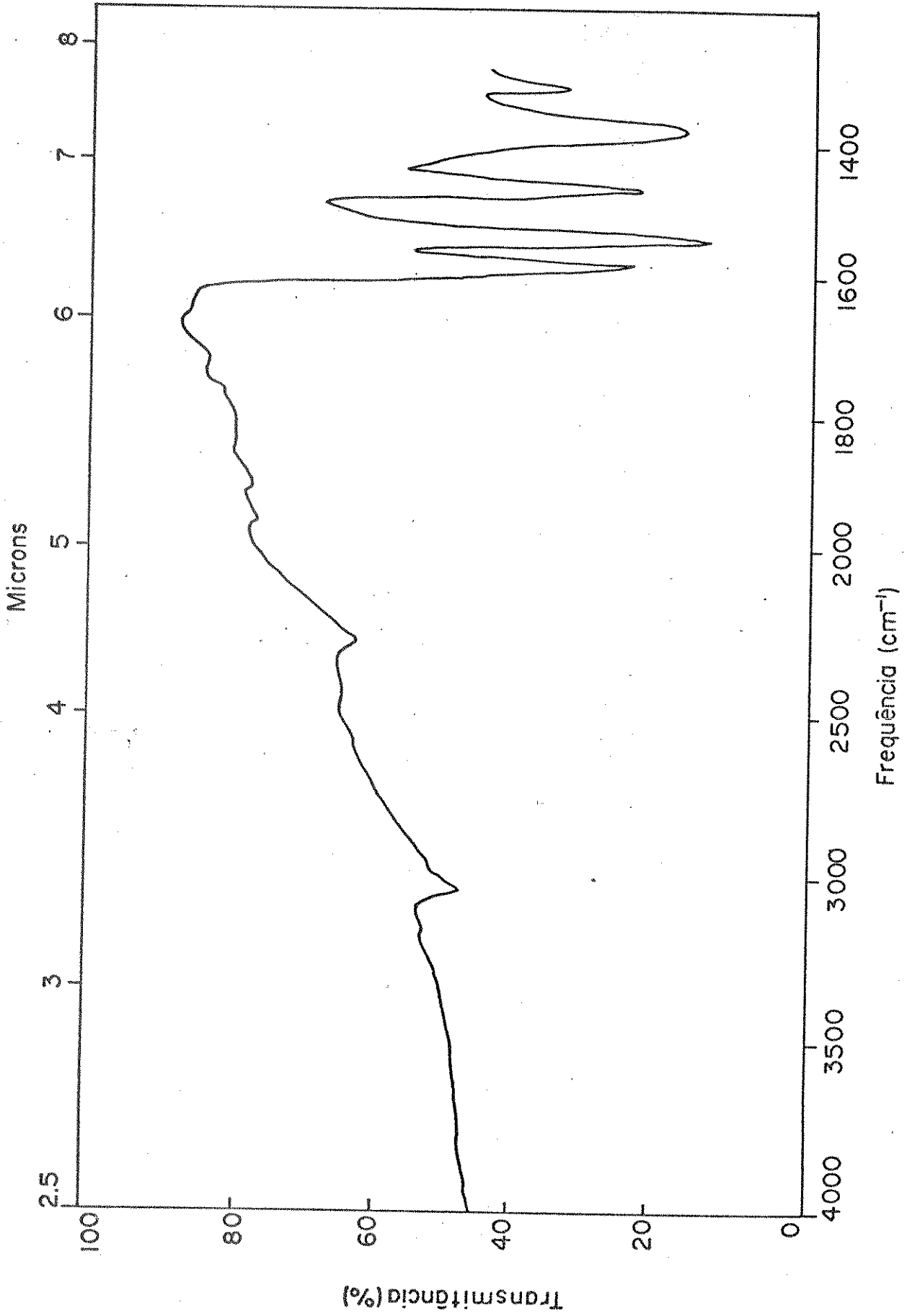


Fig. 16 - Espectro de Ni(DBA)₂·2β pic em emulsão de fluorolube

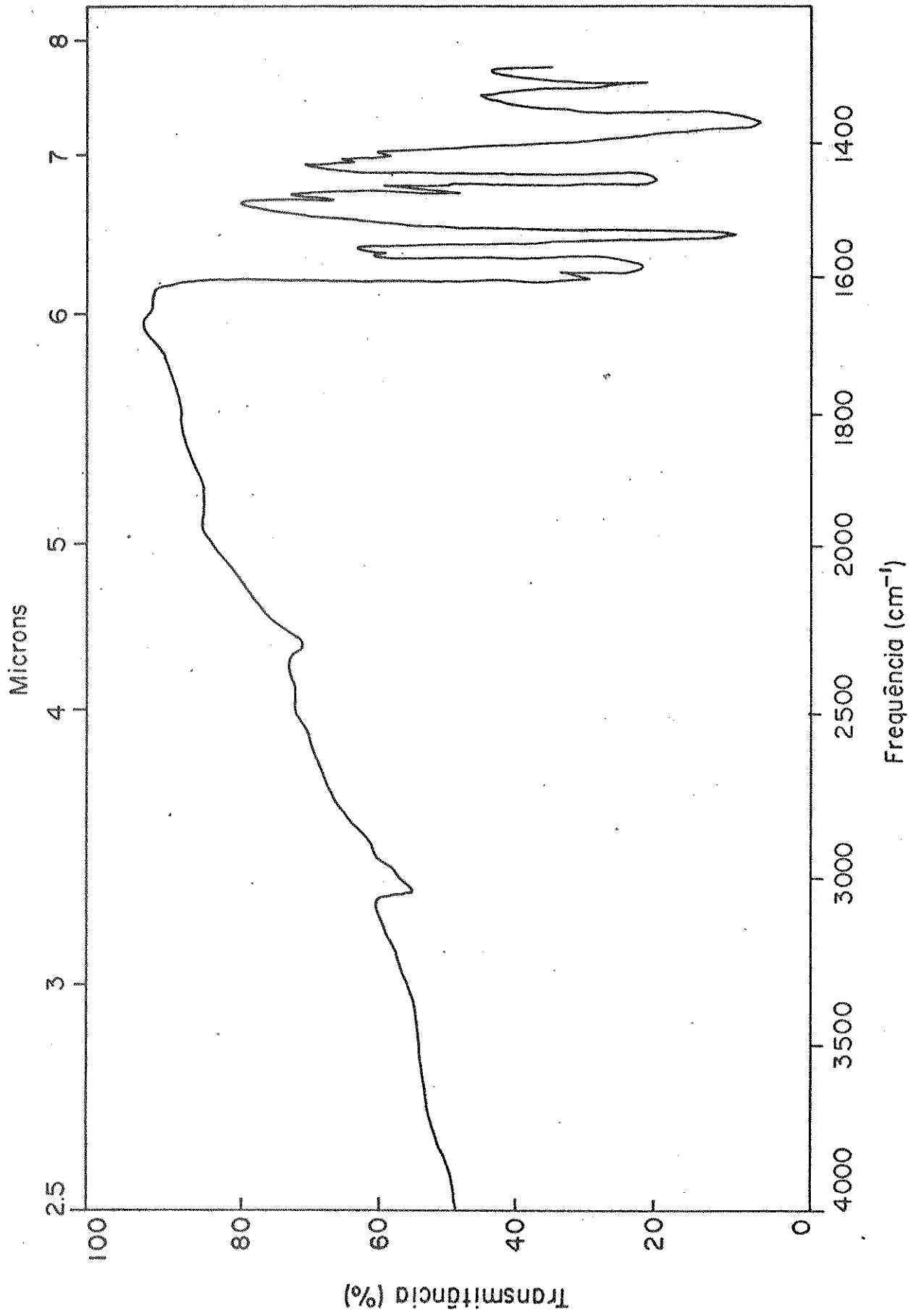


Fig. 17 - Espectro de Ni(DBA)₂·2H₂O em emulsão de fluorolube

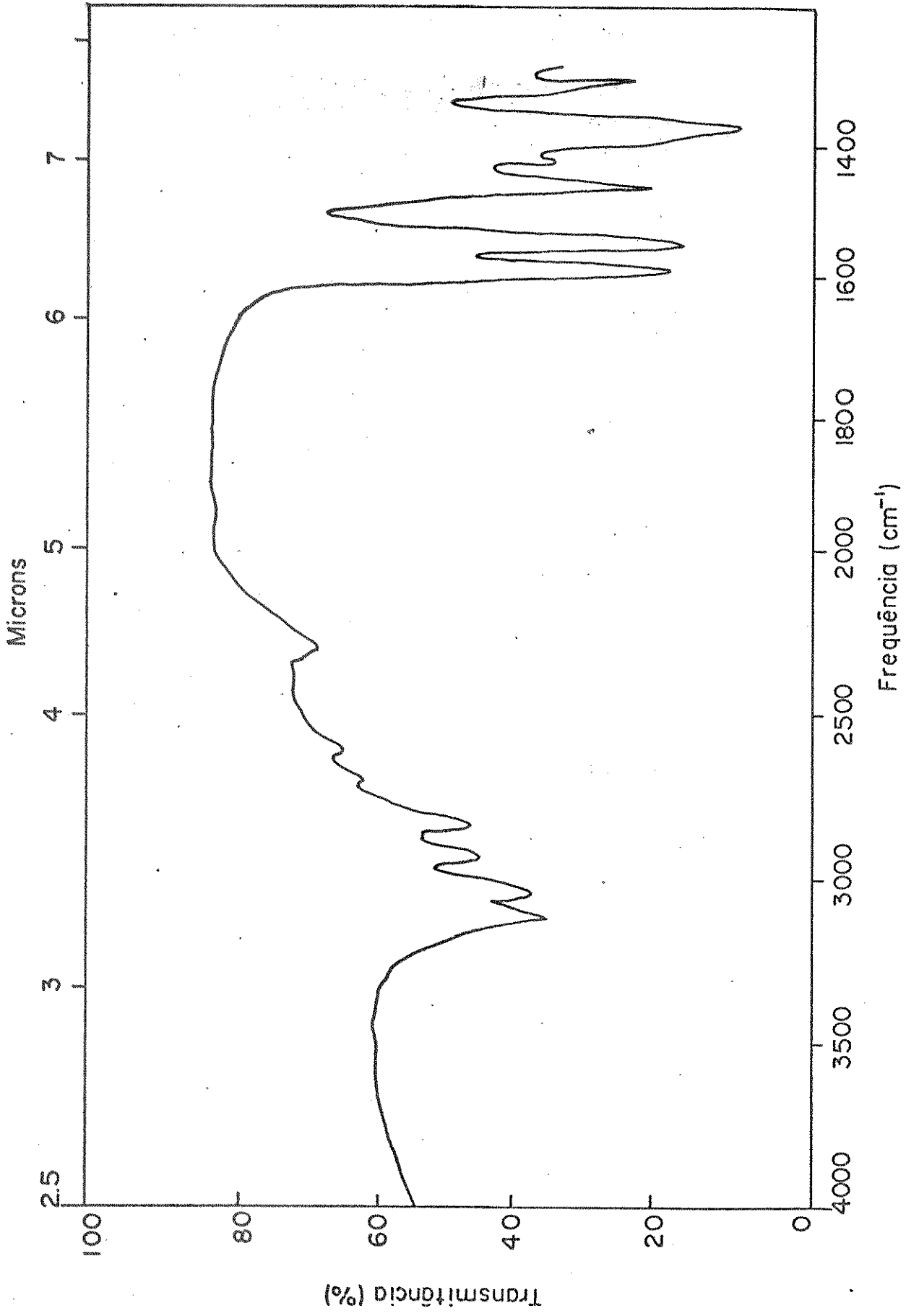


Fig. 18 – Espectro de Ni(DBA)₂·2 imid em emulsão de fluorolube

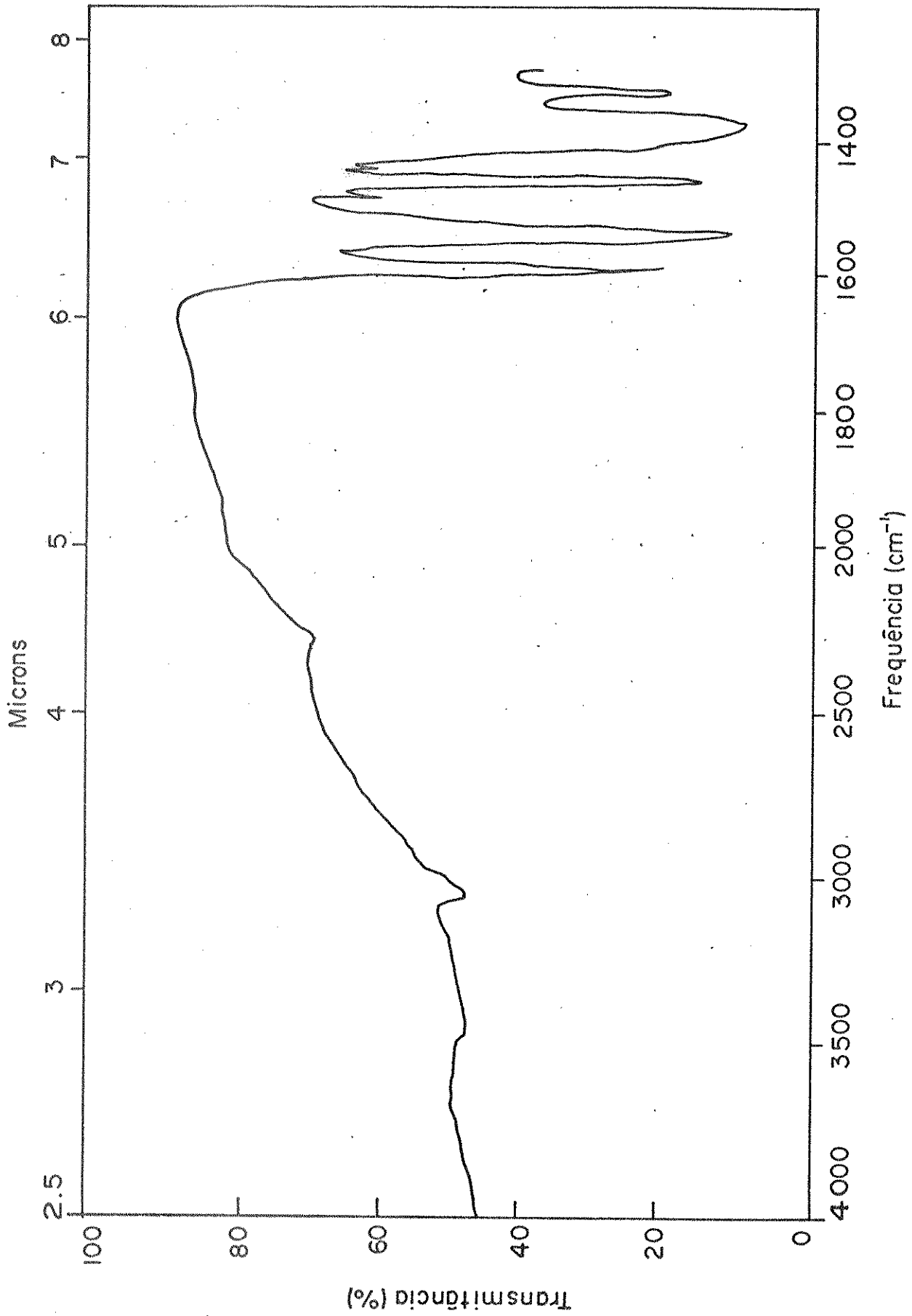


Fig. 19 — Espectro de Ni(DBA)₂·1.7H₂O em emulsão de fluorolube

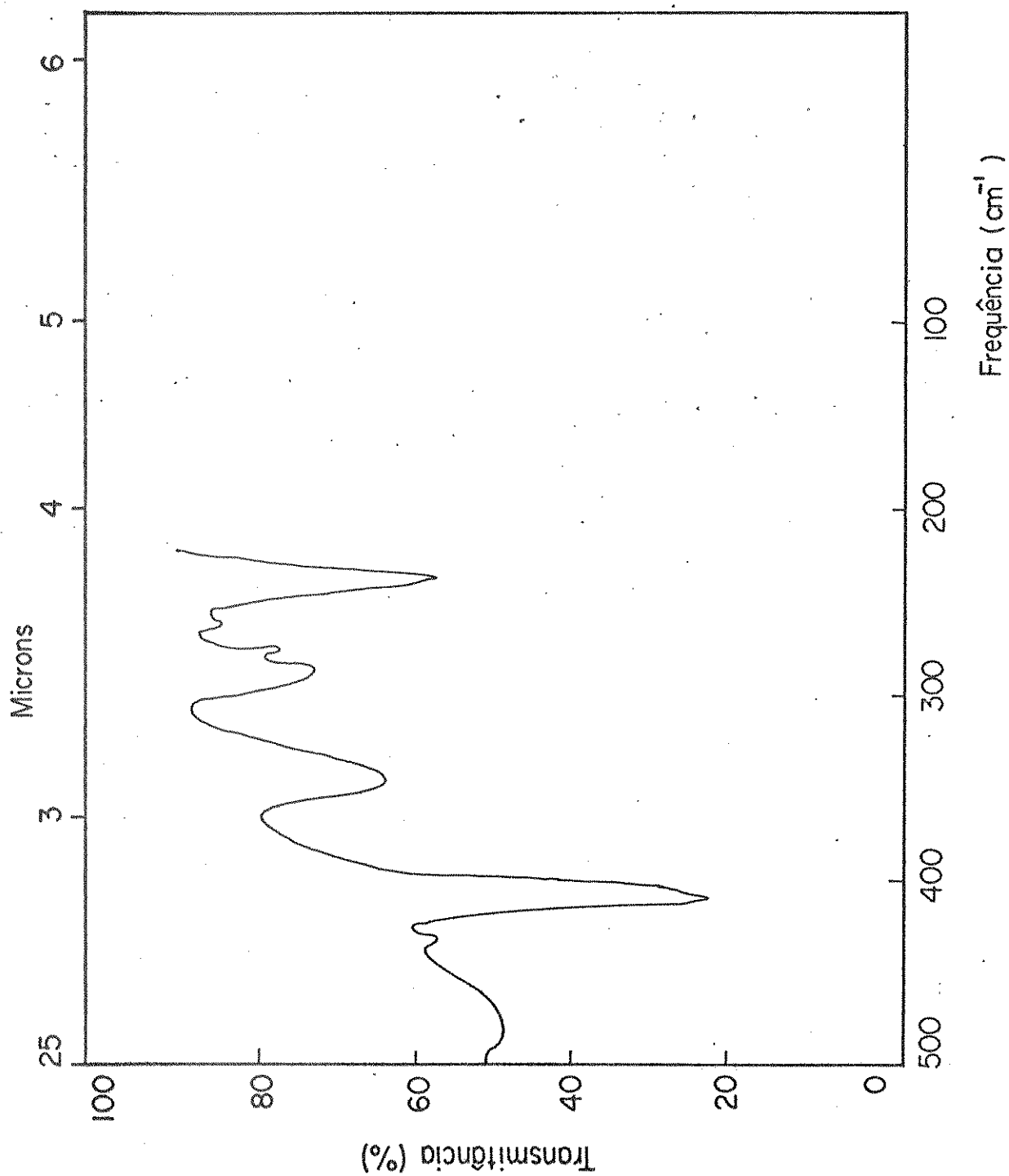


fig.20 Espectro de HDBA em emulsão de Nujol

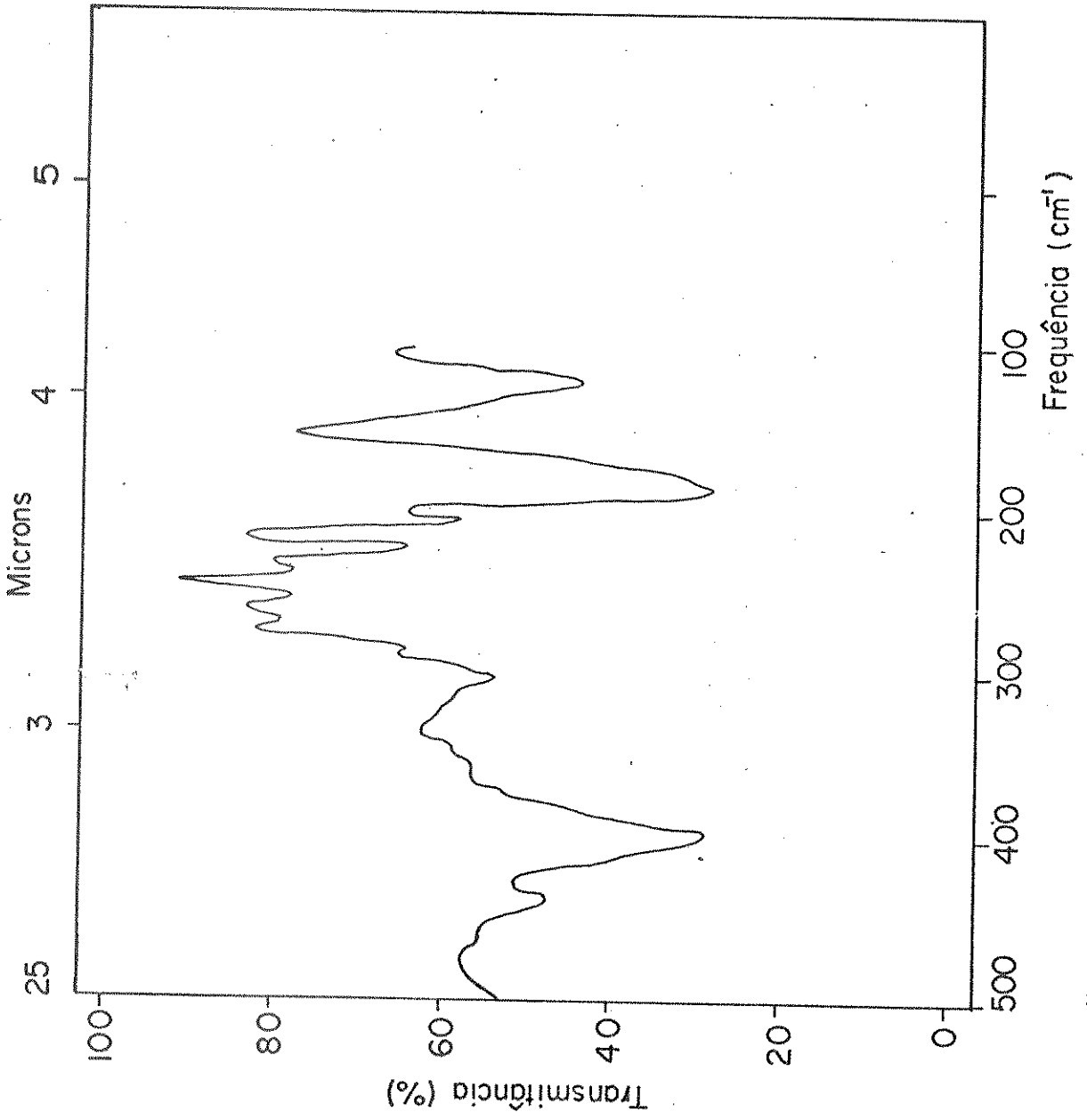


fig.21 Ni(DBA)₂·2H₂O em emulsão de Nujol

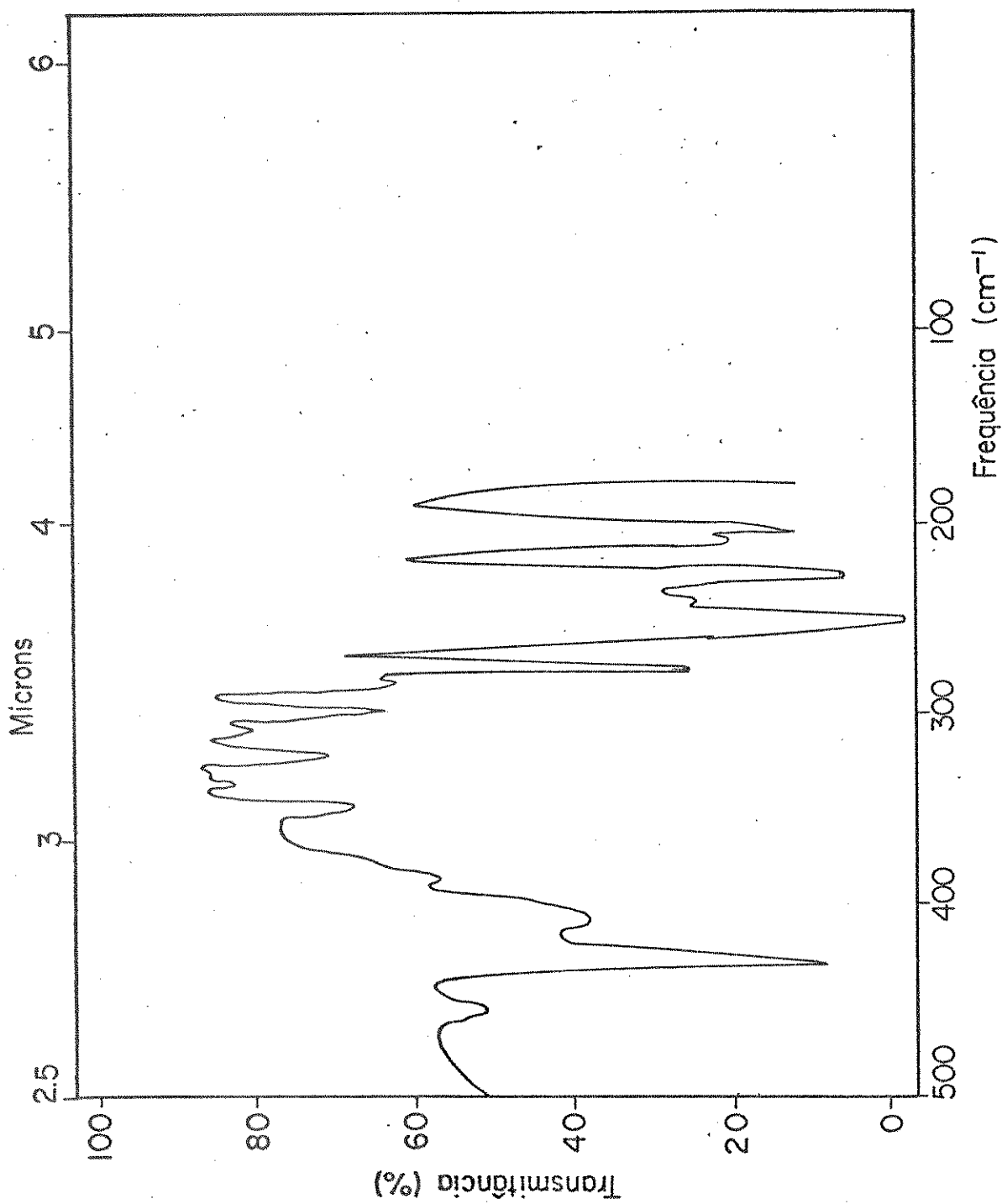


fig. 22 — Espectro de Ni(DBA)₂·2py em emulsão de Nujol

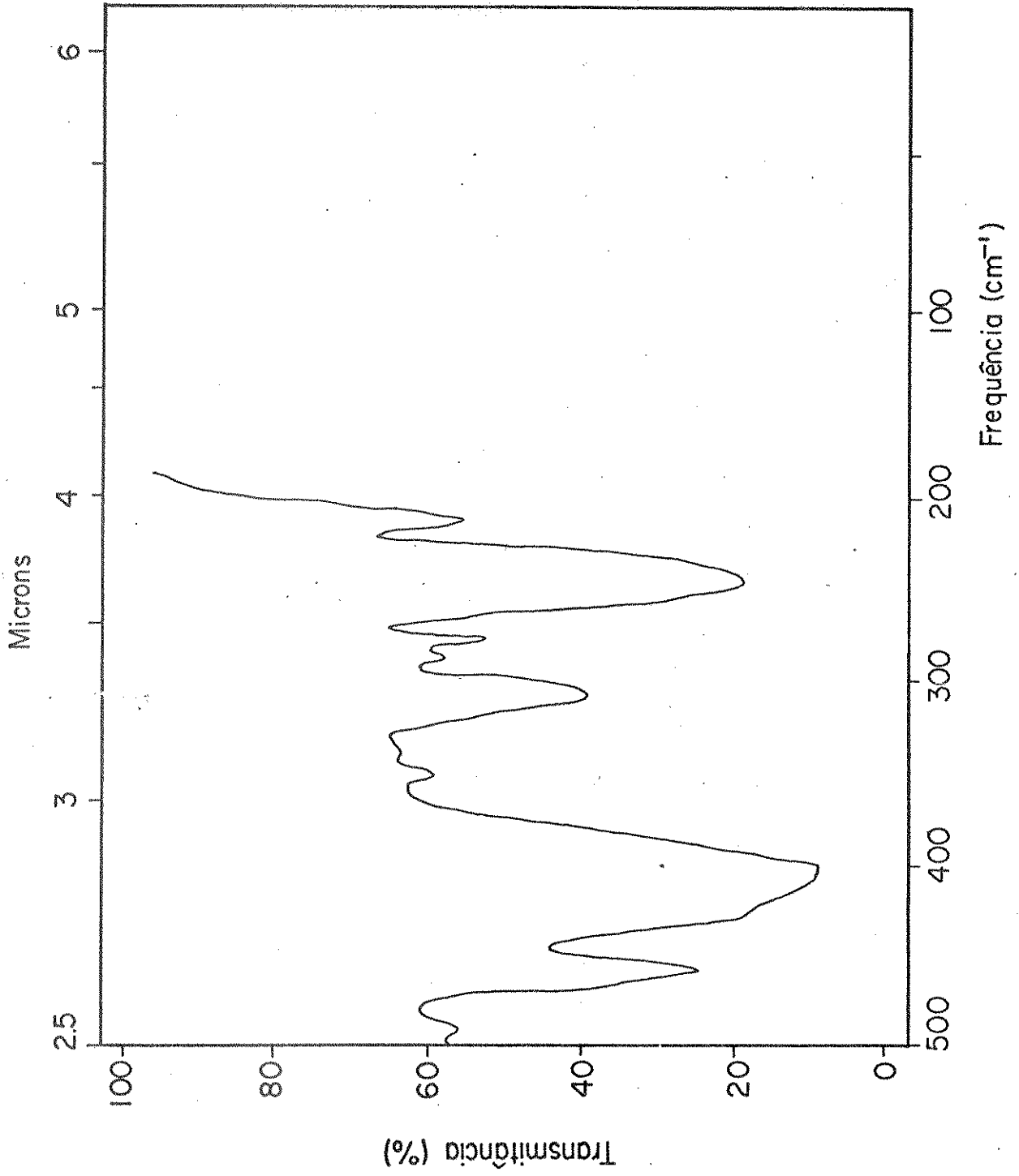


fig. 23 - Espectro de Ni (DBA)₂ pip em emulsão de Nujol

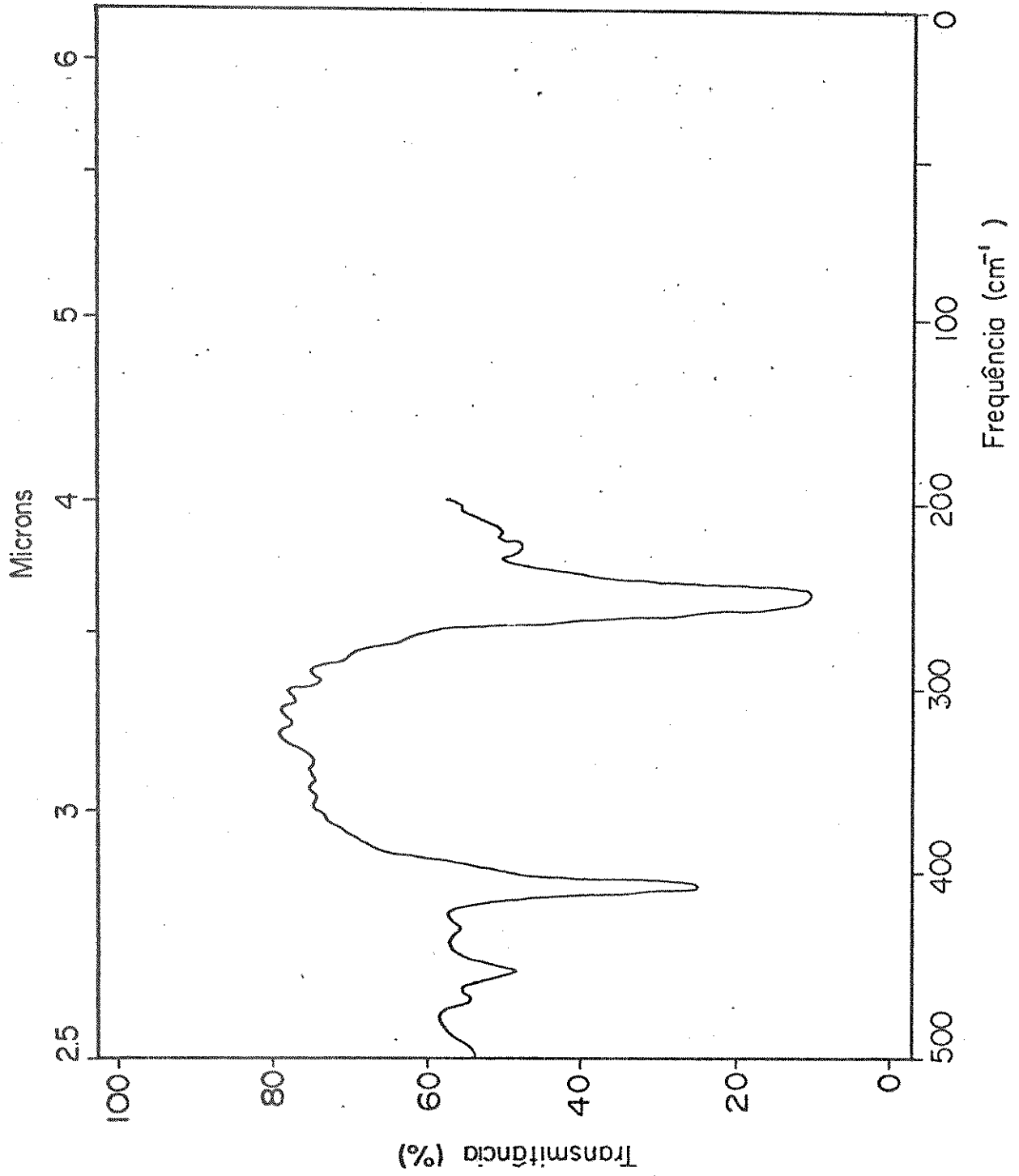


fig. 24 - Ni(DBA)₂ 2 β pic em emulsão de Nujol

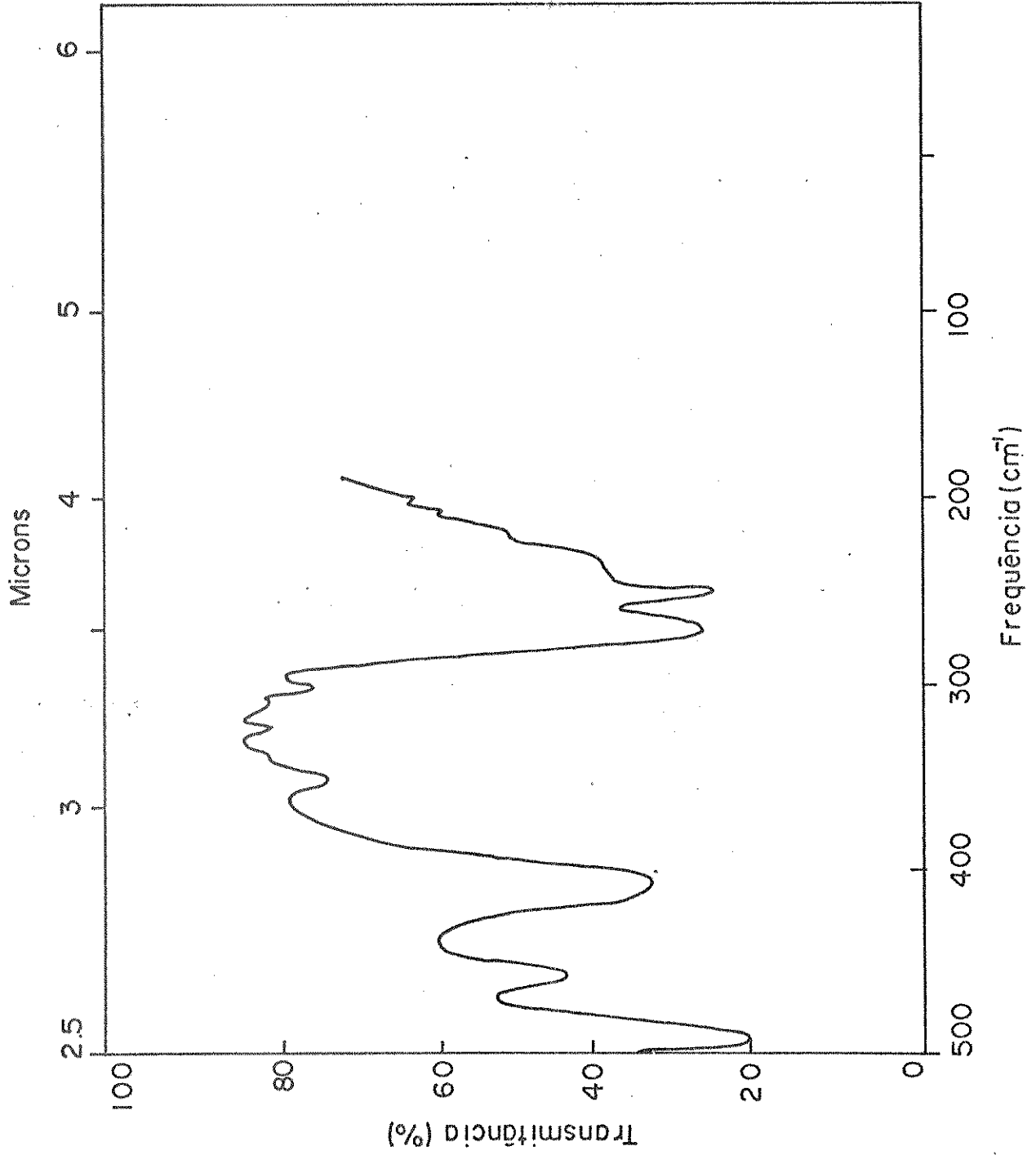


Fig. 25 Espectro de Ni (DBA)₂ · 2H₂O em emulsão de Nujol

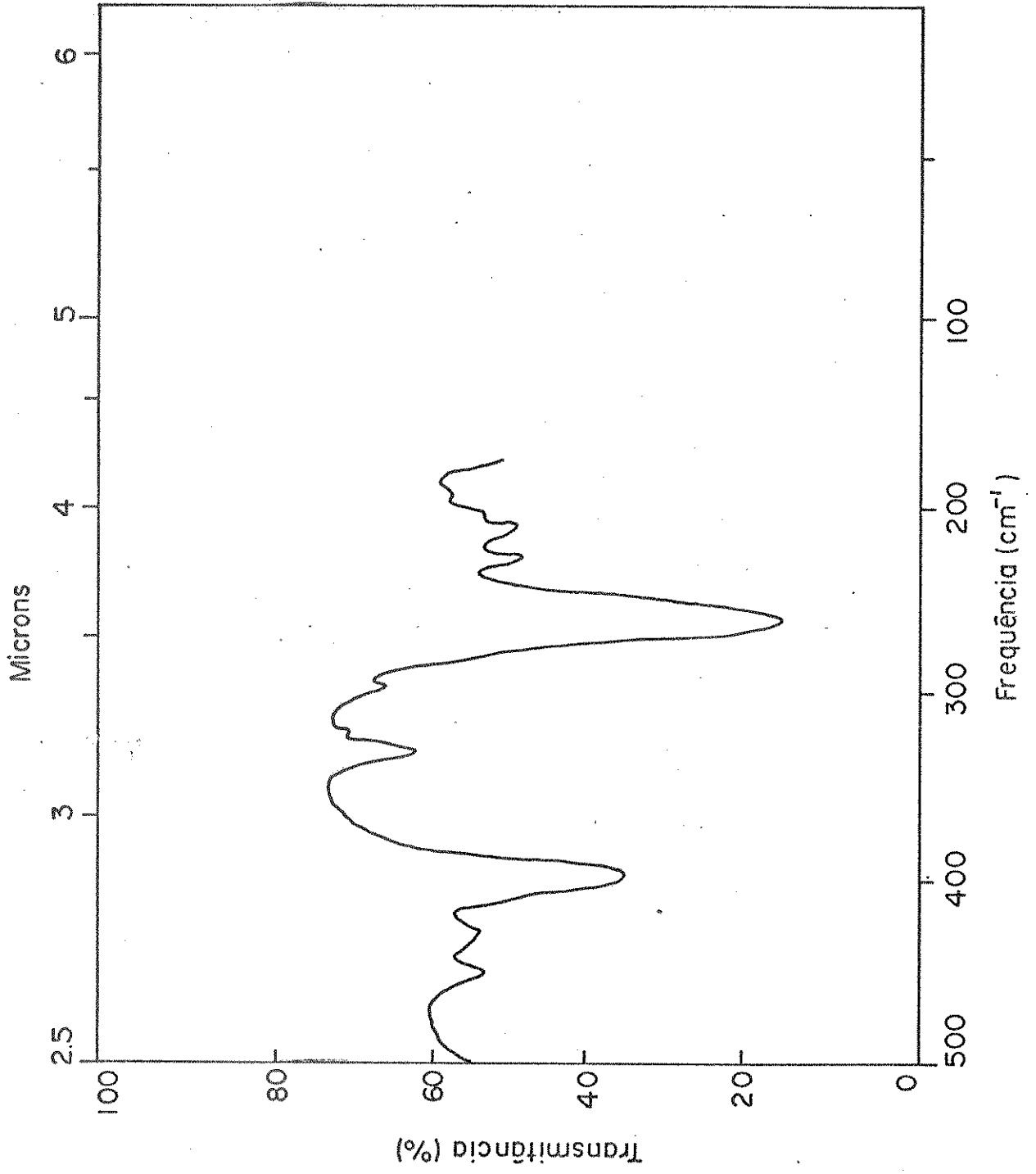


Fig.26 - Espectro de Ni (DBA)₂ imid em emulsão de Nuloi

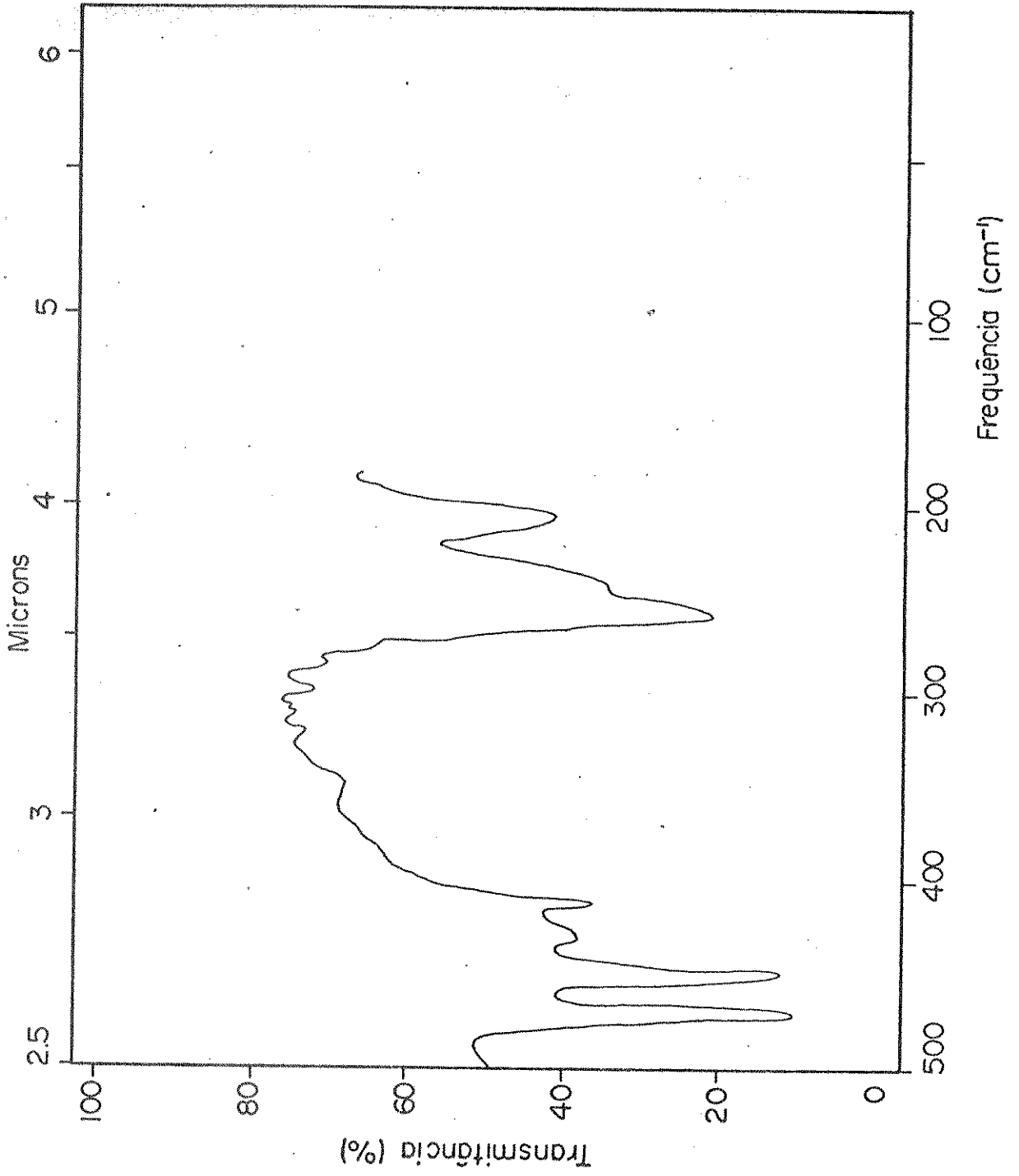


fig.27 Espectro de Ni(DBA)₂.pyz em emulsão de Nujol

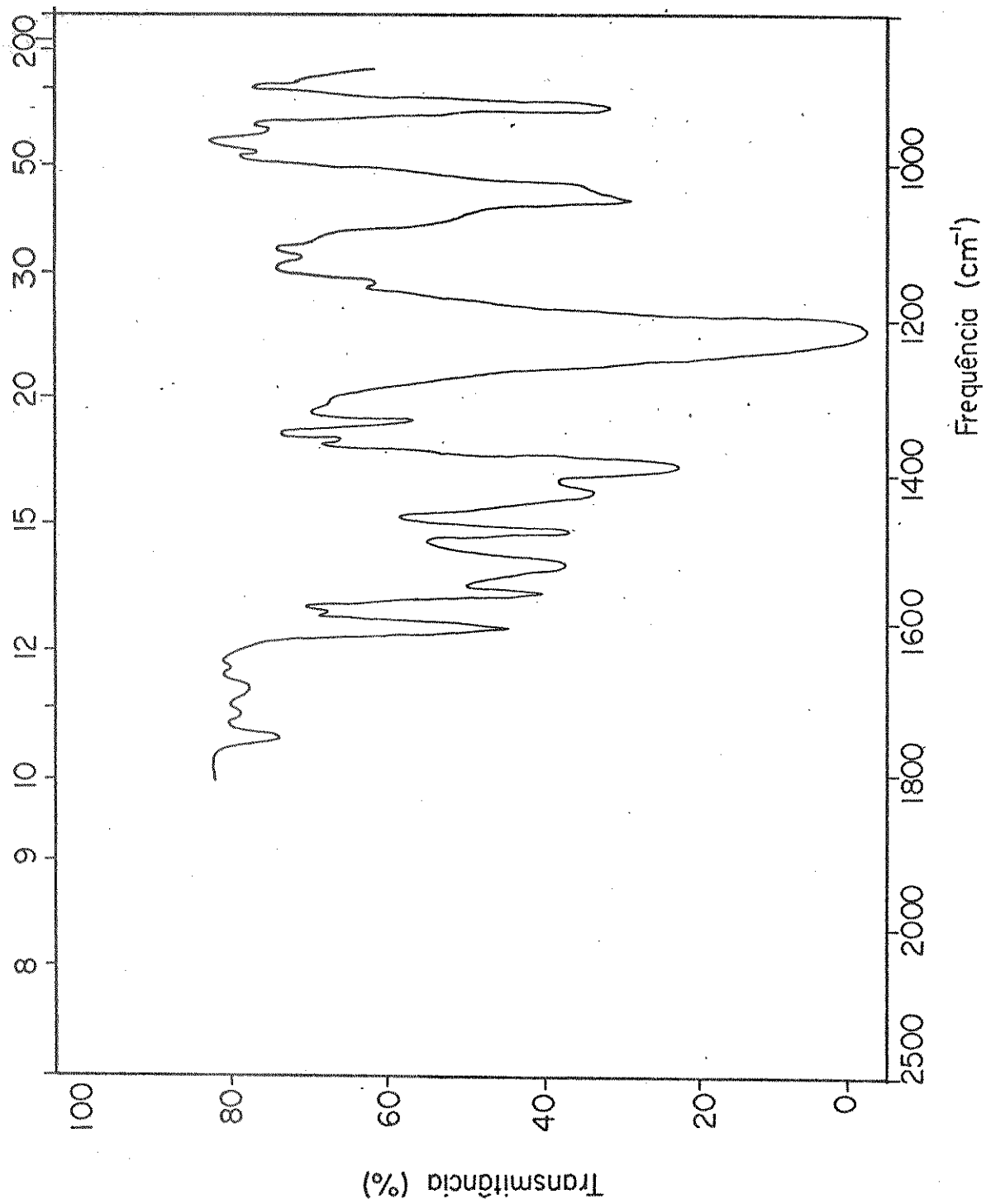


fig. 28 - Espectro de Ni(DBA)₂·2py em solução de clorofórmio

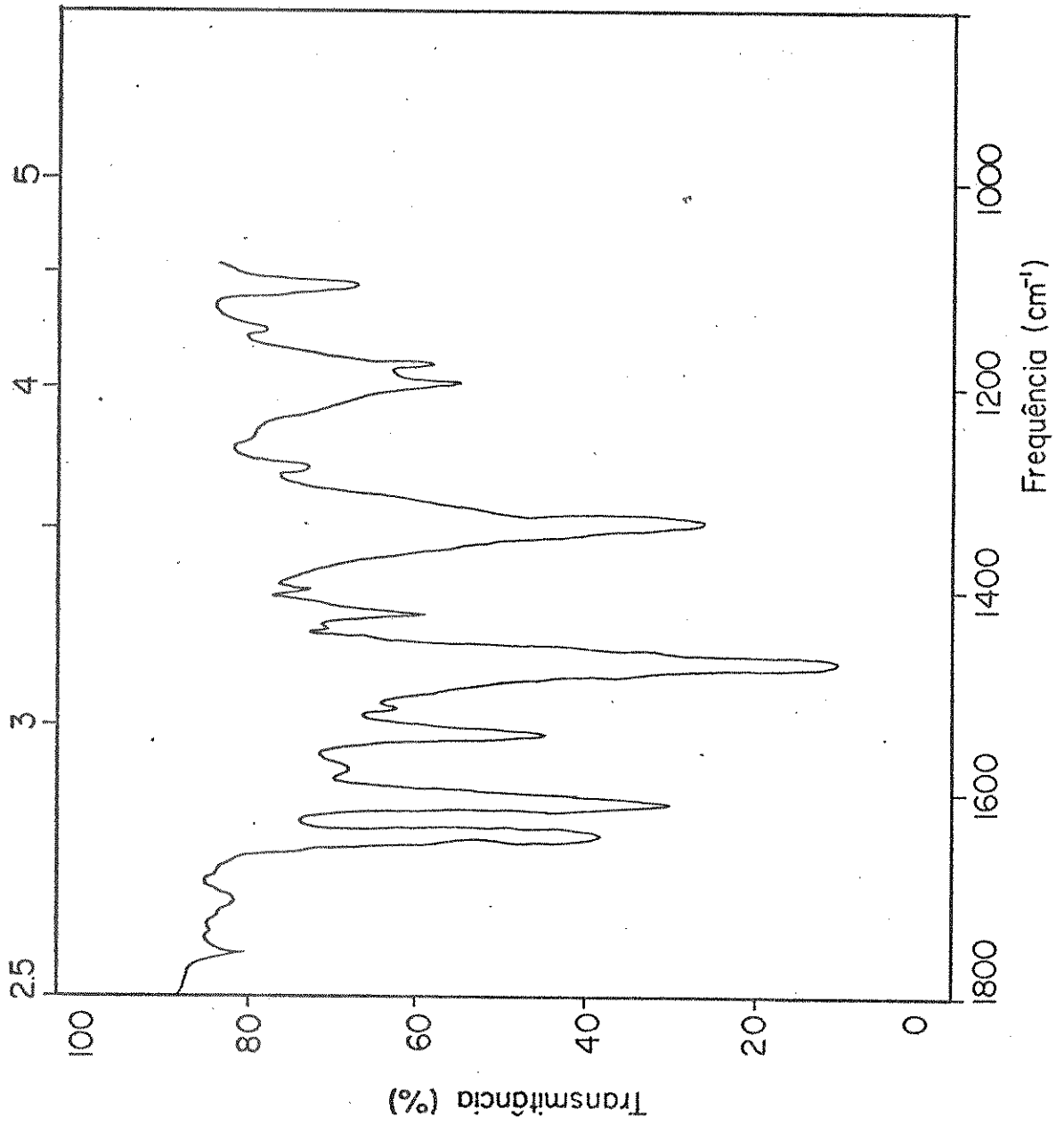


fig. 29 - Espectro de Ni (DBA)₂.2 pip em solução de clorofórmio

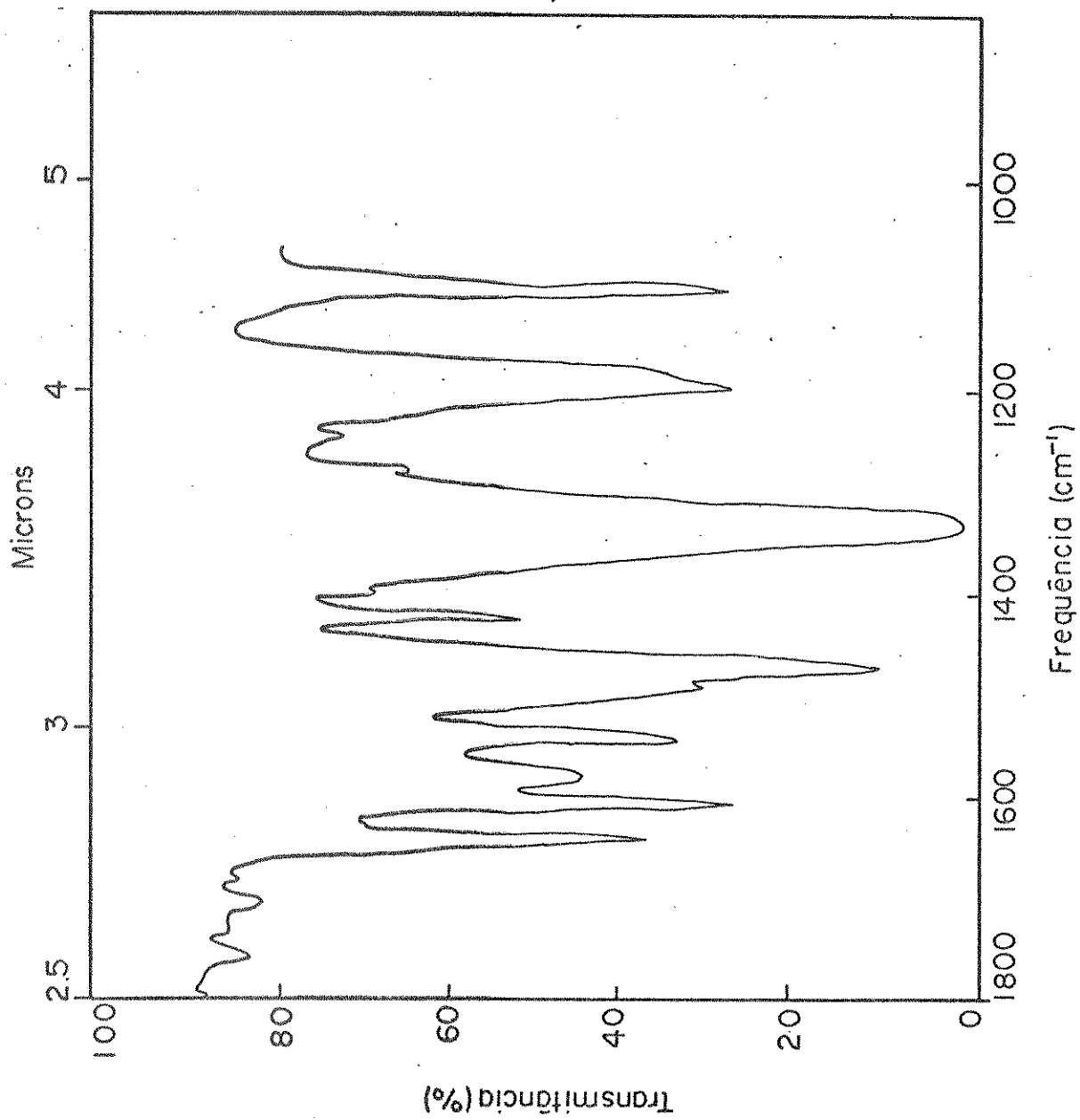


Fig. 30 – Espectro de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\beta \text{ pic}$ em solução de clorofórmio

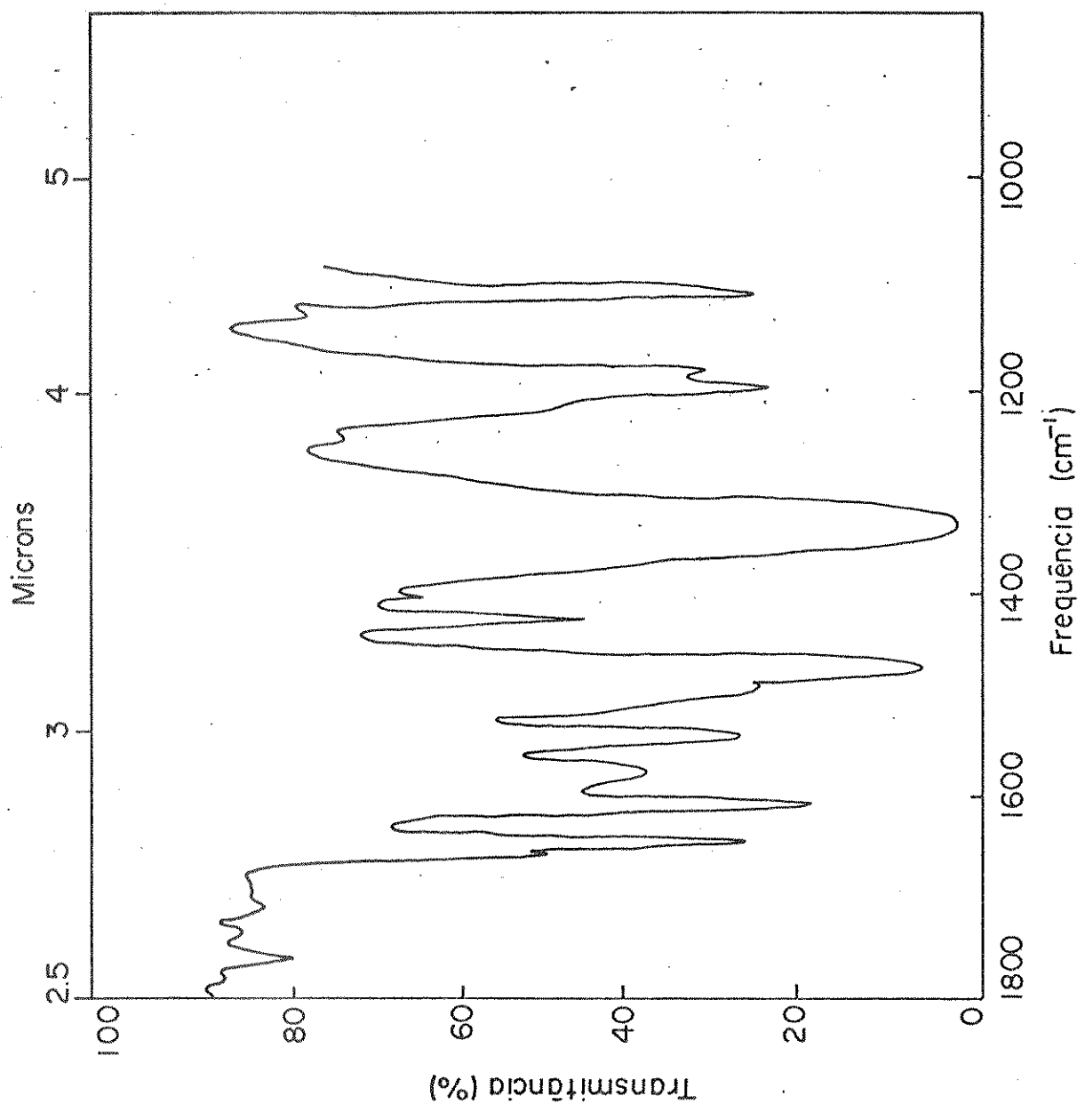


Fig.31 - Espectro de Ni (DBA)₂·2r pic em solução de clorofórmio

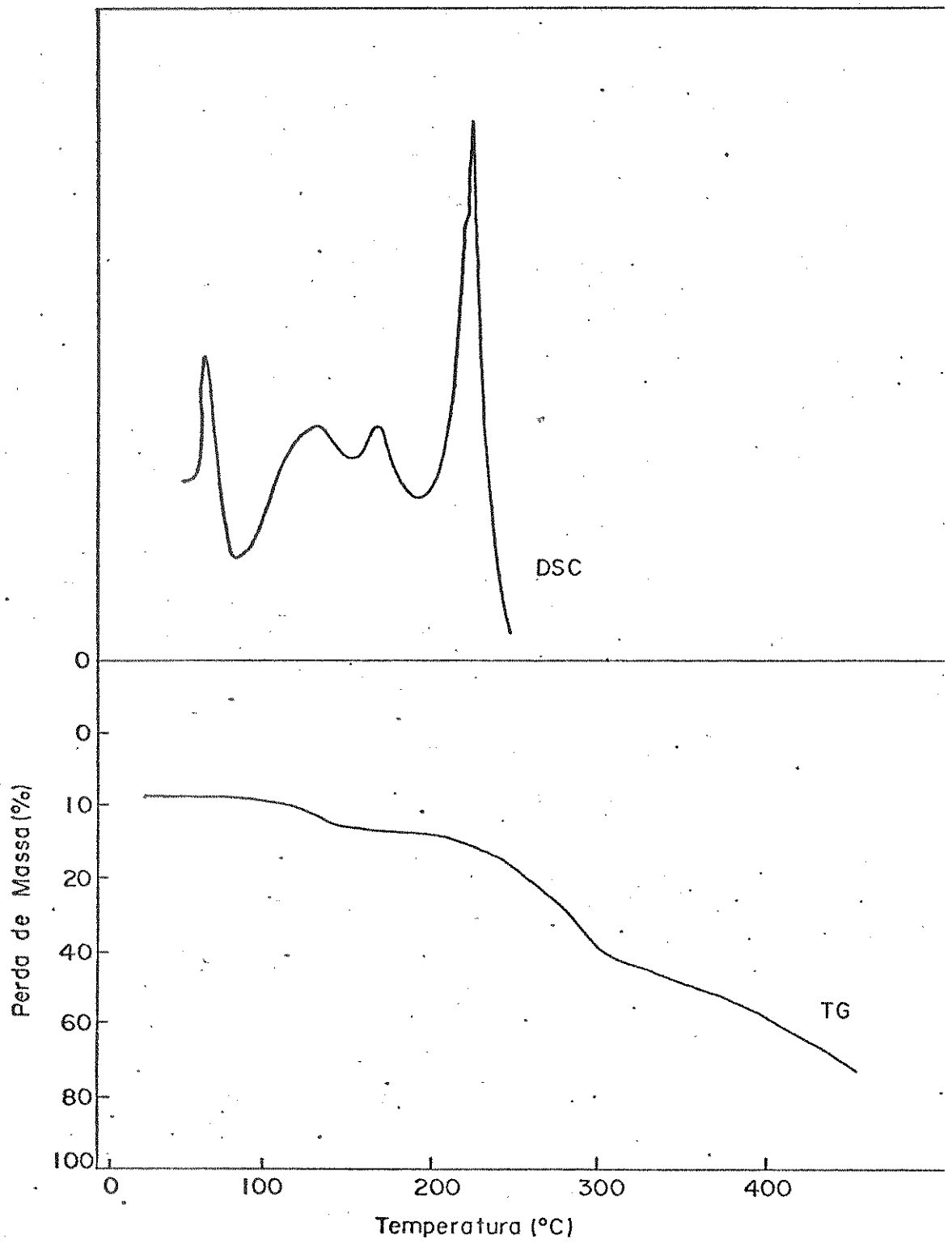


Fig.32-Curva Termogravimétrica de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

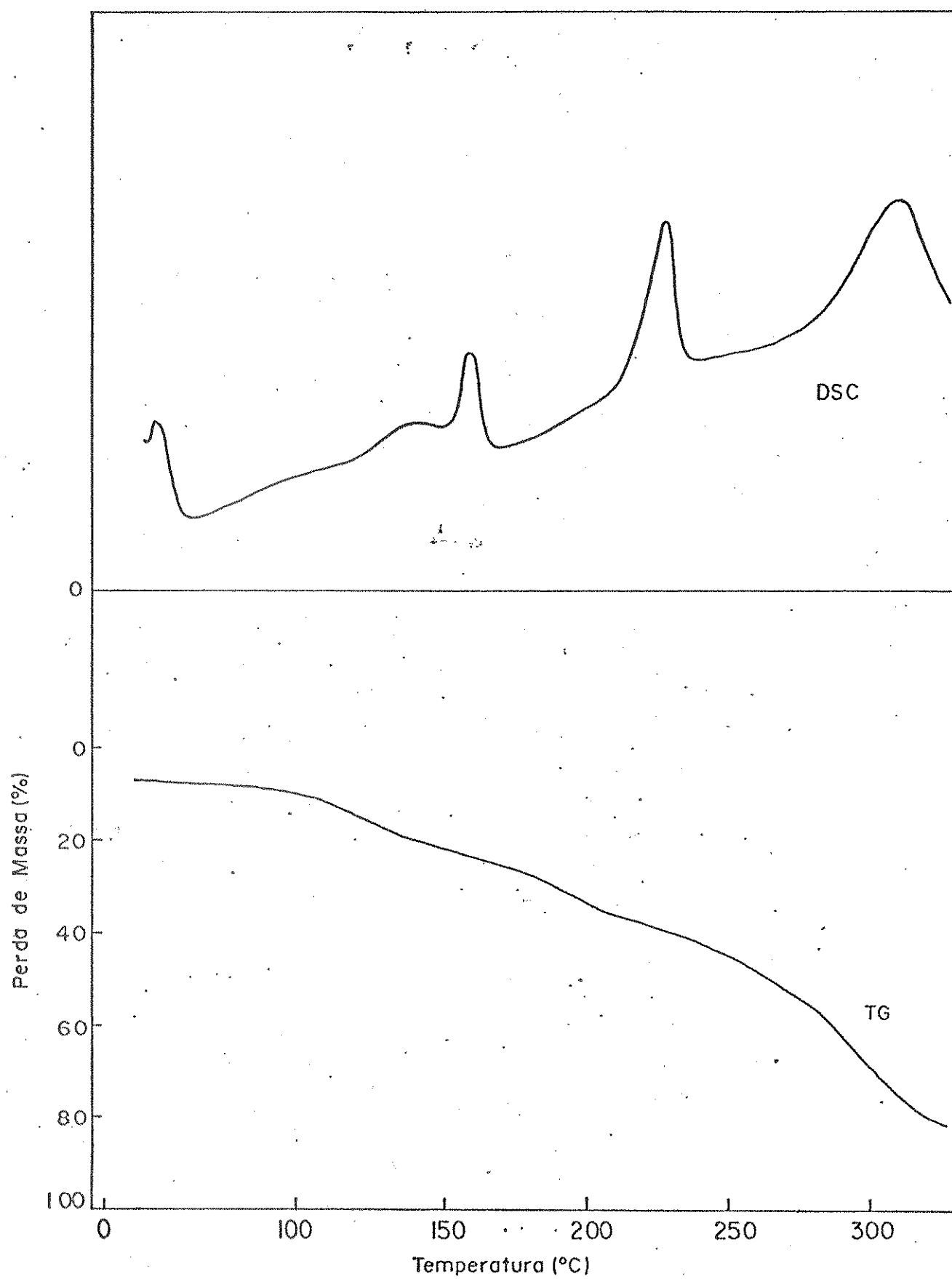


Fig.33 - Curva Termogravimétrica de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{py}$

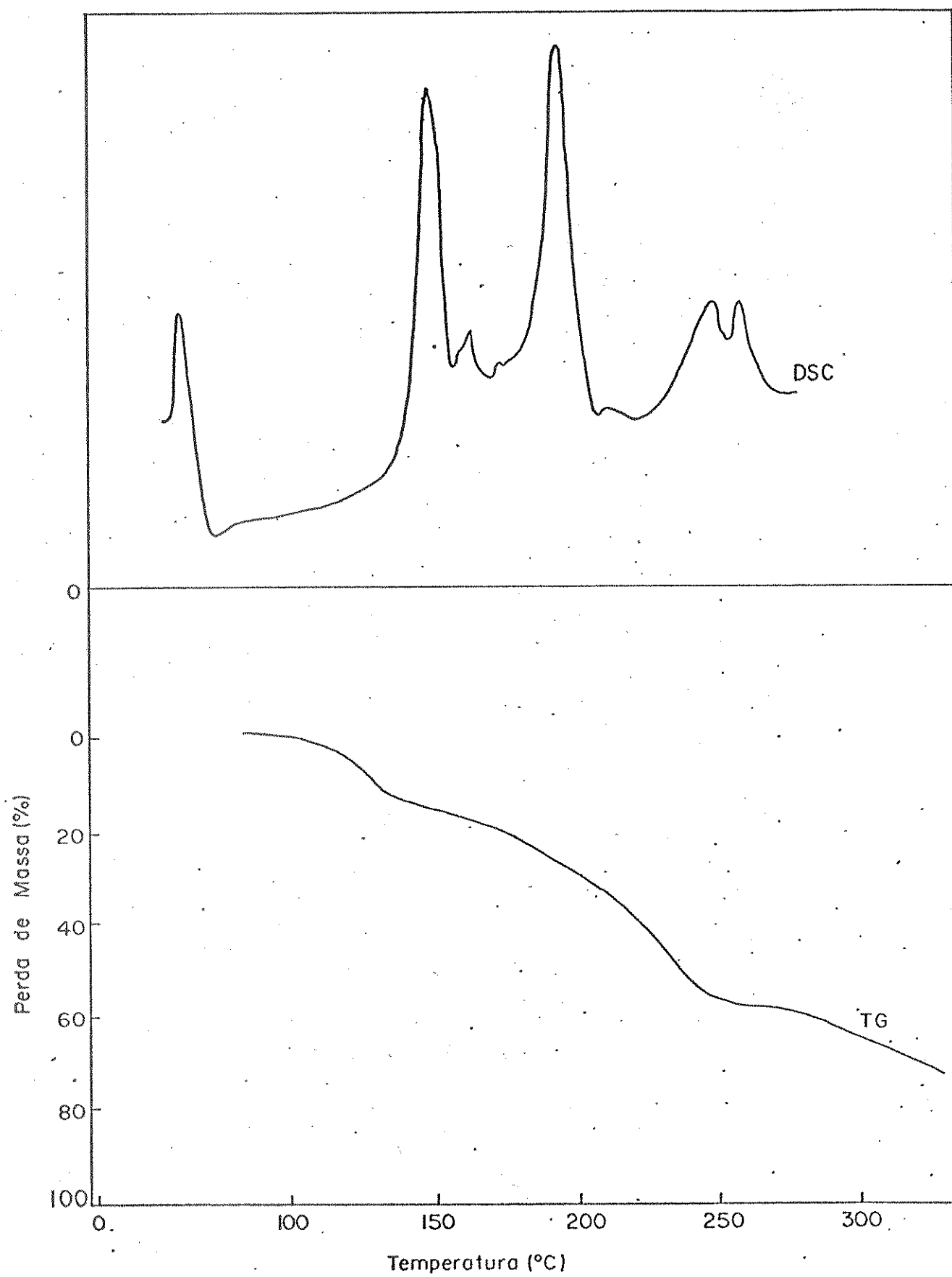


Fig. 34 – Curva Termogravimétrica de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{pip}$

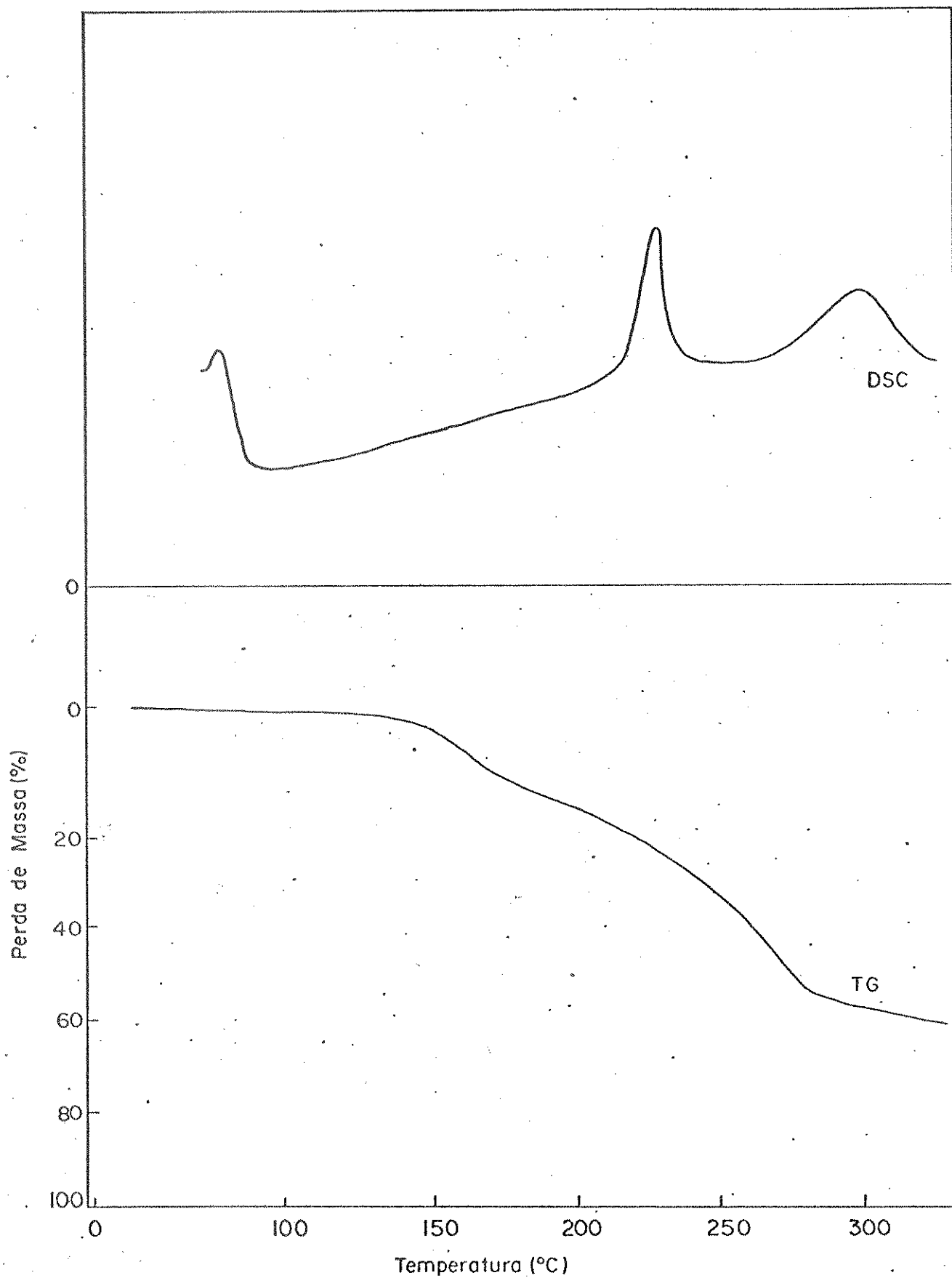


Fig. 35 - Curva Termogravimétrica de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\beta \text{ pic}$

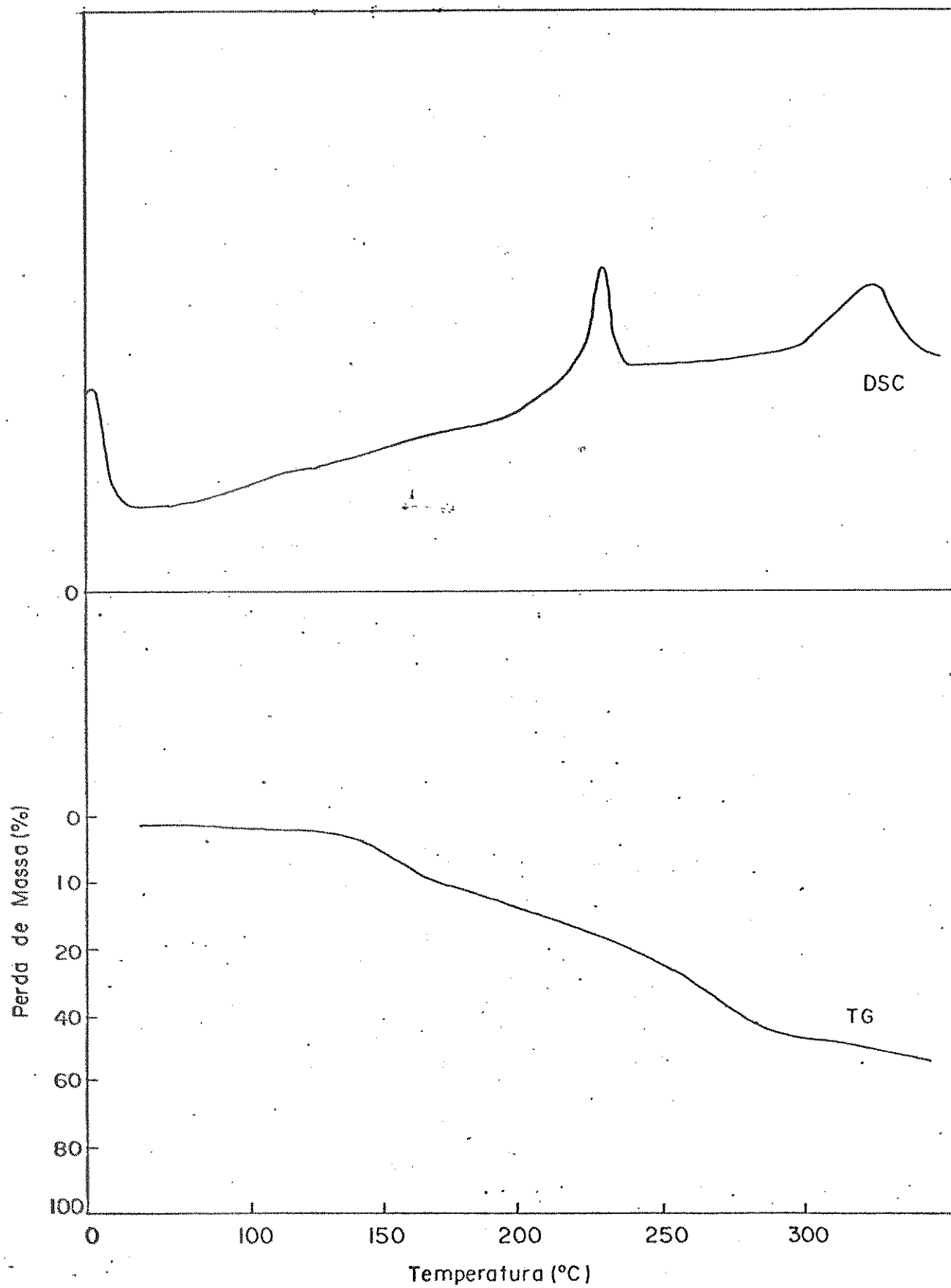


Fig.35 - Curva Termogravimétrica de Ni (DBA)₂ · 2H₂O

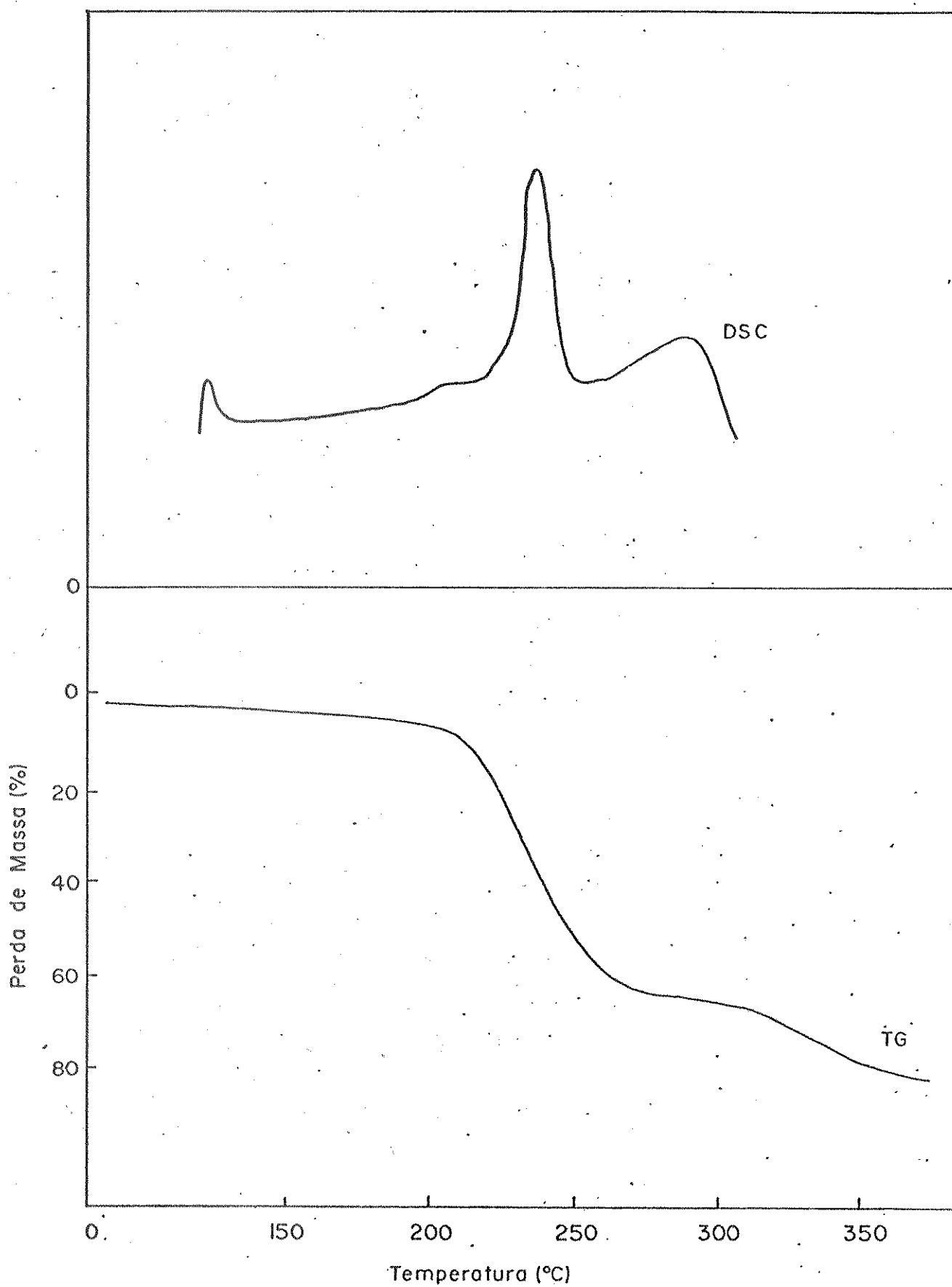


Fig. 37 - Curva Termogravimétrica de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 2\text{imid}$

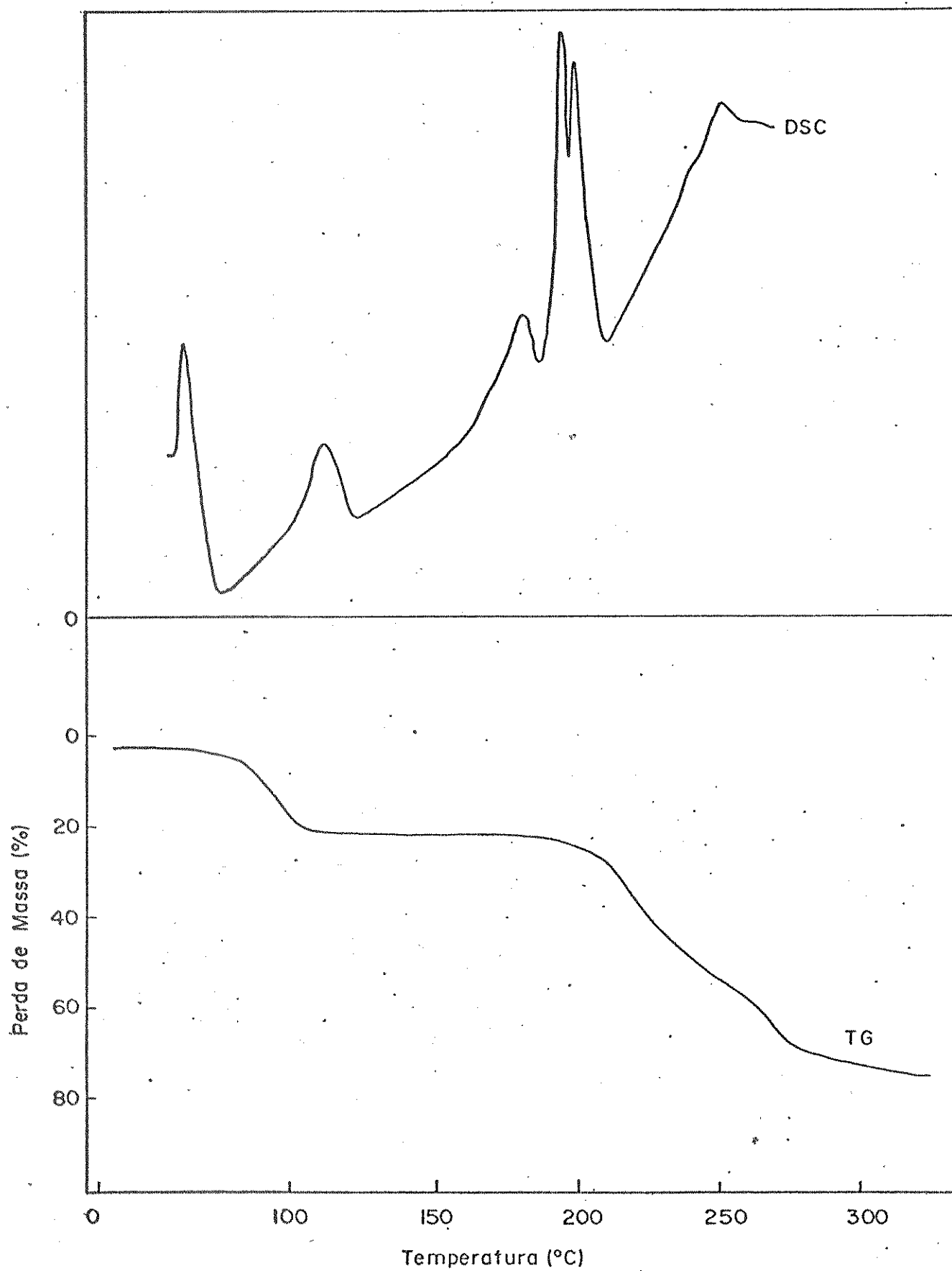


Fig. 38 - Curva Termogravimétrica de $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot 1\text{pyz}$

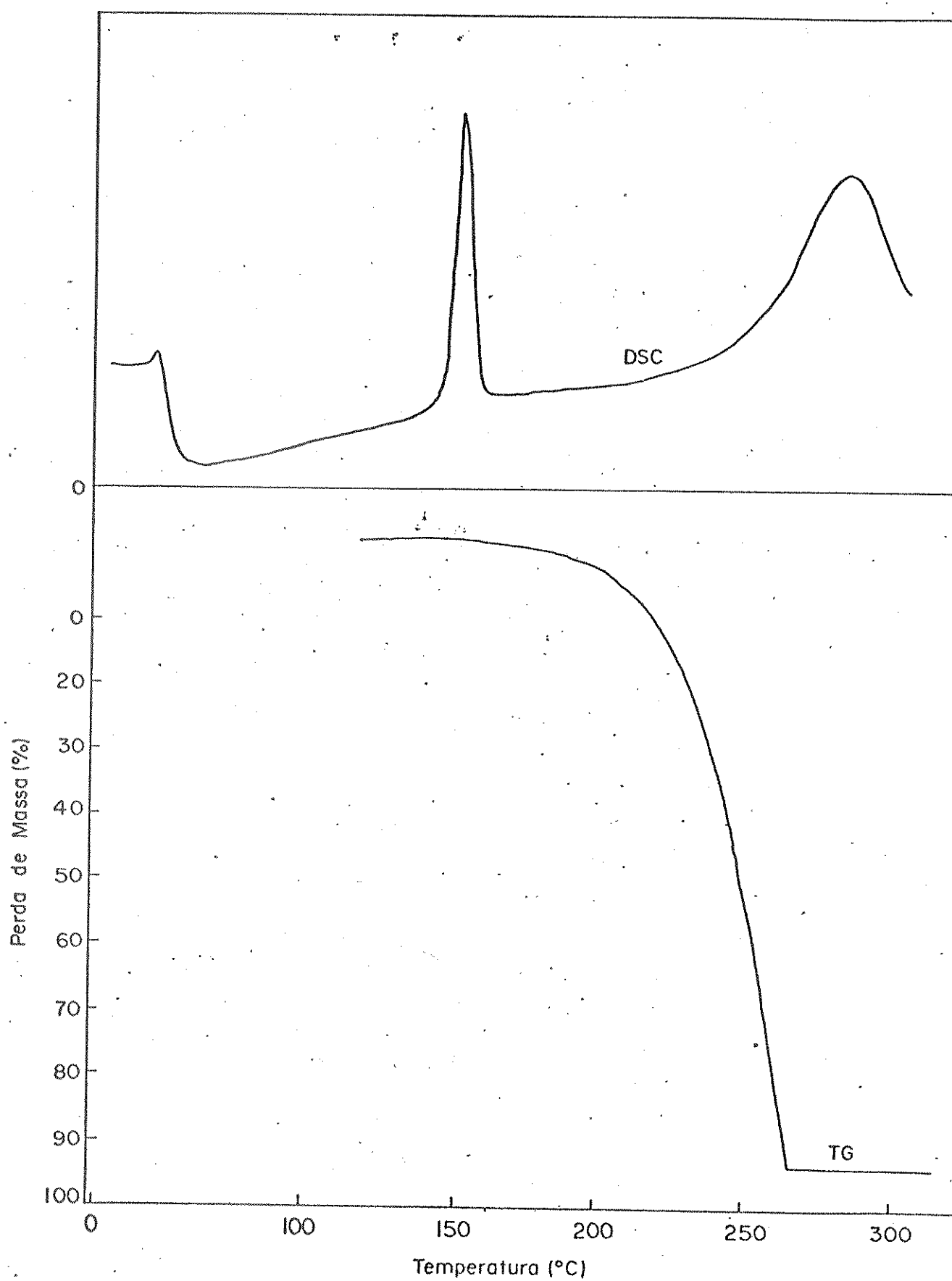


Fig. 39 - Curva Termogravimétrica de HDBA

4. SUMÁRIO

Foram isolados compostos com fórmula geral $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot n\text{L}$, onde $n = 1$ ou 2 e $\text{L} = \text{py}$, pip , $\beta \text{ pic}$, $\gamma \text{ pic}$, imid e pyz .

No ligante livre, a banda νNH é observada em 3235 cm^{-1} com uma intensidade média. Sob complexação esta banda desaparece.

Também, observamos que a banda νCO atribuídas em 1701 cm^{-1} para o estiramento simétrico e em 1671 cm^{-1} para o estiramento as simétrico no ligante livre, sofrem deslocamentos para frequências mais baixas quando complexadas (ca. 1540 cm^{-1})

A banda νNiO foi atribuída em ca. 450 cm^{-1} e ca. 260 cm^{-1} e para νNiN atribuímos em ca. 225 cm^{-1} .

O espectro vibracional em solução comparado com o espectro no estado sólido, mostraram as mesmas bandas, não apresentando um deslocamento significativo.

Os espectros eletrônicos dos complexos, mostraram a banda ν_1 na região entre 9615 e 10256 cm^{-1} , devido a transição ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ (F), ν_2 na região entre 15873 e 16949 cm^{-1} devido a transição ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (F) e ν_3 na região entre 25748 e 29609 cm^{-1} devido a transição ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (P).

As análises termogravimétricas, mostraram que todos os compostos apresentam um intervalo de temperatura de decomposição acima das correspondentes faixas de fusão. Os complexos são termicamente estáveis, e com aumento de temperatura, foi observada uma perda de massa em várias etapas, deixando no final o resíduo de decomposição NiO em todos os casos.

SUMMARY

Compounds with the general formula $\text{Ni}(\text{DBA})_2 \cdot n\text{L}$, where $n = 1$ or 2 and $\text{L} = \text{py}$, pip , β pic , γ pic , imid and pyz , were isolated.

In the free ligand, the νNH band was observed at 3235 cm^{-1} with a medium intensity which, under complexation disappeared.

It was also observed in the free ligand that the νCO band at 1701 cm^{-1} , assigned as due to the symmetric stretching and at 1671 cm^{-1} as due the asymmetric one, both were displaced to lower frequencies in the complexes (ca. 1540 cm^{-1}).

The νNiO band was assigned at ca. 450 cm^{-1} and at ca. 260 cm^{-1} , and the νNiN band at ca. 225 cm^{-1} .

The vibrational spectra in solution when compared with those in the solid state, showed almost the same band positions not presenting any significant shift.

Electronic spectra of the complexes showed the ν_1 band in the region between 9615 and 10256 cm^{-1} due to the transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ (F); the ν_2 band in the region between 15873 and 16949 cm^{-1} due to the transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (F) and ν_3 in the region between 25748 and 29609 cm^{-1} due to the transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (P).

Thermogravimetric analysis showed that all the compounds have a decomposition temperature above their corresponding melting point. The complexes are thermally stable and the loss of mass with temperature increase, is observed in several steps, leaving at the end of the decomposition a residue of NiO in every case.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) H. Ley and F. Werner, B. Deuts. Chem. Ges. 46, 4040 (1913).
- (2) D.N. Stehly and C.S. Kraihanzel, Inorg. Chem., 8, 470 (1969).
- (3) Y. Gushikem, C. Airoidi and O.L. Alves, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1159 (1973).
- (4) L. Beyer, F. Dietze, P. Scheibler, R. Szargan, E. Hoyer, Ya. V. Salyn and V.I. Nefedov, Z. Anorg. Allg. Chem., 434, 16 (1977).
- (5) A. Choplin, Vast and R. Hugel, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 2595 (1972).
- (6) L. Mascarelli, B. Toschi and T. Zambonini, Gazz. Chim. Ital., 42, I. 57; cf. C.A. 5, 473.
- (7) C. Airoidi and Y. Gushikem, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3921 (1972).
- (8) G.J. Bullen, R. Masson and P. Pauling, Inorg. Chem., 4, 456 (1965).
- (9) L. Barth u C. Senhofer, Ber. Deut. Chem. Ges., 9, 975 (1876).
- (10) C.S. Kraihanzel and D.N. Stehly, Inorg. Chem., 6, 277 (1967).
- (11) T. Uno and K. Machida, Bull. Chem. Soc. Japan., 34, 551 (1961).
- (12) Gábor Tóth, Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 64, 105 (1970).
- (13) L. Beyer, R. Herzsuh, F. Dietze, F. Höppner and E. Hoyer., Z. Anorg. Allg. Chem., 458, 33 (1979).
- (14) Y. Gushikem and Marco Aurélio A. da Silva, J. Coord. Chem., 12, 203 (1983).
- (15) Arthur I. Vogel, Análise Orgânica Qualitativa (I), Ed. Edgard Blucher (1971).
- (16) T. Morita e R.M.V. Assumpção, "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes". 2a. edição. Ed. Edgard Blucher Ltda (1972).

- (17) W.W. Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, John Wiley & Sons, New York, 2a. ed., Cap. II (1974).
- (18) K. Burger, Coordination Chem. Experimental Methods, Butterworth & Co. (Publishers) Ltda, London (1973).
- (19) Manual do "Diferencial Scanning Calorimeter", Perkin-Elmer Corporation, U.S.A.
- (20) R.H. Lee, E. Griswold e J. Kleinberg, J. Inorg. Chem., 3, 1278 (1964).
- (21) O.L. Alves, Y. Gushikem and C. Airoidi, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1079 (1974).
- (22) C. Airoidi and Y. Gushikem, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1892 (1974).
- (23) T. Miyazawa, T. Shimanouchi and S. Mizushima, J. Chem. Phys., 24, 2, 408 (1956).
- (24) Colthup, Daly, Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press Inc. (London) Ltda (1968).
- (25) K. Nakamoto and A. Martell, J. Chem. Phys., 32, 588 (1959).
- (26) K. Nakamoto, Paul McCarthy and Arthur E. Martell, J. Am. Chem. Soc., 83, 1272 (1961).
- (27) K. Nakamoto, Y. Morimoto and Arthur E. Martell, J. Phys. Chem., 66, 346 (1962).
- (28) H.W. Morgan, U.S. Atomic Energy Commission Report AEC-D 2659 (1949).
- (29) J. Lecomte, Discuss. Faraday Soc., 9, 125 (1950).
- (30) A.E. Martell, K. Nakamoto and P.J. McCarthy, Nature, 183, 459 (1959).
- (31) J. Lecomte, C. Durval and R. Freymann, Bull. Soc. Chim. France, 19, 106 (1952).
- (32) J.T. Hashagen and J.P. Fackler Jr., J. Am. Chem. Soc., 87, 2821 (1965).
- (33) K. Nakamoto, Carl Udovich and James Takemoto, J. Am. Chem. Soc., 92, 3973 (1970).

- (34) J.M. Haigh, N.P. Slabbert and D.A. Thornton, *J. Mol. Structure*, 7, 199 (1971).
- (35) J.M. Haigh, N.P. Slabbert and D.A. Thornton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3635 (1970).
- (36) R.D. Hancock and D.A. Thornton, *J. Mol. Structure*, 4, 361 (1969).
- (37) D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, E. Arnold. Publ. Ltd. London, 1967, p. 260.
- (38) K. Nakamoto, J. Fujita and H. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4817 (1958).
- (39) E.P. Bertin, I. Nakagawa, S. Mizushima, T.J. Lane and J.V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 525 (1958).
- (40) D.B. Powell and N. Sheppard, *Spectrochim. Acta*, 17, 68, (1961).
- (41) D.B. Powell and N. Sheppard, *J. Chem. Soc.* 1112 (1961).
- (42) J.M. Haigh, R.D. Hancock, L.G. Hulett and D.A. Thornton, *J. Mol. Structure*, 4, 369 (1969).
- (43) R.J.H. Clark and C.S. Williams, *Spectrochim. Acta*, 22, 1081 (1966).
- (44) C.W. Frank and L.B. Rogers, *Inorg. Chem.*, 5, 615 (1966).
- (45) G. Marcotrigiano, R. Battistuzzi and G.C. Pellacani, *Can. J. Chem.*, 50, 2557 (1972).
- (46) C.K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North Holland Publishing Co., Amsterdam (1971).
- (47) R.S. Drago, *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Rheinhold, New York (1965).
- (48) A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam (1968).
- (49) A.B.P. Lever, *J. Chem. Educ.*, 45, 11, 711 (1968).
- (50) D.P. Graddon, *Coordin. Chem. Rev.*, 4, 1-28 (1969).
- (51) Rudolph W. Luiber, Rosemary Kukla and William D. Horrocks Jr., *Inorg. Chem.*, 9, 6, 1319 (1970).

- (52) J.P. Fackler Jr., M.L. Mittleman, H. Weigold and G.M. Barrow, *J. Phys. Chem.*, 72, 4631 (1968).
- (53) Leslie E. Orgel, *Introdução a Química dos Metais de Transição* (1970), Ed. Edgard Blucher Ltda. S.P.
- (54) D. Sutton, *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*, McGraw-Hill, London (1968).
- (55) D.P. Graddon, R. Schulz, E.C. Watton and D.G. Weedon, *Nature*, 198, 1299 (1963).
- (56) O.G. Holmes and D.S. McChere, *J. Chem. Phys.*, 26, 1686 (1957).
- (57) C.K. Jørgensen, *Acta. Chem. Scand.*, 9, 1362 (1955).
- (58) V.A. Alekseevskii and M.A. Reutova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 24 (1), 57 (1979).
- (59) A.G. Muftakhov, V.A. Alekseevskii and L.M. Naumova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16 (10), 1442 (1971).