

Compostos de Coordenação de Dimorfolino
cloro-fosfinóxido com Alguns Metais de
Transição Bivalentes

Creusa Maieru

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Compostos de Coordenação de Dimorfolino cloro-
fosfinóxido com Alguns Metais de Transição Bi-
valentes.

Creusa Maieru

Tese de Mestrado apresentada ao
Instituto de Química da Univer-
sidade Estadual de Campinas

Orientador : Prof. Dr. Pedro O. Dunstan Lozano

Campinas - 1977

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A

meus pais, pelo muito
que têm feito por mim

A

meu irmão

Ao

Prof. Dr. Pedro O. Dunstan Lozano,
pela orientação, meu agradecimento

À

Direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho,

À

Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, (CAPES), pela bolsa de estudos concedida,

Aos

Profs. Fernando Galembeck e Antonio Carlos Massubni que, pela confiança e estímulo sempre demonstrados durante a graduação, permitiram iniciar minha carreira científica,

A

todos os professores, colegas, funcionários e técnicos do Instituto de Química, que de diversas maneiras contribuíram para a realização deste trabalho,

À

Nise, Teka e Ronaldo, pela ajuda valiosa na datilografia e montagem da tese e, acima de tudo, pela convivência amigável destes últimos anos,

À

Universidade Estadual de Maringá pelo tempo concedido para a conclusão deste trabalho,

meus agradecimentos.

I N D I C E

	Pag.
Abreviações, nomes e fórmulas dos ligantes mais citados	1
1- INTRODUÇÃO	2
1-1) Revisão Bibliográfica	4
1-2) Objetivos da Tese	11
2- PARTE EXPERIMENTAL	12
2-1) MATERIAS PRIMAS	12
2-1-1) Carbonatos dos Metais de Transição	12
2-1-2) Cloretos dos Metais de Transição	12
2-1-3) Nitratos dos Metais de Transição	12
2-1-4) Oxicloreto de Fósforo e Morfolina	13
2-1-5) Solventes	13
2-2) PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS	14
2-2-1) Síntese dos Percloratos dos Elementos de Transição Bivalentes	14
2-2-2) Preparação do Dimorfolino cloro-fosfinóxido	14
2-2-3) Preparação dos Compostos de Coordenação	15
2-3) PROCEDIMENTO ANALÍTICO	15
2-3-1) Determinação Quantitativa dos Metais de Transição	15
2-3-2) Análise Elementar de C, H e N	16
2-4) TESTES DE SOLUBILIDADE	16

	Pag.
2-5) CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	16
2-5-1) Estudo dos Compostos Sólidos	16
2-5-1-1) Medidas dos Intervalos de Fusão	16
2-5-1-2) Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	17
2-5-1-3) Diagramas de Raios-X	17
2-5-1-4) Termogramas	17
2-5-2) Estudo dos Compostos em Solução	18
2-5-2-1) Medidas de Condutância Eletrolítica Molar	18
2-5-2-2) Espectros Eletrônicos de Absorção dos Ions Metálicos nas Regiões do Visível e do Infravermelho Próximo	19
 3- RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	 20
3-1) ESTUDO DOS COMPOSTOS SÓLIDOS	20
3-1-1) Aspectos Gerais dos Compostos de Coordenação	20
3-1-2) Resultados Analíticos	20
3-1-3) Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	22
3-1-3-1) Espectro do Ligante	22
Análise do Espectro na Região de Absorção do Grupo PO	22
Análise do Espectro na Região de Absorção do Grupo PN	26
3-1-3-2) Espectros dos Compostos de Coordenação	27
Análise dos Espectros na Região de Absorção dos Grupos PO e PN	27

	Pag.
Análise dos Espectros na Região de Absorção do Grupo Nitrato	35
Análise dos Espectros na Região de Absorção do Grupo Perclorato	39
3-1-4) Diagramas de Difração de Raios-X	41
3-1-5) Termogravimetria	41
3-2) ESTUDO DOS COMPOSTOS EM SOLUÇÃO	52
3-2-1) Medidas de Condutância Eletrolítica Molar	52
3-2-2) Espectros Eletrônicos de Absorção dos Ions Metálicos na Região do Visível e do Infravermelho Próximo	55
3-2-2-1) Complexos de Co(II)	56
3-2-2-2) Complexos de Cu(II)	58
3-2-2-3) Complexos de Ni(II)	65
4- CONCLUSÕES	70
5- SUMARIO	72
SUMMARY	74
6- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	76

Abreviações, nomes e fórmulas dos ligantes mais citados

- BAPO = bisfenildimetilamino fosfinóxido, $[N(CH_3)_2]_2(C_6H_5)_2PO$
- DPBuPO = difenilbutilfosfinóxido, $(C_6H_5)_2(C_4H_9)PO$
- DPPM = difenil-fosfinilmorfolida, $[O(C_2H_4)_2N](C_6H_5)_2PO$
- Et₃PO = trietilfosfinóxido, $(C_2H_5)_3PO$
- HMPA = hexametilfosforamida, $[(CH_3)_2N]_3PO$
- MfPOCl₂ = morfolino dicloro-fosfinóxido, $[O(C_2H_4)_2N]POCl_2$
- Mf₂POCl = dimorfolino cloro-fosfinóxido, $[O(C_2H_4)_2N]_2POCl$
- Mf₃PO = MORPO = trimorfolinofosfinóxido, $[O(C_2H_4)_2N]_3PO$
- PAPO = fenilbisdimetilamino fosfinóxido, $[N(CH_3)_2]_2(C_6H_5)PO$
- TBPO = tribenzilfosfinóxido, $(C_6H_5CH_2)_3PO$
- TBuPO = tri-n-butilfosfinóxido, $(C_4H_9)_3PO$
- TMNO = trimetilaminóxido, $(CH_3)_3NO$
- TMPO = trimetilfosfinóxido, $(CH_3)_3PO$
- TOPO = tri-n-octilfosfinóxido, $(C_8H_{17})_3PO$
- TPAsO = trifenilarseinóxido, $(C_6H_5)_3AsO$
- TPPO = trifenilfosfinóxido, $(C_6H_5)_3PO$

1- INTRODUÇÃO

Os fosfinóxidos, juntamente com os amino e arsinóxidos tem sido talvez, os grupos simples que apresentam átomos de oxigênio doadores, mais estudados nestes últimos vinte anos.

Esta grande tendência em se estudar tais compostos, principalmente os fosfinóxidos, está ligada à sua alta estabilidade, pois é bastante conhecida a grande facilidade com que as fosfinas (mesmo as triarilfosfinas, que são consideradas as mais estáveis), estão sujeitas à oxidação dando os respectivos fosfinóxidos.

Segundo Van Wazer (1), os fosfinóxidos terciários - correspondem aos compostos organofosforados mais estáveis, não sendo reduzidos mesmo por aquecimento com sódio metálico. Esta alta estabilidade da ligação fósforo-oxigênio está relacionada com seu caráter de dupla ligação, decorrente das contribuições da ligação $d_{\pi}-p_{\pi}$ existentes entre os orbitais 3d do fósforo e os orbitais 2p do oxigênio. Esta formulação de dupla ligação foi confirmada por uma considerável quantidade de estudos, incluindo cálculos teóricos pelos métodos VB (2) e SCF MO (3), medidas de ressonância de quadrupolo nuclear (4), espectro de ressonância elétron-spin do $TPPO^{-}$ (5), e outros (6-8).

Os valores das energias e dos comprimentos de ligação encontrados para uma grande variedade de compostos também reforçam as evidências da dupla ligação fósforo-oxigênio: enquanto os valores das energias de ligação simples nos fosfatos são da ordem de 50 Kcal/mol e seus comprimentos de ligação são no intervalo de 1,55-1,65 Å, as energias de dissociação das ligações F=O estão na faixa de 120-150 Kcal/mol e seus com

primentos de ligação ao redor de $1,45 \text{ \AA}^{\circ}$ (9), características portanto, de ligações duplas.

Bell e colaboradores (10), examinando as frequências de estiramento infravermelho de várias ligações $\text{P}=\text{O}$, verificaram que existe uma correlação entre a força destas ligações e as eletronegatividades dos grupos substituintes no átomo de fósforo. Esta correlação evidencia que somente o modelo de ligação dativa não é correto, reafirmando portanto o modelo de que existe também uma ligação π entre o fósforo e o oxigênio. Assim, verificou-se que a presença de grupos eletronegativos no átomo de fósforo enfraquecem a ligação $\sigma \text{ } ^+\text{P} \rightarrow \text{}^-\text{O}$ conforme diminuem a densidade eletrônica no átomo de fósforo. Entretanto, devido à "retro-doação" π do oxigênio através de uma ligação $d_{\pi} - p_{\pi}$, a carga inicialmente induzida no fósforo é diminuída, aumentando portanto, a força da ligação $\text{P}=\text{O}$ (11).

Uma grande variedade de compostos fosfinóxidos tem sido usados como ligantes em complexos tanto com metais de transição do bloco-d como com íons lantanídeos, envolvendo os orbitais p do átomo de oxigênio da fosforila com os orbitais parcialmente cheios d e f destes metais, respectivamente.

Os átomos e íons de metais de transição-d apresentam seus orbitais 3d, 4d e 5d bastante projetados para a periferia havendo uma grande interação mútua entre seus elétrons e os grupos periféricos. Os lantanídeos, ao contrário, não apresentam esta propriedade pois seus orbitais 4f não se projetam para a periferia, permanecendo protegidos de interações com grupos vizinhos, pelas camadas 5s e 5p.

Assim, complexos entre fosfinóxidos e metais de transição-d tem um maior significado químico, sendo de grande importância na química de coordenação, o que pode ser constatado pela grande quantidade de trabalhos que são encontrados na literatura, envolvendo tais compostos.

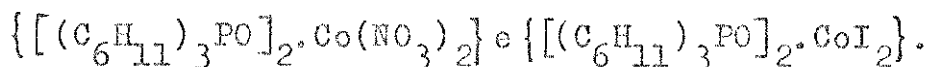
Diante disto, procuramos mostrar o desenvolvimento da química de coordenação dos fosfinóxidos apresentando uma

série de estudos que foram publicados a partir de 1950, embora complexos metálicos deste tipo já tenham sido preparados há muito tempo (12-15).

1-1) Revisão Bibliográfica

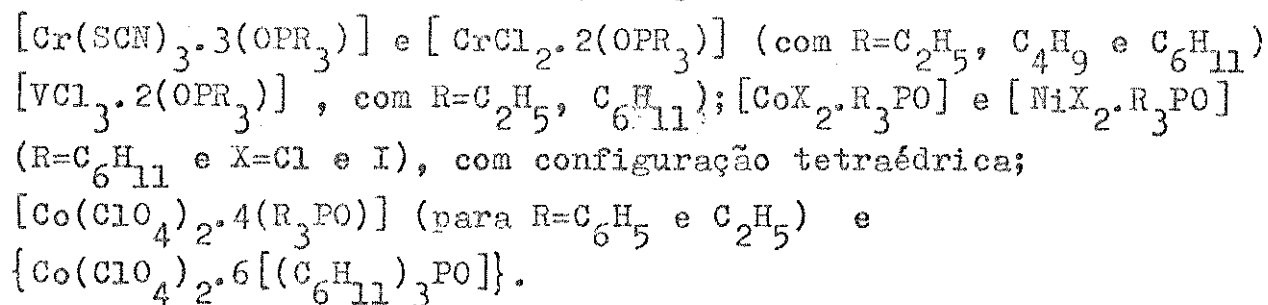
Durante o período de 1950-1956, poucos trabalhos envolvendo compostos de coordenação entre fosfinóxidos e íons metálicos encontram-se na literatura. Um destes foi publicado em 1951 por Burg e McKee (16), que obtiveram compostos de adição entre TMPO e BF_3 , SO_3 e SO_2 e fizeram um estudo comparativo entre as estabilidades dos compostos então obtidos com os respectivos compostos de trimetilaminóxido, concluindo que naqueles com $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$, o átomo de oxigênio da fosforila se comporta como um doador de elétrons mais fraco do que nos compostos com $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$.

Em 1954, Issleib e Brack num estudo feito com triciclohexilfosfina e derivados, (17), prepararam compostos de triciclohexilfosfinóxido, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PO}$, com alguns sais de cobalto (II), obtendo os seguintes compostos:



A partir de 1957 é que o desenvolvimento da química de coordenação dos fosfinóxidos tomou um grande impulso, surgindo inúmeras publicações neste campo.

Issleib e colaboradores, continuando seus estudos sobre fosfinóxidos (18-21) sintetizaram e caracterizaram compostos com as seguintes composições gerais:



A partir de 1959, Cotton e colaboradores (11, 22-29), estudaram extensivamente complexos envolvendo fosfinóxidos e

sais de metais de transição da primeira série, principalmente aqueles de TPPO e TMPO com sais de Co, Ni, Cu e Zn bivalentes. Nestes trabalhos relataram as preparações e as propriedades de diversos compostos de fórmulas gerais $[M(ClO_4)_2 \cdot 4 TPPO]$ (com $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ e Zn^{2+}) e $[CoX_2 \cdot 2TPPO]$ (com $X=Cl, Br, I$ e NO_3), mediante determinações dos espectros visível e infravermelho, momentos magnéticos e diagramas de raios-X.

Lindqvist e Olofsson (30) estudaram também a formação de compostos de adição envolvendo fosfinóxidos como moléculas doadoras, obtendo os compostos: $SbCl_5 \cdot R_3PO$ (com R= fenil e metil), $SbCl_3 \cdot TMPO$ e $SbCl_3 \cdot 2TMPO$.

Em 1958, Sheldon e Tyree (31) estudando alguns compostos de adição de haletos metálicos com haletos fosforila, POX_3 , verificaram, através dos espectros infravermelho, que as bandas relativas às vibrações do grupo P-O se deslocam para frequências mais baixas, comparadas com as do haleto fosforila puro, e interpretaram este deslocamento como devido à ligação com o metal através do átomo de oxigênio. Para estes estudos, sintetizaram os compostos $FeBr_2 \cdot 2POBr_3$, $TiCl_4 \cdot 2TPPO$, $Y \cdot 2TPPO$, onde $Y = SnCl_4, SnBr_4$ e $FeBr_2$.

As mesmas observações quanto aos deslocamentos das frequências de vibração dos grupos PO em complexos fosfinóxidos foram feitas posteriormente por Cotton e colaboradores (11) com respeito a compostos de TPPO e TMPO com haletos e percloratos dos metais Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn (II) e Cd(II), para os quais verificaram um deslocamento negativo das frequências de estiramento dos grupos P-O de 50 cm^{-1} , com relação aos valores de 1195 cm^{-1} e de 1174 cm^{-1} para TPPO e TMPO livres, respectivamente.

Dando continuidade aos trabalhos de Sheldon e Tyree, Frazer e colaboradores (32) prepararam outros compostos de TPPO com haletos metálicos de não-transição, entre os quais $(SbCl_3 \cdot 2TPPO)$, $(InCl_3 \cdot 3TPPO)$, $(SnI_4 \cdot 2TPPO)$, com o objetivo de correlacionar a diminuição, $\Delta \nu$, nas frequências de estiramento fosforila devida à complexação, com a natureza da molécula

acceptora.

Goodgame e Goodgame (33) estudaram os espectros eletrônicos na região do infravermelho próximo de alguns complexos pseudo tetraédricos de Co(II) e Ni(II) dos tipos MLX_3^- e ML_2X_2 , onde L=quinolina, benzimidazol, trifenilfosfina, trifenilfosfinóxido e trifenilarsinóxido, e X=Cl, Br, I e NCS, discutindo os resultados em termos das distorções do campo ligante de simetria T_d .

Rao e Li (34) sintetizaram e caracterizaram alguns complexos ternários do tipo $Cd(BTA)_2 \cdot TOPO$, $Zn(BTA)_2 \cdot TPPO$ e $Zn(BTA)_2 \cdot TOPO$, e verificaram através dos seus espectros infravermelho um deslocamento das frequências de estiramento P-O no TPPO e TOPO para frequências mais baixas, com relação aos fosfinóxidos livres, indicando que o oxigênio se liga diretamente ao metal, concordando com as observações feitas por Ferraro e Healy (35) para complexos ternários de metais com ésteres de fósforo.

Em 1967, Sohn (36) sintetizou complexos do tipo $(Mf_3PO)SnPhCH_2Cl$, (com Mf=morfolino, Ph=fenil) que apresentam propriedades inseticidas.

Hunter e colaboradores (37,38) estudaram os espectros infravermelho na região de $1200-200 \text{ cm}^{-1}$ de complexos metálicos com os ligantes TMPO e TMNO, dos tipos ML_2X_2 (onde X=Cl, Br ou I e M=Co ou Zn), SnL_2X_4 (onde X=F, Cl, Br ou I) e fizeram atribuições às frequências de estiramento $\nu(N-O)$, $\nu(P-O)$, $\nu(M-O)$ e $\nu(M-X)$. Segundo os autores os valores relativamente altos encontrados para $\nu(M-O)$, de $575-520 \text{ cm}^{-1}$ no caso dos complexos aminóxidos, indicam que este ligante é um doador mais forte do que o trimetilfosfinóxido, com $\nu(M-O)=470-400 \text{ cm}^{-1}$.

Um estudo espectral Mössbauer, eletrônico e infravermelho afastado de alguns complexos tetraédricos de Fe(II) do tipo FeL_2X_2 (onde L=quinolina ou trifenilfosfinóxido e X=Br, Cl ou I), foi feito por Burbridge e Goodgame em 1968 (39).

Yatsimirskii e colaboradores (40-42) fizeram um estudo espectroquímico da influência de vários substituintes R nas propriedades de complexos do tipo $\text{CoCl}_2(\text{R}_3\text{PO})_2$. Os estudos envolveram os ligantes TPPO, DPBuPO, $\text{Ph}_2(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)\text{PO}$, $(p\text{-MePh})_2\text{MePO}$, $\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PO}$, $\text{Bu}_2(\text{PhCH}_2)\text{PO}$ e $\text{Bu}_3\text{PO}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$ e seus espectros eletrônicos foram comparados com aqueles do CoCl_4^{2-} e CoCl_2 . Verificaram que nos compostos em que os ligantes apresentam substituintes alquila, as intensidades de absorção são mais altas e as correspondentes ligações Co-O mais covalentes, do que no caso de ligantes com substituintes aromáticos. Segundo os autores, este fato concorda com as eletronegatividades dos substituintes.

Em 1969 Donoghue e colaboradores (43) sintetizaram e caracterizaram compostos de coordenação de metais de transição com trimorfolinofosfinóxido, de fórmulas gerais MX_2L_2 onde $\text{M}=\text{Co(II)}$ e Ni(II) , $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I , NCS e $\text{L}=\text{trimorfolinofosfinóxido}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{L}_2$.

Para estes compostos verificaram que o trimorfolinofosfinóxido está coordenado através do átomo de oxigênio do grupo fosforila.

Estudos de momentos magnéticos de complexos catiônicos de Ni(II) com tri-n-butilfosfinóxido foram feitos por Karayannis e colaboradores (44).

Os mesmos autores (45) sintetizaram e caracterizaram complexos de tri-n-butilfosfinóxido com percloratos metálicos. Verificaram, através de estudos espectrais, magnéticos, de condutância e difração de raios-X (método do pó), que em todos os compostos preparados com percloratos de Mg(II) , Cr(III) , Mn(II) , Fe(II) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) e Ce(III) , quatro grupos TBuPO se coordenam ao íon metálico através do átomo de oxigênio, sendo que nos compostos de Cr(III) , Fe(II) , Fe(III) e Ce(III) , verificaram também a coordenação de grupos percloratos monodentados, dando origem a complexos dos tipos : $[\text{M}(\text{TBuPO})_4(\text{OCIO}_3)_2](\text{ClO}_4)$ (para $\text{M}=\text{Cr(III)}$, Fe(III) e Ce(III)) e $[\text{Fe}(\text{TBuPO})_4(\text{OCIO}_3)_2]$. Para os demais compostos, não verifi-

caram a presença de grupos perclorato coordenados, formando-se então compostos do tipo $[M(\text{TBuPO})_4](\text{ClO}_4)_2$ (para $M=\text{Mg(II)}$, Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) e Zn(II)).

Um trabalho semelhante foi publicado pelos mesmos autores, envolvendo complexos de trifenilfosfinóxido com percloratos metálicos (46).

Estudos sobre as estabilidades térmicas de complexos fosfinóxidos com dialetos de Co(II) foram feitos por Moedritzer e Miller (47).

Dentro da química de coordenação de elementos lantanídeos com ligantes fosfinóxidos encontra-se na literatura um trabalho desenvolvido por Donoghue e Fernandez (48) no qual sintetizaram e caracterizaram complexos de haletos de lantanídeos trivalentes com trimorfolinofosfinóxido. Dos estudos que fizeram concluíram que tais complexos apresentam todos, número de coordenação seis, podendo ser formulados como espécies do tipo LnCl_3L_3 , onde Ln=elementos lantanídeos, Sc e Y, e L=trimorfolinofosfinóxido, Mf_3PO .

Em continuidade a este trabalho, Donoghue (49) sintetizou compostos de percloratos lantanídicos, com Mf_3PO , sendo que para estes complexos os resultados das medidas de condutância em solução de nitrometano indicaram que o perclorato não está coordenado ao metal, o que não pode ser confirmado através do espectro infravermelho, devido a uma forte absorção do ligante na mesma região esperada para a absorção do perclorato. Com base nos resultados obtidos e considerando o comportamento semelhante entre Mf_3PO e HMPA (hexametilfosforamida) com relação a elementos lantanídicos, concluiu que estes compostos são uniformemente hexacoordenados, de fórmula geral $[\text{Ln}.6\text{L}](\text{ClO}_4)_3$.

Em 1971, Serra e Massabni (50) sintetizaram e caracterizaram complexos de tribenzilfosfinóxido, TBPO, com cloreto, nitrato e perclorato de Co(II) , dos tipos, $[\text{CoCl}_2(\text{TBPO})_2]$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TBPO})_2]$ e $[\text{Co}(\text{TBPO})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Novos complexos de trifenilfosfinóxido com tetrafluoroboratos de metal (II) foram preparados, caracterizados e

identificados através de análise química e medidas físicas, por De Bolster e colaboradores (51,52). Estes compostos, de fórmula geral $M(TPPO)_n(BF_4)_2$, nos quais $M=Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ ($n=4$) e Co, Ni ($n=5$), apresentaram, no caso dos compostos de cobalto e zinco com $n=4$, uma simetria tetraédrica, enquanto os compostos de Co e Ni com $n=5$ apresentam estes íons metálicos octaedricamente coordenados. Os compostos com $n=4$ de Mn, Ni e Cd mostraram-se basicamente como pirâmides quadradas, enquanto que o complexo de Cu tem uma vizinhança quadrada planar. Os compostos de Mg, Ca, Fe apresentaram uma simetria octaédrica distorcida. Para os compostos de Ni , observaram um comportamento interessante quando são submetidos ao aquecimento, suas estruturas passam a ser tetraédricas.

Vicentini e colaboradores (53-56) sintetizaram e caracterizaram compostos de lantanídeos com brometos, nitratos, e percloratos de lantanídeos com fosfinamidas, constatando, para todos os compostos obtidos, coordenação através do oxigênio do grupo fosforila.

Contreras e colaboradores (57) sintetizaram, em 1972, complexos estáveis de $Mn(II)$ com óxidos de piridina, fosfina e arsina, de fórmula geral MnL_3Cl_3 ($L=$ piridina N -óxido, TPPO ou TPAsO). Encontraram para tais compostos valores dos momentos magnéticos no intervalo de $5,2-5,4 \mu B$, enquanto os espectros infravermelho são consistentes com a formação de uma ligação $Mn-O$.

A partir da reação de haletos difenil-chumbo com TPPO, Haupt e Huber (58), obtiveram as duas séries de complexos: $Ph_2PbX_2 \cdot TPPO$ ($X=Cl, Br, I$) e $Ph_3PbX_2 \cdot 2TPPO$ ($X=Br, I$), para os quais observaram estruturas de bipirâmide trigonal e octaédrica, respectivamente.

A partir dos espectros eletrônicos, momentos magnéticos efetivos e de relaxação spin-spin de ^{31}P de complexos de $Co(II)$ e $Ni(II)$, M , com ligantes organofosforados, entre os quais o tributílfosfinóxido, L , Vereshchagina e Vashman (59), estudaram as estruturas e estabilidades dos complexos $M-L$ que

obtiveram.

Complexos do tipo ML_nX_2 (L=trimorfolinofosfinóxido ; n=0,5-4; M=Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd; X=BF₄, NO₃, NCS, Cl, Br, I) foram preparados por De Bolster e colaboradores (60), dando continuidade a seus trabalhos sobre a química de coordenação do trimorfolinofosfinóxido. Verificaram que L coordena através do átomo de oxigênio resultando em compostos com íons metálicos tetraédrica e octaédricamente coordenados.

Os mesmos autores, obtiveram complexos catiônicos de Cu(II), de fórmula $[Cu(Mf_3PO)_4]^{2+} \cdot (BF_4)_2^-$, de simetria tetraédrica (61).

Vandegans e Duyckaerts (62), fizeram um estudo de espectroscopia infravermelho de complexos de terras-raras com tributilfosfinóxido no estado sólido. Verificaram que a coordenação do nitrato nos compostos $M(NO_3)_3 \cdot 3TBuPO$ (M=La-Yb) que obtiveram, não é a mesma ao longo da série lantanídica. Eles são bidentados para os terras-raras leves e monodentados para os terras-raras pesados.

Adutos entre nitratos e isotiocianatos de lantanídeos com difenil-fosfinilmorfolida (DPPM), foram obtidos por Vicentini e colaboradores (62). Os compostos obtidos foram caracterizados por análise elementar, espectro infravermelho, condutância eletrolítica molar e diagramas de raios-X (método do pó), e suas fórmulas gerais sugeridas como sendo $Ln(NO_3)_2 \cdot 3DPPM$ (Ln=La-Lu, Y), $Ln(NCS)_3 \cdot 4DPPM$ (Ln=La, Ce, Pr, Nd) e $Ln(NCS)_3 \cdot 3DPPM$ (Ln=Sm-Lu, Y).

Recentemente, vários estudos envolvendo complexos de fosfinóxidos com tório e urânio começaram a ser desenvolvidos, entre os quais encontram-se os realizados por Wassef (63) que sintetizou compostos de adição de fosfinóxidos terciários com ThCl₄ em etanol, obtendo compostos cristalinos, como por exemplo (ThCl₄ · 2Et₃PO).

Numa publicação bastante recente, Vigato e colaboradores (64) descrevem os métodos de preparação de uma série de complexos perclorato de Th(IV) e U(VI), com ligantes monodenta

dos contendo um doador oxigênio. Para os complexos de Th(IV) , verificaram que o número de coordenação é fortemente afetado - por seu impedimento estérico: cinco moléculas de TPPO, TBuPO e TPAsO são coordenadas ao íon central, enquanto seis moléculas menores de $(Me_2N)_3PO$ são ligadas; a geometria de coordenação é complementada por moléculas de água. Para os complexos de U(VI) obtiveram compostos hexa coordenados, com ligantes volumosos tais como fosfinóxidos, arsinóxidos ou dibenzilsulfóxido e complexos hepta coordenados com ligantes mais compactos, tais como piridina N-óxido substituídas, dimetilsulfóxido e dimetilformamida.

1-2) Objetivos da Tese

Embora o número de trabalhos publicados envolvendo - complexos fosfinóxidos com metais, principalmente de transição -d, seja bastante elevado, como pode ser visto pela revisão bibliográfica apresentada anteriormente, verificamos que, a menos da publicação em que é descrito o método de obtenção do dimorfolino cloro-fosfinóxido (65), nenhum outro trabalho em que fosse estudada sua química de coordenação com metais foi encontrado na literatura. Diante disto, tomamos como objetivo sintetizar e caracterizar alguns compostos de coordenação de metais de transição, envolvendo o dimorfolino cloro-fosfinóxido como ligante, com a finalidade de contribuir para o conhecimento da química de coordenação destes elementos e ainda para o conhecimento de aspectos estruturais dos compostos a serem obtidos, e da habilidade coordenativa do ligante, assim como a influência no número de coordenação do íon metálico com a mudança do ânion no sal metálico.

Para tanto, os complexos serão estudados a partir da análise elementar, diagramas de raios-x pelo método do pó, análise termogravimétrica, espectros eletrônicos e vibracionais e medidas de condutância eletrolítica molar.

2- PARTE EXPERIMENTAL

2-1) MATÉRIAS PRIMAS

2-1-1) Carbonatos dos Metais de Transição

Os carbonatos de Mn(II), Co(II) e Cu(II) empregados nas preparações dos respectivos percloratos são de procedência Carlo Erba, todos de pureza 99,5%. Os carbonatos de Ni (II) e Zn(II) são, respectivamente, procedentes da E. Merck Ag. Darmstadt e da Fisher, ambos de qualidade analítica.

2-1-2) Cloretos dos Metais de Transição

Os cloretos hidratados dos metais Co, Cu e Zn empregados na preparação dos compostos de coordenação são de procedência E. Merck Ag. Darmstadt, 99% de pureza e composição $MCl_2 \cdot nH_2O$ ($n=6$ para $M=Co$ e Zn e $n=2$ para $M=Cu$). O cloreto de Mn(II) tetra hidratado e o cloreto de Ni(II) hexa hidratado são de procedência Carlo Erba, 99,7% de pureza.

2-1-3) Nitratos dos Metais de Transição

Os nitratos hidratados de Co(II), Ni(II) e Cu(II) empregados na preparação dos compostos de coordenação são todos

de procedência Carlo Erba, com 99,9% de pureza, enquanto que os nitratos hidratados de Mn(II) e Zn(II) foram adquiridos, respectivamente, da E. Merck Ag. Darmstadt e da Fisher Scientific Company, ambos de Qualidade analítica.

2-1-4) Oxicloreto de Fósforo e Morfolina

O oxicloreto de fósforo e a morfolina utilizados na síntese do ligante procedentes, respectivamente, da Carlo Erba e da Merck-Schuchardt, foram purificados por destilação à pressão atmosférica, fazendo-se em ambos os casos, uso de uma coluna de fracionamento "Vigreux", de 30 cm de altura. A fração coletada de oxicloreto de fósforo destilou a 140 °C, enquanto que a de morfolina destilou a 123 °C.

2-1-5) Solventes

O metanol usado na síntese dos compostos de coordenação, o etanol e o éter etílico empregados na síntese do ligante e o clorofórmio usado na lavagem dos complexos, todos de procedência Carlo Erba, foram purificados segundo métodos descritos por Morita-Assumpção (66), obtendo-se estes produtos secos. A acetonitrila utilizada nas determinações das condutâncias eletrolíticas e dos espectros eletrônicos da maioria dos complexos é procedente da Carlo Erba, título mínimo 99%, tendo sido purificada segundo procedimento descrito por Morita-Assumpção (66), apresentando uma condutividade específica de $1,07 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, à temperatura de 25 °C.

O dimetoxipropano adquirido da Merck-Schuchardt, apresentando 97% de pureza, foi empregado como desidratante na síntese dos compostos de coordenação.

2-2) PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

2-2-1) Síntese dos Percloratos Hidratados dos Elementos de Transição Bivalentes

Os percloratos hidratados dos metais de transição de composição geral $M(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Mn, Co, Ni, Cu e Zn}$), foram preparados tratando-se uma pasta aquosa do carbonato correspondente com ácido perclórico 70,8% (Backer Analyzed Reagente). Tomou-se o cuidado em adicionar-se o ácido aos poucos, a fim de que sobrasse um pequeno excesso de carbonato sólido. Depois de submetidas à filtração comum em papel, cada uma das soluções foi evaporada em banho-maria até o início da cristalização. Deixou-se resfriar à temperatura ambiente, triturou-se com bastão de vidro, em seguida os produtos foram secos a vácuo durante 8 horas e depois mantidos em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro.

2-2-2) Preparação do Dimorfolino cloro-fosfinóxido

O ligante dimorfolino cloro-fosfinóxido foi sintetizado conforme o método descrito por Malatesta e Tarantino, (65). Fez-se reagir quantidades estequiométricas de morfolina e oxiclureto de fósforo, ambos em solução etérea. A adição da morfolina sobre o POCl_3 foi lenta, formando-se imediatamente um precipitado branco de cloridrato de morfolina. Durante todo o tempo em que a morfolina foi adicionada, a mistura reacional foi resfriada externamente com gelo e mantida sob agitação. Após 24 horas à temperatura ambiente, o precipitado de cloridrato de morfolina foi filtrado a vácuo, o solvente eliminado por destilação à pressão ordinária numa faixa de $38-40^\circ\text{C}$, obtendo-se assim o sólido branco, dimorfolino cloro-fosfinóxi-

do, que foi recristalizado em etanol-éter. Após secagem a vácuo o produto fundiu na faixa de 151,7-153,9 °C. Na literatura, (65) o ponto de fusão deste composto foi indicado como sendo 155-156 °C.

2-2-3) Preparação dos Compostos de Coordenação

De maneira geral os complexos foram preparados mantendo-se a relação molar metal sobre ligante de 1:2, do seguinte modo: $0,8 \times 10^{-3}$ moles do sal metálico e $1,6 \times 10^{-3}$ moles do ligante foram dissolvidos em 10 ml de metanol seco, recentemente purificado, sendo adicionados de 2 a 3 ml de desidratante (dimetoxipropano) a cada uma destas soluções. Depois de deixadas por 12 horas em dessecador sobre CaCl_2 anidro, adicionou-se cuidadosamente a solução metanólica do sal sobre a do ligante, sendo esta mistura mantida em dessecador por mais 12 horas. A seguir eliminou-se o solvente em linha de vácuo, sob agitação magnética, até secagem completa obtendo-se assim os correspondentes compostos de coordenação. Estes foram lavados com clorofórmio anidro a fim de eliminar possíveis traços do ligante livre.

2-3) PROCEDIMENTO ANALITICO

2-3-1) Determinação Quantitativa dos Metais de Transição

Os íons metálicos foram determinados por titulação complexométrica direta com solução padronizada de EDTA, sal dissódico, empregando-se nas análises de Mn(II) e Zn(II), preto de eriocromo T como indicador, num pH=10 (67).

Para as determinações de Co(II) e Ni(II) usou-se o

indicador murexida (67).

A análise do íon Cu^{2+} foi feita num pH=5 usando-se como indicador, solução etanólica de PAN, 0,05% (67).

2-3-2) Análise Elementar de C, H e N

As micro análises destes elementos foram efetuadas no Laboratório de Micro análise do Instituto de Química da Universidade São Paulo.

2-4) TESTES DE SOLUBILIDADE

A maioria dos compostos de coordenação apresentou-se insolúvel ou muito pouco solúvel em acetona, etanol, nitrobenzeno e nitrometano.

Todos mostraram-se insolúveis em éter etílico, cloroformio e benzeno.

São todos solúveis em acetonitrila, com exceção dos compostos de níquel que apresentaram-se parcialmente solúveis neste solvente.

2-5) CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

2-5-1) Estudo dos Compostos Sólidos

2-5-1-1) Medidas dos Intervalos de Fusão

Os intervalos de fusão foram determinados colocando-se pequenas quantidades do composto entre lamínulas de vidro,

anotando-se as temperaturas do início e do final da fusão. Todas estas medidas foram feitas no aparelho Mettler modelo FP-52.

2-5-1-2) Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 337 de duplo feixe.

Empregou-se a técnica de emulsão da amostra finamente dividida em nujol, colocada entre placas de KBr. Devido ao fato dos compostos apresentarem um certo grau de higroscopicidade a preparação das emulsões foi feita em ambiente de umidade reduzida, apesar dessa higroscopicidade não ser muito acentuada para a maioria dos compostos. Para fins de comparação o espectro do ligante puro também foi obtido desta maneira.

Todos os espectros foram calibrados com as bandas de referência de um filme de polistireno.

2-5-1-3) Diagramas de Raios-X

Os difratogramas de raios-x (método do pó) dos compostos preparados foram obtidos no aparelho Norelco com difratômetro da Philips Eletronic Instruments, provido de registrador automático, usando-se radiações de CuK_{α} .

2-5-1-4) Termogramas

Os termogramas dos compostos de coordenação e do ligante foram todos obtidos na Termobalança Perkin-Elmer TGS - 1 equipada com uma Eletrobalança Cahn RG e um registrador automá

tico Perkin-Elmer modelo 56.

A velocidade de aquecimento em todas as análises foi de 5 °C/min e as massas utilizadas das amostras variou entre 0,831 mg e 1,044 mg. Essas pesagens foram feitas diretamente na termobalança usando-se para isto pratinhos especiais de platina.

Manteve-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.

Geralmente a temperatura da amostra é considerada como sendo a temperatura medida por um termopar localizado acima ou abaixo do recipiente da amostra. Entretanto, a verdadeira temperatura da amostra é maior ou menor do que a temperatura do termopar, dependendo da natureza da reação de decomposição, (68). Para eliminar estas discrepâncias, todas as temperaturas ao longo do termograma foram calibradas com base nas temperaturas de Curie para diversos materiais ferromagnéticos, por exemplo: monel, alumel, ferro, etc.

2-5-2) Estudo dos Compostos em Solução

2-5-2-1) Medidas de Condutância Eletrolítica Molar

Para as medidas de condutância eletrolítica molar, utilizou-se o Condutoscópio Metrhom E 365 B e as celas de condutividade EA 608-0,1 (Metrhom) de constantes: $K_c = 0,0875 \text{ cm}^{-1}$ usada nas medidas de condutância de todos os compostos de coordenação dos cloretos metálicos e $K_c = 0,82 \text{ cm}^{-1}$ usada nas medidas de condutância eletrolítica dos demais complexos.

As medidas foram feitas empregando-se soluções aproximadamente milimolar em acetonitrila. Tentou-se fazer as determinações em outros solventes como nitrobenzeno, nitrometano

e metanol porém isto não foi possível por ser a solubilidade dos compostos nestes solventes, muito restrita.

A fim de se determinar todas as condutâncias numa mesma temperatura (25 °C), empregou-se o termostato Masterline Forma Scientific, modelo 2095 (Bath & Circulator).

2-5-2-2) Espectros Eletrônicos de Absorção dos Íons Metálicos nas Regiões do Visível e do Infravermelho Próximo

Os espectros eletrônicos de absorção nas regiões do visível e do infravermelho próximo foram feitos em um espectrofotômetro Zeiss, modelo DMR-21 com registrador, empregando-se celas de quartzo de 1,00 cm de caminho ótico, na faixa de 325-2500 nm.

As amostras foram preparadas em acetonitrila em concentrações convenientes para uma boa resolução do espectro. Assim, na faixa do visível (750-400 nm) as soluções empregadas foram aproximadamente milimolar. Na faixa do infravermelho próximo (2500-750 nm) as soluções foram um pouco mais concentradas, variando de 3 a 8 milimolar, aproximadamente.

Pelo fato dos complexos de níquel serem pouco solúveis o espectro do composto de perclorato de níquel foi obtido no estado sólido. Para tanto empregou-se a técnica descrita por Lee, Griswold e Kleinberg (69), preparando-se emulsão deste composto em fluorolube a qual foi espalhada sobre papel Whatman nº 1, numa área suficiente para cobrir completamente o feixe de luz.

3- RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

3-1) ESTUDO DOS COMPOSTOS SÓLIDOS

3-1-1) Aspectos Gerais dos Compostos de Coordenação

Todos os compostos de coordenação foram obtidos no estado sólido em forma de pó, apresentando colorações características para um determinado íon metálico.

Observou-se higroscopicidade comum a todos os complexos porém em grau variável de um composto para outro.

As fórmulas dos compostos a partir dos dados analíticos e das medidas de condutância, as cores e os intervalos de fusão, encontram-se na Tabela 1.

3-1-2) Resultados Analíticos

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

Devemos lembrar que no princípio, fizemos as análises dos compostos logo após serem obtidos no estado sólido e submetidos à secagem. Os resultados assim encontrados, sempre em duplicata, não foram reprodutíveis. Depois de tentarmos a recristalização ou simplesmente a lavagem em vários solventes, conseguimos, lavando os compostos com clorofórmio purificado e seco recentemente e submetidos à secagem até peso constante, obter os resultados analíticos que indicam uma proporção metal:

Tabela 1 : - INTERVALOS DE FUSÃO E COLORAÇÃO DOS COMPOSTOS OBTIDOS

Composto	Cor	Intervalo de fusão (°C)
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	azul	188,7 - 189,6
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	verde-claro	157,2 - 157,8
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	branco	151,0 - 151,3
$[\text{Mn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	rosa-claro	96,0 - 101,8
$[\text{Co}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	azul	100,8 - 103,5
$[\text{Ni}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	alaranjado	119,8 - 120,0
$[\text{Cu}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	verde-claro	107,6 - 108,2
$[\text{Zn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	branco	105,7 - 107,6
$[\text{Mn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	rosa-claro	98,0 - 101,0
$[\text{Co}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	azul	138,1 - 139,0
$[\text{Ni}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	alaranjado	148,4 (d)
$[\text{Cu}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	verde-claro	162,2 - 162,9
$[\text{Zn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	branco	142,0 - 142,6

(d) - decomposição

ligante de 1:1 nos cloretos e 1:2 nos nitratos e percloratos . Não conseguimos preparar os complexos dos cloretos de Mn e Ni, pois não obtivemos estequiometrias definidas. Os resultados teóricos e experimentais das análises expressos em porcentagens de metal, carbono, nitrogênio e hidrogênio, encontram-se na Tabela 2.

3-1-3) Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

3-1-3-1) Espectro do ligante Mf_2POCl

Análise do Espectro na Região de Absorção do Grupo PO

Devido ao considerável desenvolvimento da química do fósforo durante as últimas décadas, o estudo de suas absorções características na região infravermelho tomou um grande impulso. Embora os estudos de alta resolução destes espectros vibracionais não sejam muito detalhados a existência de uma grande quantidade de trabalhos que correlacionam empiricamente as absorções infravermelho características na região $5000-400\text{ cm}^{-1}$ com várias estruturas químicas dos compostos de fósforo, apesar de existirem certas limitações quanto a isto (70), coloca o espectro infravermelho entre as técnicas mais usadas no diagnóstico da estrutura e análise dos compostos de fósforo.

Muitos trabalhos envolvendo estudos espectroscópicos infravermelho de compostos fosforados, em especial dos compostos fosforila foram publicados a partir de 1951 (71-82). Estabeleceu-se, através destes estudos, que o intervalo de frequência de estiramento para o grupo P-O é de $1450-1080\text{ cm}^{-1}$, sendo que a grande maioria dos compostos apresentam absorção no intervalo de $1320-1200\text{ cm}^{-1}$.

Entre os efeitos que influem na força de ligação P-O, aumentando ou diminuindo sua frequência de estiramento, aqueles

Tabela 2 : - RESUMO DOS RESULTADOS ANALITICOS

Composto	Análise (%)											
	Metal			C			N			H		
	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	15,33	15,10	24,99	25,93	7,29	7,05	4,19	5,33				
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	16,33	16,69	24,70	24,87	7,20	-	4,14	5,06				
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	16,72	16,94	24,58	25,36	7,17	6,52	4,13	5,61				
$[\text{Mn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	7,98	7,62	27,92	28,56	12,21	-	4,68	7,88				
$[\text{Co}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	8,51	8,52	27,76	28,10	12,14	11,84	4,66	6,55				
$[\text{Ni}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	8,48	8,32	27,77	26,17	12,14	12,46	4,66	5,69				
$[\text{Cu}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	9,12	9,28	27,58	28,81	12,06	12,20	4,63	6,19				
$[\text{Zn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	9,36	9,30	27,51	27,79	12,03	-	4,62	6,05				
$[\text{Mn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	7,20	7,29	25,18	24,99	7,34	7,40	4,23	6,68				
$[\text{Co}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	7,68	7,29	25,05	25,43	7,30	7,36	4,20	6,67				
$[\text{Ni}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	7,66	7,62	25,06	25,61	7,31	7,34	4,21	6,24				
$[\text{Cu}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	8,23	8,48	24,90	25,18	7,26	-	4,18	6,42				
$[\text{Zn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	8,45	8,46	24,84	25,60	7,24	6,79	4,17	5,67				

decorrentes da complexação e da natureza dos grupos substituintes no átomo de P, são de grande importância.

Observou-se que quando o grupo fosforila está envolvido na formação de complexos metálicos sempre ocorre um abaixamento de sua frequência de estiramento. Cotton e colaboradores (11) propuseram uma explicação para isto. Consideraram, a partir do caráter de dupla ligação do P-O que três efeitos decorrentes da formação do complexo devem influir sobre a força dessa ligação. Dois destes efeitos tendem a aumentar a constante de força K_{PO} : o acoplamento dos dois osciladores P-O e O-M, e o efeito indutivo da coordenação que favorece a ligação σ - $P^+ \rightarrow O^-$. Ao mesmo tempo, ocorre um enfraquecimento da "retro-doação" $p_{\pi} \leftarrow d_{\pi} (O^- \rightarrow P^+)$ e em consequência uma diminuição da constante de força e portanto da frequência ν_{PO} .

Como invariavelmente foram observados deslocamentos desta frequência para regiões menos energéticas do espectro vibracional, o último efeito citado deve ser dominante sobre os outros dois.

Quando não há ligação externa ao átomo de oxigênio da fosforila, verificou-se que as variações nas frequências de vibração do grupo P-O são devidas às diferentes polaridades desta ligação que são, por sua vez, controladas pelas eletronegatividades dos grupos substituintes no átomo de fósforo.

Alguns autores (76, 81, 83), examinando as frequências de estiramento fosforila para vários compostos estabeleceram uma relação linear entre ν_{PO} e as eletronegatividades dos grupos substituintes no átomo de fósforo, concluindo que grupos fortemente eletronegativos induzem uma maior carga positiva no átomo de fósforo, aumentando assim, a "retro-doação" do O ao P e em consequência aumentando a frequência de estiramento da fosforila.

A única informação que obtivemos na literatura sobre o infravermelho do composto dimorfolino cloro-fosfinóxido foi a sua publicação no Sadtler Standard Spectra (84). Pelo fato -

de nada ter sido encontrado sobre as atribuições mais prováveis às suas frequências de vibração, nosso trabalho se resumiu a um tratamento especulativo, baseado na comparação com espectros de outros fosfinóxidos na mesma região. Isto foi possível de ser feito, uma vez que não era nosso objetivo um estudo vibracional teórico.

Como já foi mencionado anteriormente, as absorções características do grupo fosforila estão no intervalo de 1415 a 1080 cm^{-1} , sendo que um aumento geral de ν_{PO} ocorre com o aumento da eletronegatividade dos grupos substituintes.

Segundo Thomas e Chittenden (81) essas observações foram confirmadas para uma série de novecentos compostos de fósforo, distribuídos entre sessenta e nove tipos diferentes, para alguns dos quais verificaram a seguinte generalização: para compostos dos tipos R_3PO , R_2POCl e RPOCl_2 (onde R=grupos alquila), os limites de frequência para as vibrações P-O são encontradas nos intervalos: 1150-1133 cm^{-1} , 1215 cm^{-1} e 1258 - 1266 cm^{-1} , respectivamente. Para o composto POCl_3 , onde todos os grupos alquila foram substituídos por átomos de cloro, a frequência de estiramento P-O é indicada como sendo de 1290 cm^{-1} segundo Nakamoto (85) e Bell, e 1300 cm^{-1} , segundo Kuchen (79).

Para os compostos $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{POCl}$ e $\text{Me}_2\text{NPOCl}_2$, as atribuições feitas ao estiramento da fosforila são, respectivamente, 1215, 1241 e 1275 cm^{-1} (86), o que vem a confirmar as observações anteriores. Além destes, muitos outros trabalhos confirmam o mesmo (87, 88, 89).

Segundo Christol e Christol (82) a frequência de estiramento P-O no composto MfPOCl_2 é de 1277 cm^{-1} , atribuição que foi feita com relativa facilidade numa região do espectro rica em bandas intensas, (1085-1277), devido ao fato desta banda ser bastante forte, característica de estiramento P-O. Para o composto Mf_3PO , Donoghue (43) encontrou a banda a 1203 cm^{-1} como sendo devida ao estiramento da fosforila.

No espectro do Mf_2POCl que obtivemos (fig.2) observa

mos algumas bandas entre 1320 e 1100 cm^{-1} , às quais poderíamos atribuir a frequência de estiramento P-O. Considerando-se a generalização feita quanto a relação entre os valores de ν_{PO} e o efeito dos substituintes que se ligam ao átomo de fósforo, em especial quanto aos resultados obtidos para MfPOCl_2 e Mf_3PO , esperávamos em nosso caso, um valor intermediário entre 1277 e 1203 cm^{-1} , entretanto, as bandas que observamos neste intervalo são de intensidade média e fraca, sendo que a única banda forte, bem característica do estiramento P-O, foi encontrada numa região do espectro, correspondente a 1101 cm^{-1} (com ombro a 1106 cm^{-1}). Este valor baixo do ν_{PO} observado talvez seja devido a efeitos estéricos causados pelos grupos morfolino volumosos, que conduziriam a uma maior abertura do ângulo NPN, às expensas do fechamento dos ângulos NPCl, dando por consequência um aumento no caráter p da ligação P-O e portanto um abaixamento de sua frequência de ligação pela diminuição da força de ligação.

Além desta banda a 1101 cm^{-1} ser bastante característica de estiramento P-O devido à sua intensidade, ela sofre deslocamentos para regiões menos energéticas nos espectros de todos os compostos de coordenação que preparamos, o que é mais um indício de que ela seja devida ao estiramento P-O e que a complexação com o metal se faça através do átomo de oxigênio.

Análise do Espectro na Região de Absorção do Grupo PN

O estudo do vibrador P-N apresenta na maioria dos casos, maior dificuldade do que do vibrador P-O pois não se encontram na literatura correlações satisfatórias para essa ligação, tornando-se difícil decidir entre os vários intervalos de frequências que são propostos por diferentes autores.

Segundo um grande número de trabalhos (71, 82, 90-93) o intervalo de frequência da vibração P-N é de 850-650 cm^{-1} em

bora alguns autores (94, 95) afirmem que muitos compostos organofosforados contendo ligações P-N não apresentem nenhuma banda de absorção nesta região.

De acordo com o trabalho de Chittenden e Thomas (95) os valores de ν_{PN} para vários compostos fosforila que contém esta ligação se apresentam no intervalo de 873-1053 cm^{-1} .

No espectro do Mf_2POCl observamos algumas bandas intensas no intervalo de 1049-824 cm^{-1} , sendo que as mais fortes correspondem às frequências de 910 e 872 cm^{-1} (esta última desdobrada a 881 cm^{-1}), provavelmente devidas à frequência de vibração P-N.

3-1-3-2) Espectros dos Compostos de Coordenação

Um espectro representativo de um composto de cloreto e de um composto de percloratos em emulsão de nujol na região de 1330-400 cm^{-1} são apresentados nas figuras 3 e 6, respectivamente. Os espectros do ligante livre e de um complexo representativo de nitratos nas regiões de 4000-1330 cm^{-1} em emulsão de fluorolube, e de 1330-400 cm^{-1} em nujol são apresentados nas figuras 1, 4, 2 e 5, respectivamente.

Análise dos Espectros na Região de Absorção dos Grupos PO e PN

As atribuições feitas para as frequências de estiramento P-O e P-N a partir dos espectros do Mf_2POCl e dos complexos com este ligante, estão indicados na Tabela 3.

Os resultados assim obtidos, nos indicam que para todos os complexos houve um deslocamento da banda correspondente à frequência de estiramento do grupo fosforila ν_{PO} para regiões menos energéticas em relação à banda observada no ligam-

Tabela 3 : - DADOS DO INFRAVERMELHO (cm^{-1})

Composto	\checkmark PO	\checkmark PN
Mf_2POCl	1101(F), 1106(o)	910(F), 872(F)
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	1093(F)	906(m), 886(m), 876(m), 866(m)
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	1096(F)	892(m), 868(F)
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	*1088(F), 1095(F)	899(m), 883(m), 875(m), 861(F)
$[\text{Mn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	1098(F)	909(F), 900(F), 894(f), 871(m)
$[\text{Co}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	1094(F)	901(f), 883(m), 872(m), 861(m)
$[\text{Ni}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	1098(F)	894(m), 908(o), 872(F), 883(o)
$[\text{Cu}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	1098(F)	895(m), 911(f), 872(F), 884(f)
$[\text{Zn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	1095(F)	902(m), 885(m), 862(m), 873(m)
$[\text{Mn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	**1094(F)	900(f), 909(o), 894(o), 871(m)
$[\text{Co}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	**1095(F)	901(f), 883(f), 872(m), 861(f)
$[\text{Ni}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	**1090(F)	872(F), 882(o)
$[\text{Cu}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	*1098(F)	893(m), 897(o), 869(F), 864(o)
$[\text{Zn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	*1092(F)	900(f), 884(f), 875(f), 862(f)

(*) banda desdobrada em dois picos; (**) região de absorção do perclorato;

F=forte; f=freca; m=média; o=ombro.

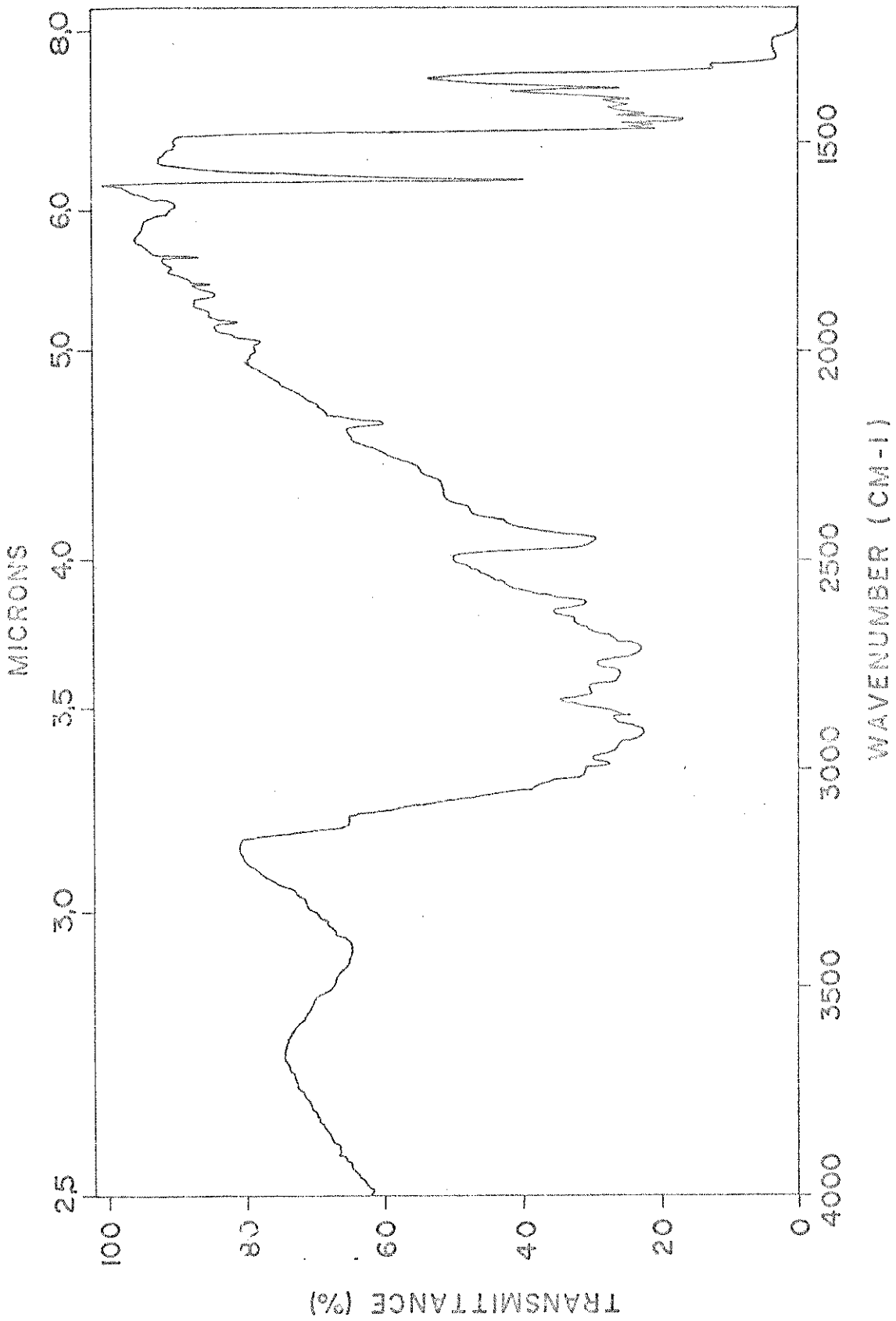


Fig.1 - Espectro do Mf_2POCl em emulsão de fluorolube na região de $4000-1330\text{ cm}^{-1}$.

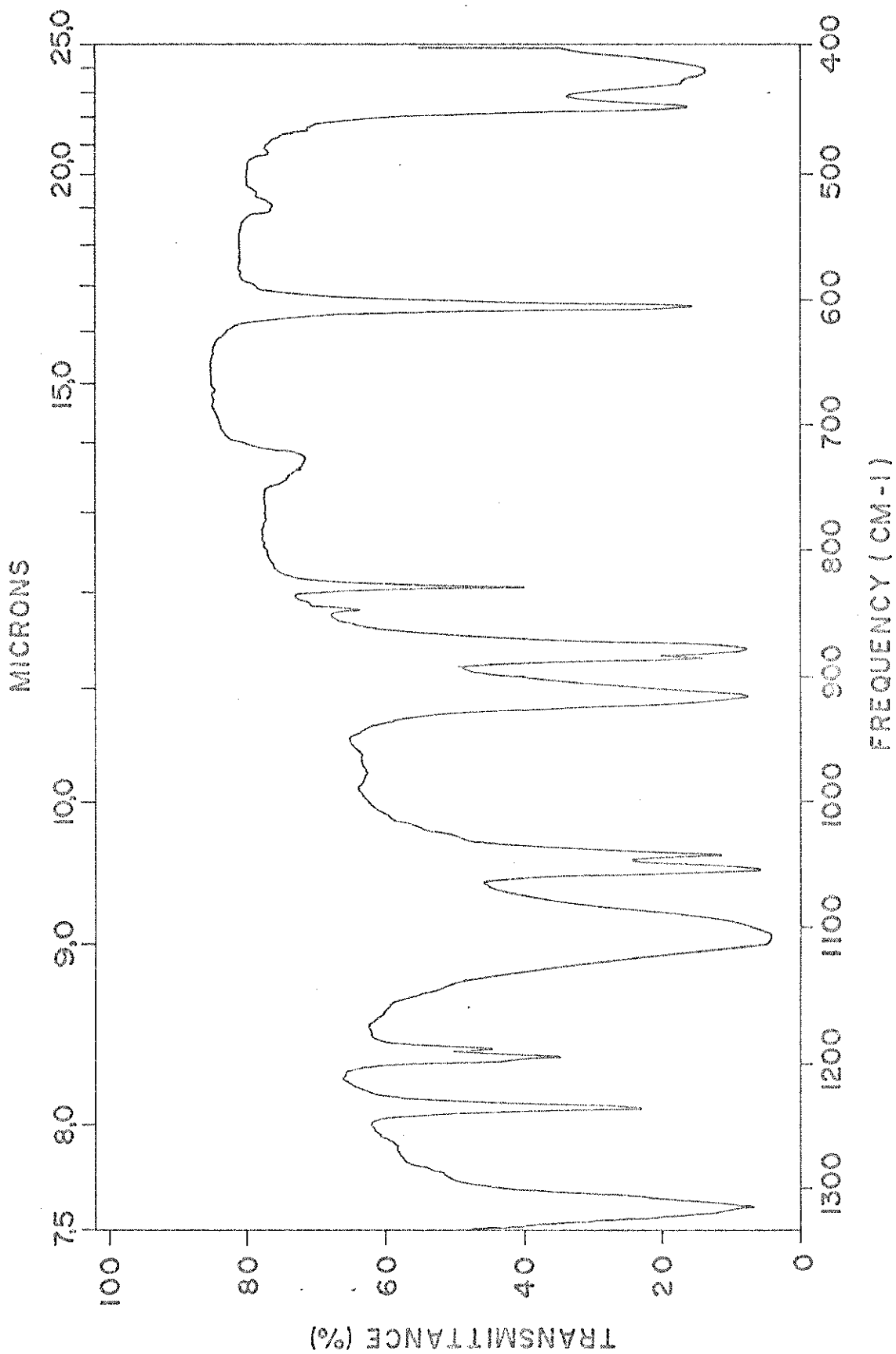


Fig. 2 - Espectro do Mf_2POCl em emulsão de nujol na região de $1330 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

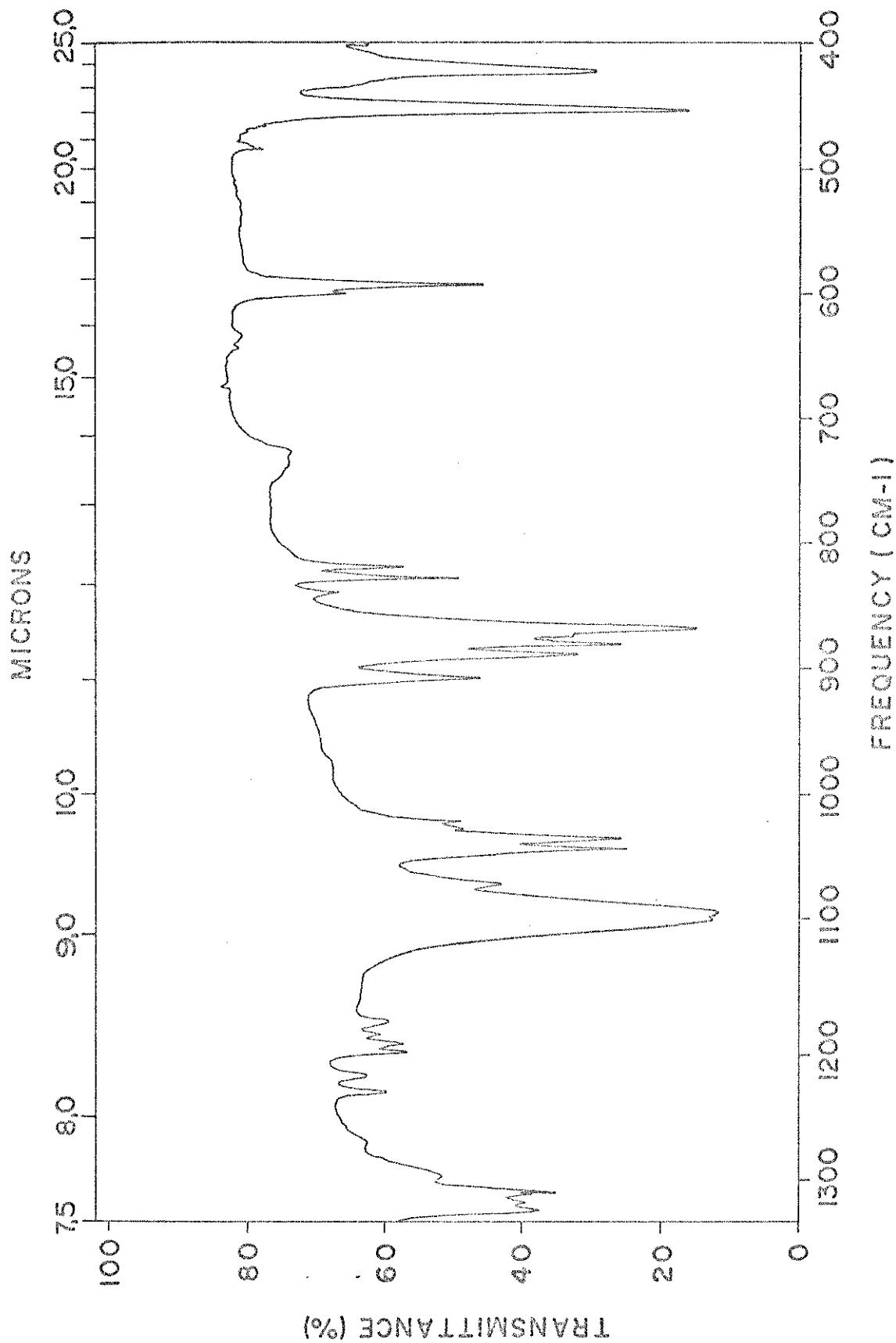


Fig. 3 - Espectro do CoCl_2 . M_2POCl em emulsão de nujol na região de $1330 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

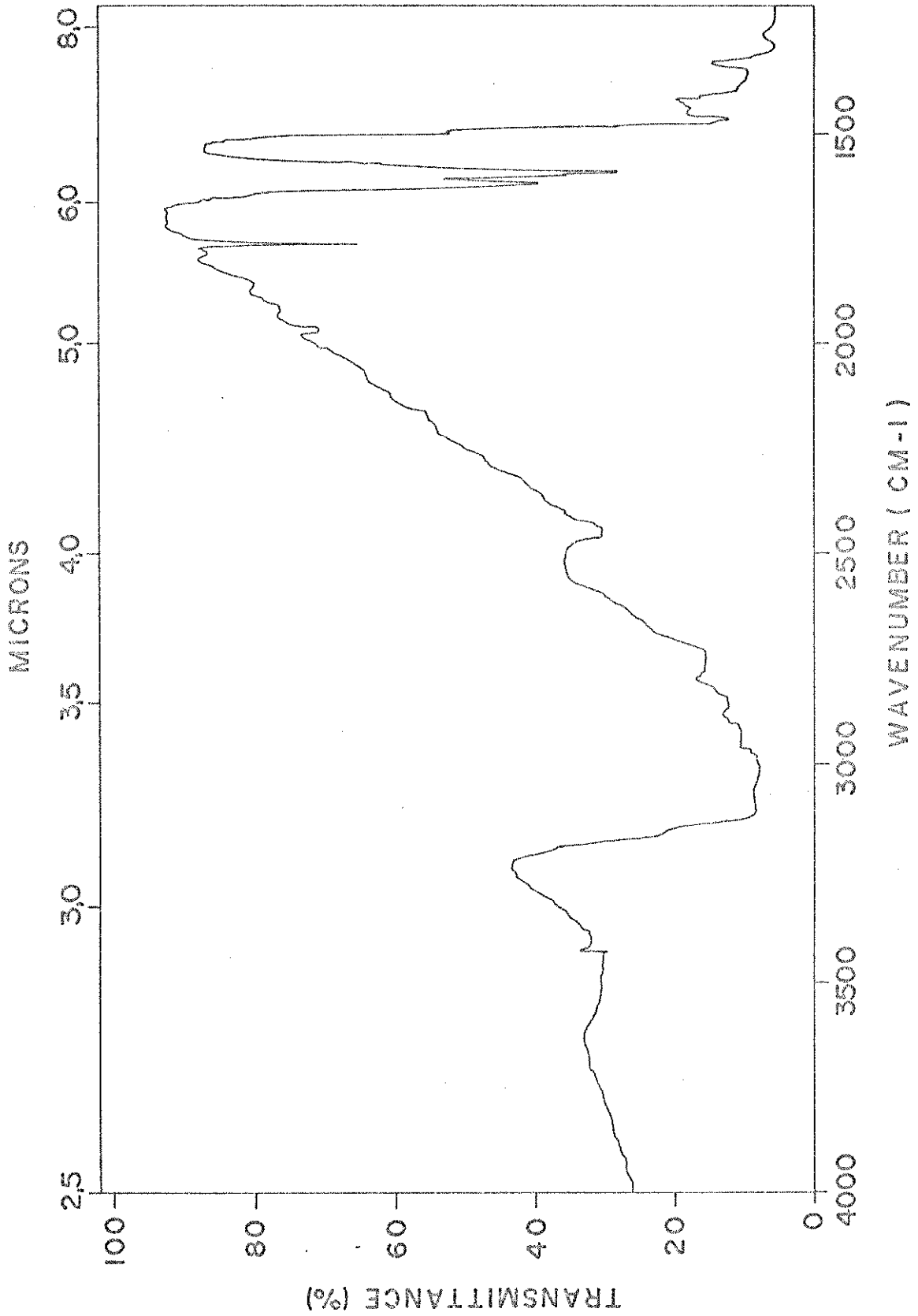


Fig. 4 - Espectro do $[\text{Cu}(\text{Hf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$ em emulsão de fluorolube na região de 4000 - 1330 cm^{-1} .

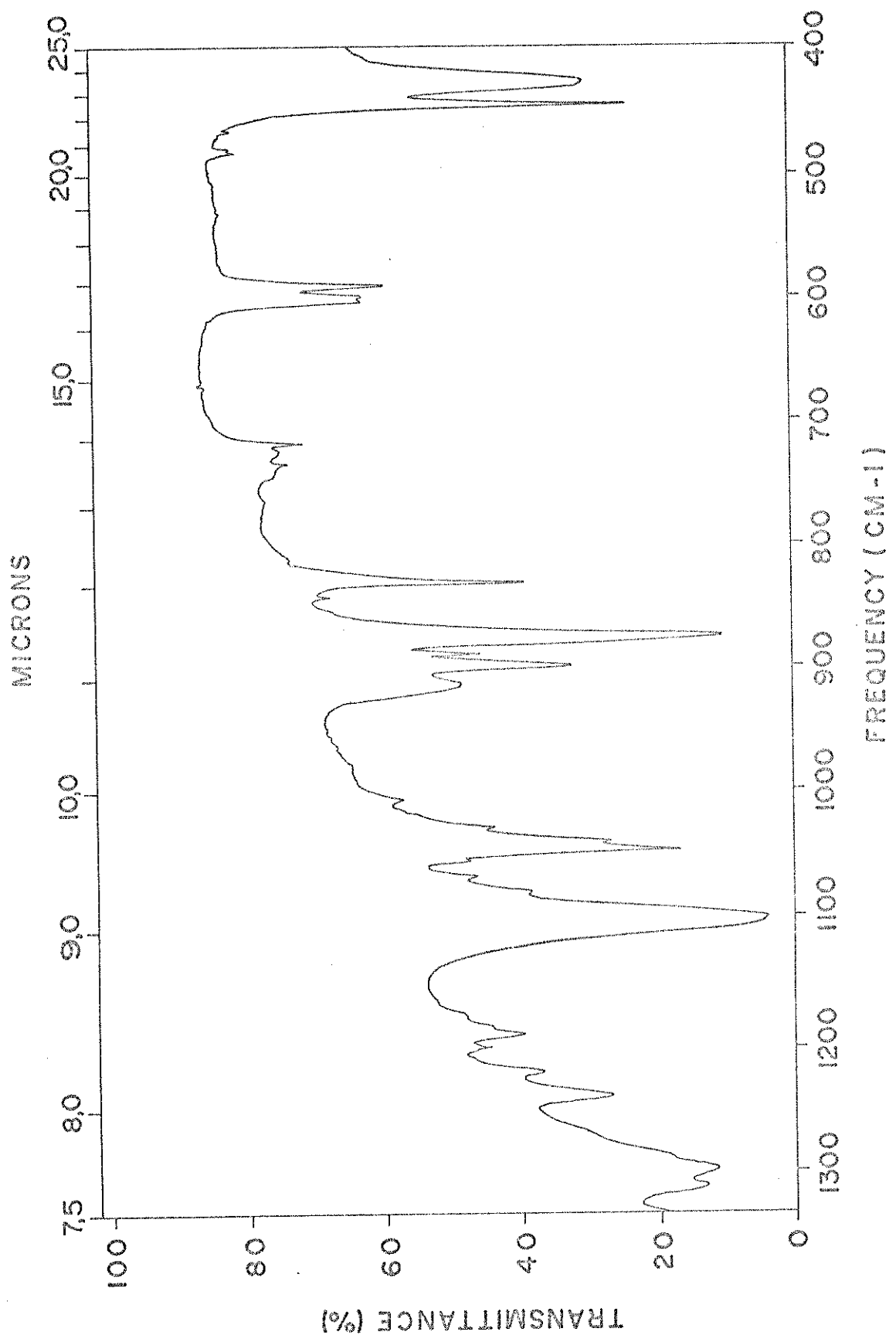


Fig. 5 - Espectro do $[\text{Ca}(\text{MF}_2\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2]$ em emulsão de nujol na região de 1330 - 400 cm^{-1} .

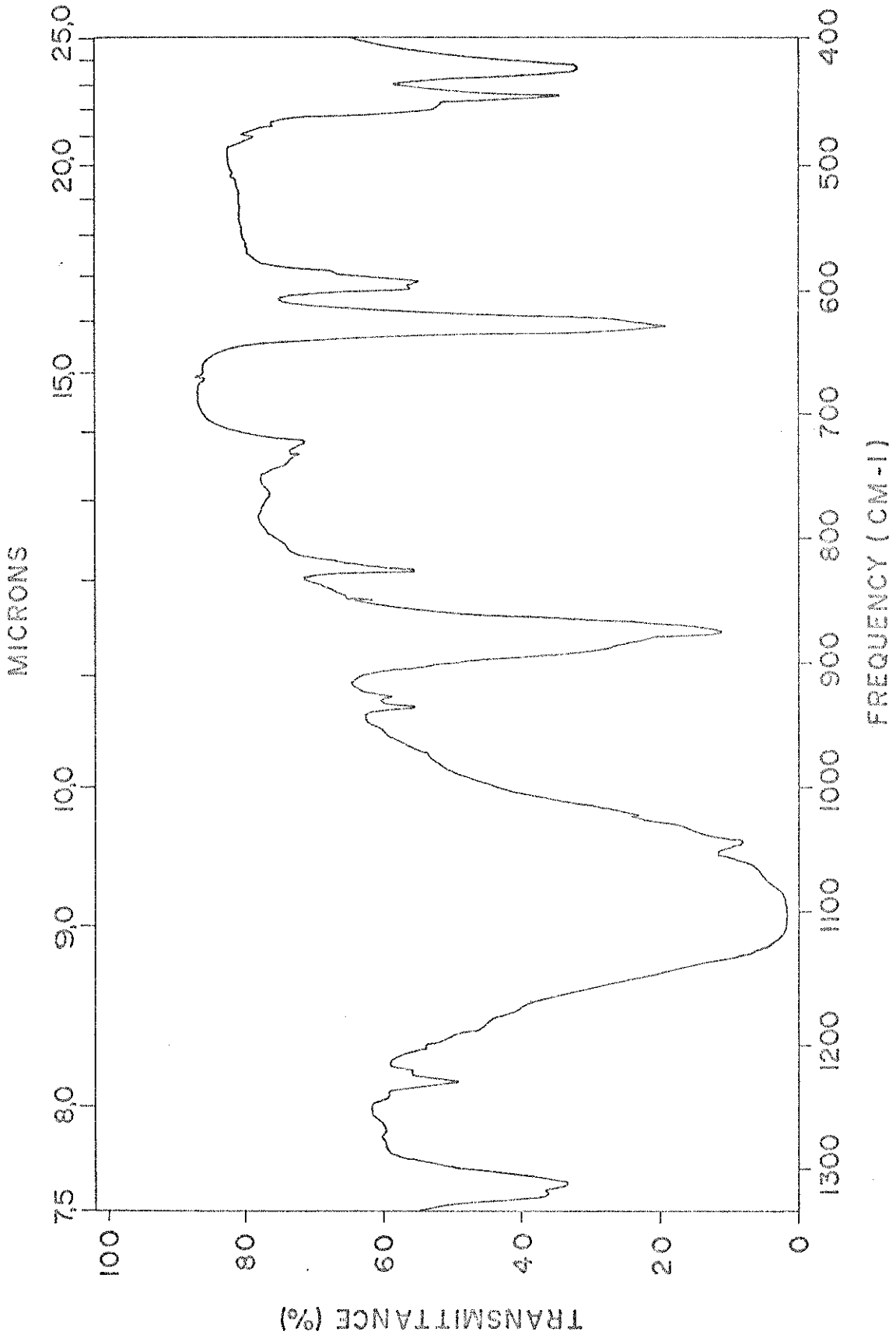


Fig. 6 - Espectro do $[\text{Ni}(\text{MF}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$ em emulsão de nujol na região de 1330 - 400 cm^{-1} .

te (1101 cm^{-1}). Nos complexos de cloreto, o valor médio desse deslocamento foi de 7 cm^{-1} , enquanto nos complexos de nitrato, a média correspondeu a 5 cm^{-1} . Nos complexos de perclorato não foi possível avaliar a grandeza do deslocamento da banda PO, pois nestes compostos ela se encontra encoberta por uma forte banda devida ao ânion. Quanto às bandas correspondentes à frequência de estiramento P-N observamos também um deslocamento negativo além de desdobramento das bandas, na maioria dos casos acompanhado de significativa redução na intensidade de absorção. Os deslocamentos foram da ordem de 15 cm^{-1} com respeito à frequência de 910 cm^{-1} observada no ligante livre. Estes efeitos sobre as frequências de estiramento P-O e P-N decorrentes da complexação nos sugerem que a coordenação do ligante ao íon metálico ocorre, muito provavelmente, através do átomo de oxigênio da fosforila e também pelo átomo ou átomos de nitrogênio dos grupos morfolino, tratando-se assim de um ligante bi ou ainda tridentado. Evidentemente, apenas estas informações não são suficientes para uma afirmação categórica de que ocorra este tipo de coordenação, entretanto, pelos resultados encontrados para as medidas de condutância molar (item 3-2-1) e para os espectros eletrônicos (item 3-2-2), as simetrias propostas para os íons metálicos fazem supor que haja uma coordenação bidentada do ligante ao metal nos compostos de percloratos e nitratos e tridentado nos compostos de cloretos.

Análise dos Espectros na Região de Absorção do Grupo Nitrato

Segundo os estudos feitos por Addison e colaboradores (96), o nitrato tem uma grande tendência em atuar como ligante, tendo sido propostos vários modos de coordenação para este grupo, dos quais os mais comuns estão na fig. 7.

O íon nitrato tem uma simetria relativamente alta ,

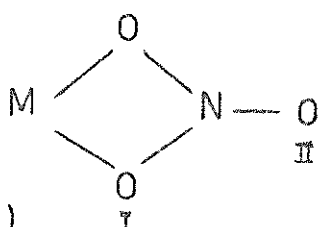
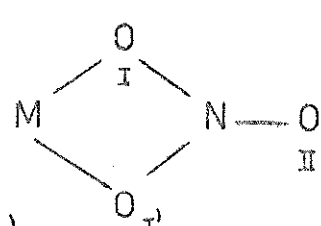
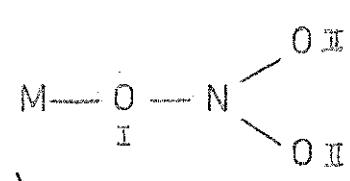
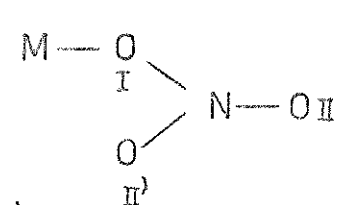
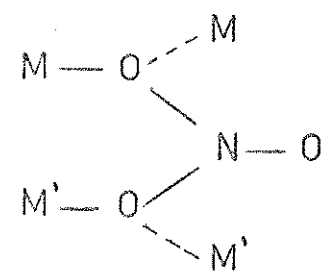
Geometria	Descrição	Grupo Pontual
<p>(a)</p> 	<p>simetricamente bidentado</p>	<p>C_{2v}</p>
<p>(b)</p> 	<p>antissimetrica- mente bidentado</p>	<p>C_s</p>
<p>(c)</p> 	<p>unidentado</p>	<p>C_{2v}</p>
<p>(d)</p> 	<p>unidentado</p>	<p>C_s</p>
<p>(e)</p> 	<p>Ponte (s-s ou a-a)</p>	<p>C_{2v}</p>

Fig. 7 - Alguns dos Possíveis Modos de Coordenação do Grupo Nitrato.

D_{3h} (97), com uma banda forte a 1390 cm^{-1} , devida ao estiramento N-O duplamente degenerado (ν_3). Existem também dois modos de deformação ativos no infravermelho, um dos quais é duplamente degenerado, a 830 cm^{-1} (ν_2) e 720 cm^{-1} (ν_1). Os modos de estiramento N-O totalmente simétricos são proibidos no infravermelho para o nitrato iônico.

Quando este grupo torna-se coordenado por qualquer um dos modos indicados na fig. 7, sua simetria é reduzida de D_{3h} quase unicamente para C_{2v} , pois as estruturas (a), (c) e (e) foram verificadas para a grande maioria dos compostos com nitrato coordenado. Com esta redução de simetria, seis bandas ativas no infravermelho permitem uma fácil distinção entre nitrato iônico e nitrato coordenado: uma banda entre $1034 - 970\text{ cm}^{-1}$ (ν_2), proibida no nitrato iônico, duas bandas entre $1531-1481\text{ cm}^{-1}$ e $1290-1253\text{ cm}^{-1}$ (ν_1), uma banda entre $820-781\text{ cm}^{-1}$ (ν_6) e duas bandas fracas em 730 e 713 cm^{-1} , nem sempre observadas simultaneamente. Entretanto, pelo fato das duas formas mais comuns de nitrato coordenado (a) e (c) terem a mesma simetria e portanto o mesmo número de modos vibracionais ativos no infravermelho, torna-se quase impossível, apenas através do infravermelho, distinguir entre ligantes nitrato uni e bidentados (98). Um dos critérios que auxilia, ainda que de maneira não genérica nesta identificação é a análise das posições das bandas correspondentes às duas frequências de estiramento N-O mais altas, de modo que para a coordenação simetricamente bidentada verificou-se uma maior separação das duas bandas de mais alta frequência, do que no caso da coordenação unidentada.

De uma série de dados compilados da literatura (99-101), parece evidente que a banda de mais alta frequência do nitrato bidentado está acima de 1600 cm^{-1} , separada da outra banda de frequência alta, cerca de 350 cm^{-1} , apesar de que bandas de nitrato bidentado nem sempre apareçam nestas posições (102); portanto, apenas a análise do infravermelho não permite uma distinção muito clara sobre a coordenação monodentada ou

bidentada dos grupos nitratos.

Na Tabela 4 estão indicadas as atribuições feitas às prováveis frequências de absorção dos grupos nitrato nos compostos de coordenação que obtivemos.

Em todos observamos uma banda intensa ao redor de 1390 cm^{-1} , provavelmente devida ao estiramento N-O duplamente degenerado (ν_3), uma banda de intensidade média por volta de 822 cm^{-1} (ν_2) e uma banda de intensidade fraca ao redor de 715 cm^{-1} (ν_1).

Além destas observações, o fato de não ter sido verificada nenhuma banda entre 1030 e 970 cm^{-1} (proibida no nitrato iônico), parece evidente que não há grupos nitrato coordenados nos complexos obtidos.

Tabela 4 : - FREQUENCIAS ATRIBUÍDAS AO GRUPO NITRATO NO INFRA-VERMELHO

Composto	$\nu_3 (\text{cm}^{-1})$	$\nu_2 (\text{cm}^{-1})$	$\nu_1 (\text{cm}^{-1})$
$[\text{Mn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	1360-1390	822	714
$[\text{Co}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	1380-1400	812	716
$[\text{Ni}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	1390	800	714
$[\text{Cu}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	1360-1400	-	715
$[\text{Zn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	1360-1380	823	715

Análise dos Espectros na Região de Absorção do
Grupo Perclorato

É bastante conhecida a pequena tendência que o íon - perclorato tem de atuar como ligante, apresentando-se na maioria dos casos como um ânion não coordenado, de simetria $T_d(103)$. Vários estudos (98, 104-106) sobre a estrutura de complexos percloratos com metais de transição entretanto, evidenciaram casos em que este íon está coordenado como ligante unidentado, de simetria C_{3v} , ou como ligante bidentado, apresentando uma simetria C_{2v} . Assim, conforme o número de bandas ativas no infravermelho correspondentes às formas T_d , C_{3v} ou C_{2v} que são respectivamente, 2, 6 e 9, é possível distinguir qual a vizinhança do grupo perclorato.

A partir dos resultados de inúmeros trabalhos envolvendo o espectro infravermelho de complexos com percloratos de metais de transição-d (98, 104-113), principalmente daqueles publicados por Hathaway e colaboradores (98, 107), verificou-se que as duas bandas do íon perclorato ativas no infravermelho correspondem às frequências triplamente degeneradas dos modos de estiramento assimétrico a $1110\text{ cm}^{-1}(\nu_3)$ e de deformação assimétrica a $632\text{ cm}^{-1}(\nu_4)$. As bandas ao redor de $930\text{ cm}^{-1}(\nu_1)$ e $460\text{ cm}^{-1}(\nu_2)$ correspondentes, respectivamente, às frequências não degenerada e duplamente degenerada dos modos de deformação simétrica, são proibidas no infravermelho, embora tenha sido verificado, inúmeras vezes, uma banda fraca a 932 cm^{-1} devido à perturbação por uma vizinhança não simétrica ao íon perclorato.

Quando o grupo ClO_4^- atua como ligante unidentado, ocorre um abaixamento da simetria T_d para C_{3v} , aparecendo seis bandas ativas no infravermelho ao redor de $1120(\nu_4)$, $1040(\nu_1)$, $930(\nu_2)$, $630(\nu_3)$, $600(\nu_5)$ e $460(\nu_6)\text{ cm}^{-1}$.

Em compostos contendo grupos percloratos bidentados a simetria é ainda mais baixa, passando a C_{2v} , com oito bandas

ativas no infravermelho, cujas frequências estão ao redor de 1200 (ν_8), 1130 (ν_6), 1030 (ν_1), 930 (ν_2), 650 (ν_3), 630 (ν_7), 615 (ν_9) e 460 (ν_4) cm^{-1} . A banda ao redor de 436 cm^{-1} , correspondente a ν_5 é proibida no infravermelho, sendo ativa apenas no Raman.

Na Tabela 5 estão indicadas as atribuições feitas para as prováveis frequências das vibrações do perclorato nos compostos obtidos. Em todos eles, observamos uma banda larga e muito forte na região de 1100 cm^{-1} . Além desta banda, que parece ser devida ao estiramento assimétrico (ν_3) do íon perclorato, uma banda forte ao redor de 626 cm^{-1} correspondente à deformação assimétrica (ν_4) e bandas fracas entre 934-925 cm^{-1} , nos compostos de Mn, Ni e Zn, ausentes nos compostos de Co e Cu, sugerem que não há grupos percloratos coordenados nestes compostos.

Tabela 5 : - FREQUENCIAS ATRIBUIDAS AO GRUPO PERCLORATO NO INFRAVERMELHO

Composto	ν_3 (cm^{-1})	ν_1 (cm^{-1})	ν_4 (cm^{-1})
$[\text{Mn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	1103	932,925	626,620(o)
$[\text{Co}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	1107	-	625
$[\text{Ni}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	1102	933,925	626
$[\text{Cu}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	1098	-	624
$[\text{Zn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	1106	934,925	627,622(o)

3-1-4) Diagramas de Difração de Raios-X

Nas Tabelas 6, 7 e 8, estão indicados os resultados dos diagramas de raios-x pelo método do pó para os compostos de co ordenação que preparamos. Primeiramente avaliamos, através dos difratogramas, as posições das linhas correspondentes aos ângu los 2θ e as respectivas intensidades relativas das linhas, I/I_0 . Com o uso de tabelas adequadas (114), fizemos a conver - são dos ângulos medidos, 2θ , em distâncias interplanares, d , cujos valores, juntamente com as respectivas intensidades das linhas, I/I_0 , nos permitiram estabelecer, por comparação, as séries isombrfas existentes entre os compostos estudados: os compostos dos cloretos de cobalto e zinco formam uma série - isomorfa. Os compostos dos nitratos de manganês, cobalto e zin co são isomorfos entre si. Os compostos dos percloratos de co balto, níquel, cobre e zinco formam outra série isomorfa.

3-1-5) Termogravimetria

A fim de obtermos algumas informações sobre a estabi lidade térmica dos compostos aqui estudados, realizamos a aná- lise termogravimétrica dos mesmos, empregando o método de aque- cimento dinâmico (68), com uma velocidade constante, igual a $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 9 e as curvas termogravimétricas representativas de um dos compos- tos de cloretos, nitratos e percloratos, encontram-se nas figu ras 9, 10 e 11, respectivamente.

Para efeito de comparação indicamos na fig. 8, a cur va termogravimétrica do ligante (Mf_2POCl), onde observamos a perda total de massa em uma só etapa, no intervalo de 121-235 $^\circ\text{C}$, não sobrando qualquer resíduo.

As perdas de massa foram consideradas a partir das inclinações das linhas de base dos termogramas havendo, de um

Tabela 6 : - DIAGRAMAS DE RAIOS-X DOS COMPOSTOS
DE FÓRMULA $MCl_2 \cdot nF_2POCl$

Co		Zn	
I/I_0	d	I/I_0	d
1,60	13,08	-	-
4,73	11,62	2,48	11,62
1,20	11,18	-	-
2,13	11,04	1,29	11,04
1,13	10,52	-	-
1,20	9,82	-	-
1,33	9,45	1,05	9,45
2,80	8,46	-	-
1,00	8,26	-	-
7,47	8,11	4,76	8,11
1,67	7,28	2,48	7,28
10,00	7,13	2,48	7,13
4,53	7,05	1,76	7,02
2,00	6,48	2,38	6,44
2,53	6,28	2,48	6,23
2,27	6,17	-	-
5,33	5,96	1,14	5,85
1,94	5,86	1,00	5,75
3,13	5,68	1,29	5,66
1,53	5,47	-	-
1,53	5,34	-	-
1,80	5,08	1,10	5,08
1,67	4,96	-	-
2,73	4,92	-	-
1,33	4,75	1,48	4,76
1,33	4,47	-	-
1,14	3,86	1,10	3,86

Tabela 7 : - DIAGRAMAS DE RAIOS-X DOS COMPOSTOS

DE FÓRMULA $[M(Mf_2POCl)_2](NO_3)_2$

Mn		Co		Zn	
I/I _o	d	I/I _o	d	I/I _o	d
9,10	14,01	1,06	12,89	-	-
4,58	11,86	4,02	11,38	3,73	11,55
1,69	10,97	3,59	10,91	2,09	11,04
-	-	1,37	10,21	-	-
-	-	1,20	9,82	-	-
-	-	1,13	9,40	1,00	9,40
1,33	8,79	1,27	9,21	1,00	8,62
7,11	8,49	3,42	8,42	5,23	8,46
2,53	8,34	2,68	8,34	-	-
1,81	8,14	5,35	8,11	5,88	8,14
5,42	7,62	4,72	7,62	2,62	7,65
-	-	1,00	7,43	-	-
5,06	7,52	2,00	7,28	1,11	7,30
10,00	7,08	10,00	7,08	10,00	7,10
8,67	6,58	2,75	6,60	4,48	6,60
-	-	1,06	6,53	1,00	6,51
-	-	1,34	6,48	-	-
2,77	6,39	2,45	6,37	1,31	6,39
3,25	6,32	1,16	6,25	-	-
3,50	6,12	1,00	6,15	-	-
2,41	5,94	5,75	5,94	5,72	5,98
-	-	2,04	5,86	-	-
3,61	5,66	3,52	5,68	2,94	5,69
3,01	5,59	1,59	5,45	1,50	5,52
2,53	4,94	2,11	4,92	1,44	4,92
-	-	1,97	4,75	1,64	4,65
1,81	4,71	1,76	4,73	-	-
-	-	1,00	4,62	-	-
1,69	4,25	1,65	4,35	1,11	4,35
2,29	4,07	1,48	4,06	-	-
-	-	1,00	3,97	-	-
-	-	1,34	3,86	1,45	3,86

Tabela 8 : - DIAGRAMAS DE RAIOS-X DOS COMPOSTOS

DE FÓRMULA $\left[M(Mf)_2 PO_4 \right]_2 (ClO_4)_2$

Co		Ni		Cu		Zn	
I/I _o	d	I/I _o	d	I/I _o	d	I/I _o	d
1,55	13,09	1,55	12,89	2,15	13,08	1,91	13,08
2,00	11,47	2,20	11,78	-	-	6,90	11,47
3,30	10,99	1,30	10,77	1,08	11,04	3,34	11,01
1,00	10,33	-	-	1,13	9,82	-	-
1,00	10,04	-	-	-	-	-	-
3,50	8,45	1,07	8,79	3,44	8,71	3,10	8,82
3,00	8,40	-	-	1,18	8,41	3,34	8,45
10,00	8,32	10,00	8,32	6,67	8,33	10,00	8,33
1,30	8,12	-	-	-	-	5,06	8,14
2,90	8,11	1,13	7,98	1,83	7,96	-	-
1,40	7,31	1,00	7,39	-	-	2,08	7,36
2,00	7,28	3,10	7,18	-	-	-	-
6,30	7,20	-	-	10,00	7,21	4,58	7,21
1,10	7,08	-	-	-	-	4,58	7,09
2,60	7,01	1,25	6,99	2,04	6,94	4,11	7,01
9,10	6,70	3,22	6,70	7,74	6,70	4,23	6,70
2,70	6,28	1,13	6,52	1,18	6,28	1,85	6,25
1,60	5,98	-	-	1,29	5,98	2,02	5,97
1,00	5,86	-	-	-	-	3,04	5,88
3,50	5,66	-	-	1,72	5,68	2,68	5,67
3,40	5,45	-	-	-	-	-	-
1,30	5,40	-	-	-	-	1,19	5,43
1,70	5,37	-	-	1,02	5,37	2,86	5,40
1,00	5,15	-	-	1,10	5,15	1,37	5,12
1,50	4,92	-	-	1,24	4,84	1,43	4,92
1,60	4,77	-	-	3,23	4,77	2,14	4,77
1,70	4,48	1,25	4,38	1,29	4,38	-	-
1,40	3,90	-	-	-	-	-	-
1,10	3,79	-	-	1,83	3,85	2,56	3,86

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. A altas temperaturas sempre se observou um patamar horizontal. Para os cloretos as temperaturas de início de decomposição encontram-se no intervalo de 126-176 °C, enquanto que para os nitratos e percloratos esses intervalos correspondem a 86-151 °C e 81-164 °C, respectivamente.

Para todos os complexos de cloretos observamos a primeira etapa da decomposição na faixa de temperatura 305-428 °C, correspondendo à saída de uma molécula de ligante. Uma inflexão posterior, correspondendo à segunda etapa da decomposição, numa faixa de temperatura 508-617 °C sempre foi observada nestes compostos, sendo que a perda de massa não corresponde teoricamente a nenhuma parte definida da molécula. A presença de uma linha horizontal a altas temperaturas indica que não ocorre nenhuma outra perda de massa, permanecendo no final um resíduo correspondendo, no caso dos compostos de manganês e cobalto, aos respectivos óxidos metálicos.

Para todos os compostos de nitratos e percloratos verificamos na primeira etapa da decomposição a perda de massa correspondente à saída simultânea de duas moléculas de ligante com exceção do composto $[\text{Ni}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$, para o qual verificamos na primeira etapa a saída de apenas uma molécula do ligante.

No caso dos nitratos o intervalo de temperatura no qual observamos a primeira etapa da decomposição foi de 232-266 °C enquanto que no caso dos percloratos foi de 221-305 °C.

Para os compostos com nitrato a segunda etapa da decomposição foi observada numa faixa de temperatura de 498-664 °C correspondendo, para os compostos de cobalto, cobre e zinco à saída do respectivo nitrato, provavelmente à sua vaporização, não deixando resíduo. Para os compostos de manganês e níquel

Tabela 9 : - RESULTADOS DAS ANÁLISES THERMOGRAVIMÉTRICAS

Composto	Primeira Etapa			Segunda Etapa			Resíduo		
	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)		Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)		Temperatura (°C)	Acima de:	Massa Teo. - Exp.
		Teo.	Exp.		Teo.	Exp.			
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	176-305	66,23	63,94	360-508	?	15,72	508	19,49	19,92
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	126-428	55,45	65,13	428-517	?	21,07	617	?	13,79
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	169-354	65,14	61,91	364-509	?	23,08	509	?	15,01
$[\text{Mn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	123-247	74,00	73,41	364-560	?	9,63	560	10,31	10,83
$[\text{Co}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	111-232	73,57	72,40	277-581	26,58	26,56	-	-	-
$[\text{Ni}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	86-244	73,59	72,90	318-498	?	10,68	500	10,80	10,88
$[\text{Cu}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	121-256	73,09	74,66	acima de 300	26,91	22,06	-	-	-
$[\text{Zn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	151-262	72,89	72,23	318-664	27,11	27,78	-	-	-
$[\text{Mn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	81-301	66,74	65,31	465-643	?	21,41	646	9,30	9,10
$[\text{Co}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	164-264	66,39	65,11	428-664	33,61	32,55	-	-	-
$[\text{Ni}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	150-305	33,20	33,66	322-549	?	13,86	600	?	52,48
$[\text{Cu}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	131-221	65,99	65,91	230-530	34,00	33,98	-	-	-
$[\text{Zn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	126-288	65,84	64,65	423-737	34,16	35,45	-	-	-

ocorreu, na segunda etapa de decomposição uma perda de massa que não foi correlacionada teoricamente a nenhuma parte definida do composto sendo que em ambos os casos comprovamos, acima de 500 °C a existência de um resíduo correspondente ao óxido metálico. Para os compostos com percloratos observamos, à semelhança dos nitratos, uma segunda perda de massa (no intervalo de temperatura de 549-737 °C), correspondendo, para os compostos de cobalto, cobre e zinco, à saída dos respectivos percloratos, não se observando a presença de qualquer resíduo. Quanto ao composto de manganês observamos na segunda etapa uma perda de massa que não conseguimos correlacionar a nenhuma parte do composto, sendo que acima de 650 °C observamos um patamar horizontal correspondendo ao óxido MnO 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 resultados da Tabela 1) e que todos os compostos são termicamente instáveis, não existindo na fase de vapor, 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 livre.

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.

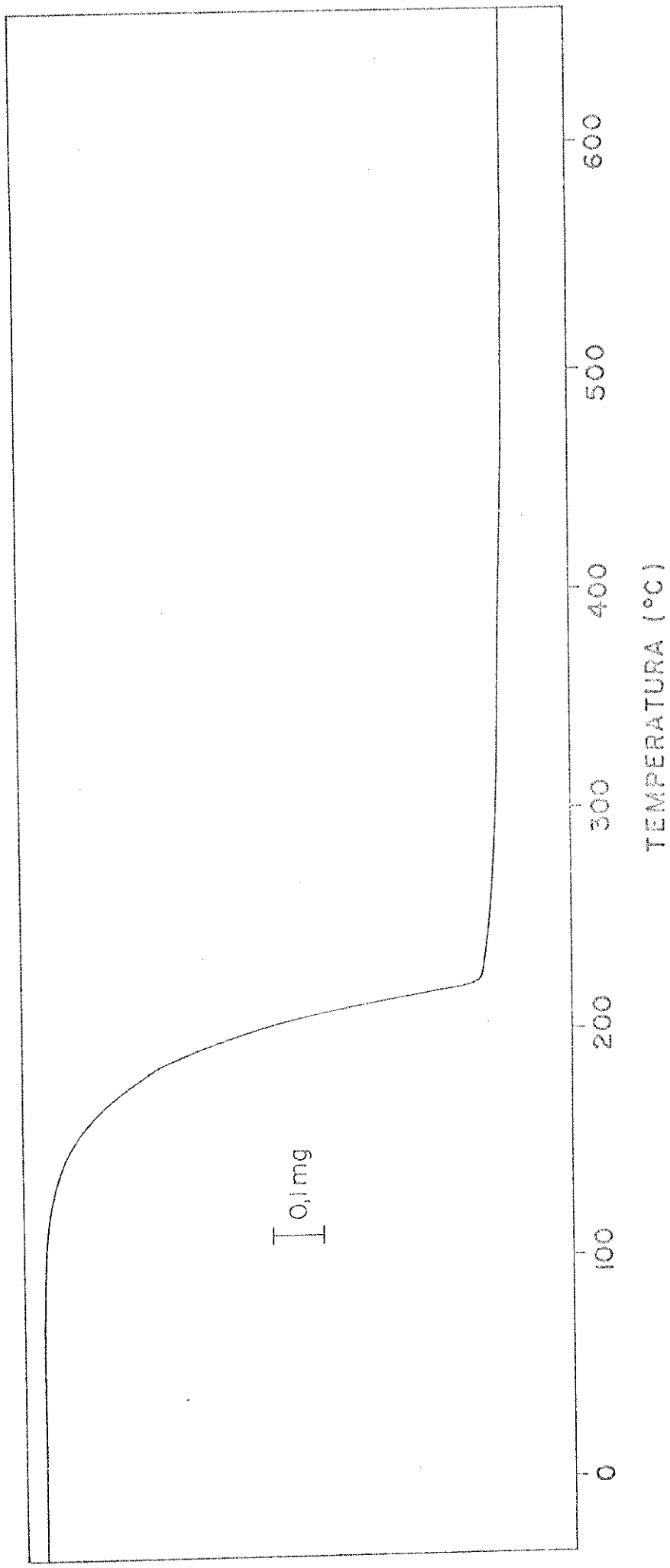


Fig.8 - Curva Termogravimétrica do MnF_2POCl .

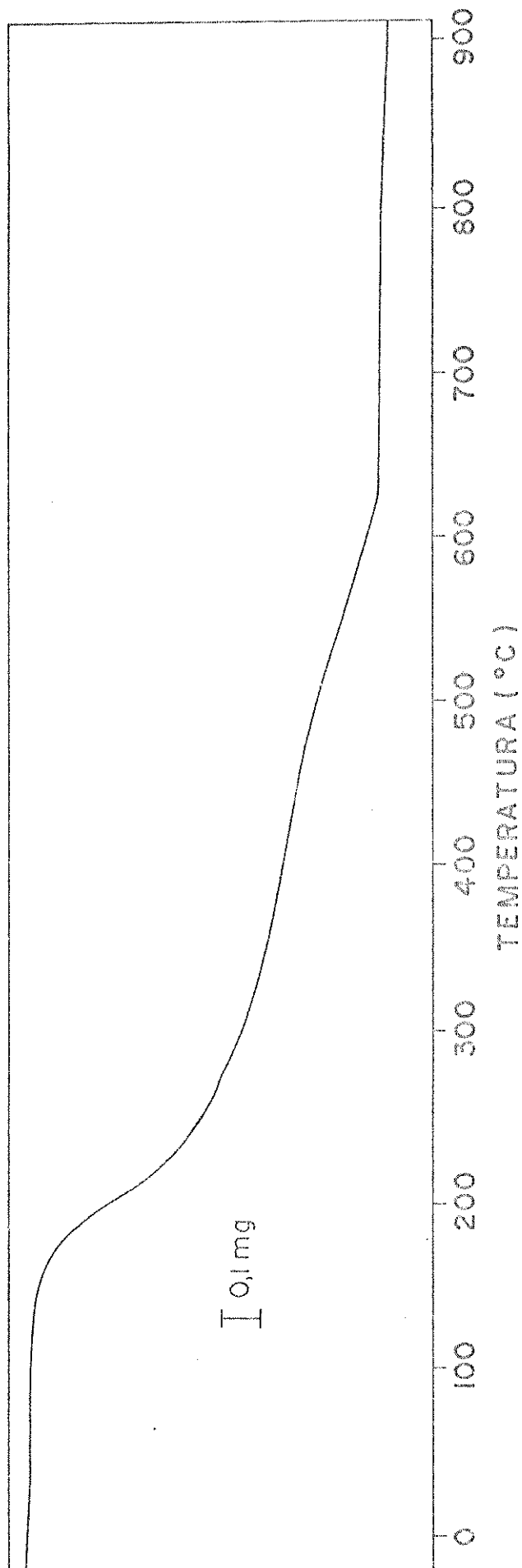


Fig. 9 - Curva Termogravimétrica do $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$.

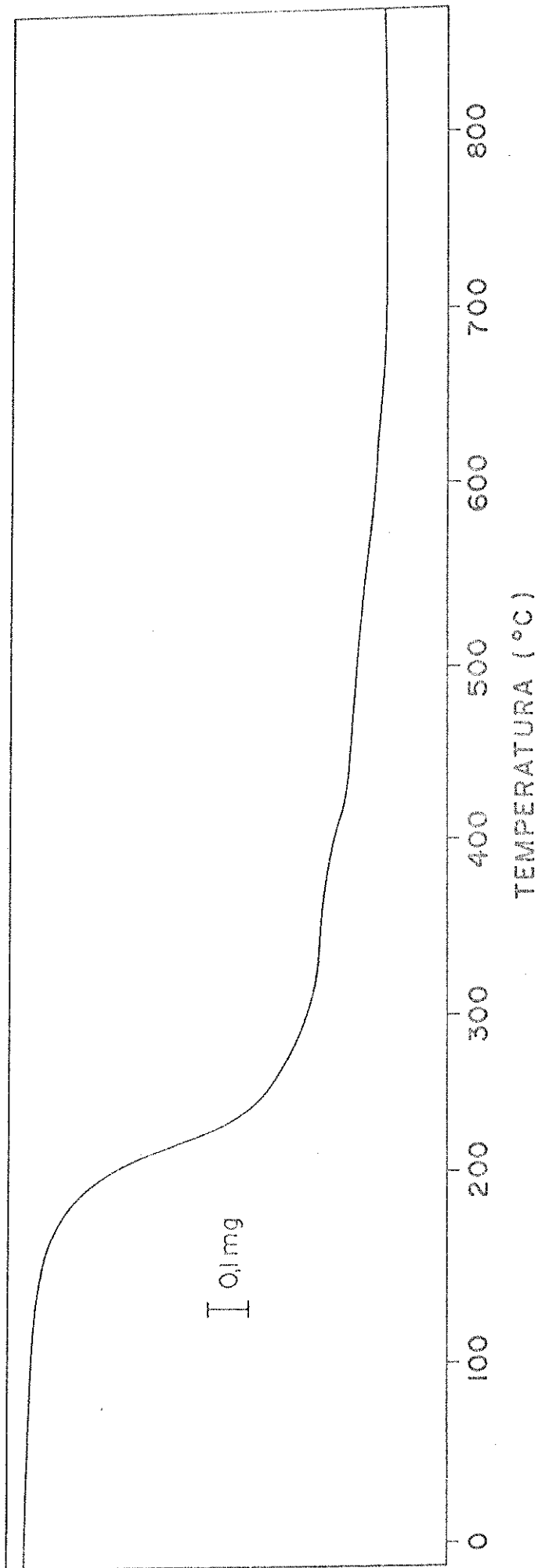


Fig. 10 - Curva Termogravimétrica do $[Zn(M_2POCl)_2](NO_3)_2$.

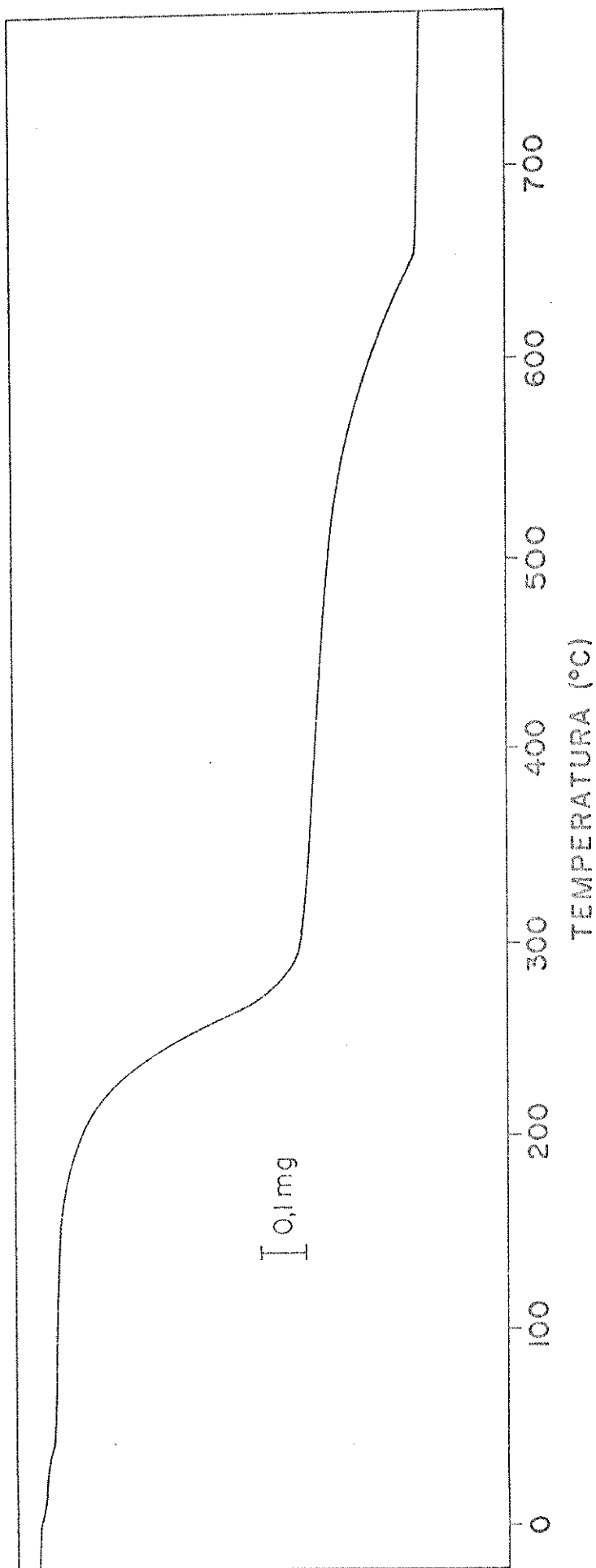


Fig. 11 - Curva Termogravimétrica do $[\text{Mn}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$.

3-2) ESTUDO DOS COMPOSTOS EM SOLUÇÃO3-2-1) Medidas de Condutância Eletrolítica Molar

Como tem sido constatado em muitos trabalhos, as características principais que devem ser consideradas na escolha de um solvente para determinações da condutividade de complexos são: alta constante dielétrica, condutividade específica e viscosidade baixas, facilidade na purificação e fraca capacidade doadora a íons metálicos. Alguns valores geralmente aceitos dos primeiros três parâmetros citados para os solventes orgânicos mais usados e com os quais pretendíamos fazer as medidas de condutância de nossos compostos estão indicados na Tabela 10.

Tabela 10 : - CONSTANTES FÍSICAS IMPORTANTES DE SOLVENTES USADOS EM MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA

Solvente	Constante dielétrica	Viscosidade ($\text{g}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$)	Condutividade específica ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Acetona	20,7	0,295	$5,8 \times 10^{-8}$
Nitrometano	35,9	0,595	$6,56 \times 10^{-7}$
Nitrobenzeno	34,8	1,634	$9,1 \times 10^{-7}$
Metanol	32,6	0,545	$1,5 \times 10^{-9}$
Etanol	24,3	1,078	$1,35 \times 10^{-9}$
Acetonitrila	36,2	0,325	$5,9 \times 10^{-8}$

Apesar das tentativas, não foi possível fazermos as determinações das medidas de condutância em acetona, nitrobenzeno, nitrometano, etanol e metanol devido a solubilidade dos complexos nestes solventes ser muito baixa.

Os valores numéricos da condutância eletrolítica molar, Λ_M , em acetonitrila para os compostos obtidos estão indicados na Tabela 11.

Tabela 11 : - DADOS DE CONDUTANCIA MOLAR (Λ_M) PARA OS COMPOSTOS OBTIDOS EM SOLUÇÃO DE ACETONITRILA

Composto	Acetonitrila	
	Conc. (mM)	Λ_M (ohm ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹)
CoCl ₂ . Mf ₂ POCl	0,938	157,3
CuCl ₂ . Mf ₂ POCl	1,050	163,0
ZnCl ₂ . Mf ₂ POCl	1,130	149,2
[Mn(Mf ₂ POCl) ₂] (NO ₃) ₂	1,001	187,0
[Co(Mf ₂ POCl) ₂] (NO ₃) ₂	1,011	185,5
[Ni(Mf ₂ POCl) ₂] (NO ₃) ₂	1,002	184,0
[Cu(Mf ₂ POCl) ₂] (NO ₃) ₂	1,048	182,8
[Zn(Mf ₂ POCl) ₂] (NO ₃) ₂	1,005	191,0
[Mn(Mf ₂ POCl) ₂] (ClO ₄) ₂	0,998	286,5
[Co(Mf ₂ POCl) ₂] (ClO ₄) ₂	0,911	323,0
[Ni(Mf ₂ POCl) ₂] (ClO ₄) ₂	* 0,502	283,9
[Cu(Mf ₂ POCl) ₂] (ClO ₄) ₂	* 0,439	335,1
[Zn(Mf ₂ POCl) ₂] (ClO ₄) ₂	* 0,362	355,6

(*) Valores de concentração baixos, devido à dificuldade de dissolução dos compostos

Geary (115) num artigo de revisão sobre o uso de medidas de condutividade em solventes orgânicos para caracterização de compostos de coordenação, estabeleceu faixas de referências aceitáveis para os tipos de eletrólitos mais comuns em vários solventes. Estes valores estão representados na Tabela 12 para o solvente que usamos, acetonitrila.

Tabela 12 : - SUMÁRIO DOS INTERVALOS DE Λ_M ESPERADOS PARA COMPLEXOS DE DIFERENTES TIPOS DE ELETRÓLITOS EM SOLUÇÃO DE ACETONITRILA, $10^{-3}M$

Solvente	Tipos de eletrólitos	Intervalos de Λ_M (ohm ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹)
	não eletrólito	abaixo de 120
	eletrólito 1:1	120 - 160
Acetonitrila	eletrólito 1:2	220 - 300
	eletrólito 1:3	340 - 420
	eletrólito 1:4	500 ?

Ainda segundo Geary (115), deve ser considerado, quando se faz um estudo da condutância eletrolítica de complexos, que as medidas em solução dizem pouco sobre como é o complexo no estado sólido, pois não se pode garantir que a estrutura permaneça a mesma em ambos os estados; além disso, a acetonitrila, apesar de ser extensivamente usada em estudos de condutividade, principalmente por causa de sua baixa viscosidade

e alta constante dielétrica relativa a outros solventes, apresenta certa facilidade de coordenação, além de efeitos dissociativos e solvolíticos. Apesar destas desvantagens, embora não sejam muito acentuadas, a acetonitrila foi o único solvente que usamos para as medidas de condutância, pelos motivos já expostos.

Com base neste trabalho podemos observar que os valores de Λ_M para os compostos de cloretos sugerem que eles se comportam como eletrólitos 1:1, estando um íon cloreto fora da esfera de coordenação e o ligante atuando como um ligante tridentado (vide espectro eletrônico, item 3-2-2).

Para os compostos de percloratos o comportamento é de eletrólito 1:2, estando os dois íons percloratos fora da esfera de coordenação.

Os valores de condutividade molar para os compostos de nitratos estão próximos de um comportamento de eletrólito 1:2, estando os íons nitrato não coordenados.

3-2-2) Espectros Eletrônicos de Absorção dos Íons Metálicos na Região do Visível e do Infravermelho Próximo

Com o objetivo de identificarmos a vizinhança dos íons metálicos 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 de campo-ligante.

De acordo com vários autores (116-118) os complexos de metais de transição podem ser caracterizados por duas variáveis que são funções do ligante, do íon metálico e da esteoquímica do composto: Dq (ou Δ), que representa as diferenças de energia entre os níveis t_{2g} e e_g , e B , parâmetro de Racah, representativo das repulsões intereletrônicas.

3-2-2-1) Complexos de Co(II)

Para complexos tetraédricos de Co(II), extensivamente estudados por Cotton e colaboradores (119-130), as transições ν_2 (${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2$) e ν_3 (${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$) aparecem como absorções múltiplas nas regiões do infravermelho próximo e do visível, respectivamente. Os valores das absorptividades molares para estes complexos são da ordem de $10-10^2 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ para ν_2 e $10^2-2 \times 10^3 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ para ν_3 , (absorptividade molar ϵ , $\epsilon = \frac{A}{c \cdot l}$, onde A é a absorbância, c é a concentração molar e l é o caminho ótico em cm).

Para os compostos de Co(II) octaédricos, a interpretação dos espectros eletrônicos é mais difícil, tendo sido observado por vários autores (131-135) a existência de três transições principais, ν_1 (${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$), ν_2 (${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$) e ν_3 que sempre aparece desdobrada em duas ou três componentes, devidas às transições 2P , 2G , ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$. Os valores das absorptividades molares destes compostos são da ordem de $1-10 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ para ν_1 e $5-40 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ para ν_2 . Os valores de ϵ , portanto, permitem facilmente distinguir entre complexos de Co(II) tetraédricos e octaédricos.

De um estudo feito por Bolster (136) envolvendo complexos de metais de transição com fosfinóxidos, verificou-se que para complexos de Co(II) tetraédricos os valores de ν_2 encontram-se no intervalo de 5,50-7,41 kK enquanto que os valores de ν_3 variaram de 14,44-16,84 kK. Para os compostos de Co(II) octaédricos os valores de ν_1 encontram-se na faixa de 6,58-8,28 kK, $\nu_2=11,4-16,2 \text{ kK}$ e $\nu_3=17,9-20,0 \text{ kK}$. Estes valores concordam com os intervalos propostos por outros autores (137, 138) para estas transições.

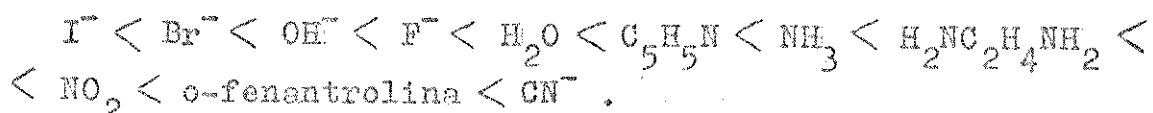
Para os compostos de Co(II) tetraédricos, o cálculo dos parâmetros de campo-ligante, Dq e B envolvem a aplicação das equações de Tanabe-Sugano (140):

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 10 Dq \\ \nu_2 &= 15 Dq + 7,5 B - Q \\ \nu_3 &= 15 Dq + 7,5 B + Q \end{aligned}$$

com:

$$Q = 1/2 [(6 Dq - 15 B)^2 + 64 Dq^2]^{1/2}$$

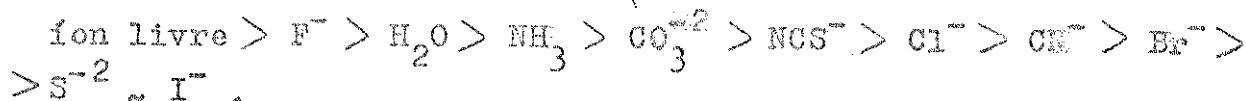
De acordo com os valores de Dq encontrados para um mesmo íon metálico com diferentes ligantes, estabeleceu-se as séries espectroquímicas nas quais os ligantes estão em ordem crescente de seus valores de Dq , isto é, das forças de campo-ligante. A seguinte série espectroquímica é citada em vários livros textos (103, 116-118):



A partir dos valores de B (parâmetro intereletrônico 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:

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

Os valores de β assim obtidos produzem uma série chamada nefelauxética, na qual os maiores valores de β correspondem ao íon livre e de ligantes iônicos, enquanto que para ligantes covalentes os valores de β tendem a diminuir:



β sempre é 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 (118).

Considerando os resultados encontrados por Bolster num trabalho já mencionado (136), os valores de Dq e B para as espécies $(Co L_4)^{+2}$, onde $L=HMPA, PAPO, TPPO, MORPO, BEPO, BAPO$ correspondem aos intervalos $353-366 \text{ cm}^{-1}$ e $794-818 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Os valores de β para estes compostos variaram de 0,82-0,84.

Os valores de ν_2 , ν_3 , E e dos parâmetros de campo-ligante, Dq e B e do parâmetro β obtidos para os compostos aqui estudados encontram-se na Tabela 13. Comparando os resultados obtidos para os três compostos de cobalto que preparamos com o que foi discutido linhas acima, chegamos à conclusão de que estes compostos são pseudo-tetraédricos em solução de acetonitrila e possivelmente também o sejam no estado sólido.

Os espectros na região do infravermelho próximo para os três compostos de cobalto(II) estão indicados na fig. 12 e os espectros na região do visível estão mostrados na fig. 13.

3-2-2-2) Complexos de Cu(II)

Para complexos de íons Cu(II), que tem uma configuração d^9 , seria de se esperar que os espectros eletrônicos fossem simples, de fácil interpretação; infelizmente, tais complexos estão sujeitos a uma distorção considerável que faz com que seus espectros de absorção se compliquem.

Nestes complexos todas as energias das transições $d-d$ são independentes das repulsões intereletrônicas, sendo impossível a determinação dos valores destes parâmetros; somente as diferenças de energia entre os níveis de energia dos elétrons são significativas.

Para os compostos de Cu(II) octaedricamente coordenados, o estado fundamental é 2E_g enquanto o estado excitado é 2T_2 . O estado 2E_g está sujeito a uma considerável distorção Jahn-Teller e tem sido constatado que a maioria dos complexos de Cu(II) de cor azul ou verde, são tetragonalmente distorcidos com quatro ligações curtas metal-ligante num plano (xy) e duas ligações M-L mais compridas ao longo do eixo z, acima e abaixo do plano xy. No limite desta distorção, que em geral não é alcançada, a molécula seria tetra-coordenada, formando um quadrado planar.

Tabela 13 : - BANDAS MÁXIMAS, PARÂMETROS DE CAMPO-LIGANTE E VALORES DE ϵ DOS
COMPOSTOS DE Co(II) EM SOLUÇÃO DE ACETONITRILA

		Compostos	
		$[Co(MF_2POCl)_2](NO_3)_2$	$[Co(MF_2POCl)_2](ClO_4)_2$
Conc. molar		$7,78 \times 10^{-3}$	$5,42 \times 10^{-3}$
ν_2 (Kk)		6,33	6,31
ϵ ($l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$)		49,8	46,5
ν_3 (Kk)		14,64	14,71
ϵ ($l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$)		542,2	487,4
Dq (cm^{-1})		367	365
B (cm^{-1})		664	672
β	*	0,68	0,69

* $\beta = B/B_0$, $B_0 = 971 \text{ cm}^{-1} (Co^{+2})$ (139)

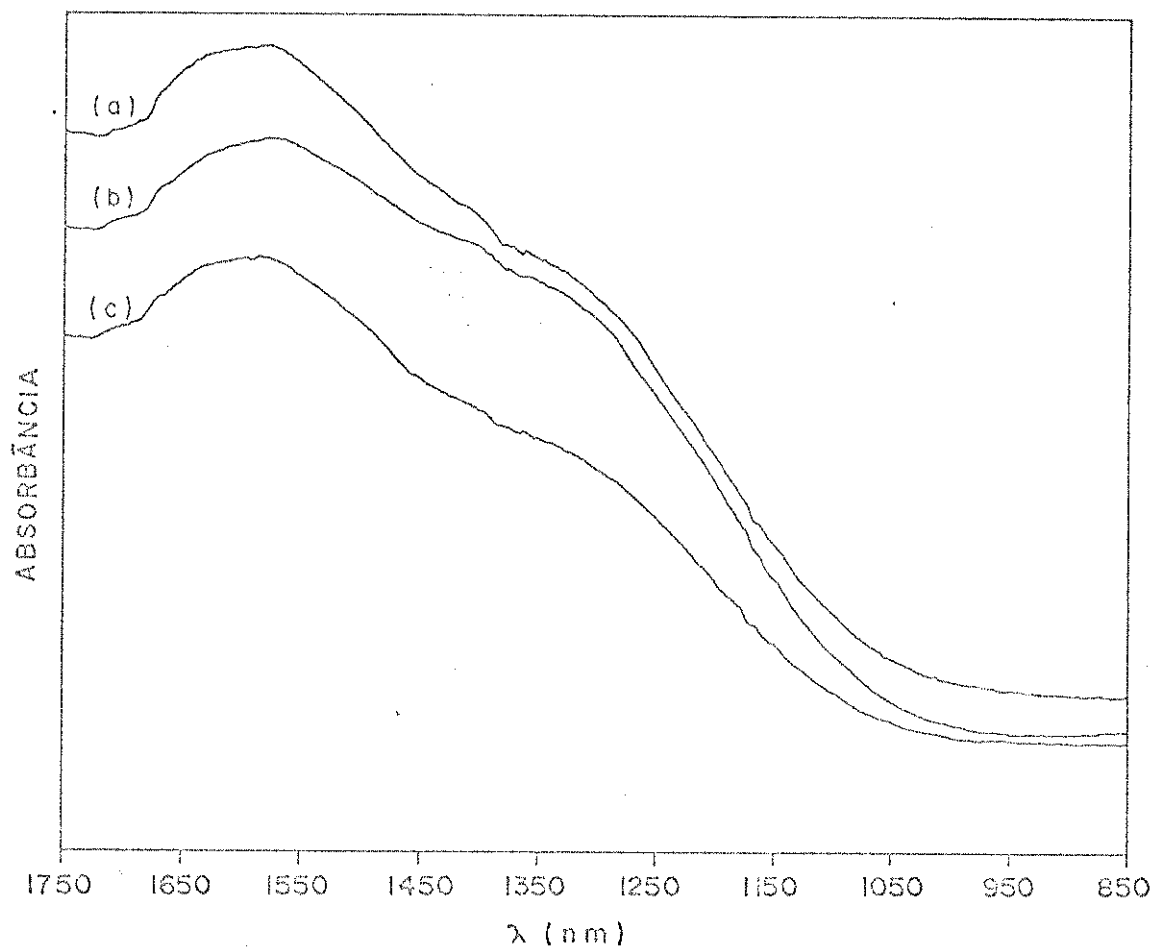
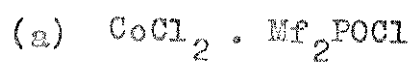


Fig. 12 - Espectros eletrônicos em solução de acetonitrila, na região do infra-vermelho próximo, dos compostos :



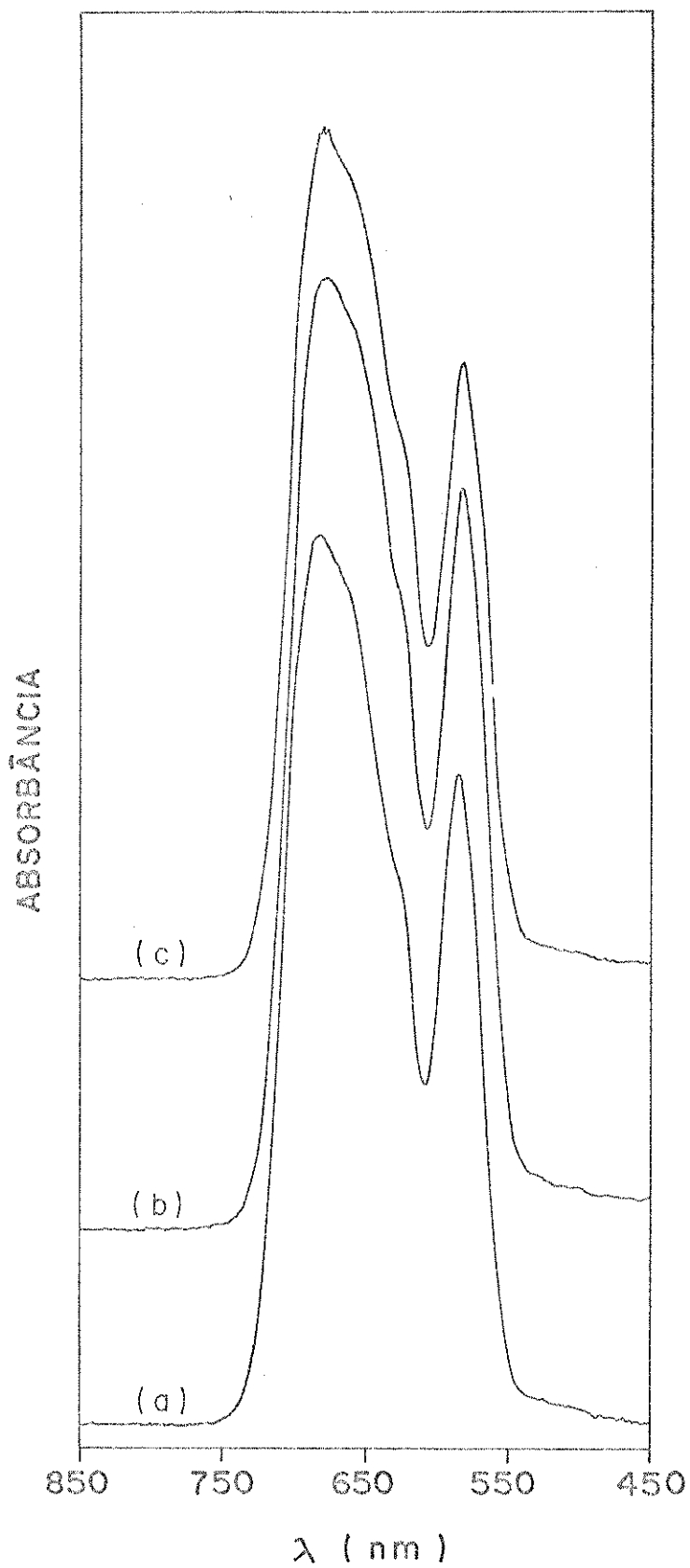


Fig. 13 - Espectros eletrônicos em solução de acetonitrila, na região do visível, dos compostos :

- (a) $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$
- (b) $[\text{Co}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$
- (c) $[\text{Co}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$

Os complexos octaédricos com distorção tetragonal dão origem a uma banda de absorção na região do visível, próxima a 16 kK, com pelo menos três componentes; a banda sempre se apresenta larga na região do infravermelho próximo.

Complexos de Cu(II) octaédricos, trigonalmente distorcidos, tem uma simetria essencialmente D_3 e portanto, são esperadas duas transições correspondentes a ${}^2A_1 \leftarrow {}^2E$ e ${}^2E \leftarrow {}^2E$, dando origem a duas bandas de absorção bem definidas, próximas a 6 kK e 15 kK (118).

Os derivados de Cu(II) tetraédricos são pouco comuns sendo um exemplo deste tipo de complexos o íon $(CuCl_4)^{-2}$, de cor amarela, que possui uma estrutura tetraédrica achatada, com duas bandas largas a 6,0 e 9,0 kK (a primeira banda é desdobrada em três componentes a 4,8, 5,5, e 7,9 kK). Segundo Bolster (136), os espectros dos complexos de Cu(II) tetraédricos são caracterizados por uma banda de absorção muito larga, de 4,0-12,0 kK, sem um máximo distinto.

Os valores das bandas máximas encontradas para os complexos de Cu(II) que preparamos, acham-se na Tabela 14, onde estão também indicadas as formas dessas bandas. Na fig. 14 indicamos os espectros destes compostos.

Para os compostos de cloreto e nitrato de Cu(II), observamos na região do infravermelho próximo, uma banda muito larga de 4,0-12,5 kK para o cloreto e 4,0-13,3 kK para o nitrato, impossível de distinguir o máximo.

Para os compostos de percloratos observamos uma banda larga, entre 7,69 e 15,38 kK, sem um máximo bem definido.

Para os três compostos observamos uma banda na região de 22 kK.

Comparando esses resultados com os dados mencionados na literatura os compostos preparados são pseudo tetraédricos em solução de acetonitrila e provavelmente também o sejam no estado sólido.

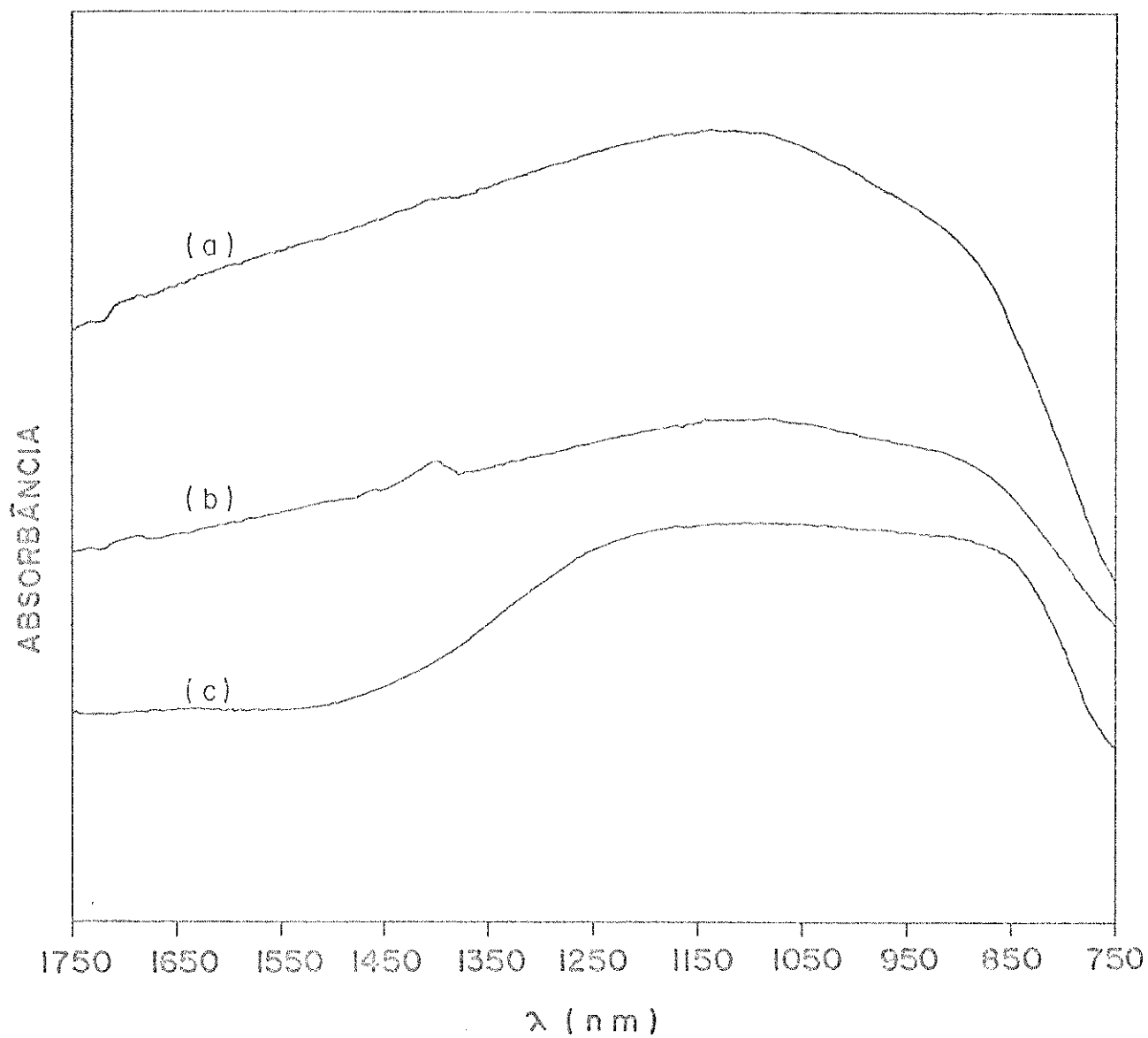


Fig. 14 - Espectros eletrônicos em solução de acetonitrila dos compostos :

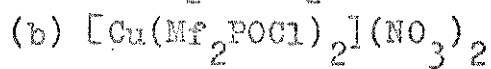
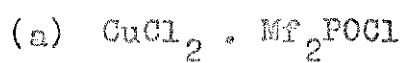


Tabela 14 : - BANDAS MÁXIMAS E FORMAS DAS BANDAS PARA OS COMPOSTOS DE Cu(II) EM

SOLUÇÃO DE ACETONITRILA

Composto	Conc. molar	Banda máx. (μ K)	Forma da banda
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{Mf}_2\text{POCl}$	$4,77 \times 10^{-3}$	4,0-12,5	Muito larga sem um máximo definido
$[\text{Cu}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$	$2,08 \times 10^{-3}$	4,0-13,3	Muito larga sem um máximo definido
$[\text{Cu}(\text{Mf}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$	$4,35 \times 10^{-4}$	7,69-15,38	Muito larga sem um máximo definido

3-2-2-3) Complexos de Ni(II)

Nos complexos de Ni(II) tetraédricos em geral são observadas uma banda múltipla na região do visível, ao redor de 16 kK, de intensidade aproximadamente igual a $10^2 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, correspondendo à transição ${}^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(\nu_3)$. Uma banda no infravermelho próximo, de intensidade ao redor de $20 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, próxima de 8 kK, é atribuída à transição ${}^3A_2 \leftarrow {}^3T_1(\nu_2)$.

Ao contrário dos complexos de Co(II) tetraédricos, esta banda em geral não é desdobrada. Às vezes, a banda ν_1 , (${}^3T_2 \leftarrow {}^3T_1$) também é observada.

Na região do visível os espectros dos complexos de Ni(II) tetraédricos diferem pouco dos análogos de Co(II), embora seus coeficientes de extinção molar sejam normalmente menores do que para os compostos de Co(II).

Uma série de complexos fosforila de Ni(II) tetraédricos foram estudados por Bolster (136) e evidenciou-se, através de seus espectros eletrônicos as bandas ν_2 , no intervalo de 6,89-8,12 kK, e ν_3 , na faixa de 11,77-16,95 kK; ν_1 não foi observado.

Para os espectros eletrônicos de compostos de Ni(II) octaédricos, em geral tem sido observadas três bandas: ν_1 , correspondente à transição ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, que ocorre no intervalo de 7-13 kK, ν_2 , devida à transição ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$, ao redor de 11-20 kK, e ν_3 , devida à transição ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ na região de 19-27 kK (118).

O mesmo procedimento introduzido por Reedijk e colaboradores (138) para o cálculo dos parâmetros de campo-ligante do espectro de compostos de Co(II) octaédricos, pode ser aplicado ao espectro de complexos tetraédricos de Ni(II), através das seguintes equações:

$$\begin{aligned} \nu_2 &= 15Dq - 7,5B + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2} \\ \nu_3 &= (225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2} \end{aligned}$$

Bolster verificou que para compostos de Ni(II) tetraédricos que estudou, os valores de Dq e B estão no intervalo de $349-409 \text{ cm}^{-1}$ e $595-906 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Os valores de β variaram de 0,58 a 0,88.

Os valores de ν_2 , ν_3 e dos parâmetros de campo-ligante Dq , B e do parâmetro β (Tabela 15), encontrados para os compostos de níquel que obtivemos, indicam que esses compostos são pseudo tetraédricos. Seus espectros são mostrados nas figuras 15 e 16.

Tabela 15 : - BANDAS MÁXIMAS E PARÂMETROS DE CAMPO-LIGANTE
DOS COMPOSTOS DE Ni(II)

	Composto	
	<u>[Ni(MF₂POCl)₂](NO₃)₂</u>	<u>[Ni(MF₂POCl)₂](ClO₄)₂</u>
Conc. molar (acetonitrila)	2,20 x 10 ⁻³	sólido em suspensão de fluorolube
ν_2 (kK)	8,13	6,76
ϵ (l. cm ⁻¹ . mol ⁻¹)	49,2	-
ν_3 (kK)	15,27	11,76
ϵ (l. cm ⁻¹ . mol ⁻¹)	19,4	-
Dq (cm ⁻¹)	442	366
B (cm ⁻¹)	814	613
β^*	0,79	0,60

$$^*\beta = B/B_0, \quad B_0 = 1030 \text{ cm}^{-1} (\text{Ni}^{2+}) \quad (139)$$

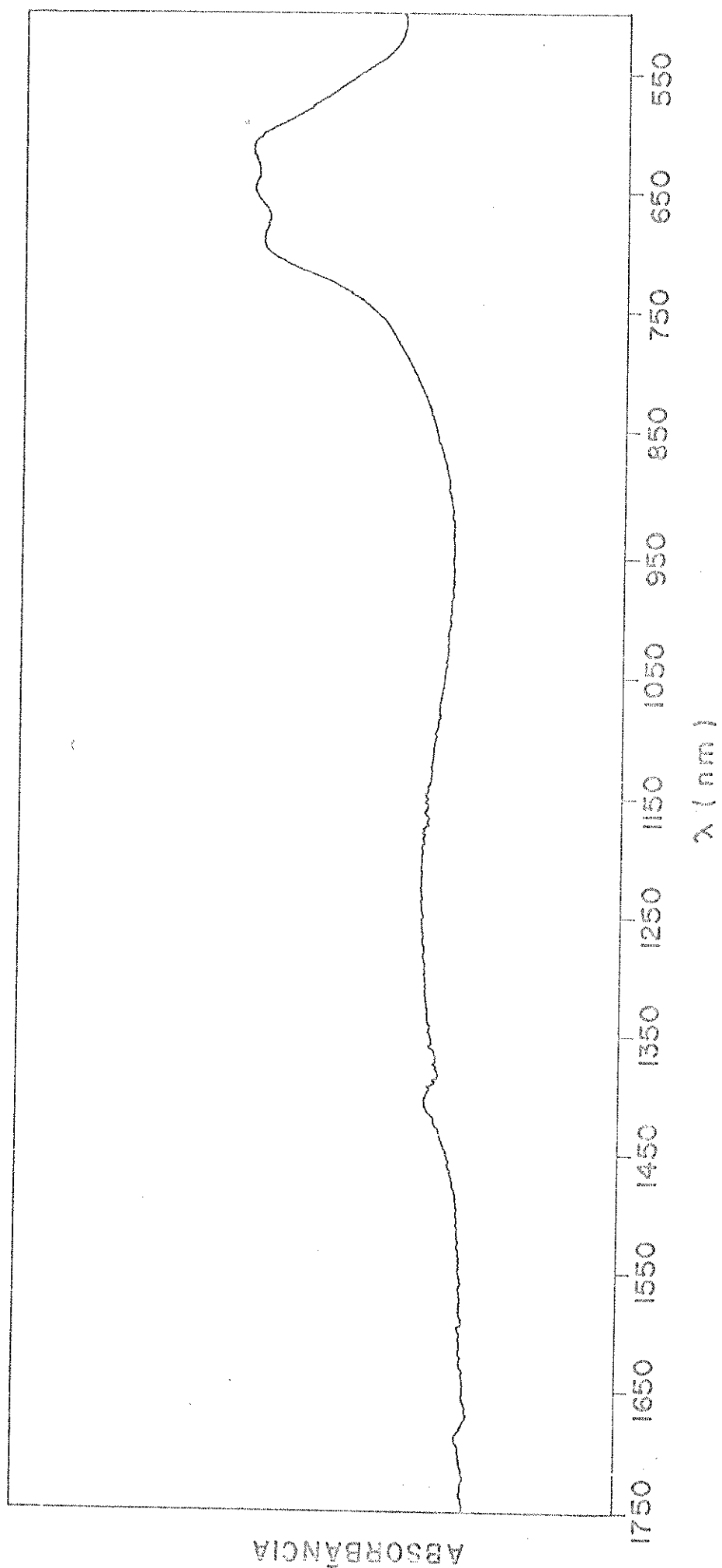


Fig. 15 - Espectro eletrônico do $[\text{Ni}(\text{MF}_2\text{POCl})_2](\text{NO}_3)_2$ em solução de acetonitrila.

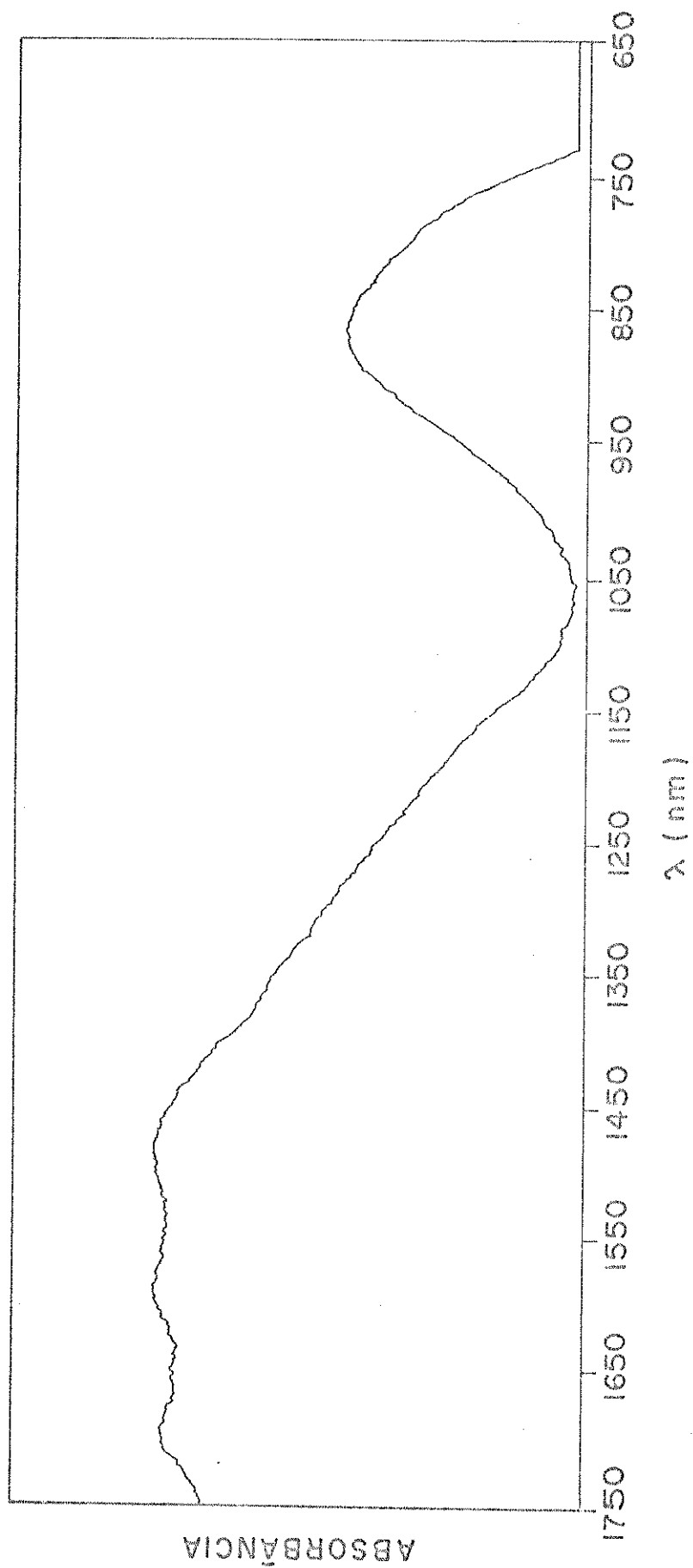


Fig. 16 - Espectro eletrônico do $[\text{Ni}(\text{MF}_2\text{POCl})_2](\text{ClO}_4)_2$ sólido, em suspensão de fluorocloro.

4- CONCLUSÕES

1- O número de coordenação é 4 para o íon Co^{2+} em todos os complexos com ele obtidos, apresentando uma estrutura pseudo tetraédrica em que o ambiente ao redor do íon metálico é de dois átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio, provenientes de duas moléculas de ligante. Comparando as posições das bandas de absorção assim como os parâmetros de campo cristalino, chegamos à conclusão que não ocorre nenhuma influência sobre o ambiente que rodeia o íon metálico, com a variação do ânion : cloreto, nitrato ou perclorato, mantendo-se o número de coordenação 4 na base de dois ligantes bidentados na primeira esfera de coordenação .

2- O número de coordenação é 4 para o íon Ni^{2+} tanto no nitrato como no perclorato, tendo uma estrutura pseudo tetraédrica : dois átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio provenientes de duas moléculas de ligante rodeiam o íon metálico. As posições das bandas de absorção modificam-se quando comparamos o composto de nitrato com o composto de perclorato. Devemos notar porém que o espectro do perclorato foi tirado no estado sólido. A variação é provavelmente devida à interação com o solvente. Não obstante, manteve-se a simetria pseudo tetraédrica.

3- O número de coordenação é 4 para o íon Cu^{2+} tanto nos cloretos, nitratos e percloratos. Existe modificação na posição da banda de absorção no espectro eletrônico no caso do composto de perclorato de cobre que pode ser devida à interação com o solvente acetonitrila, desde que a solução é mais

diluída no caso do perclorato.

4- Os compostos de Mn e Zn, unicamente segundo os dados do infravermelho, raios-x e condutância eletrolítica molar e pela semelhança na estequiometria com os compostos de Co, Ni e Cu, provavelmente apresentam o íon metálico com um número de coordenação 4, estando dois ligantes bidentados na esfera de coordenação.

5- SUMARIO

Compostos de coordenação foram preparados a partir da reação entre cloretos, nitratos e percloratos de alguns metais de transição bivalentes da primeira série com dimorfolino cloro-fosfinóxido em solução metanólica.

Os compostos então obtidos foram caracterizados por meio de análise elementar, espectros na região do infravermelho, visível e infravermelho próximo, diagramas de raios-x pelo método do pó, análise das curvas termogravimétricas e medidas de condutância eletrolítica molar em acetonitrila.

As análises elementares e as medidas de condutância molar indicaram que os complexos têm fórmula geral $[M(MF_2POCl)_2] \cdot X_2$, onde $M = Mn, Co, Ni, Cu$ ou Zn e $X = NO_3^-$ ou ClO_4^- e $MCl_2 \cdot MF_2POCl$, onde $M = Co, Cu$ e Zn . Os compostos de coordenação com os cloretos de manganês e níquel não foram obtidos.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho indicaram que a coordenação do dimorfolino cloro-fosfinóxido ao íon metálico ocorre através do átomo de oxigênio da fosforila e de um ou dois átomos de nitrogênio dos grupos morfolino, atuando como ligante bi ou tridentado.

Foram obtidas evidências de que nitratos e percloratos são iônicos e não coordenados ao íon metálico.

De acordo com os diagramas de raios-x foi possível verificar que os compostos de cobalto e zinco formam uma série isomorfa, enquanto que os de nitratos de manganês, cobalto e zinco e percloratos de cobalto, níquel, cobre e zinco, formam outras duas séries isomorfas, respectivamente.

A análise das curvas termogravimétricas permitiram evidenciar os intervalos de decomposição dos compostos preparados.

Os espectros nas regiões do visível e do infravermelho próximo foram determinados em solução de acetonitrila, com exceção do composto de perclorato de níquel, determinado no estado sólido. A partir dos resultados obtidos, foram calculados os parâmetros de campo cristalino, Dq e B . Com os valores de B foram calculados os parâmetros β .

Os resultados assim obtidos a partir dos espectros eletrônicos bem como os dos espectros infravermelho e medidas de condutância eletrolítica molar indicam que em todos os compostos de cobalto, cobre e níquel, os íons metálicos têm estruturas pseudo tetraédricas.

SUMMARY

Coordination compounds were prepared by the reaction between chlorides, nitrates and perchlorides of some bivalent transition metals of the first row of transition elements with chlore-dimorpholinephosphine oxide in methanolic solution.

The compounds so obtained were characterized by means of elemental analysis, infrared spectra, far infrared and visible spectra, x-ray powder patterns, thermogravimetric analysis and their molar conductances in acetonitrile.

The elemental analysis and the molar conductances measurements indicated that the compounds can be formulated as $[M(Mf_2POCl)_2] X_2$, where M=Mn, Co, Ni, Cu or Zn and X= NO_3^- or ClO_4^- and MCl_2 . Mf_2POCl where M= Co, Cu and Zn. The coordination compounds for manganese and nickel chloride were not obtained.

The vibrational spectra in the infrared region show that the chlore-dimorpholinephosphine oxide were coordinated to the metallic ion through the oxygen of the phosphoryl group and through one or two nitrogen atoms of the morpholine groups acting as a bi or tridentate ligand. The nitrate and perchlorate anions are not coordinated to the metal ions.

According to the x-ray powder patterns were obtained two series of isomorphous compounds: the first contains the coordination compounds of cobalt and zinc chlorides; the second, the compounds of manganese, cobalt and zinc nitrates; and the third the compounds of cobalt, nickel, copper and zinc perchlorate.

The thermogravimetric curves show decomposition ranges of the compounds prepared.

The visible and far infra-red spectra of the compounds were determined in acetonitrile solution with exception of the compounds of nickel perchloride that was determined in the solid state.

The crystalline parameters, Dq and B , were calculated from the absorption bands observed. With the B values were calculated the β values.

The results of the electronic spectra as well as those of infra-red spectra and molar conductance measurements indicated that all of the cobalt, nickel and copper compounds, the metal ions were pseudo tetrahedrally surrounded.

6-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) J.R.Van Wazer, "Phosphorus and Its Compounds", Wiley (Interscience), N.Y., Vol.I, pag. 287, (1968).
- (2) K.A.R.Mitchell, Can. J. Chem., 46, 3499-3505, (1968).
- (3) I.H.Hillier e V.R.Sounders, J. Chem. Soc.(A), 15, 2475, (1970).
- (4) E.A.C.Lucken e M.A.Whitehead, J. Chem. Soc., 2459, (1961)
- (5) M.I.Kabachnik, V.V.Voevodskii, T.A.Mestryukova, S.P.Solodovnikov e T.A.Melenteva, J. Chem. USSR, (tradução inglesa), 34, 3277, (1964).
- (6) M.I.Kabachnik, Tetrahedron, 20, 655, (1964).
- (7) C.E.Griffin, R.P.Peller, K.R.Martin e J.A.Peters, J. Org. Chem., 30, 97, (1965).
- (8) H.H.Jaffé, J. Chem. Phys., 22, 1430, (1954).
- (9) K.A.R.Mitchell, Chem. Rev., 69, 157, (1969).
- (10) J.V.Bell, J.Heisler, H.Tannenbaum e J.Goldenson, J. Am. Chem. Soc., 76, 5185, (1954).
- (11) F.A.Cotton, R.D.Barnes e E.Bannister, J. Chem. Soc., 2199-2203, (1960).
- (12) A.W.Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Supply, 1, 7, (1861).
- (13) L.Pebal, Ann. Chem. Pharm., 120, 194, (1862).

- (14) F.Fleissner, Ber. Deut. Chem. Ges., 13, 1665, (1880).
- (15) R.H.Pickard e J.Kenyon, J. Chem. Soc., 89, 262 (1906).
- (16) A.B.Burg e W.E.McKee, J. Am. Chem. Soc., 73, 4590 ,
(1951).
- (17) V.K.Issleib e A.Brack, Z. Anorg. Allg. Chem., 277, 258-
270, (1954).
- (18) V.K.Issleib e A.Tzschach, Z. Anorg.Allg. Chem., 297,121,
(1958).
- (19) V.K.Issleib e H.O Frohlich, Z. Anorg. Allg. Chem., 298,
164-175, (1959).
- (20) V.K.Issleib e G.Bhon, Z. Anorg. Allg. Chem., 301, 188-
196, (1959).
- (21) V.K.Issleib e G.Bhon, Z. Anorg. Allg. Chem., 304, 73-88,
(1960).
- (22) F.A.Cotton, E.Bannister, R.D.Barnes e R.H.Holm, Proc.
Chem. Soc., 158-9, (1959).
- (23) F.A.Cotton e R.H.Holm, J. Chem. Phys., 31, 788, (1959).
- (24) F.A.Cotton e E.Bannister, J. Chem. Soc., 1873-7, (1960).
- (25) F.A.Cotton e E.Bannister, J. Chem. Soc., 1873 (1960) ,
- (26) E.Bannister e F.A.Cotton, J. Chem. Soc., 2276-80,(1960).
- (27) R.H.Holm e F.A.Cotton, J. Chem. Phys., 32, 1168-72 ,
(1960).
- (28) D.M.L.Goodgame e F.A.Cotton, J. Chem. Soc., 2298-2305 ,
(1961).
- (29) F.A.Cotton, D.M.L.Goodgame e R.H.Soderberg, Inorg.Chem.
2 (6), 1162-5, (1963).

- (30) I.Lindqvist e G.Olofsson (Univ. Uppsala, Swed.), U.S. Dept. Com., Office Tech. Ser., PB Rept. 145, 620-8 , (1959).
- (31) J.C.Sheldon e S.Y.Tyree, J. Am.Chem. Soc., 80, 4775-78, (1958).
- (32) M.J.Frazer, W.Gerrard e R.Twaitts, J. Inorg. Nucl. Chem. 23, 637-640, (1963).
- (33) D.M.L.Goodgame e M.Goodgame, Inorg. Chem., 4 (2), 139 - 143, (1965).
- (34) G.N.Rao e N.C.Li, Can. J. Chem., 44 (22), 2775, (1966).
- (35) J.R. Ferrara e T.V.Healy, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1463, (1962).
- (36) B.Sohn, Neth. Appl., 6, 612, (1967).
- (37) S.H.Hunter, V.M.Langford, G.A.Rodley e C.J.Wilkins, J. Chem. Soc.(A), 305-8, (1968).
- (38) A.M.Brodie, S.H.Hunter, G.A.Rodley e C.J.Wilkins, J. Chem. Soc.(A), 2039-42, (1968).
- (39) C.D.Burbridge e D.M.L.Goodgame, J. Chem. Soc.(A), 1074-9, (1968).
- (40) K.B.Yatsimirskii, Z. A. Sheka e E.I.Snyavskaya, Teor. Eksp. Khim., 3-(5), 595-600, (1967) (Russ).
- (41) K.B.Yatsimirskii, Z.A.Sheka e E.I.Sinyavskaya, Zh. Neorg. Khim., 14, 3081-7, (1969) (Russ).
- (42) K.B.Yatsimirskii, Z.A.Sheka e E.I.Sinyavskaya, Teor. Eksp. Khim., 6, 192-7, (1970), (Russ).
- (43) J.T.Donoghue, E.Fernandez e D.A. Peters, Inorg. Chem.,

- 8, 1191-4, (1969).
- (44) N.M.Karayannis, C.M.Mikulski, L.L.Pytlewski e M.M.Labes ,
Inorg. & Nucl. Chem., 5, 897-899, (1969).
- (45) N.M.Karayannis, C.M.Mikulski, L.L.Pytlewski e M.M.Labes ,
Inorg. Chem. , 9, 532 , (1970).
- (46) N.M.Karayannis, C.M.Mikulski, L.L.Pytlewski, M.M.Labes e
M.J.Strocko, J.Inorg. Nucl. Chem., 32, 2629, (1970).
- (47) Moedritzer,K. e R.E.Miller, J. Therm. Anal., 1 (2), 151-
-7, (1969).
- (48) J.T.Donoghue e E.Fernandez, Bull. Chem. Soc. Jap., 43
(1), 271-3, (1970).
- (49) J.T.Donoghue, Bull. Chem. Soc. Jap., 43 (3), 932-4 ,
(1970).
- (50) O.A.Serra e A.C.Massabni, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7,
275-9, (1971).
- (51) M.W.G. Bolster, I.E.Kortram e W.L.Groeneveld, J. Inorg.
Nucl. Chem., 34 (2), 575-80, (1972).
- (52) M.W.G.Bolster, I.E.Kortram e W.L.Groeneveld, Inorg.
Nucl. Chem. Lett., 8 (8),751-2, (1972)
- (53) G. Vicentini e L.S.P. Braga, J.Inor. Nucl. Chem., 33,
2959, (1971).
- (54) G.Vicentini e P.O.Dunstan, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 ,
1749, (1971).
- (55) G.Vicentini e P.O.Dunstan, J. Inorg. Nucl. Chem., 34,
1303, (1972).
- (56) G.Vicentini e J.C.Prado, J.Inorg. Nucl. Chem., 34,

- 1309, (1972).
- (57) E. Contreras, V. Rivera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (3), 287-71, (1972).
- (58) H. J. Haupt e F. Huber, *J. Organometal. Chem.*, 33 (2), 175-80, (1971).
- (59) T. Vereshchagina e A. A. Vashman, *Zh. Neor. Khim.* 18 (1), 162-8, (1973), (Russ).
- (60) M. W. G. Bolster, I. E. Kortam e W. L. Groeneveld, *Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (6), 1843-53, (1973).
- (61) M. W. G. Bolster, I. E. Kortram e W. L. Groeneveld, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8, 751-2, (1972).
- (62) L. B. Zinner, G. Vicentini e L. Rothschild, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 2499-2505, (1974).
- (63) M. A. Wassef, *Indian J. Chem.*, 13 (11), 1203-5, (1975).
- (64) P. A. Vigato, U. Casellato e M. Vidali, *Gazz. Chim. Ital.*, 107, 61, 1977.
- (65) P. Malatesta e B. Tarantino, *Il Farmaco - Ed. Sc. - Vol. X*, fasc. I, 15-20, (1956).
- (66) T. Morita e R. M. V. Assumpção, "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes" - 2.^a edição - Ed. Edgard Blucher Ltda., (1972).
- (67) H. A. Flascka, "EDTA Titrations (An Introduction to Theory and Practice)", 2.^a ed, Pergamon Press, 80-85, (1964).
- (68) W. W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, 2.^a ed., cap. II, (1974).
- (69) R. H. Lee, E. Griswold e J. Kleinberg, *J. Inorg. Chem.* 3,

1278, (1964).

- (70) Grayson, M. e E. J. Griffith (editores), "Topics in Phosphorus Chemistry" (Interscience), Vol. 6, 238, (1969).
- (71) B. Holmstedt e L. Larsson, Acta Chem. Scand., 5, 1179, (1951).
- (72) L. W. Daasch e D. C. Smith, Anal. Chem., 23, 853, (1951).
- (73) L. J. Bellamy e L. Beecher, J. Chem. Soc. 475, (1952).
- (74) L. J. Bellamy e L. Beecher, J. Chem. Soc., 1071, (1952).
- (75) L. J. Bellamy e L. Beecher, J. Chem. Soc., 728, (1953).
- (76) J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannembaum e J. Goldenson, J. Am. Chem. Soc., 76, 5185, (1954).
- (77) F. S. Mortimer, Spectrochim. Acta, 9, 270, (1957).
- (78) H. Gerding e J. W. Maarsen, Rec. des Travaux Chimiques des Days-Bas, 76, 431-489, (1957).
- (79) W. Kuchen, H. Ecke e H. G. Beckers, Z. Anorg. Chem., 313, 138, (1961).
- (80) L. C. Thomas e R. A. Chittenden, Chem. and Ind., 1913, (1961)
- (81) L. C. Thomas e R. A. Chittenden, Spectrochim. Acta, 20, 467-487, (1964).
- (82) C. Christol e H. Christol, J. de Chim. Physique, 62, 246-260, (1965).
- (83) W. Chen, Acta Chim. Sinica, 31, 37 (1965).
- (84) The Sadtler Standard Spectra, n° 26 639 K, (1973).
- (85) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" - 2^a ed., Wiley- Interscience, 114, (1970).

- (86) R. Keat e R. A. Shaw, J. Opt. Soc. Am., 4802, (1965).
- (87) J. R. Durig, F. Block, B. R. Mitchell e J. S. DiYono, J. Phys. Chem., 70, 3190, (1966).
- (88) J. R. Durig, D. W. Wertz, B. R. Mitchell, F. Block e J. M. Greene, J. Phys. Chem., 71, 3815, (1967).
- (89) L. W. Daasch e D. C. Smith, J. Chem. Phys., 19, 22, (1951).
- (90) D. C. E. Corbridge, J. Appl. Chem., 6, 456, (1956).
- (91) R. A. McIvor, G. A. Grant e C. E. Hubley, Can. J. Chem., 34, 1611, (1956).
- (92) M. A. Fleming, R. J. Wyma e R. C. Taylor, Spectrochim. Acta, 21, 1189, (1956).
- (93) R. Stahlberg e E. Stega, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 684, (1966).
- (94) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, (1958).
- (95) R. A. Chittenden e L. C. Thomas, Spectrochim. Acta, 22, 1449 (1966).
- (96) C. C. Addison, Quart. Rev., 25, 289, (1971).
- (97) Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic molecules", D. Van Nostrand Co. Ltd., N.Y., (1945).
- (98) B. J. Hathaway, D. G. Holah e M. Hudson, J. of the Chem. Soc. 4586-4589, 871, (1963).
- (99) C. C. Addison, D. W. Amos, D. Sutton e W. H. H. Hoyle, J. Chem. Soc. (A), 808, (1967).
- (100) J. G. Allpress e A. N. Hambly, Aust. J. Chem., 12, 569.
- (101) H. Cohn, C. K. Ingold e H. G. Poole, J. Chem. Soc., 4272, (1952).

- (102) N. Logan e W.B. Simpson, Spectrochim. Acta, 21, 857, (1965).
- (103) F.A. Cotton e G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text" - (Interscience) 3^a ed. , 644, (1972).
- (104) H.C. Clarck e R.J. O'Brien, Inorg. Chem., 2, 740, (1963).
- (105) F.A. Cotton e D.L. Weaver, J. Am. Chem. Soc., 87, 4189, (1965).
- (106) P. Pauling, G.B. Robertson e G.A. Rodley, Nature, 205, 73, (1965).
- (107) B.J. Hathaway e Undehill, J. of the Chem. Soc., 3091, (1961).
- (108) N.M. Karayannis, C. Owens, L.L. Pytlewski e M.M. Labes, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2767, (1969).
- (109) N.M. Karayannis, E.E. Bradslaw, L.L. pytlewski e M.M. Labes J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1079, (1970).
- (110) J.T. Donoghue e R.S. Drago, Inorg. Chem., 2, 1158, (1963).
- (111) M.E. Parago, J.M. James e V.C.G. Trew, J. Chem. Soc. (A) 820, (1967).
- (112) A.E. Wickenden e R.A. Krause, Inorg. Chem., 4, 404, (1965).
- (113) L.E. Moore, R.B. Gayhart e W.E. Bell, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 896, (1964).
- (114) "Tables for Conversion pf X-Ray Diffrtion Angles to Interplanar Spacing", Ed. National Bureau Standards", USA, (1950).

- (115) W.J.Geary, Coord. Chem. Rev., 7, 81, (1971).
- (116) C.K.Jorgensen, "Modern Aspects of Ligand Field Theory,"
North Holland Publishing Co., Amsterdam, (1971).
- (117) R.S.Drago, "Physical Methods in Inorganic Chemistry,"
Rheinhold, N.Y., (1965).
- (118) A.B.P.Lever, "Inorganic Spectroscopy", Elsevier, (1968).
- (119) F.A.Cotton, D.M.L.Goodgame e R.H.Soderberg, Inorg. Chem.
2, 1162, (1962).
- (120) F.A.Cotton e R.H.Soderberg, J. Am. Chem. Soc., 85,
2402, (1963).
- (121) F.A.Cotton, M.Goodgame, D.M.L.Goodgame e T.E.Haes,
Inorg. Chem., 1, 565, (1962).
- (122) F.A.Cotton e T.G.Dunne, J. Am. Chem. Soc., 84, 2013 ,
(1962).
- (123) F.A.Cotton e R.H.Soderberg, J. Am. Chem. Soc., 84, 872
(1962).
- (124) F.A.Cotton e M.Goodgame, J. Am. Chem. Soc., 83, 1777,
(1961).
- (125) M.Goodgame e F.A.Cotton, J. Am. Chem. Soc., 84, 1543 ,
(1962).
- (126) F.A.Cotton, D.M.L.Goodgame, M.Goodgame e A.Sacco,
J. Am. Chem. Soc., 83, 4157, (1961).
- (127) F.A.Cotton, D.M.L.Goodgame e M.Goodgame, J. Am. Chem.
Soc. 83, 4690, (1961).
- (128) F.A.Cotton, O.D.Faut, D.M.L.Goodgame e R.H.Holm,
J. Am. Chem. Soc. 83, 1780, (1961).

- (129) F.A.Cotton, O.D.Faut e J.T.Mague, *Inorg. Chem.*, 3, 17, (1964).
- (130) F.A.Cotton e R.H.Soderberg, *Inorg. Chem.*, 3, 1, (1964).
- (131) J.Ferguson, D.L.Wood e K.Knox, *J. Chem. Phys.*, 39, 881 (1963).
- (132) R.Pappalardo, D.L.Wood e R.C.Linares Jr., *J. Chem. Phys.*, 39, 2041, (1961).
- (133) W.Low, *Phys. Rev.*, 109, 256, (1958).
- (134) A.B.P.Lever, *Inorg. Chem.*, 4, 1042, (1965).
- (135) M.Goodgame e F.A.Cotton, *J. Phys' Chem.*, 65, 791, (1961).
- (136) M.W.Bolster, Ph.D. Thesis, "The Coordination Chemistry of Amino-phosphine oxides and Related Compounds", Leiden, Holanda, (1972).
- (137) M.B.Quinn e D.W.Smith, *J. Chem. Soc. (A)*, 2496, (1971).
- (138) J.Reedijk, W.L.Driessen e W.L.Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.*, 88, 1095, (1969).
- (139) Y.Tanabe ; S.Sugano e H.Kamimura, "Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, Academic Press, N.Y. (1970).