

ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE  $\text{SnCl}_4$  E LIGANTES O-  
E N-DOADORES POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Celso Ulysses Davanzo  
Tese de Doutorado

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE  $\text{SnCl}_4$  E LIGANTES O-  
E N-DOADORES POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

CELSO ULYSSES DAVANZO  
TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR: PROF. DR. YOSHITAKA GUSHIKEM

CAMPINAS

1980

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

A

- Aurea, Márcio e Marcelo

- meus pais e irmãs

O autor agradece:

- ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, pela orientação e pela oportunidade oferecida para trabalhar na UNICAMP;
- à FINEP, pelo auxílio financeiro dado ao Instituto e com o qual se pode realizar grande parte deste trabalho;
- à colaboração de um elevado número de pessoas, que de alguma forma contribuíram nas diversas etapas deste trabalho.

## ÍNDICE

	<u>Página</u>
I. INTRODUÇÃO .....	1
II. EXPERIMENTAL .....	15
A. Solventes .....	15
B. Ligantes .....	15
C. Tetracloreto e tetrabrometo de Estanho .....	17
D. Preparação dos Complexos .....	17
E. Análise Química dos Complexos .....	20
F. Espectros .....	21
G. Medidas Térmicas .....	25
H. Análise de Coordenadas Normais .....	26
III. ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	28
A. Introdução .....	28
B. Caracterização do Átomo Doador .....	29
C. Atribuição das Bandas de Estiramento Sn-Cl e identificação das configurações .....	31
D. Atribuição das Bandas de Estiramento Sn-D (D = O ou N) .....	40
E. Tentativas de análise de coordenadas normais ..	43
F. Transformações nos complexos com variação de temperatura .....	46
F.1. Isomerismo cis-trans no estado sólido ....	47
IV. DISCUSSÃO .....	58
V. CONCLUSÕES .....	87
VI. BIBLIOGRAFIA .....	89
APÊNDICE I .....	A-1
APÊNDICE II .....	A-34
APÊNDICE III .....	A-58

## SUMÁRIO

Neste trabalho estudou-se a interação de tetracloreto de estanho (IV) com ligantes monodentados da escala de Gutmann, através da análise dos espectros vibracionais de 23 complexos de fórmula geral  $\text{SnL}_2\text{Cl}_4$ .

Constatou-se que a escala de Gutmann pode ser utilizada, como medida da força de interação, pois se verificou que os números de onda associados aos estiramentos  $\nu(\text{Sn-Cl})$  decrescem quando a força de interação aumenta, como esperado. Verificou-se, também, que não se deve utilizar espectroscopia vibracional para comparar a força de interação de ligantes da escala e daqueles com S-, Se-, P- e As-doadores. Entretanto, mostrou-se que é viável comparações dentro de uma série de complexos com o mesmo átomo doador.

Notou-se que a espectroscopia vibracional é de grande utilidade para estabelecimento da geometria dos complexos estudados. Em particular, o uso extensivo da espectroscopia Raman permitiu estabelecer mais um critério para caracterização das configurações.

As duas observações acima permitiram verificar que o isomerismo é dependente da força da interação, sendo necessário que o ligante seja de moderado a forte para que se isole o isômero trans, mas não é suficiente. A transformação cis-trans, no estado sólido, verificada para alguns complexos está de acordo com esta constatação.

Foi possível entender estes comportamentos, utilizando-se o modelo de interações não ligantes, porém foi necessário admitir-se interações adicionais. As medidas das entalpias para

as transformações cis-trans, no estado sólido, mostraram que termos entrópicos são importantes no isolamento de um dos isômeros.

A utilização conjunta de: escala de Gutmann, dados termoquímicos da interação de  $\text{SnCl}_4$  com ligantes S-, Se-, P- e As-doadores e dos resultados das espectroscopias Mössbauer e vibracional, mostrou que é bastante provável que ligantes S-, Se-, P- e As-doadores interajam preferencialmente via orbital 5s do estanho, porém, isto não significa, necessariamente, maior estabilidade do isômero trans em relação ao cis, nem tampouco, que complexos com aqueles ligantes sejam mais estáveis que O- e N-doadores, onde não se manifesta tal preferência.

## SUMMARY

In this work the interaction of tin (IV) tetrachloride with monodentated ligands of Gutmann's scale was studied, by analysing the vibrational spectra of 23 complexes with the general formula  $\text{SnL}_2\text{Cl}_4$ .

It was observed that this scale can be used as a measurement of interaction strengths since the wavenumber of the stretching  $\nu(\text{Sn-Cl})$  decrease as the interaction strength increase. However, vibrational spectroscopy can not be used to compare interaction of ligands with different donor atoms. Within a serie of compounds with the same donor atom the comparison is viable.

Vibrational spectroscopy proved to be a very useful technique in the determination of the geometry of the complexes studied. In particular, the extensive use of Raman spectroscopy permitted the stablishment of another criterion to assign the configurations.

The two above observations revealed that the isomerism depends on the interaction strength. To isolate a trans isomer, it was necessary, but not sufficient, that the ligand be of medium to strong strength. This conclusion was found to be valid for the cis-trans transformation in the solid state for some complexes.

The non-ligand interaction model proved to be useful to understand these observations, but it was necessary to introduce additional interactions. The measurement of the enthalpies for the cis-trans transformation in the solid also showed that entropic terms are important in determining what

isomer is isolated from solution.

The use of the Gutmann's scale together with results of thermochemical measurements of the interaction of  $\text{SnCl}_4$  with ligands other than O- and N-donor, and the analysis of the results of vibrational and Mössbauer spectroscopies showed that the interaction of S-, Se-, P- and As-donor is probably made preferentially via the 5s tin orbital. However this does not mean that the trans isomer is more stable than the cis one, nor that the complexes with those ligands are more stable than those with O- and N-donors, where this preference is not revealed.

## I. INTRODUÇÃO

Os compostos de estanho (IV) tem aplicações tecnológicas e científicas importantes<sup>(1,2)</sup>. Embora boa parte destas seja com compostos organometálicos, elas dependem de interações com compostos doadores de elétrons<sup>(2)</sup>. O estudo destas interações é, portanto, de grande utilidade, principalmente, por não estarem completamente entendidas<sup>(2)</sup>. Torna-se evidente, então, que a compreensão das interações de tetrahaletos de estanho com bases de Lewis serão de grande valia, pois, apresentam a possibilidade de extensão dos resultados para os outros compostos.

Estas observações justificam o objetivo deste trabalho, que é o estudo da interação de tetrahaletos de estanho com compostos doadores de elétrons, com o intuito de melhor compreender a química do estanho (IV).

A interação dos ácidos de Lewis  $\text{SnX}_4$  (X = halogenio) com base de Lewis (L), leva frequentemente a formação do complexo  $\text{SnL}_n\text{X}_4$ , tanto em solução, quanto no estado sólido. O valor de n em geral é 1 para ligantes (L), que possuem dois átomos doadores e 2 para ligantes com 1 átomo doador. Num e noutro caso, o resultado é a formação de um complexo hexacoordenado, que pode, simplifadamente, ser representado por  $\text{SnD}_2\text{X}_4$ , onde D representa átomos doadores de um ou dois ligantes.

Há na literatura, um número enorme de relatos de isolamento e caracterização de algumas propriedades físicas destes complexos. Pode-se constatar, que para se obter um complexo  $\text{SnD}_2\text{X}_4$ , basta misturar, em solvente adequado,  $\text{SnX}_4$  e o ligante L. Por isto mesmo, não há nada que justifique uma listagem dos complexos isolados. Cita-se apenas, a revisão feita por Dumas e Gomel<sup>(3)</sup>, que cobre, não exaustivamente, a literatura até 1972.

Embora seja extraordinário o número de complexos isolados, pouco se conhece a respeito de suas estruturas e talvez, como consequência, menos ainda a respeito da natureza das ligações.

A estrutura de alguns poucos complexos foi resolvida por difração de raio-X. Para os compostos  $\text{Sn}(\text{Cl}_3\text{PO})_2\text{Cl}_4$  <sup>(4)</sup>,  $\text{Sn}(\text{Cl}_2\text{SeO})_2\text{Cl}_4$  <sup>(5)</sup>,  $\text{Sn}[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_2\text{Cl}_4$  <sup>(6)</sup> e  $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_4$  <sup>(7)</sup>, foi encontrado que possuem a geometria de um octaedro distorcido, com os ligantes em posição cis. Para os três primeiros <sup>(4-6)</sup> a coordenação é via oxigênio e para o último, via nitrogênio. Para os complexos  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}\}_2\text{X}_4$  (X = Cl, Br) <sup>(8)</sup> e  $\text{Sn}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_4$  <sup>(9)</sup> as resoluções completas das estruturas, por difração de raio-x, revelaram que os complexos possuem a geometria de um octaedro distorcido, com os ligantes em posições trans. Nos dois primeiros complexos <sup>(8)</sup>, a coordenação é via oxigênio. Beattie, Milne, Webster, Blayden e Jones <sup>(10)</sup> tentaram a resolução, por raio-X, da estrutura de  $\text{Sn}(\text{py})_2\text{Cl}_4$  (py = piridina). A qualidade do cristal não permitiu número de reflexões suficientes para a resolução completa, sendo possível, no entanto, decidir que os ligantes se encontram em posição trans.

Com estes dados de raio-x é possível descrever as estruturas, de forma idealizada, para o esqueleto  $\text{SnD}_2\text{X}_4$ . No complexo cis o plano que contém os 2 átomos de halogênio e os 2 doadores D, apresenta o ângulo X-Sn-X em torno de  $100^\circ$  e o ângulo D-Sn-D entre  $80-90^\circ$ . É possível notar ainda que uma abertura deste ângulo corresponde a um fechamento do primeiro. Os outros 2 átomos de halogênio, fora deste plano e que determinam a estrutura octaédrica, formam um ângulo com a abertura menor que  $180^\circ$ , voltada para os átomos doadores D. Além disso, o plano

que contém este ângulo bissecta o ângulo D-Sn-D.

No complexo de configuração trans é possível notar que os ângulos são todos próximos de  $90^\circ$ . O desvio da estrutura octaédrica é determinado pelas distâncias das ligações Sn-D, perpendiculares ao plano que contém os 4 átomos de halogenio. Para O-doadores<sup>(8)</sup> as distâncias Sn-O são menores, correspondendo a um "achatamento" do octaedro nesta direção. Para o complexo  $\text{Sn} | (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} |_2 \text{Cl}_4$ <sup>(9)</sup> as distâncias Sn-P são maiores que Sn-Cl, correspondendo, então, a um alongamento do octaedro na direção P-Sn-P.

Com base nestas informações estruturais nota-se na literatura o emprego das espectroscopias Mössbauer, de Ressonância Quadrupolar Nuclear (RQN) e vibracional, como intuito de se obter informações estruturais e da natureza da interação em complexos do tipo  $\text{SnD}_2\text{X}_4$ .

Para a espectroscopia Mössbauer a informação a respeito da configuração é proveniente do desdobramento quadrupolar<sup>(11)</sup>, que aparece devido a interação do momento quadrupolar do núcleo de estanho, no estado excitado, com o gradiente de campo elétrico no núcleo. Este gradiente, e consequentemente, o desdobramento quadrupolar, pode ser diferente para cada uma das configurações e como é esperado ser maior para a configuração trans<sup>(12)</sup>, surge a possibilidade de identificação dos isômeros. No entanto, contribuições ao gradiente, podem advir de outros efeitos, como a natureza da interação de  $\text{SnX}_4$  com a base L<sup>(12)</sup>, assim como, da própria base<sup>(12,13,21)</sup>. Não é de se estranhar, portanto, que dos vários trabalhos com espectroscopia Mössbauer<sup>(14-21)</sup>, que representam muito mais contribuições significativas do que uma revisão extensiva, em vários deles<sup>(16-18,21)</sup>,

principalmente, os mais recentes, nota-se a preocupação do uso de outras técnicas, para a caracterização da configuração.

A Ressonância Quadrupolar Nuclear tem origem, à semelhança do desdobramento quadrupolar da espectroscopia Mössbauer, na interação do momento quadrupolar de um núcleo, porém, no estado fundamental, com o gradiente de campo elétrico no núcleo<sup>(22)</sup>. A ressonância somente é observada para núcleos com número quântico de spin nuclear diferente de zero ou  $\frac{1}{2}$ <sup>(22)</sup>. Isto exclui o núcleo de estanho, mas pode ser observado facilmente em núcleos de  $^{14}\text{N}$ , dando origem a 3 transições por núcleo e para  $^{35,37}\text{Cl}$  e  $^{79,81}\text{Br}$ , onde aparece uma transição para cada núcleo. Como estes átomos se encontram ligados ao núcleo de estanho a observação do espectro de RQN pode fornecer informações a respeito da configuração. Assim, as interpretações<sup>(22)</sup> são baseadas na equivalência dos átomos ligados ao estanho, isto é, quanto maior a simetria do complexo, maior o número de átomos equivalentes e menor o número de transições. A grande sensibilidade destes núcleos a pequenas variações de suas vizinhanças<sup>(23)</sup> torna perigosa a utilização do enunciado anterior para se determinar configuração. Então, é frequente, em trabalhos de RQN, notar-se extrema cautela para proposição de estrutura<sup>(24)</sup>.

Apesar destas restrições, as espectroscopias Mössbauer e RQN são de grande valia para o entendimento das naturezas das interações nestes complexos, desde que se conheça a estrutura.

A espectroscopia vibracional resta, portanto, como a única opção para se inferir as estruturas nos complexos  $\text{SnD}_2\text{X}_4$ . Uma inspeção nas configurações cis e trans, mostra que tendo simetrias diferentes, terão regras de seleção diferentes nos espectros Raman e infravermelho. Desta forma, é possível, em prin

cipio, diferenciã-las.

Deve-se principalmente a Beattie e colaboradores<sup>(25,26)</sup> a utilização da espectroscopia vibracional para complexos de estanho. Como resultado deste trabalho, verifica-se que o número de bandas nos espectros vibracionais pode ser interpretado utilizando-se o conceito de microsimetria da parte  $\text{SnX}_4$  do esqueleto  $\text{SnD}_2\text{X}_4$ . Para o isômero cis a microsimetria é  $\text{C}_{2v}$  e para trans é  $\text{D}_{4h}$ . Para o primeiro deve-se esperar 4 bandas ativas no Raman e no infravermelho. Para o trans deve-se esperar duas ativas somente no Raman e uma ativa apenas no infravermelho.

Os trabalhos de Beattie e colaboradores<sup>(25,26)</sup> mostram também que a região onde deve aparecer bandas devido ao estiramento Sn-Cl é em torno de  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Para os complexos com configurações cis o espectro infravermelho<sup>(25)</sup> deve conter pelo menos 3 bandas, enquanto para o trans apenas uma. No espectro Raman<sup>(26)</sup> o complexo cis apresenta uma absorção intensa na região de  $300 \text{ cm}^{-1}$  coincidente com a banda central do infravermelho. Para o trans<sup>(26)</sup> aparece uma única banda, aproximadamente  $25 \text{ cm}^{-1}$  mais abaixo que aquela que ocorre no infravermelho.

Estes estudos foram confirmados e ampliados por Farona e Gasselli<sup>(27)</sup>, Carty, Hinsperger, Mihichuk e Sharma<sup>(16)</sup>, Cunningham, Frazer e Donaldson<sup>(17)</sup>, Ohkaku e Nakamoto<sup>(28)</sup> e Ruzicka e Merbach<sup>(29)</sup>. Estas 3 últimas referências<sup>(17,28,29)</sup> também apresentam estudos para complexos do tipo  $\text{SnD}_2\text{Br}_4$ .

O resultado destes trabalhos permite prever que para o complexo  $\text{SnD}_2\text{Cl}_4$ , cis, há no Raman pelo menos uma outra banda de intensidade forte ou média situada entre  $300\text{-}280 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto para o trans ela se situa em torno de  $250 \text{ cm}^{-1}$ . Para complexos com bromo, o esquema é o mesmo, porém, os intervalos são

diferentes. No espectro Raman, o complexo cis apresenta duas bandas na região 220-180  $\text{cm}^{-1}$  e para o trans uma em torno de 200  $\text{cm}^{-1}$  e outra próxima de 150  $\text{cm}^{-1}$ .

Constata-se ainda a partir daqueles trabalhos<sup>(16,17,27-29)</sup>, que não é seguro atribuir-se configuração tendo-se por base somente os dados de infravermelho. Em geral, o esquema é complicado por presença de bandas do ligante e o espectro Raman é de grande utilidade na verificação de coincidência de bandas, que pode permitir conclusões mais seguras. Nota-se, no entanto, que o uso da espectroscopia Raman é limitado e mesmo onde empregada<sup>(16,17,28,29)</sup> trata de um número pequeno de ligantes, o que não possibilita a completa generalização das observações acima.

Até este ponto, houve a preocupação, quase exclusiva, de mostrar a possibilidade de existência de duas configurações para os complexos  $\text{SnD}_2\text{X}_4$  e que a espectroscopia vibracional é a única técnica, indireta e confiável, de determiná-las. O passo seguinte, naturalmente, é o entendimento deste comportamento. Para tanto, apresenta-se alguns modelos de interações baseados nas observações de vários autores.

A configuração eletrônica do estanho é  $|\text{Kr}|4d^{10}5s^25p^25d^0$ . É fácil de entender, então, que Beattie<sup>(30)</sup>, em 1963, num trabalho de revisão que trata destes complexos, tenha proposto a explicação das interações pela utilização, pelo estanho, de híbridos  $sp^3d^2$  da teoria de ligação de valência. Entretanto, outros trabalhos discutem a importância dos orbitais d e outros até contestam sua participação nas ligações. Alguns exemplos relevantes são colocados a seguir.

Smith e Wilkins<sup>(31)</sup> estudando espectros de Ressonância Magnética Nuclear em complexos  $\text{SnCl}_2(\text{acac})_2$  e  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{acac})_2$

(acac = acetilacetato) justificam as diferenças observadas utilizando esquemas de ligações diferentes para cada um dos complexos. O primeiro é cis e o outro é trans. Neste há formação de duas ligações Sn-C de baixa polaridade, diminuindo a carga efetiva sobre o estanho. Nestas circunstâncias os autores<sup>(31)</sup> admitem que os orbitais d são energeticamente muito altos para participarem extensivamente na ligação. As ligações Sn-C são feitas então através de dois híbridos  $sp_z$  (a direção  $CH_3-Sn-CH_3$  é z). Os orbitais  $d_{x^2-y^2}$ ,  $p_x$  e  $p_y$  interagem fracamente, no plano perpendicular ao fragmento  $CH_3-Sn-CH_3$ . Para  $SnCl_2(acac)_2$  os ligantes são considerados com eletronegatividade aproximadamente iguais. Assim, a hibridização  $sp^3d^2$  é possível e a molécula adota a configuração cis, que causa o menor desdobramento entre os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ .

Hill, Drago e Herber<sup>(32)</sup> utilizaram argumentação semelhante para justificar o desdobramento quadrupolar em espectros Mössbauer de compostos octaédricos de estanho. Os autores mostraram que desta forma não era necessário a utilização das ideias de Greenwood e colaboradores<sup>(33)</sup> que propuseram que o desdobramento somente era detectável quando os ligantes ao redor do estanho não eram todos capazes de interação  $d_{\pi}-p_{\pi}$ .

Tobias<sup>(34)</sup> verificou que o complexo  $Sn(CH_3)_2X_4^{2-}$  possui o fragmento  $CH_3-M-CH_3$  linear, enquanto no  $Au(CH_3)_2X_2^-$  é angular. Nos dois complexos a constante de força metal-halogenio é significativamente menor que nos respectivos compostos totalmente halogenados, evidenciando uma influência cis para o primeiro e uma trans para o segundo. O autor sugeriu que a diferença de comportamento se deve a contribuições diferentes de orbitais d. Para o estanho propôs, que o fragmento linear é for-

mado por híbridos  $sp$  do estanho e as ligações entre estanho e haletos no plano perpendicular se dariam com orbitais  $p_x$  e  $p_y$  do primeiro através do esquema de 3 centros com 2 elétrons.

Recentemente Aslanov, Ionov, Attiya, Permin e Pretrosyan<sup>(8)</sup> elucidaram as estruturas de complexos do tipo  $(CH_3)_n Sn\{ |(CH_3)_2 N | _3 PO \}_2 Cl_{4-n}$  ( $n = 0-2$  e  $X = Cl$  e  $Br$ ). A justificativa das estruturas foi feita pela utilização do conceito de ligações hipervalentes descrito por Musher<sup>(35)</sup>. Este autor utilizou o conceito de moléculas hipervalentes para aquelas com deficiência de orbitais, principalmente, onde os orbitais  $d$  são esgotados com energia muito alta, para se envolverem em ligações. As ligações são chamadas de hipervalentes e o autor<sup>(35)</sup> descreveu dois tipos: uma com caráter  $s$  igual a zero e outra onde o orbital  $s$  participa em híbridos com orbitais  $p$ . O grupo de pesquisadores russos<sup>(8)</sup> utilizou consistentemente estes conceitos. A constatação notável é que os grupos  $CH_3-$  tem a propriedade de monopolizar o caráter  $s$  e observaram que para  $CH_3 Sn\{ |(CH_3)_2 N | _2 PO \}_2 Cl_3$  a ligação  $Sn-Cl$  trans a  $Sn-CH_3$  é, significativamente, mais curta que as outras  $Sn-Cl$ . Estes resultados foram tomados como indicativos da validade do modelo e foram confirmadas para os complexos  $(CH_3)_2 Sn\{ |(CH_3)_2 N | (H) CO \}_2 Cl_2$ <sup>(36)</sup> e  $(CH_3) Sn\{ |(CH_3)_2 N | (H) CO \}_2 Cl_3$ <sup>(36)</sup>.

Ruzicka e Merbach estudaram por RMN<sup>(37)</sup> e por Raman<sup>(29)</sup> o equilíbrio  $cis=trans$ , em solução. Verificaram<sup>(37)</sup> que a constante de tal equilíbrio é próxima de 1, mas tem dependência da natureza do ligante, do solvente, depende pouco da temperatura e em alguns poucos casos verificaram que as variações de entalpia e entropia de isomerização são próximas de zero, dentro de erros experimentais. A justificativa para ocorrência de isôme-

ros trans foi análoga às utilizadas por Smith e Wilkins<sup>(31)</sup> e Hill, Drago e Herber<sup>(32)</sup>.

Outra maneira de interpretar as interações em complexos de estanho, foi proposta por Zahrobsky<sup>(38)</sup>. Este propôs que a geometria é determinada por interações não ligantes, isto é, de repulsão entre os 6 átomos  $A_i$ , ligados ao estanho. A repulsão entre estes é máxima, numa esfera cujo raio é a média das distâncias Sn- $A_i$ . Para se determinar como os átomos  $A_i$  se arranjam, para que haja mínima repulsão, Zahrobsky<sup>(38)</sup> definiu um ângulo estérico que é determinado pelas distâncias Sn- $A_i$  e pelos raios de van der Waals dos átomos  $A_i$ . A geometria de menor repulsão é a que apresenta um máximo espaçamento e/ou mínima interpenetração destes ângulos.

O modelo de Zahrobsky<sup>(38)</sup> pressupõe duas condições: que as ligações Sn- $A_i$  tenham caráter iônico semelhante e que o ligante, como um todo, não apresente impedimento estérico.

A análise dos modelos apresentados<sup>(8,31,32,34)</sup> evidencia que apenas em casos em que aparecem ligações Sn-C a natureza da interação é compreendida. No entanto, esta interação é muito forte e é necessário cuidado para transferir os modelos para interações de tetrahaletos com ligantes. Isto foi tratado apenas por Ruzicka e Merbach<sup>(37)</sup>, onde as importâncias da força de interação ácido-base e a natureza do átomo doador não ficam claras.

Para um entendimento destas interações deve-se, portanto, evitar aceptores do tipo  $R_nSnCl_{4-n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ), pois, além de serem capazes de interagir com um número limitado de bases, os modelos apresentados mostram que o radical R domina as interações com o estanho. Isto também pode ser observado pelos

dados de raio-X<sup>(8,36)</sup>, ou pelos resultados de espectroscopia Mössbauer, onde se nota para complexos do tipo  $(\text{CH}_3)_3\text{SnD}^{(32)}$  e  $(\text{CH}_3)_n\text{SnD}_2\text{Cl}_{4-n}$  ( $n = 2, 3$ )<sup>(39)</sup> que os valores de deslocamento químico e desdobramento quadrupolar são, praticamente, insensíveis ao ligante que contém D. Resulta daí, que se obtém pouca informação a respeito da interação ácido-base.

Por outro lado, o ácido  $\text{SnCl}_4$  é capaz de interagir com um número elevado de bases. Também é importante, que uma análise de alguns dados mostra uma maior sensibilidade à natureza da base. Assim, nota-se a variação do deslocamento químico com diferentes tipos de base. Os dados disponíveis permitem estabelecer os seguintes intervalos para o deslocamento químico: para ligantes O-doadores, 0,20-0,50 mm/seg<sup>(14,15,18,19)</sup>; N-doadores, 0,33-0,60 mm/seg<sup>(14,17,19)</sup>; S-doadores, 0,60-0,70 mm/seg<sup>(14,19-21)</sup>; P-doadores, 0,72-0,90 mm/seg<sup>(16-18,20,21)</sup> e As-doadores, 0,80-0,90 mm/seg<sup>(17,18)</sup>. Farona<sup>(40)</sup> também observou que as bandas atribuídas a estiramento Sn-Cl, observadas no infravermelho, ocorrem em regiões características para certos ligantes. Embora o próprio autor tenha ressaltado que este comportamento deva ser encarado com cuidado para o entendimento das interações, observou que é útil para propósitos de previsão e atribuição.

As observações acima, tornam clara a utilidade do ácido  $\text{SnCl}_4$ , pois, se dispõe de técnicas para observação da interação com os ligantes. É necessário ressaltar, no entanto, que o conhecimento das energias de interação possibilita uma maior compreensão dos resultados. Como exemplo, cita-se o trabalho de Ruzicka e Merbach<sup>(37)</sup>, a respeito do equilíbrio cis=trans, que não pode ser melhor entendido, por falta destes dados.

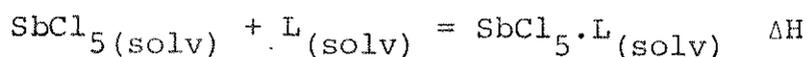
As medidas termoquímicas são poucas em sistemas áci-

do-base envolvendo o estanho (IV). Isto se prende, principalmente, às dificuldades experimentais, uma vez que a solubilidade de complexos  $\text{SnD}_2\text{X}_4$  é baixa. Uma outra dificuldade é comparar os resultados, uma vez que, é frequente o uso de solventes inadequados. No entanto, é possível selecionar alguns dados de Myher e Russel<sup>(41)</sup> e de Gol'dshtein e colaboradores<sup>(42-44)</sup> que efetuaram medidas em soluções de benzeno. Este último grupo de autores<sup>(42-44)</sup> estudou um número razoável de ligantes, mas nota-se que em muitos casos há a preocupação de determinar o efeito de substituintes sobre o mesmo grupo doador.

Consultando-se a literatura<sup>(41-44)</sup> pode parecer duvidosa a afirmação de que são poucos os dados termoquímicos existentes. Para melhor esclarecimento, analisa-se a seguir os dados de O-doadores, onde se concentra o maior número de medidas. Estas foram feitas, principalmente, para ligantes com grupo  $\text{P}=\text{O}$ . Isto traz como consequência que os valores de entalpia encontrados estão limitados a uma faixa restrita. Além disso, a utilização do mesmo tipo de doador, no caso  $\text{P}=\text{O}$ , pode impedir a generalização de várias observações.

Estas restrições podem ser contornadas pela utilização de escalas de basicidade existentes. As mais notáveis são a de Gutman<sup>(45)</sup> e a de Drago<sup>(46)</sup>. Esta é capaz de prever a força de interação pelo uso de 2 parâmetros para a base e 2 para o ácido. Para o  $\text{SnCl}_4$  eles não são conhecidos e a utilização da escala fica prejudicada.

A escala de Gutmann<sup>(45)</sup> é baseada em medidas termoquímicas no sistema



A força de interação é definida pelo número de doação ("donor-number"), DN definido como  $-\Delta H$ . Como para a série de ligantes usados<sup>(45)</sup> encontrou uma correlação linear entre a constante de equilíbrio e DN, foi possível concluir que quanto maior o DN, maior a força da base (L) e maior a estabilidade do complexo.

A escala de Gutmann<sup>(45)</sup> apresenta diversas vantagens, a seguir mencionadas. O DN representa uma grande faixa de energias de interações. É constituída apenas de ligantes O- e N- doadores e já foi mostrado anteriormente que estes dois tipos de doadores apresentam comportamento semelhante em espectroscopia Mössbauer e vibracional.

Veries, Nagy-Czako e Berger<sup>(47)</sup> estudaram o equilíbrio:  $\text{SnBr}_4 + 2\text{L} = \text{SnBr}_4 \cdot 2\text{L}$  em solução de benzeno, utilizando espectroscopia Mössbauer em amostras rapidamente congeladas. Mostraram que há uma inequívoca correlação entre a constante de equilíbrio e DN dos ligantes (L) estudados.

Dentre os dados termoquímicos encontrados<sup>(41-44)</sup> acham-se alguns poucos que também constam da escala de Gutmann<sup>(45)</sup>. Aqueles dados também apresentam uma inequívoca correlação com o DN.

A possibilidade da utilização de uma escala que contenha apenas ligantes O- e N- doadores abre boas perspectivas para a aplicação da espectroscopia vibracional no estudo de complexos do tipo  $\text{SnD}_2\text{X}_4$ , onde D é O ou N, que são muito semelhantes em massa, o que deve eliminar o efeito de massa nas frequências de vibração do esqueleto  $\text{SnX}_4$  que, como já foi mostrado, anteriormente, podem ser facilmente localizadas.

A utilização do conceito de efeito indutivo em intera

ções ácido-base, largamente utilizado por Gutmann<sup>(48)</sup>, permite prever que quanto mais forte a interação de  $\text{SnX}_4$  com o ligante, maior deve ser o alongamento das distâncias Sn-X do complexo formado. Torna-se claro, que as bandas correspondentes ao estiramento Sn-X devem refletir esta interação. Os poucos exemplos da literatura<sup>(29)</sup> confirmam esta suposição para  $\text{SnD}_2\text{X}_4$ .

Sone e colaboradores<sup>(49)</sup> verificaram que os espectros Raman de  $\text{HgX}_2$  (X = Cl, Br, I) em diferentes solventes da escala de Gutmann<sup>(45)</sup> mostram que há uma diminuição do número de onda da banda correspondente ao estiramento HgX, com o aumento do DN. Isto também pode ser tomado como evidência do que foi discutido no parágrafo anterior.

Além disso, Alves<sup>(50)</sup> verificou que este tipo de comportamento também é verificado para complexos de  $\text{SbCl}_5$  com ligantes da escala de Gutmann<sup>(45)</sup>. Verificou também que as constantes de força das ligações M-O, para o esqueleto  $\text{SbCl}_5\text{O}$ , que é uma estimativa da força de interação, mostra uma correlação com DN.

A discussão anterior ressalta, então, a potencialidade da espectroscopia vibracional para estudar as interações de  $\text{SnCl}_4$  com bases de Lewis, principalmente, quando utilizada em conjunto com a escala de Gutmann<sup>(45)</sup> e neste contexto não existe trabalho na literatura. Este aspecto fica ainda mais importante quando se verifica, como já foi mostrado, que tal técnica é a única capaz de prever com razoável segurança a configuração daqueles complexos, sendo poucos, com ligantes da escala, onde este problema já é solucionado.

Do exposto, é possível propor os seguintes objetivos para melhor compreensão do comportamento de Sn(IV) frente a li-

gantes doadores de elétrons:

- a) obtenção dos espectros Raman e infravermelho de complexos de forma  $\text{SnL}_2\text{Cl}_4$ , com ligantes (L) contidos na escala de Gutmann e verificação de sua validade nestes tipos de complexos;
- b) elucidação das configurações e verificação de existência de correlação destas com basicidade do ligante;
- c) verificação da extensão destas observações para outros complexos com ligantes não contidos na escala de Gutmann;
- d) verificação da aplicabilidade dos modelos de análise das interações para o entendimento dos resultados.

Durante a execução deste trabalho se verificou a possibilidade de haver a transição cis-trans no estado sólido e que esta era dependente da temperatura. O conhecimento das energias de transição é de grande importância na elucidação de fatores que determinam o isomerismo. Por este motivo, foram estudadas as transformações do espectro Raman com a variação da temperatura para vários complexos. Quando a transformação cis-trans foi observada, tentou-se obter a entalpia de transição, por Calorimetria Exploratoria Diferencial.

II. EXPERIMENTALA. Solventes

Os solventes utilizados nas sínteses dos complexos estão relacionados abaixo, com uma descrição sucinta dos métodos usados nas purificações, que tiveram por objetivo principal a eliminação de água.

Cloroformio (Carlo Erba - RPE) - Secagem com  $P_2O_5$  por cerca de 15 h e destilado pouco antes de usar.

Tetracloroeto de Carbono (Carlo Erba - RSE) - Colocado sobre peneira molecular 4 Å e guardado sob proteção da luz.

Éter etílico (Carlo Erba - Reagent) - Secagem com cloreto de cálcio e destilado. Novamente seco com fitas de sódio e destilado pouco antes de usar.

Álcool etílico - Refluxo com CaO (calcinado) por 6 horas e destilado. Tratado com magnésio e iodo e refluxado. Destilado pouco antes de usar.

Diclorometano (Carlo Erba - RP) - Destilado e recolhido sobre peneira molecular 4 Å.

B. Ligantes

Os ligantes usados foram sintetizados ou purificados a partir de produtos comerciais. Em qualquer dos casos o objetivo final era a obtenção de ligantes isentos de água.

Abaixo segue um breve relato dos procedimentos utilizados.

Os ligantes trifenilfosfinóxido, bisdimetilaminofosfinóxido e bisclorodimetilaminofosfinóxido foram preparados por Alves<sup>(50)</sup> e gentilmente cedidos. As purificações foram feitas segundo as indicações do autor<sup>(50)</sup>, pouco antes de usar.

Os ligantes benzonitrila, dimetilformamida, dimetilsulf $\bar{o}$ xido, trimetilfosfin $\bar{o}$ xido e hexametilfosforamida foram purificados pelos métodos descritos por Alves<sup>(50)</sup>. O dimetilsulf $\bar{o}$ xido totalmente deuterado foi usado sem purificação.

Cloreto de selenila (Carlo Erba) - Usado sem purificação.

Carbonato de Etila (Carlo Erba - RPE) - Colocado sobre  $\text{CaSO}_4$  (seco) por 24 h e destilado a pressão reduzida com coluna de fracionamento.

Acetona (Merck) - Colocado sobre  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (seco) e destilado com coluna de fracionamento.

Acetato de Etila (J.T. Baker) - Deixado sobre  $\text{MgSO}_4$  (seco) por 17 h. Adicionado anidrido acético e destilado com coluna de fracionamento.

Sulfito de Etileno - Preparado segundo Carlson e Cretcher<sup>(51)</sup>. Reação de etileno glicol (Carlo Erba - RP) com quantidade equimolar de cloreto de tionila, recém destilado. O produto obtido foi destilado 3 vezes a pressão reduzida. Na última destilação, pouco antes de usar, foi recolhida a fração a  $84^\circ\text{C}$  ( $\sim 36$  mm Hg). Literatura  $86-88^\circ\text{C}$ , 38 mm Hg<sup>(51)</sup>. O espectro infravermelho desta fração está de acordo com o apresentado por Dorris<sup>(52)</sup>.

Diclorofenilfosfin $\bar{o}$ xido - Preparado segundo Smirnov e Khardin<sup>(53)</sup>. O composto de partida  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{P}$  (Alfa Inorganics, purificado por destilação a pressão reduzida) foi dissolvido em tetracloreto de carbono e passou-se uma corrente de oxigênio seco. O solvente foi removido e o resíduo destilado a pressão reduzida. A fração recolhida foi novamente destilada e a temperatura foi concordante com a dos autores<sup>(53)</sup>.

Trimetilfosfato - Preparado segundo Voigt<sup>(54)</sup>. Sódio me

tálico foi colocado em metanol. Na solução resultante adicionou-se, lentamente,  $\text{POCl}_3$ . O cloreto de sódio formado foi filtrado e o metanol eliminado. O resíduo foi destilado a pressão reduzida e foi recolhida a fração que destilou a  $70^\circ\text{C}$ , 6 mm Hg. Esta foi bidestilada nas mesmas condições. O espectro infravermelho desta amostra é comparável ao de Waffa, Lentz e Goubeau<sup>(55)</sup>.

#### C. Tetracloroeto e Tetrabrometo de Estanho

Os compostos tetracloroeto e tetrabrometo de estanho foram preparados segundo procedimentos contidos em Brauer<sup>(56)</sup>.

O tetracloroeto de estanho foi destilado, de estanho metálico, para ampola de armazenamento que era selada com maçarico. Para uso, uma pequena quantidade do composto era transferida para um pequeno aparelho de destilação contendo estanho metálico. O produto da destilação era recolhido em tubos com "break seal". Antes de selar estes tubos, eram rapidamente evacuados. A descrição do aparelho de destilação e sua manipulação foram feitas por Alves<sup>(50)</sup>.

Para o tetrabrometo de estanho foi adotado procedimento semelhante, porém as destilações conduzidas a pressão reduzida.

Espectros Raman dos dois compostos foram obtidos da ampola logo após a destilação e esporadicamente para avaliar decomposição. Os espectros sempre coincidiram, dentro de erros experimentais, com aqueles encontrados em Nakamoto<sup>(57)</sup>.

#### D. Preparação dos Complexos

As preparações dos complexos foram conduzidas em uma linha de vácuo e nitrogênio seco e vidraria tipo Schlenk com juntas 14/35. Estes sistemas e suas operações foram muito bem descritos por Alves, na referência 50, páginas 40-46. Por isso mes

mo, pretende-se a seguir relatar sucintamente o procedimento adotado.

O tubo com "break seal", contendo tetracloreto ou tetrabrometo de estanho, foi soldado no frasco de reação e o selo quebrado. Com uma seringa seca e purgada com nitrogênio, tomou-se, rapidamente, o solvente e se introduziu no frasco de reação sob forte fluxo de nitrogênio.

Num outro frasco preparou-se a solução do ligante, da maneira descrita mais abaixo. Este frasco e o de reação foram então submetidos a forte fluxo de nitrogênio e a solução do ligante era adicionada a de tetrahaletos com o auxílio de seringa.

Se o ligante fosse sólido, era previamente pesado e transferido para o frasco em câmara seca. Se líquido, era tomado com seringa e introduzido no frasco, sob fluxo de nitrogênio. A adição do solvente foi feita de maneira análoga a descrita para o tetrahaletos. A quantidade de ligante foi calculada para que a razão molar tetrahaletos:ligante fosse aproximadamente 1:2.

Para que se possa avaliar as quantidades envolvidas, relata-se a seguir o procedimento utilizado.

1,0 ml de tetrahaletos (aproximadamente 2,2 g ou 3,3 g para  $\text{SnCl}_4$  ou  $\text{SnBr}_4$ , respectivamente) foi dissolvido em  $V_1$  ml de solvente. O ligante, em quantidade para satisfazer a relação 1:2, foi dissolvido em  $V_2$  ml do mesmo solvente. Em geral, verificou-se a formação de um precipitado branco. As quantidades  $V_1$  e  $V_2$ , assim como os solventes e ligantes utilizados se encontram na tabela 1.

O produto formado no procedimento descrito acima foi filtrado e lavado com o solvente da preparação e seco durante 2 ou 3 horas em vácuo, no próprio filtro. Foi em seguida transferi-

Tabela 1. Solventes e quantidades usadas nas preparações dos complexos. Tetrahaletto de estanho (1,0 ml) dissolvido em  $V_1$  do solvente. Ligante dissolvido em  $V_2$  ml do mesmo solvente.

Ligante	Solvente	$V_1$ (ml)	$V_2$ (ml)
$C_6H_5CN$	$CCl_4$	5	5
$Cl_2SeO$	$CCl_4$	5	5
$(CH_2O)_2SO$	$CCl_4$	5	5
$(C_2H_5O)_2CO$	$CCl_4$	-	-
$(CH_3)_2CO$	$CCl_4$	5	5
$(CH_3)(C_2H_5O)CO$	$CCl_4$	-	-
$(C_6H_5)Cl_2PO$	$CCl_4$	8	5
$(CH_3O)_3PO$	$CCl_4$	10	5
$((CH_3)_2N)(H)CO$ (*)	$CHCl_3$	18	6
$((CH_3)_2N)(H)CO$ (**)	$CHCl_3$	10	4
$((CH_3)_2N)(CH_3)CO$	$CCl_4$	15	6
$((CH_3)_2N)(CH_3)CO$ (**)	$CCl_4$	10	10
$((CH_3)_2N)_2CO$	$CCl_4$	15	10
$((CH_3)_2N)_2CO$ (**)	$CCl_4$	25	10
$(CH_3)_2SO$ (***)	$CHCl_3$	15	10
$(CH_3)_2SO$ (**)	$CHCl_3$	15	8
$(C_6H_5)_3PO$	$C_2H_5OH$	15	15
$(CH_3)_3PO$	$C_2H_5OH$	15	15
$C_5H_5N$	$CCl_4$	10	12
$((CH_3)_2N)_3PO$	$CHCl_3$	10	5
$((CH_3)_2N)_2ClPO$	$CHCl_3$	10	5
$((CH_3)_2N)Cl_2PO$	$CCl_4$	5	5

(\*) Sintetizado também com os seguintes solventes: diclorometano, éter etílico, etanol, carbonato de etila e acetonitrila.

(\*\*) Preparação com tetrabrometo de estanho.

(\*\*\*) Sintetizado também com tetracloreto de carbono e idênticas condições foram usadas para o ligante totalmente deuterado.

do sob vácuo ou nitrogênio para tubos de vidro pirex de diâmetro interno de 2-3 mm (daqui para frente referidos como tubo ca pilar) e para ampola maior. Estes tubos foram evacuados e se la dos.

Não foi possível a aplicação do procedimento de preparação para os complexos de tetracloreto de estanho com acetato de etila e carbonato de etila. Misturando-se as solução não houve precipitado, nem mesmo com evaporação do solvente. Após a e l i m i n a ç ã o deste sob vácuo resfriou-se a mistura  $\text{SnCl}_4$ -ligante com álcool etílico xaroposo, obtido por resfriamento com nitrogênio líquido. Houve a formação de um sólido branco microcristalino, que foi armazenado como anteriormente descrito. Após 24 h notou-se que houve um razoável crescimento dos cristais. Problemas nas preparações destes complexos já eram esperados, pois Lappert<sup>(58)</sup> observou que o complexo com acetato de etila era l i q u i d o e Gervais, Paul e Labarre<sup>(59)</sup> que admitiram ser, o mesmo complexo, um líquido superfundido.

#### E. Análise Química dos Complexos

Empregou-se o método de análise potenciométrica de haleto após hidrólise do complexo, conduzida à quente com uma solução de nitrato de amônio 2%, conforme proposto por Hitchcock e Elving<sup>(60)</sup>.

Os compostos de tetracloreto de estanho com acetona, tr i m e t i l f o s f a t o, piridina, diclorofenilfosfinóxido, cloreto de selenila e sulfito de etileno não foram analisados. Os três primeiros porque seus espectros infravermelho concordavam com a l i t e r a t u r a<sup>(25,28,29)</sup> e o quarto por ter seu ponto de fusão igual ao relatado na literatura<sup>(15)</sup>. Os dois últimos não o foram por serem muito higroscópicos e de difícil manipulação, mas seus e s

pectros Raman indicam claramente que são complexos 1:2.

Todos os outros 16 complexos analisados apresentaram resultados com erros menores que 2% para cloreto e 0,5% para brometo, em relação às porcentagens de haleto previstas para um complexo 1:2.

## F. Espectros

### F.1. Infravermelho

Os espectros infravermelho dos complexos e de alguns ligantes foram obtidos na região de  $4000-150\text{ cm}^{-1}$ , num espectrofotometro Perkin-Elmer, modelo 180. A calibração do aparelho foi feita usando-se bandas de um filme de poliestireno na região de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  e abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$  com bandas de rotação da água. Os erros de medidas são estimados em  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ , para bandas finas. Às bandas entre  $180-150\text{ cm}^{-1}$ , fora da especificação do aparelho, deve-se associar erros maiores tanto na posição como na intensidade.

Para os ligantes líquidos usou-se a técnica de filme entre placas de KBr ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) ou polietileno ( $500-150\text{ cm}^{-1}$ ). Para os complexos usou-se as mesmas placas, porém as amostras foram suspensas em óleo de hidrocarbonetos ( $4000 - 150\text{ cm}^{-1}$ ) ou em pasta de fluorocarbonetos ( $4000-1300\text{ cm}^{-1}$ ).

Todas as amostras foram preparadas em câmara seca.

O espectro infravermelho do complexo de  $\text{SnCl}_4$  com cloreto de tionila não foi obtido, pois atacou todas as janelas.

### F.2. Raman

No começo deste trabalho utilizou-se um espectrometro Jarrel-Ash, modelo 25-300, equipado com laser de ion de ar-

gonio, do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, gentilmente colocado a disposição pelo Prof. Dr. Oswaldo Sala.

Os espectros dos complexos de tetracloreto de estanho com acetona e trimetilfosfinóxido são relatados neste trabalho conforme obtidos com aquela instrumentação. Os demais, ou foram reexaminados ou obtidos originalmente, com o espectrômetro Cary-82, equipado com laser de ion de argônio da Spectra-Physics, modelo 165. Todos os espectros foram obtidos com a linha 488,0 nm, com potencia aproximada de 100 mw, na amostra. A largura espectral da fenda foi de  $3,0 \text{ cm}^{-1}$ , mantida aproximadamente constante na região do espectro ( $15\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ ). O erro estimado na posição de bandas finas é de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

#### F.2.1. Espectros a temperatura ambiente

Para a obtenção dos espectros Raman, as amostras foram colocadas em tubos capilares, como descrito em II.D. Considerando-se que os complexos poderiam se decompor por ação da luz do laser, seria necessário a excitação com menor potencia, principalmente para os complexos do início da Tabela 1. No entanto, nestas condições, o espectro era de má qualidade, pois com os tubos capilares utilizados a eficiência do espalhamento é diminuída.

Para que se pudesse obter os espectros com maior potência do feixe de laser foi necessário girar o capilar. Considerando que este é cilíndrico, é necessário que o eixo de rotação seja coincidente com o eixo do cilindro. Se isto não for observado o movimento do capilar torna-se excêntrico em relação ao eixo de rotação, provocando uma flutuação na intensida

de da luz espalhada e o resultado é um espectro com muito ruído. Fazer a coincidência dos eixos não é tarefa fácil. Por isto, construiu-se uma cela onde o problema é minimizado e o alinhamento é feito rapidamente. Esta cela encontra-se esquematizada na figura 1, em tamanho natural.

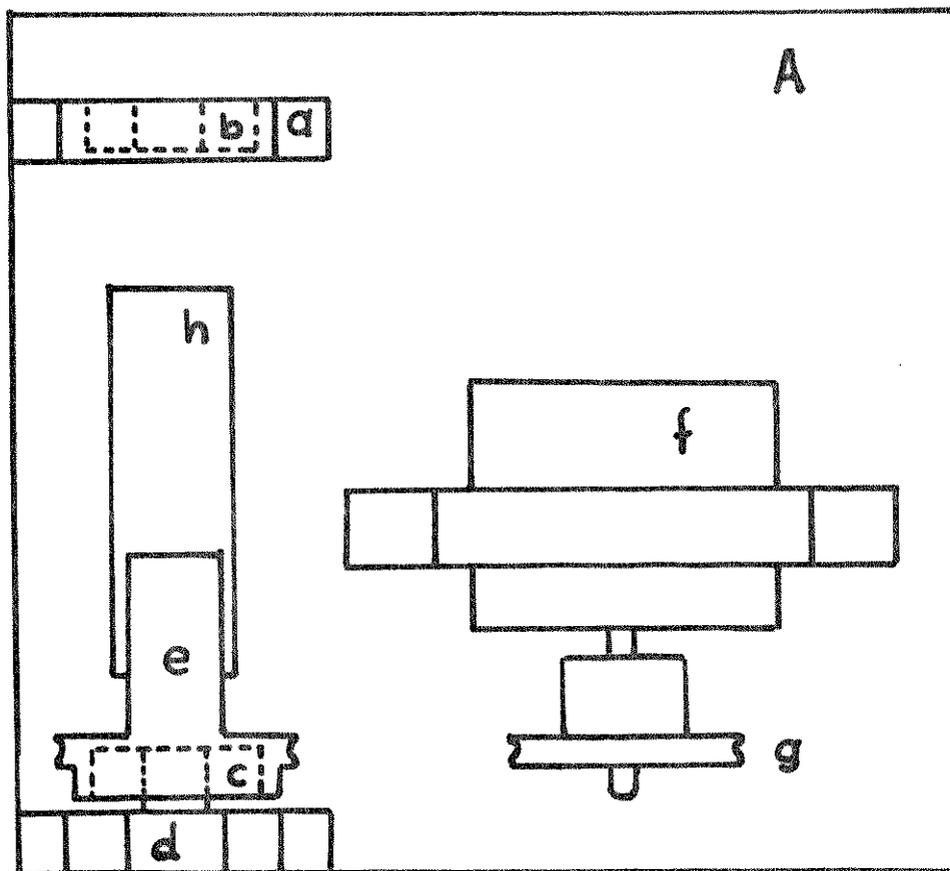


Figura 1. Esquema da cela rotatória de tubo capilar para uso no Cary-82. Projeção dos componentes sobre a plataforma A.

Na figura 1 a letra A representa a plataforma sobre a qual é montado o sistema. A letra a representa um pequeno bloco com um furo circular, onde se encaixa um rolamã de 22 m de diâmetro externo (letra b). A letra d é a vista de um pequeno mancal, que suporta, pelo furo central, outro rolamã, de mesmo tamanho do anterior e anotado com a letra c. Envolvendo

este rolemã há a peça e, onde há um sulco externo e seu diâmetro diminui. Uma extremidade do tubo capilar é encaixado num tubo de borracha que é encaixada, sem folga, na peça e. A outra é envolta com fita de teflon e encaixada no furo central do rolemã b. A letra f representa um motor, cuja rotação máxima, sem carga é 2000 rpm. No eixo do motor prende-se um pequeno cilindro sulcado (letra g), por onde passa uma correia de latex, que passa pelo sulco da peça e. A letra h mostra um furo na plataforma, por onde passa o feixe de laser e incide no tubo. A direção de propagação do feixe é perpendicular ao papel.

As dimensões do sistema não são fornecidas pois o esquema da figura 1 é em tamanho natural e a tolerância é de cerca de 2 mm (menos para os encaixes). É necessário, no entanto, para definir completamente as dimensões, os diâmetros interno e externo dos rolemãs (no caso 22 mm e 6 mm, respectivamente) e que o eixo de rotação fique aproximadamente 20 mm acima da plataforma.

Todos os espectros foram obtidos com este sistema, por precaução. No entanto, resultados posteriores (II.F. 2.2.) mostraram que apenas para os complexos de tetracloreto de estanho com acetato de etila, carbonato de etila e sulfito de etileno era necessário girar a amostra.

#### F.2.2. Espectros Acima da Temperatura Ambiente

O comportamento de vários complexos com o aumento de temperatura, foi acompanhado pelo registro do espectro Raman. A cela utilizada foi baseada na de Miller e Harney<sup>(61)</sup>, com uma pequena modificação é mostrada na figura 2.

Dois tubos a e b foram soldados coaxialmente.

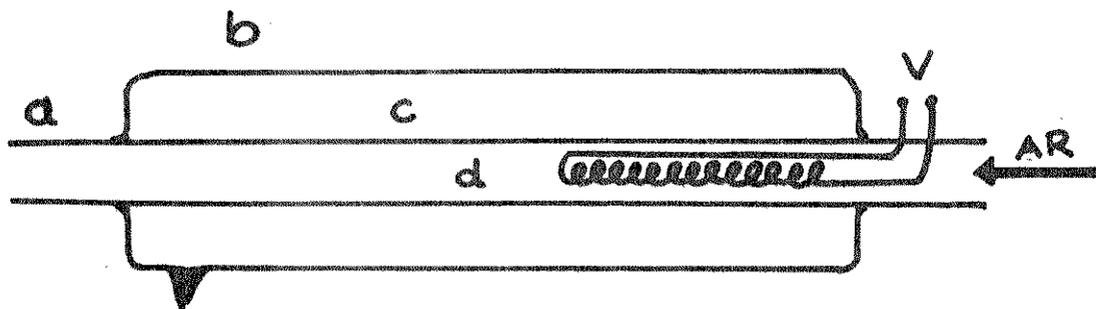


Figura 2. Esquema da cela utilizada para espectros Raman à temperatura acima da ambiente.

O diâmetro do tubo interno é de aproximadamente 12 mm de diâmetro e seu comprimento 30 cm. O tubo externo (b) tem 32 mm de diâmetro e 22 cm de comprimento. O espaço entre os dois tubos (letra c) foi evacuado e selado para servir como isolante térmico. No interior do tubo a colocou-se uma resistência de níquel-cromo, enrolada em outro tubo (letra d) e em suas extremidades aplicava-se uma tensão variável (V). Com um fluxo constante de ar e a variação da tensão obtinha-se diferentes temperaturas, que eram medidas na outra extremidade da cela, com um termômetro. O erro entre a temperatura da amostra e a medida foi estimada em cerca de 10°C.

As amostras, contidas em tubos capilares, eram colocadas no interior do tubo a, sendo aquecidas pelo fluxo de ar quente.

## G. Medidas Térmicas

### G.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

Os complexos que apresentaram transições, detectadas pelo espectro Raman à temperatura variável e julgadas importantes, foram estudadas por Calorimetria Exploratória Diferen-

cial. Os objetivos eram determinar as temperaturas e entalpias dos processos.

O calorímetro usado foi o Perkin-Elmer, modelo DSC-2. A temperatura de fusão do índio foi utilizada para calibração da escala, pois as temperaturas de transições, observadas nos complexos, eram próximas daquela. As medidas de entalpia foram feitas tomando-se como padrão a entalpia de fusão do índio.

As experiências foram feitas com amostras de cerca de 5,00 ( $\pm 0,02$ ) mg e contidas em cápsulas de alumínio e hermeticamente fechadas. Para cada complexo, repetiu-se o experimento com pelo menos 3 amostras.

As áreas sob as curvas indicativas de transições foram determinadas com planímetro. Para cada curva, repetiu-se esta determinação pelo menos 3 vezes.

## G.2. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram feitas com a termobalança Perkin-Elmer TGS-1, equipada com uma eletrobalança Cahn, modelo RG. Uma massa típica, usada nas análises, foi de 0,900 mg ( $\pm 0,005$ ) e o termograma foi obtido em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

## H. Análise de Coordenadas Normais

A análise de coordenadas normais é muito útil na verificação das atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros vibracionais e no fornecimento das constantes de força, importantes para a interpretação de interações. O método de análise das matrizes GF de Wilson<sup>(62)</sup> é, talvez, o mais consagrado, encontrando-se vários programas de computação que o utili-

zam.

O problema se constitui em resolver a seguinte equação secular:

$$|GF - E\lambda| = 0$$

onde: G = matriz de energia cinética, F = matriz de energia potencial, onde estão as constantes de força, E = matriz identidade e  $\lambda$  = auto-valores, que são transformados em números de onda pela relação  $\lambda_i = 4\pi C^2 \bar{v}_i^2$  (C = velocidade da luz,  $\bar{v}_i$  = número de onda do i-ésimo modo normal).

A resolução da equação secular foi feita, utilizando-se um programa de computação escrito por Hase<sup>(63)</sup>.

A análise de coordenadas normais foi tentada apenas para alguns complexos.

### III. ANÁLISE DOS RESULTADOS

#### A. Introdução

Os complexos que foram objeto de estudo podem ser identificados na tabela 1. A maioria dos complexos são com ligantes da escala de Gutmann<sup>(45)</sup>. Os "donor-number" de  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$  e  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$  foram obtidos das referências (64) e (65). O critério para escolha dos ligantes foi o de usar uma extensa faixa de energia de interação. Os doadores  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_n\text{Cl}_{3-n}\text{PO}$  ( $n = 1, 2$ ) não constam da escala, mas foram incluídos para a comparação com aqueles com  $n = 0$  e 3. Também foram sintetizados complexos de  $\text{SnBr}_4$  com  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|(\text{H})\text{CO}$ ,  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|(\text{CH}_3)\text{CO}$ ,  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_2\text{CO}$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  para melhor entendimento dos espectros vibracionais na região de estiramento da ligação Sn-Cl.

Os dados completos dos espectros vibracionais para estes complexos se encontram nas tabelas do Apêndice I. No Apêndice II encontram-se as reproduções dos espectros Raman e infravermelho na região de  $600\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ .

Além destes dados, serão utilizados os dois complexos  $\text{Sn}(\text{Cl}_3\text{PO})_2\text{Cl}_4$  e  $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_4$ , estudados por Kawano, Gushikem e Hase<sup>(66)</sup> e Kawano, Hase e Sala<sup>(67)</sup>, respectivamente. Embora tenham sido obtidos dados para  $\text{Sn}(\text{py})\text{Cl}_4$ , serão tomados os de Ohka ku e Nakamoto<sup>(28)</sup> que usaram substituição isotópica.

Os objetivos deste capítulo são: atribuição das bandas observadas, principalmente, as que caracterizam o átomo doador; as de estiramento Sn-Cl e Sn-ligante; interpretação nas mudanças de espectro com variação de temperatura e comentar algumas análises de coordenadas normais tentadas para alguns complexos.

## B. Caracterização do átomo doador

Nas tabelas 2, 3, 4 e 5 estão as bandas correspondentes aos estiramentos dos grupos C=O, P=O, S=O ou Se=O e C≡N, respectivamente. Nelas também estão incluídos os dados da literatura para os complexos e para o ligante livre. As diferenças  $\Delta\nu$  calculadas foram com os valores do presente trabalho.

A concordância com os valores da literatura é razoável. As pequenas discordâncias podem ter origem num dos seguintes motivos: a) os dados da literatura são provenientes de medidas no espectro infravermelho onde as bandas são largas, e a localização do máximo de absorção está sujeita a erros maiores. Como se dispunha dos espectros Raman, onde não há aqueles problemas, optou-se por estas medidas. Neste caso, estão  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$  e  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CO}$ ; b) compostos para os quais não se concorda com a atribuição proposta na literatura, porém as bandas correspondentes também se encontram nos espectros obtidos. Neste caso estão incluídos os complexos de  $\text{SnCl}_4$  com  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_n\text{Cl}_{3-n}\text{PO}$  ( $n = 1, 2$  e  $3$ ) e c) valores onde a discrepância é pequena, e pode ser devida à diferença de aparelhagem e/ou diferença no solvente utilizado na síntese. São os casos de  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  e  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ . O caso de  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_2\text{CO}$  pode também ser incluído nesta categoria, porém, a identidade do composto sintetizado por Aggarwal e Singh<sup>(72)</sup> é contestada por Beattie e Milne<sup>(78)</sup>, cujos dados são concordantes com os aqui apresentados (Tabela 8 do Apêndice I).

Os deslocamentos ( $\Delta\nu$ ) negativos, observados para ligantes contendo grupos C=O, P=O, S=O e Se=O, indicam coordenação pelo oxigênio, segundo procedimento amplamente aceito<sup>(79)</sup>, enquanto para as nitrilas os deslocamentos positivos são evidências de coordenação pelo nitrogênio.

Tabela 2. Bandas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em complexos com tetracloreto de estanho(IV). Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

Ligantes	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\ell}$	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{c}}$	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{c}}$	$\Delta\nu$	Ref.	
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$	1745	1635	1628-1607	-128	(68)	(68)
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	1715	1650	1645-1620	- 83	(69)	(69)
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CO}$	1735	1613	1633-1603	-117	(58)	(58)
$ (\text{CH}_3)_2\text{N} (\text{H})\text{CO}$	1672	1650	1649	- 23	(50)	(70)
$ (\text{CH}_3)_2\text{N} (\text{CH}_3)\text{CO}$	1660	1604	1604	- 56	(50)	(71)
$ (\text{CH}_3)_2\text{N} _2\text{CO}$	1635	1569-1613	1579-1586	- 53	(50)	(72)

(a) Valores da literatura; (b) deste trabalho; (c) valores da coluna (b) menos  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\ell}$ ; (d) referencias de onde se tomou  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\ell}$ ; (e) referências de onde se tomou os valores  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{c}}$ .

Tabela 3. Bandas  $\nu(\text{P}=\text{O})$  em complexos com tetracloreto de estanho(IV). Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

Ligantes	$\nu(\text{P}=\text{O})_{\ell}$	$\nu(\text{P}=\text{O})_{\text{c}}$	$\nu(\text{P}=\text{O})_{\text{c}}$	$\Delta\nu$	Ref.	
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$\text{Cl}_3\text{PO}$	1298	1207-1198	-	- 96	(50)	(66)
$\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$	1280	1184	1184	- 96	-	(15)
$ (\text{CH}_3)_2\text{N} \text{Cl}_2\text{PO}$	1266	1230-1240	1213	- 53	(50)	(73)
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	1284	-	1170-1185	-107	(55)	-
$ (\text{CH}_3)_2\text{N} _2\text{ClPO}$	1238	1185-1165	1165-1148	- 82	(50)	(73)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	1190	1143-1089	1142-1089	- 74	(50)	(74)
$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	1160	1126-1076	1118-1077	- 66	(50)	(75)
$ (\text{CH}_3)_2\text{N} _3\text{PO}$	1208	1105-1070	1118-1102	- 98	(50)	(73)

(a), (b), (c), (d), (e) - As mesmas observações da tabela 2.

Tabela 4. Bandas  $\nu(\text{S}=\text{O})$  ou  $\nu(\text{Se}=\text{O})$  em complexos com tetracloreto de estanho (IV). Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

Ligantes	$\nu(\text{E}=\text{O})_{\ell}$	$\nu(\text{E}=\text{O})_{\text{c}}$	$\nu(\text{E}=\text{O})_{\text{c}}$	$\Delta\nu$	Ref.	
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$\text{Cl}_2\text{SeO}$	955	-	830,820,806	-142	(50)	-
$(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}$	1200	-	1033	-147	(52)	-
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	1045	907-923	907-916	-135	(76)	(76)

(a), (b), (c), (d), (e) - As mesmas observações da Tabela 2. (E=O) se refere a (S=O) ou (Se=O).

Tabela 5. Bandas  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  em complexos com tetracloreto de estanho (IV). Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

Ligantes	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{c}}$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{c}}$	$\Delta\nu$	Ref.	
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	2230	-	2266	+ 36	(50)	-
$\text{CH}_3\text{CN}$	2250	2313-2305	-	+ 41	(50)	(67)

(a), (b), (c), (d), (e) - As mesmas observações da Tabela 2.

### C. Atribuição das bandas de estiramento Sn-Cl e identificação das configurações

Para a atribuição das bandas de estiramento da ligação Sn-Cl,  $\nu(\text{Sn-Cl})$ , primeiramente é necessário caracterizar a região onde elas ocorrem. Os trabalhos de Beattie e Rule<sup>(25,26)</sup>, Farona e Grasselli<sup>(27)</sup>, Ohkaku e Nakamoto<sup>(28)</sup> e Ruzicka e Merbach<sup>(29)</sup>, são suficientes para verificar que tais bandas devem ocorrer entre  $360\text{-}240\text{ cm}^{-1}$ . Os resultados obtidos para os com-

plexos  $\text{Sn} | ((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{H})\text{CO} |_2 \text{Br}_4$  e  $\text{Sn} | ((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{CH}_3)\text{CO} |_2 \text{Br}_4$  (Tabelas 23 e 24 do Apêndice I), também mostram a ausência de bandas naquela região, para complexos análogos de  $\text{SnCl}_4$ , o que pode ser tomado como confirmação do intervalo proposto acima.

Em segundo lugar, é necessário levar em consideração a possibilidade de ocorrência de complexos com configurações cis ou trans, conforme estabelecido pelos trabalhos de difração de raios-X<sup>(4-10)</sup>. Destes trabalhos é possível esquematizar as estruturas do esqueleto  $\text{Sn}(\text{ED})_2\text{Cl}_4$  (D = átomo doador e ED = CO, PO, SO, SeO, C≡N). Nas figuras 3 e 4 estão os esquemas das geometrias cis e trans, respectivamente.

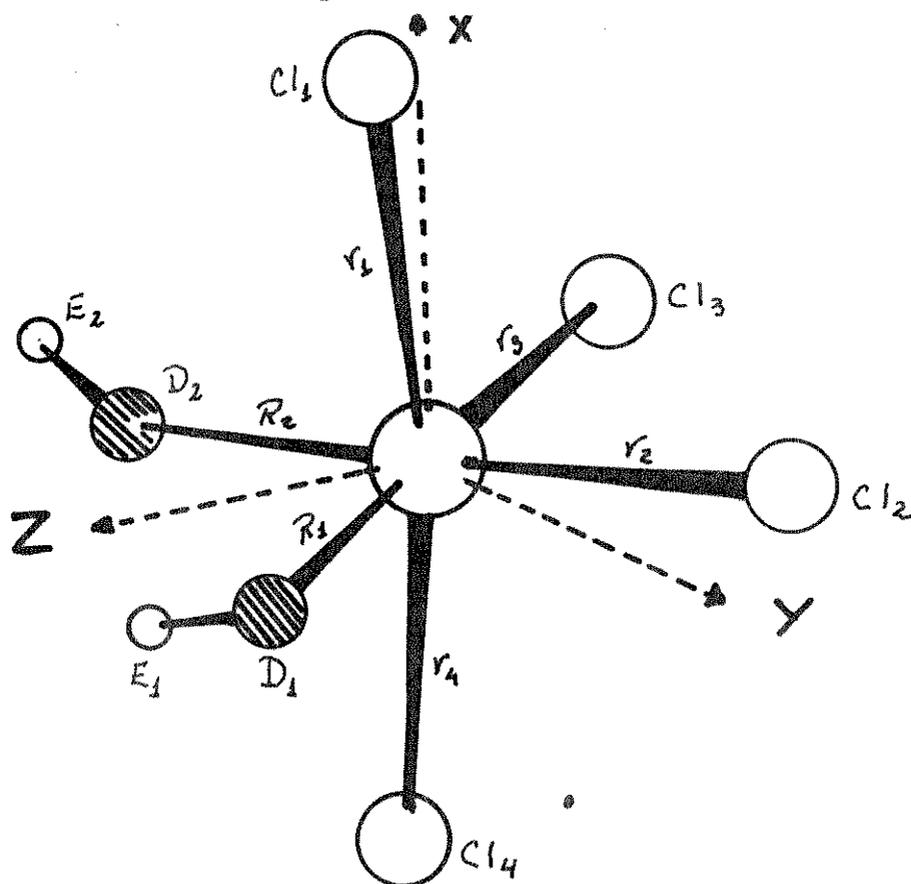


Figura 3. Esquema para o esqueleto cis- $\text{Sn}(\text{ED})_2\text{Cl}_4$ . D representa o átomo doador do ligante com grupo ED.

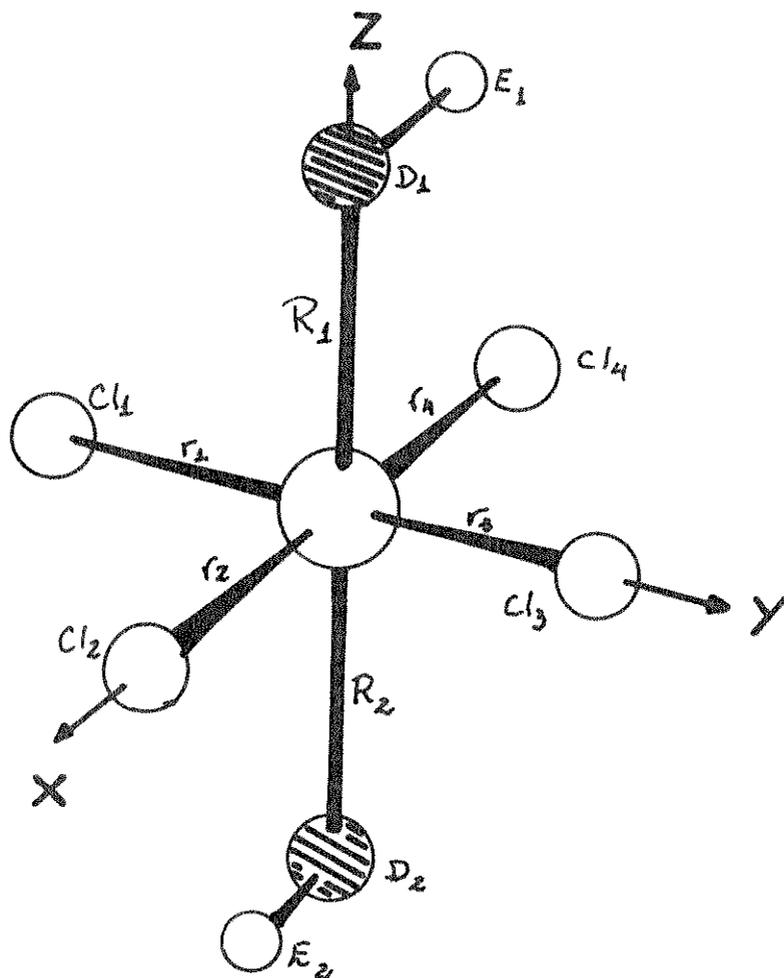


Figura 4. Esquema para o esqueleto trans- $\text{Sn}(\text{ED})_2\text{Cl}_4$ . D representa o átomo doador do ligante com grupo doador ED.

A figura 3 mostra que o esqueleto cis- $\text{SnD}_2\text{Cl}_4$  pertence ao grupo de ponto  $C_{2v}$  e a figura 4 indica que o trans é  $D_{4h}$ . Os trabalhos de Beattie e Rule<sup>(25,26)</sup>, Carty, Hinsperger, Mihichuk e Sharma<sup>(16)</sup>, Cunningham, Frazer e Donaldson<sup>(17)</sup>, Ohkaku e Nakamoto<sup>(28)</sup> e Ruzicka e Merbach<sup>(29)</sup>, mostraram que os dois modelos são suficientes para atribuição das bandas de estiramento Sn-Cl.

Para a simetria  $C_{2v}$  a representação destes modos é:

$$\Gamma_{C_{2v}} = 2A_1 + B_1 + B_2$$

e todos os modos são ativos tanto no infravermelho como no Raman.

As coordenadas de simetria para os modos de estiramento Sn-Cl são (vide orientação e definição das coordenadas na figura 3):

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r_2 + r_3) - \nu(\text{Sn-Cl}) \text{ trans aos ligantes} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 + r_4) - \nu(\text{Sn-Cl}) \text{ cis aos ligantes} \\
 B_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_4) - \nu(\text{Sn-Cl}) \text{ cis aos ligantes, assimétrico} \\
 B_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r_2 - r_3) - \nu(\text{Sn-Cl}) \text{ trans aos ligantes, assimétrico}
 \end{aligned}$$

Na verdade, as coordenadas de simetria, devem ser entendidas como variações das coordenadas internas mencionadas.

Para a simetria  $D_{4h}$  os modos de estiramento Sn-Cl, satisfazem a seguinte representação (planos  $\sigma_d$  coincidentes com os planos  $x_z$  e  $y_z$ ):

$$\Gamma_{D_{4h}} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

Os modos g são ativos apenas no Raman e o modo  $E_u$  apenas no infravermelho.

As coordenadas de simetria que correspondem a estes modos são (vide figura 4 para definição das coordenadas internas e as expressões abaixo se referem a variações destas coordenadas):

$$\begin{aligned}
 A_{1g} &= \frac{1}{2} (r_1 + r_2 + r_3 + r_4) - \nu(\text{Sn-Cl}), \text{ simétrico} \\
 B_{1g} &= \frac{1}{2} (r_1 - r_2 + r_3 - r_4) - \nu(\text{Sn-Cl}), \text{ assimétrico} \\
 E_u &= \frac{1}{2} (r_1 + r_3 - r_2 - r_4) - \nu(\text{Sn-Cl}), \text{ degenerado}
 \end{aligned}$$

Os critérios para atribuição a uma das representações ficam mais claros se forem acompanhados de dois espectros cujas

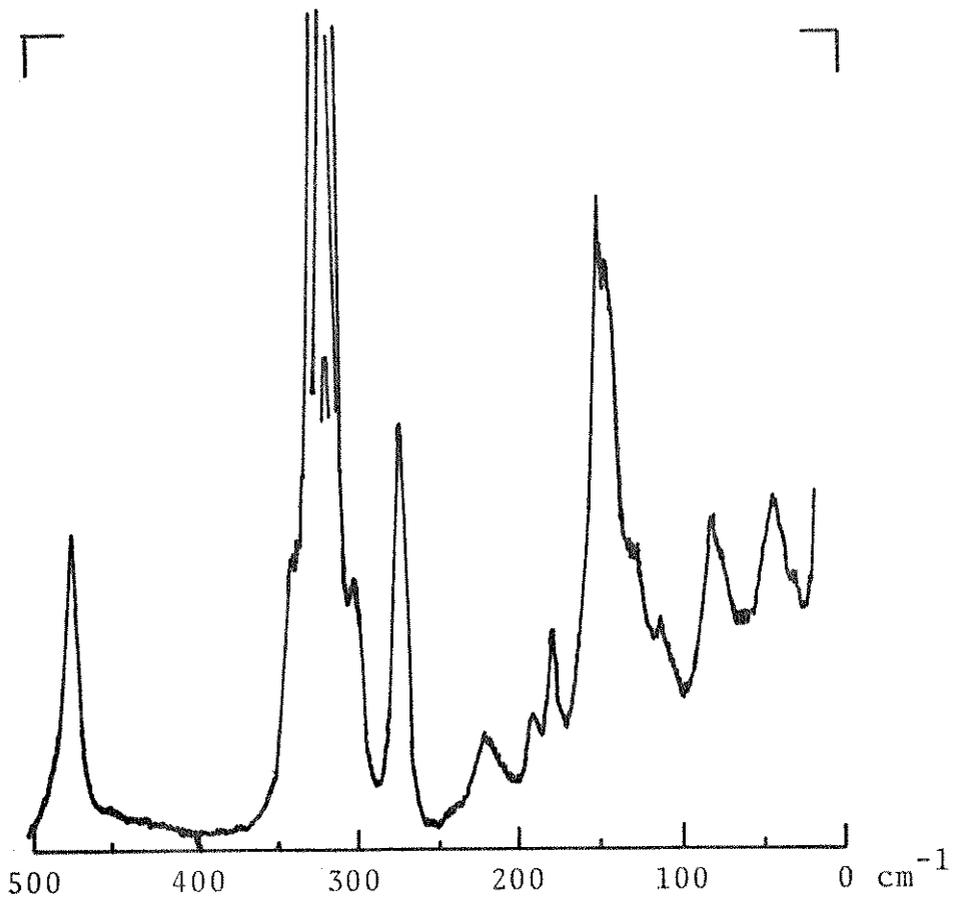


Figura 5. Espectro Raman de  $\text{Sn} | (\text{CH}_3)_2\text{SO} |_2 \text{Cl}_4$ .  
Configuração cis.

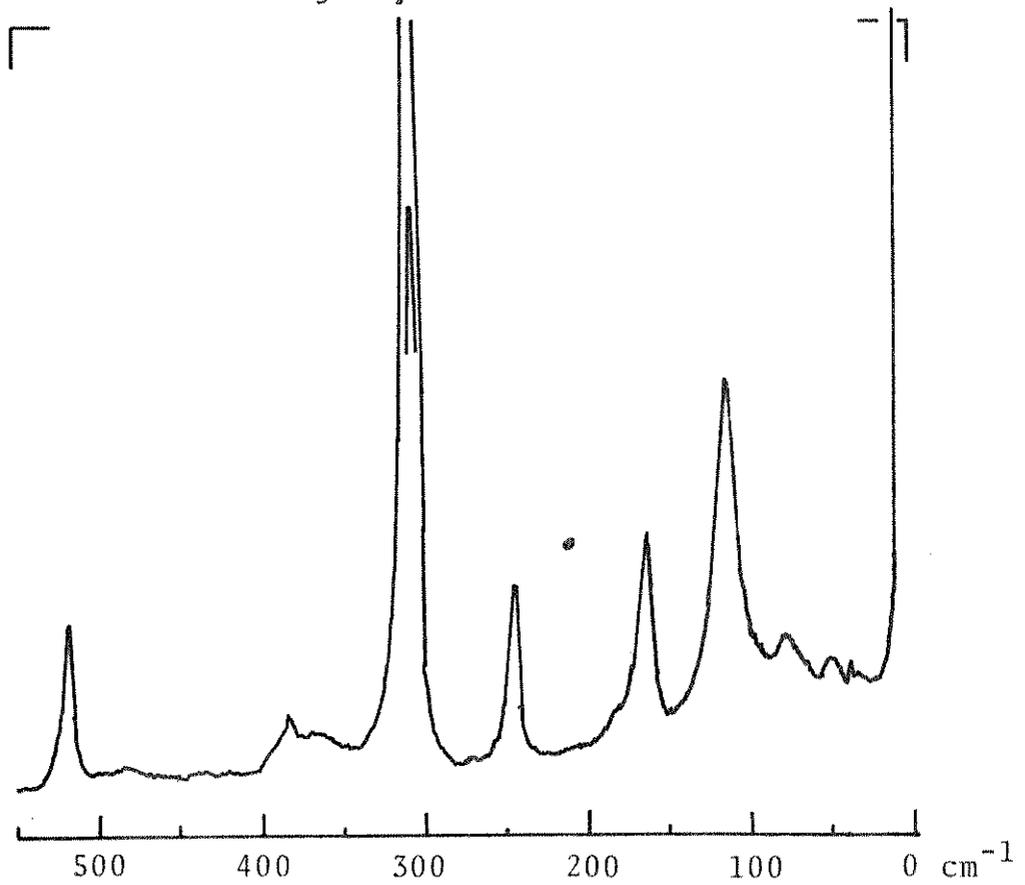


Figura 6. Espectro Raman de  $\text{Sn} ( | (\text{CH}_3)_2\text{N} |_3 \text{PO} )_2 \text{Cl}_4$ .  
Configuração trans.

estruturas são conhecidas por raio-X. Foram selecionados os espectros Raman de  $\text{Sn}[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_2\text{Cl}_4$ , que é cis<sup>(6)</sup> e está na figura 5, e  $\text{Sn}[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{PO})_2]\text{Cl}_4$  que é trans<sup>(8)</sup>, e está na figura 6.

O primeiro aspecto notável destes dois espectros é a presença de uma banda muito intensa, próxima de  $300\text{ cm}^{-1}$ . Para o complexo cis, em geral, se observa uma banda coincidente no infravermelho. Para o trans isto também pode ocorrer com bandas fracas do ligante. A coincidência destas bandas não deve ser usada como critério para atribuição de configuração. Ruzicka e Merbach<sup>(29)</sup>, em seus estudos de soluções, verificaram que esta banda é polarizada. No caso de simetria  $D_{4h}$  trata-se do modo  $A_{1g}$ . No caso de simetria  $C_{2v}$  é um modo  $A_1$  e melhor descrito por  $\nu(\text{Sn-Cl})$  trans ao ligante, como pode ser notado pela análise de coordenadas normais (III.E), assim como, nos cálculos para os complexos  $\text{Sn}(\text{C}_3\text{PO})_2\text{Cl}_4$ <sup>(66)</sup> e  $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_4$ <sup>(67)</sup>.

A configuração cis ou trans, em geral, fica caracterizada pela análise de outras bandas que ocorrem nesta região. Assim, a figura 5 mostra que o complexo  $\text{Sn}[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_2\text{Cl}_4$  apresenta uma banda em  $275\text{ cm}^{-1}$ , cuja contrapartida no infravermelho pode ser  $272\text{ cm}^{-1}$ . Como se trata de um complexo cis<sup>(6)</sup> esta banda é atribuída à espécie  $A_1$ , sendo melhor descrita por  $\nu(\text{Sn-Cl})$  cis aos ligantes. Esta atribuição é baseada em cálculos<sup>(66,67)</sup>, nas medidas de polarização de Ruzicka e Merbach<sup>(29)</sup> e na análise de coordenadas normais (III.E).

No complexo  $\text{Sn}[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{PO})_2]\text{Cl}_4$ , que é trans<sup>(8)</sup>, aparece no Raman uma banda a  $245\text{ cm}^{-1}$ , para a qual não há contrapartida no infravermelho. O trabalho de Ruzicka e Merbach<sup>(29)</sup> mostrou que esta banda é depolarizada e, portanto, pode ser atribuída ao modo  $B_{1g}$ .

Esta análise, juntamente com os dados acumulados na literatura<sup>(16,17,28,29)</sup>, permite enunciar um primeiro critério para a diferenciação das configurações cis e trans. A primeira fica caracterizada pelo espectro Raman, onde ocorre uma banda forte, próxima de  $300\text{ cm}^{-1}$ , e outra entre  $300\text{-}270\text{ cm}^{-1}$ , ambas com contrapartida no infravermelho. O isômero trans apresenta no espectro Raman uma banda forte, próxima de  $300\text{ cm}^{-1}$  e outra entre  $260\text{-}240\text{ cm}^{-1}$ , ambas sem coincidência com o infravermelho, embora possam ocorrer absorções do ligante na região da primeira.

Uma vez atribuída a configuração é necessário procurar por mais duas bandas para o cis e mais uma para o trans. Para o primeiro caso encontra-se uma banda forte no infravermelho, que em geral não ocorre no Raman, próxima de  $330\text{-}360\text{ cm}^{-1}$ . Trata-se do modo  $B_1$ , melhor descrito como  $\nu(\text{Sn-Cl})$  assimétrico, cis aos ligantes. Para o trans ocorre na mesma região e não é observado no Raman, tratando-se, pois, do modo  $E_u$ . Note-se a importância do critério enunciado acima, pois, sem ele é muito fácil confundir um complexo trans com um cis ou vice-versa.

A quarta banda para o complexo cis, nem sempre é fácil de localizar. Apenas por critério de elementos da matriz G (III. E) esta banda deve cair entre os dois modos  $A_1$ . No entanto, acoplamentos com outras bandas podem alterar esta posição. Nem sempre foi possível encontrar uma banda que satisfizesse a condição imposta pela matriz G.

O mesmo esquema pode ser utilizado para atribuição nos complexos com tetrabrometo de estanho (IV) aqui estudados. Mudam-se apenas as regiões das bandas. Para o complexo cis ocorrem duas bandas entre  $200\text{-}180\text{ cm}^{-1}$ , (modos  $A_1$  e muito fortes no

Raman), enquanto para o trans ocorre uma banda muito forte entre 200-180  $\text{cm}^{-1}$  e outra entre 150-140  $\text{cm}^{-1}$ , de intensidade média.

Com este esquema é possível concluir que os complexos de tetracloreto de estanho (IV) com  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{SeO}$ ,  $\text{Cl}_3\text{PO}$ <sup>(66)</sup> e  $\text{CH}_3\text{CN}$ <sup>(67)</sup> são cis, o que está de acordo com os dados de difração de raios-X<sup>(4-7)</sup>. Também os complexos com  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  e  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$  são cis, estando de acordo com a atribuição feita por Ruzicka e Merbach<sup>(29)</sup>, que utilizaram esquema semelhante. Ainda de acordo com o esquema proposto é possível estabelecer configuração cis para os complexos de tetracloreto de estanho(IV) com  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ ,  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|(\text{H})\text{CO}$ , quando recém-preparado,  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|(\text{CH}_3)\text{CO}$ ,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CO}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}$  e  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|\text{Cl}_2\text{PO}$ . Também são cis os complexos de tetrabrometo de estanho (IV) com N,N-dimetilformamida (recém-preparado), N,N-dimetilacetamida e dimetilsulfóxido, sendo para este último também a conclusão de Tanaka<sup>(76)</sup>, que baseou seu estudo apenas no espectro infravermelho.

É possível propor a estrutura trans para os complexos de  $\text{SnCl}_4$  com  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_3\text{PO}$ , de acordo com o trabalho de raio-X<sup>(8)</sup> e também com piridina de acordo com difração de raio-X<sup>(10)</sup> e o estudo de espectro vibracional de Ohkaku e Nakamoto<sup>(28)</sup>. A mesma estrutura é possível propor para o complexo com  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_2\text{ClPO}$ , contrariando o trabalho de Le Coz e Guérchais<sup>(73)</sup>, que propuseram estrutura cis baseando-se apenas no espectro infravermelho. A análise dos espectros dos complexos de tetrametilurea com tetracloreto e tetrabrometo de estanho (IV) permite atribuir-lhes a configuração trans. No primeiro caso, poderia haver dúvidas pela ocorrência de uma banda a 292  $\text{cm}^{-1}$  (R e iv), mas a sua per

manência no espectro do tetrabrometo e a ocorrência de uma banda a  $288 \text{ cm}^{-1}$  no ligante livre eliminam a possibilidade de ser cis.

A atribuição destas configurações levou à formulação de mais um critério para diferenciação dos isômeros, o qual foi utilizado para decidir entre cis e trans nos complexos de tetracloreto de estanho (IV) com  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$  e  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{PO}$ .

Todos os complexos com  $\text{SnCl}_4$  e de estrutura cis, apresentam no espectro Raman, uma ou mais bandas, de intensidade média, na região de  $158\text{-}140 \text{ cm}^{-1}$ . Os de estrutura trans apresentam uma ou mais bandas, com as mesmas características, na região de  $178\text{-}160 \text{ cm}^{-1}$ .

Este novo critério exige cautela na sua aplicação e deve ser usado em conjunção com o esquema proposto anteriormente. Como exemplo, tome-se o complexo com  $\text{SeOCl}_2$  que por raio-X<sup>(5)</sup> e pelo esquema proposto é cis, mas que apresenta uma banda forte no espectro Raman a  $178 \text{ cm}^{-1}$ , que pode, no entanto, ser identificada como uma banda do ligante e que no livre ocorre a  $161 \text{ cm}^{-1}$ .

A aplicação deste critério exige cautela também para o complexo  $\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_2\text{Cl}_4$ . Para este a banda mais intensa do espectro Raman ocorre a  $323 \text{ cm}^{-1}$ . Também ocorrem bandas de intensidade média a  $306 \text{ cm}^{-1}$  e  $291 \text{ cm}^{-1}$  (apenas no infravermelho) e  $258 \text{ cm}^{-1}$ , que podem ser identificadas com bandas do ligante livre a  $307$ ,  $293$  e  $257 \text{ cm}^{-1}$ . Resta ainda a banda a  $280 \text{ cm}^{-1}$  (R e iv), que favorece o isômero cis. Outra banda forte ocorre a  $135 \text{ cm}^{-1}$ , fora do intervalo previsto para o complexo cis, porém, está mais próxima deste, do que se for tomada a banda fraca a  $176 \text{ cm}^{-1}$ , como critério para atribuí-lo como trans, principalmente,

se for notada a coincidência com a banda a  $178\text{ cm}^{-1}$  no infravermelho. Neste caso, seria necessário atribuir a banda a  $280\text{ cm}^{-1}$  como sendo do ligante, o que é pouco provável.

O complexo  $\text{Sn}|\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}|_2\text{Cl}_4$  é difícil de decidir. A banda mais intensa no espectro Raman ocorre a  $320\text{ cm}^{-1}$  e tem como contrapartida uma banda a  $321\text{ cm}^{-1}$ , que ocorre como ombro no espectro infravermelho. Em ambos os espectros há bandas a  $287\text{ cm}^{-1}$ , que fortemente sugeririam uma configuração cis. No entanto, ficariam sem explicações as bandas que ocorrem a  $257$  (média) e  $172$  (forte)  $\text{cm}^{-1}$  do espectro Raman. Como há bandas no ligante livre em  $329$  e  $290\text{ cm}^{-1}$  preferiu-se a atribuição do ombro a  $321\text{ cm}^{-1}$  (iv) e a banda a  $287\text{ cm}^{-1}$  (R e iv) como correspondentes àqueles modos do ligante livre. O espectro fica então compatível com uma configuração trans. Neste caso, a banda a  $346\text{ cm}^{-1}$ , muito forte no infravermelho e observada no Raman a  $341\text{ cm}^{-1}$  fica atribuída como o modo  $\nu(\text{Sn-Cl})$  degenerado  $E_u$ , no primeiro caso, e como sendo uma banda do ligante no segundo, a qual ocorre a  $349\text{ cm}^{-1}$  no livre. É importante ressaltar que no espectro Raman ocorre uma banda muito forte a  $123\text{ cm}^{-1}$ , muito distante da região diagnóstico de cis.

A configuração trans para  $\text{Sn}|\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}|_2\text{Cl}_4$  também foi proposta por Yeats, Sams e Aubke<sup>(15)</sup>, que se basearam no desdobramento quadrupolar anormal ( $\Delta = 1,61\text{ mm/seg}$ ) do seu espectro Mossbauer. À mesma conclusão chegaram Pudovik e col.<sup>(24)</sup> analisando o espectro de Ressonância Quadrupolar Nuclear dos átomos de cloro, ligados ao estanho.

#### D. Atribuição das bandas de estiramento Sn-D (D = O ou N)

Dois modos normais envolvendo o estiramento da ligação

Sn-D (D = O ou N) são esperados, tanto para o complexo cis como para o trans. Para o primeiro a representação para estes modos é:

$$\Gamma_{C_{2v}} = A_1 + B_2$$

e ambos são ativos no Raman e no infravermelho. As coordenadas de simetria para estes modos são:

$$A_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} (R_1 + R_2) \nu(\text{Sn-O}) \text{ ou } \nu(\text{Sn-N}), \text{ simétrico}$$

$$B_2 - \frac{1}{\sqrt{2}} (R_1 - R_2) \nu(\text{Sn-O}) \text{ ou } \nu(\text{Sn-N}), \text{ assimétrico}$$

As coordenadas internas estão definidas na figura 3 e, na realidade, as coordenadas de simetria se referem à variações naquelas coordenadas.

Para o complexo trans a representação para os modos envolvendo o estiramento Sn-D (D = O ou N), numa aproximação para o esqueleto de simetria  $D_{4h}$ , é:

$$\Gamma_{D_{4h}} = A_{1g} + A_{2u}$$

Neste caso, tem-se um modo normal ativo apenas no Raman e outro apenas no infravermelho.

As coordenadas de simetria para estes modos estão indicadas abaixo, tendo as coordenadas internas definidas na figura 4 e referindo-se à variações delas.

$$A_{1g} - \frac{1}{\sqrt{2}} (R_1 + R_2), \nu(\text{Sn-O}) \text{ ou } \nu(\text{Sn-N}), \text{ simétrico}$$

$$A_{2u} - \frac{1}{\sqrt{2}} (R_1 - R_2), \nu(\text{Sn-O}) \text{ ou } \nu(\text{Sn-N}), \text{ assimétrico}$$

Os modos envolvendo o estiramento Sn-D não têm regiões características para atribuições. Pode-se, no entanto, estabelecer dois critérios interdependentes.

O primeiro deles consiste em utilizar o método semi-em-pírico de Siebert<sup>(80)</sup> e calcular a constante de força (K) para que a ordem de ligação Sn-D (D = O ou N) seja 1. Aproximando-se esta ligação de um oscilador harmônico e utilizando-se a expressão:

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{K \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$

onde:  $\bar{\nu}$  = número de onda do oscilador harmônico; c = velocidade da luz; K = constante de força calculada segundo Siebert<sup>(80)</sup>;  $m_1$  = massa do estanho e  $m_2$  = massa de oxigênio ou nitrogênio, obtêm-se que as bandas Sn-O devem ocorrer próximas de  $590 \text{ cm}^{-1}$  e as Sn-N próximas de  $580 \text{ cm}^{-1}$ .

Como estes modos não podem ser tratados como oscilador harmônico e, dificilmente, a ligação Sn-D (D = O ou N) tem ordem 1, torna-se óbvio que os valores encontrados estão superestimados e devem ser tomados como limites superiores na procura de bandas atribuíveis a estiramentos Sn-D.

O outro critério consiste em comparar o espectro do ligante livre e do complexo e procurar neste, bandas que não ocorrem no livre na região abaixo daquela calculada pelo oscilador harmônico.

Mesmo com o uso destes dois critérios é difícil de se fazer a atribuição, principalmente, porque bandas do ligante podem sofrer deslocamentos apreciáveis por complexação ou porque num complexo, dificilmente, se encontram duas bandas, como foi previsto, que satisfaçam os dois critérios expostos.

Utilizando-se estes critérios encontra-se na literatura propostas de atribuições destes modos para os complexos de  $\text{SnCl}_4$  com  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ <sup>(76)</sup>,  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ <sup>(75)</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ <sup>(74)</sup> e  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_3\text{PO}$ <sup>(73)</sup>.

Como as propostas são baseadas em complexos com mais de um aceptor, as atribuições são mais seguras e foram adotadas também neste trabalho.

Para o complexo  $\text{Sn}(\text{Cl}_3\text{PO})_2\text{Cl}_4$  há na literatura a análise de coordenadas normais<sup>(66)</sup>. Adotou-se como atribuição do modo  $\nu(\text{Sn-O})$  a banda a  $374 \text{ cm}^{-1}$ , que apresenta, no entanto, contribuição de outros modos.

Para os complexos N-doadores, isto é, complexos de tetracloreto de estanho (IV) com  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  e  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , também se adotou a atribuição encontrada na literatura<sup>(27,28,67)</sup>. É interessante notar que nestes casos as bandas aparecem abaixo de  $300 \text{ cm}^{-1}$ .

#### E. Tentativas de análise de coordenadas normais

A análise de coordenadas normais é de grande utilidade para o estudo das interações nos complexos estudados. Por isso ela foi tentada para alguns complexos, cujas estruturas eram conhecidas. A seguir se relata algumas observações que foram úteis para as atribuições discutidas anteriormente (III.C e III.D), bem como, outras que demonstraram ser inviável o cálculo para todos os complexos.

Inicialmente, tentou-se a análise de coordenadas normais para os complexos de  $\text{SnCl}_4$  com  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , cis<sup>(6)</sup> e  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_3\text{PO}$ , trans<sup>(8)</sup>. Como foi demonstrado anteriormente (III.C e III.D) os modos de estiramento podem ser interpretados usando-se o esqueleto  $\text{SnO}_2\text{Cl}_4$  e nos primeiros cálculos utilizou-se este modelo, sendo de simetria  $\text{C}_{2v}$ , para o cis e  $\text{D}_{4h}$  para o trans.

O modelo adotado não era compatível com a observação de que a atribuição do modo envolvendo o estiramento Sn-O dependia

bastante da classe do doador, isto é, se  $C=O$ ,  $P=O$ ,  $C\equiv N$ , etc. (tabelas 8 e 9). Além disso, os cálculos existentes para  $Sn(Cl_3PO)_2Cl_4$  <sup>(66)</sup> e  $Sn(CH_3CN)_2Cl_4$  <sup>(67)</sup> mostravam que a deformação do ângulo,  $Sn-O=P$  ou  $Sn-N\equiv C$ , tinha contribuição nas deformações de ângulos do esqueleto  $SnO_2Cl_4$  ou  $SnN_2Cl_4$ .

Estas duas observações levaram à inclusão de mais um átomo nos esqueletos, tornando-os idênticos aos das figuras 3 e 4. Para o complexo com dimetilsulfóxido passou a ser  $Sn(SO)_2Cl_4$ , admitindo-se simetria  $C_s$  e para o composto com hexametilfosforamida passou a ser  $Sn(PO)_2Cl_4$ , simetria adotada  $C_{2h}$ .

Este novo modelo não é compatível com o fato de haver diferentes comportamentos das bandas da região de deformações de ângulos, mesmo dentro de uma mesma classe de ligantes. Uma análise dos espectros de complexos cis com ligantes contendo  $P=O$  e evidencia esta observação.

Apesar desta restrição foram feitos os cálculos utilizando-se, como para o primeiro modelo, o campo de força de Urey-Bradley, com as modificações sugeridas por Shimanouchi <sup>(81)</sup>. As constantes de força de deformação de ângulo (H) e de repulsão entre átomos não ligados (F) foram tomadas como sendo iguais para átomos envolvidos iguais, mesmo que estes não fossem equivalentes por simetria. Considerou-se também as constantes de força de interação entre estiramentos de ligações trans entre si e para o complexo cis admitiu-se duas constantes de força de estiramento Sn-Cl. Como conjunto de valores de partida para as constantes de força utilizou-se os dados do complexo  $Sn(Cl_3PO)_2Cl_4$  <sup>(66)</sup>.

Dos dois tipos de cálculos tentados foi possível extrair algumas observações que dependem ou não do modelo adotado.

Os resultados para os estiramentos Sn-Cl mostraram que eles são pouco acoplados tanto para cis como para trans, independente do modelo. Particularmente para cis, os cálculos indicaram que o modo  $B_2$  ( $\nu(\text{Sn-Cl})$  trans ao ligante, assimétrico) devia cair entre as bandas correspondentes a espécie  $A_1$ , também independente do modelo de cálculo. Esta atribuição nem sempre pode ser feita com segurança (tabelas 8 e 9).

O resultado mais dramático que levou a duvidar dos modelos, mesmo daquele com mais um átomo, veio de um fato experimental. O complexo de  $\text{SnCl}_4$  com  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  mostrou que mesmo o modo  $A_1$  correspondente ao estiramento Sn-Cl, cis aos ligantes, tinha influência de modos do próprio ligante. Isto sugeria que para maior confiabilidade das constantes de força, deveria ser adotado um modelo mais completo. No entanto, as observações relatadas a seguir mostram a inviabilidade da procura de tal modelo.

Os cálculos com o esqueleto  $\text{Sn}(\text{SO})_2\text{Cl}_4$  e  $\text{Sn}(\text{PO})_2\text{Cl}_4$  mostraram a influência da deformação Sn-O-S ou Sn-O-P nas deformações do esqueleto  $\text{SnO}_2\text{Cl}_4$ , como esperado. A atribuição destes modos é muito difícil, seja pela falta de evidências experimentais, como impossibilidade de medidas de polarização no espectro Raman, ou falta de dados abaixo de  $150 \text{ cm}^{-1}$  no infravermelho, ou seja ainda, pelo fato do número de bandas observadas ser menor que o esperado.

Além disso, não há na literatura valores confiáveis para as constantes de força associadas a estas coordenadas internas.

Estas duas dificuldades não teriam importância se as constantes de força de estiramento independessem delas, mas notou-se uma razoável dependência dos valores de  $K(\text{Sn-O})$  e  $K(\text{Sn-Cl})$

com os valores de  $F(O-Cl)$  e  $F(Cl-Cl)$ . Ficou claro então que as primeiras apresentariam uma grande incerteza, independentemente do modelo adotado para o cálculo.

Embora o relato tenha sido feito apenas para dois complexos, as observações são julgadas gerais, pois, também foram notadas nas tentativas de cálculos para os complexos com  $N,N$ -dimetilformamida,  $N,N$ -dimetilacetamida e acetona.

A grande dificuldade em se obter constantes de força confiáveis fez com que as tentativas de análises de coordenadas normais fossem abandonadas.

#### F. Transformações nos complexos com variação de temperatura

Os espectros Raman e infravermelho dos complexos de tetracloreto e tetrabrometo de estanho (IV) com  $N,N$ -dimetilformamida, obtidos em épocas diferentes, apresentavam mudanças, que podiam ser interpretadas como isomerismo cis-trans, ocorrido no estado sólido. Em especial, verificou-se para o complexo com tetrocloreto, que a transformação era inibida por armazenamento da amostra a baixa temperatura.

Estas constatações levaram ao estudo da influência da temperatura na estrutura de vários complexos, que era seguida pelo registro do espectro Raman. A seguir faz-se um relato das observações.

Os resultados obtidos podem ser <sup>o</sup>classificados em 3 categorias de transformações, que estão relacionadas abaixo:

a) complexos que se fundiram e foi possível obter o espectro Raman da amostra fundida. Este comportamento foi observado para os complexos de tetracloreto de estanho(IV) com  $(C_6H_5)$

CN,  $\text{Cl}_2\text{SeO}$ ,  $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}$ ,  $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$  e  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ . Para os 3 primeiros, o espectro do complexo fundido não guarda semelhança com o sólido, sendo possível observar dissociação do composto, pela ocorrência de bandas de  $\text{SnCl}_4$ <sup>(57)</sup> e ligante, livres. Para o penúltimo, o comportamento é análogo, porém o espectro é mais difícil de interpretar. Para o último, o espectro da amostra fundida é semelhante ao do estado sólido. Em todos os casos o espectro Raman da amostra solidificada voltou a ser o original;

b) compostos que apresentaram decomposição visível antes da fusão ou quando fundidos. Aqui se classificam os complexos de  $\text{SnCl}_4$  com tetrametilurea, piridina e hexametilfosforamida e de  $\text{SnBr}_4$  com tetrametilurea e dimetilsulfóxido;

c) compostos que apresentaram modificação do espectro sem transformação aparente. Este comportamento foi observado para os complexos de tetracloreto de estanho (IV) com dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida e trifenilfosfínio e de tetrabrometo de estanho (IV) com N,N-dimetilformamida e N,N-dimetilacetamida. A mudança do espectro Raman do complexo  $\text{Sn} | (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO} |_2 \text{Cl}_4$  não é drástica e pode ser interpretada como uma mudança de fase com retenção de configuração. Para os outros casos há evidências de mudança de configuração. Estes serão discutidos a seguir separadamente, pois, também foram objetos de estudo por Calorimetria Exploratória Diferencial.

#### F.1. Isomerismo cis-trans no Estado Sólido

As evidências de transformação cis-trans no estado sólido são muito fortes, quando se examina os espectros Raman e infravermelho na região próxima a  $300 \text{ cm}^{-1}$  e adotando-se os critérios discutidos em III.C. Estes aspectos serão discutidos

mais abaixo para cada complexo. No entanto, algumas precauções adicionais foram tomadas para se ter maior segurança na interpretação.

Como as amostras eram armazenadas em tubo capilar selado à vácuo, uma outra interpretação possível seria a saída de um ligante da esfera de coordenação, mudando os espectros. No entanto, esta possibilidade deveria mostrar que algumas bandas do ligante deveriam estar desdobradas nos espectros e isto não foi verificado.

Também seria de se esperar, caso aquela hipótese fosse verdadeira, que a análise termogravimétrica mostrasse a saída de ligantes à temperaturas diferentes. Também isto não se verificou. Observou-se que, em atmosfera dinâmica de nitrogênio, ocorre uma volatilização contínua dos complexos. É importante verificar que o início desta volatilização ocorre a temperaturas maiores que a da transformação observada (comparar tabelas 6 e 7).

Na tabela 6 mostra-se os resultados obtidos, onde estão anotadas a temperatura de início de volatilização e a perda de massa observada. Incluiu-se na tabela 6 outros complexos além daqueles onde o isomerismo cis-trans foi verificado, com o intuito de mostrar que a volatilização é um comportamento geral dos complexos de tetracloreto de estanho.

Os 4 primeiros complexos da tabela 6 e mais o  $\text{Sn} | (\text{CH}_3)_2\text{SO} |_2\text{Cl}_4$  foram estudados por Calorimetria Exploratória Diferencial para se obter as temperaturas e entalpias de transição. Os gráficos obtidos encontram-se nas figuras do Apêndice III e o resumo dos dados obtidos encontram-se na tabela 7. A temperatura de transição anotada é a do máximo da curva obtida.

Tabela 6. Resultados dos termogramas.

Complexo	T (°C)	Massa perdida (%)
$\text{Sn}   ((\text{CH}_3)_2\text{N}) (\text{H}) \text{CO}  _2 \text{Cl}_4$	182	92
$\text{Sn}   ((\text{CH}_3)_2\text{N}) (\text{H}) \text{CO}  _2 \text{Br}_4$	145	98
$\text{Sn}   ((\text{CH}_3)_2\text{N}) (\text{CH}_3) \text{CO}  _2 \text{Cl}_4$	173	91
$\text{Sn}   ((\text{CH}_3)_2\text{N}) (\text{CH}_3) \text{CO}  _2 \text{Br}_4$	133	96
$\text{Sn} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \text{Cl}_4$	210	96
$\text{Sn}   ((\text{CH}_3)_2\text{N})_2 \text{CO}   \text{Cl}_4$	166	94
$\text{Sn}   ((\text{CH}_3)_2\text{N})_3 \text{PO}   \text{Cl}_4$	245	92

Tabela 7. Temperaturas e entalpias de transição cis-trans.

Complexo	Temp. transição (°C)	$\Delta H$ transição (kJ/mol)
$\text{Sn}   ((\text{CH}_3)_2\text{N}) (\text{H}) \text{CO}  _2 \text{Cl}_4$	156	$-0,24 \pm 0,03$
$\text{Sn}   ((\text{CH}_3)_2\text{N}) (\text{H}) \text{CO}  _2 \text{Br}_4$	90*	n.o.
$\text{Sn}   ((\text{CH}_3)_2\text{N}) (\text{CH}_3) \text{CO}  _2 \text{Cl}_4$	139 e 147	pequena
$\text{Sn}   ((\text{CH}_3)_2\text{N}) (\text{CH}_3) \text{CO}  _2 \text{Br}_4$	116	$7,6 \pm 0,1$
$\text{Sn}   (\text{CH}_3)_2 \text{SO}   \text{Cl}_4$	120*	n.o.

n.o. = não observado com o DSC.

(\*) = obtido das medidas com a cela para espectro Raman.  
 Erro provável 10-20°C.

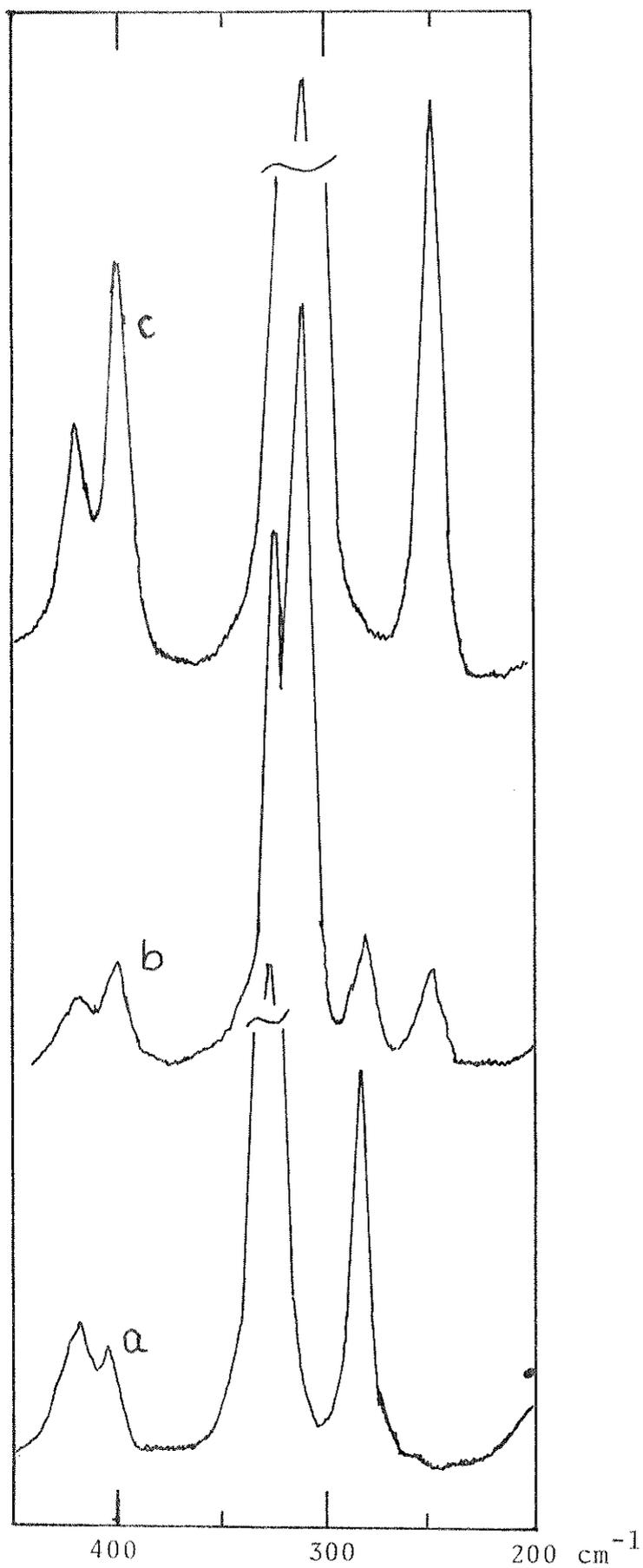


Figura 5. Espectros Raman de  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}](\text{H})\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ . (a) forma cis; (b) mistura de cis e trans e (c) forma trans.

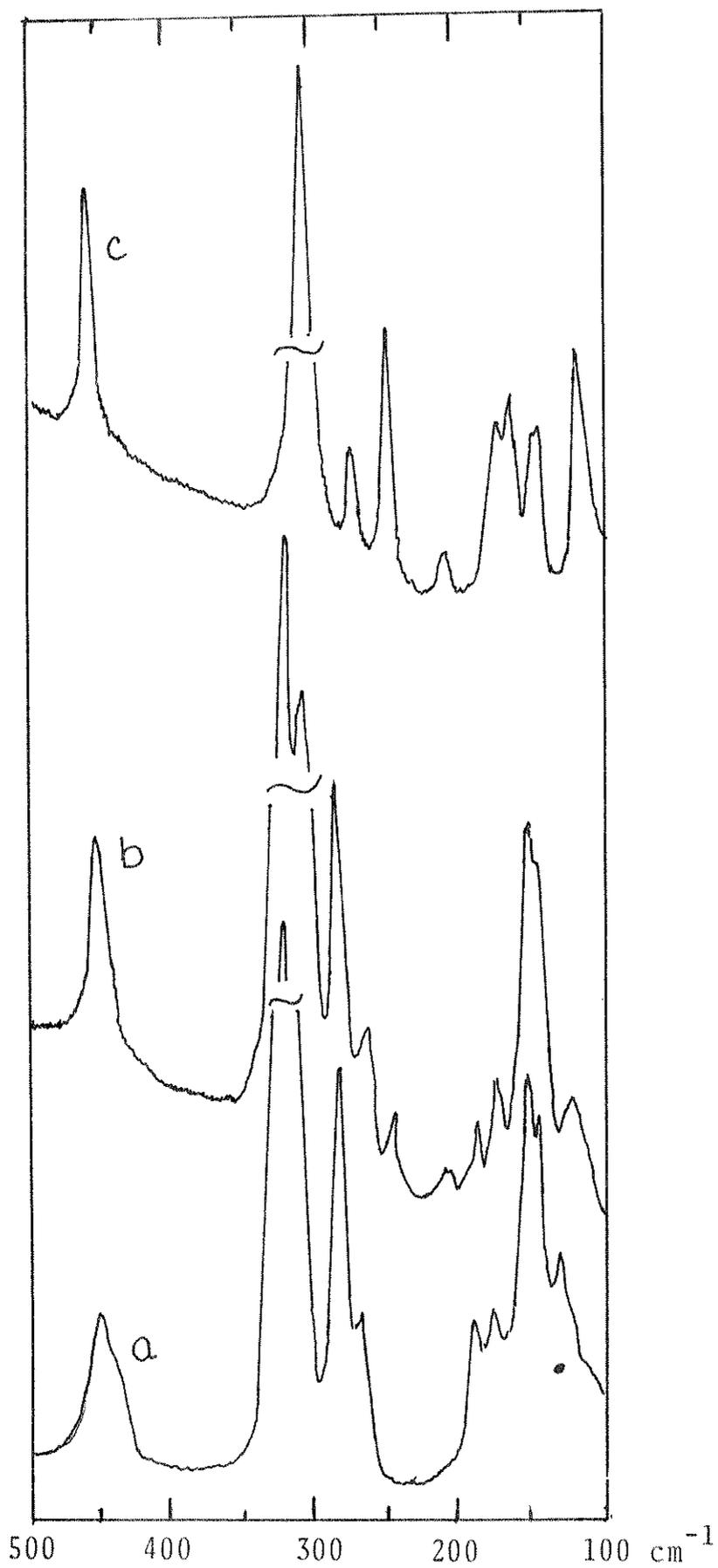
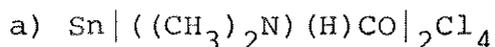


Figura 6. Espectros Raman de  $\text{Sn}\{(\text{CD}_3)_2\text{SO}\}_2\text{Cl}_4$ . (a) forma cis; (b) mistura de cis e trans e (c) forma trans.

Em seguida faz-se a análise das mudanças ocorridas nos espectros vibracionais dos complexos da tabela 7, que juntamente com os dados apresentados tornam as evidências da transformação cis-trans, no estado sólido, bastante viáveis.



Este complexo, quando recém preparado de cloroformio, apresentou os espectros Raman e infravermelho típicos de uma configuração cis. A figura 5a é o espectro Raman nesta condição. Nota-se uma banda muito forte a  $328 \text{ cm}^{-1}$ , que também ocorre no infravermelho, e outra a  $282 \text{ cm}^{-1}$  ( $287 \text{ cm}^{-1}$  no iv). Estas bandas são de espécie  $A_1$  e conforme já discutido em III.C, caracterizam o isômero cis. Há ainda no infravermelho uma banda a  $340 \text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída a espécie  $B_1$ . A figura 5b mostra o espectro Raman obtido de uma amostra armazenada a  $-25^\circ\text{C}$  e onde está ocorrendo a transformação. Nota-se o aparecimento de duas bandas a  $313$  e  $249 \text{ cm}^{-1}$ , características da configuração trans e identificadas como espécies  $A_{1g}$  e  $B_{1g}$ . Finalmente a figura 5c mostra a transformação completa, com o desaparecimento das bandas a  $328$  e  $282 \text{ cm}^{-1}$ . No espectro infravermelho da mesma amostra aparece uma banda a  $335 \text{ cm}^{-1}$ , que pode ser identificada como de espécie  $E_u$ . É importante notar também que o espectro Raman da amostra recém-preparada apresenta uma banda de intensidade média a  $153 \text{ cm}^{-1}$ , que serve para confirmar a configuração cis. Por outro lado, o espectro Raman da amostra totalmente transformada mostra duas bandas de intensidades médias a  $174$  e  $164 \text{ cm}^{-1}$  que também confirmam a configuração trans. É interessante notar que o espectro infravermelho deste complexo, relatado por Farona e Grasselli<sup>(27)</sup> corresponde ao espectro do cis, porém a maioria das bandas são apresentadas como ombros, o que

pode ser evidência do complexo em transformação.

Uma outra amostra, preparada nas mesmas condições da anterior, porém armazenada a aproximadamente  $-15^{\circ}\text{C}$ , não mostrou esta transformação.

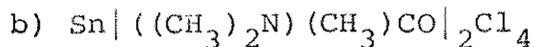
Foi pensado que a melhor prova da transformação cis-trans era a preparação do trans a partir dos componentes. Como o complexo em análise se transformava facilmente, julgou-se que este era um sistema favorável para tal prova.

A única referência da preparação de dois isômeros é de Ruzicka e Merbach<sup>(29)</sup>, que prepararam  $\text{Sn}(\text{THT})_2\text{Cl}_4$  (THT = tetrahidrotiofeno) cis e trans, por variação da polaridade do solvente.

Foram feitas inúmeras tentativas para isolar o complexo com dimetilformamida com configuração trans, utilizando como solventes, diclorometano, acetonitrila, etanol, éter etílico e carbonato de dietila, além do cloroformio inicialmente usado. Em todos os casos isolou-se o isômero cis.

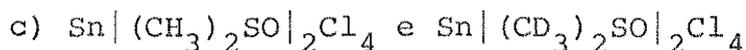
Verificou-se também, que a sublimação em alto vácuo, à temperatura de  $-100^{\circ}\text{C}$ , tanto do complexo cis como do trans, resultava no cis. Neste caso, porém, a transformação para trans somente foi possível por aquecimento da amostra. Os experimentos com o Calorímetro Exploratório Diferencial foram executados com a amostra sublimada e os resultados estão na tabela 7.

Uma explicação plausível para este comportamento é que a cinética da transformação apresenta uma barreira de ativação e nos complexos recém preparados traços do solvente ou do ligante podem diminuí-la.



Este composto também é isolado na forma cis e com aquecimento passa a trans. Uma análise das tabelas 9 e 10 do Apêndice I mostra que os espectros Raman e infravermelho são compatíveis com estas configurações.

A entalpia de transição não pode ser determinada para este complexo, pois, ocorrem duas transições muito próximas a 139 e 147°C, a primeira endotérmica e a segunda exotérmica. A primeira deve corresponder a transição cis-trans, pois, a transição observada com a cela para espectro Raman foi a ~90°C. Como o erro associado a esta medida é de ~10°C e a temperatura do DSC é o máximo do pico de transição, a concordância é bastante razoável. A segunda, deve corresponder a uma nova mudança de fase. Estas duas transições não permitiram definir corretamente a linha base da curva traçada pelo DSC. No entanto, foi possível notar, pelas condições utilizadas no aparelho, que as entalpias das duas transições são pequenas.



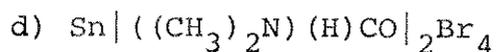
O complexo com  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , quando recém-preparado, apresenta os espectros Raman e infravermelho característicos da geometria cis, de acordo com a estrutura de raio-X<sup>(6)</sup> e com o espectro infravermelho obtido por Tanaka<sup>(76)</sup>. Estes espectros mudam lentamente, mantendo-se a amostra a temperatura ambiente, porém rapidamente quando a amostra é aquecida a ~120°C. A evidência de mudança para a geometria trans é uma nova banda que aparece a 247 cm<sup>-1</sup>, no espectro Raman. Entretanto, este é complicado pelo aparecimento de duas bandas muito fortes a 304 e 320 cm<sup>-1</sup>. A banda a 320 cm<sup>-1</sup> poderia ser identificada como uma do

ligante que ocorre a 307 ou 336  $\text{cm}^{-1}$  no livre e a 316  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do complexo com tetrabrometo de estanho (IV). Admitiu-se, no entanto, que esta seria uma interpretação duvidosa, pois, em geral, bandas que correspondem a modos do ligante não são tão intensas. É necessário ressaltar que se esta interpretação for aceita, todo o espectro vibracional da amostra transformada é compatível com a configuração trans para o complexo.

Felizmente, a possibilidade de comprovação da hipótese acima aparece quando se analisa o espectro do dimetilsulfóxido totalmente deuterado<sup>(82)</sup> e se nota que a banda a 262  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a banda a 307  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do ligante normal. Por este motivo, foi sintetizado o complexo  $\text{Sn} | (\text{CD}_3)_2\text{SO} |_2 \text{Cl}_4$ . O espectro Raman desta amostra recém preparada também é compatível com a geometria cis, como mostrado na figura 6a. Note-se as bandas a 322 e 284  $\text{cm}^{-1}$  que são as características daquela configuração. Note-se também a ocorrência de uma banda a 267  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a 262  $\text{cm}^{-1}$  no ligante livre.

A amostra transforma-se lentamente a temperatura ambiente e pode ser acelerada por aquecimento, porém é necessário esperar cerca de 14 dias para se verificar o início da transformação. A figura 6b, mostra uma etapa intermediária. Finalmente, a figura 6c mostra o espectro Raman da amostra totalmente transformada, com uma banda a 250  $\text{cm}^{-1}$  e apenas uma muito intensa a 309  $\text{cm}^{-1}$ , que caracterizam o complexo trans. Note-se que a banda do ligante aparece agora a 273  $\text{cm}^{-1}$  e com intensidade fraca.

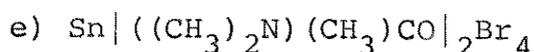
Não se observou transição no DSC para estes complexos.



O comportamento deste complexo é semelhante ao do tetracloreto, isto é, a transformação é espontânea a temperatura ambiente e acelerada por aquecimento a cerca de  $90^\circ\text{C}$ . No complexo recém preparado o espectro Raman mostra bandas a 234, 220, 201 e  $180 \text{ cm}^{-1}$  e no infravermelho a 234, 202 e  $181 \text{ cm}^{-1}$  que sugerem uma geometria cis. O espectro Raman da amostra totalmente transformada apresenta bandas a 198 e  $150 \text{ cm}^{-1}$  e no infravermelho a  $243 \text{ cm}^{-1}$  que evidenciam uma configuração trans.

Uma solução preparada em diclorometano com  $\text{SnCl}_4$  e cerca de 10% de excesso do ligante mostrou que o espectro Raman apresenta uma banda forte a  $197 \text{ cm}^{-1}$ , do complexo trans, e uma média a  $215 \text{ cm}^{-1}$  do cis.

O DSC não mostrou transição detectável.



Este composto se transforma a  $116^\circ\text{C}$  mas, por resfriamento, o espectro volta a ser o original. O espectro do composto recém preparado é característico da forma cis, com bandas a 209 e  $185 \text{ cm}^{-1}$  no Raman e 244 e  $215 \text{ cm}^{-1}$  no infravermelho. Com aquecimento da amostra, o espectro Raman apresenta uma banda intensa a  $200 \text{ cm}^{-1}$ , com um ombro a  $187 \text{ cm}^{-1}$ . Neste caso, a geometria trans não fica claramente caracterizada, sendo possível interpretar a transformação como uma mudança de fase, com retenção de configuração.

O espectro Raman de uma solução preparada da mesma maneira do item d) acima, mostrou duas bandas polarizadas a 208 e  $185 \text{ cm}^{-1}$ . É possível que nestas condições haja apenas o isômero cis em solução.

Finalmente, é interessante notar que Allen, Del Gaudio e Wilkinson<sup>(86)</sup> estudaram o isomerismo cis-trans no estado sólido em complexos do tipo  $ML_2X_2$  ( $M = Pt, Pd$ ;  $L =$  fosfinas monodentadas com diferentes grupos ligados ao fosforo e  $X = Cl, Br$ ). Embora estes complexos tenham geometria quadrado planar e seja possível sintetizar ambos os isômeros, há aspectos comuns com as observações para complexos com estanho (IV), que são dignos de nota.

Os complexos  $ML_2X_2$ , como os  $SnL_2X_4$ , tem o mesmo comportamento termogravimétrico. Também nos dois casos, as transformações são notadas pelas mudanças características dos espectros vibracionais.

Para os complexos  $ML_2X_2$  as entalpias de transições no estado sólido, quando possíveis de serem determinadas, são próximas daquelas observadas em solução. É importante ressaltar que estas energias são bem diferentes daquelas determinadas para compostos de estanho (IV), para os quais a transformação cis-trans foi inequivocamente caracterizada. Também é importante, que não há determinações de energias de transições para os complexos de estanho (IV) aqui relatados, em solução. Mas, o estudo de Ruzicka e Merbach<sup>(37)</sup> para outros ligantes, mostrou que as entalpias de transições, em solução, e quando possíveis de serem determinadas, são muito pequenas. A tabela 7, mostra que isto também ocorre no estado sólido.

IV. DISCUSSÃO

A análise dos resultados, feita no capítulo anterior, permitiu o estabelecimento das configurações dos complexos estudados e também a atribuição dos modos de estiramento do esqueleto  $\text{SnD}_2\text{Cl}_4$ . Pode-se também constatar a transformação cis-trans no estado sólido, para os complexos de tetracloreto de estanho (IV) com dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida e N,N-dimetilacetamida e para estes dois últimos também se verificou a transformação para complexos análogos com tetrabrometo.

Estes resultados encontram-se resumidos nas tabelas 8, 9, 10 e 11. Na tabela 8 encontram-se as atribuições dos modos de estiramento para o esqueleto  $\text{SnD}_2\text{Cl}_4$  de geometria cis. No quadro 1, resume-se as descrições aproximadas dos modos. Na tabela foram incluídos os complexos com  $\text{Cl}_3\text{PO}$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$ , cujos dados foram tomados da literatura<sup>(66,67)</sup>. Na tabela 9 estão os complexos com geometria trans e no quadro 2 estão as descrições aproximadas dos modos. Na tabela 9 incluiu-se o complexo com piridina, com a atribuição proposta por Ohkaku e Nakamoto<sup>(28)</sup>, pois estes utilizaram substituição isotópica em seus estudos.

Nas tabelas 10 e 11 estão os resultados para o esqueleto  $\text{SnD}_2\text{Br}_4$ . A primeira apresenta os dados para complexos cis e deve ser analisada com o auxílio do quadro 1. Na tabela 11 estão as atribuições para a geometria trans e o quadro 2 deve ser utilizado.

Nas tabelas 9-11 também se incluiu os números de doação ("Donor Number"), DN, para os ligantes que constam da escala de Gutmann<sup>(45)</sup>.

A discussão destes resultados dependem da transferência

Quadro 1. Descrição aproximada dos modos da tabela 8 e 10. Grupo de ponto  $C_{2v}$ .

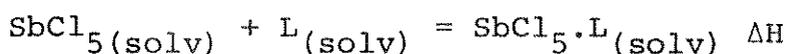
$A_1$	$B_1$	$B_2$	Descrição
$\nu_1$	-	$\nu_5$	$\nu(\text{Sn-Cl})$ ou $\nu(\text{Sn-Br})$ trans a L
$\nu_2$	$\nu_4$	-	$\nu(\text{Sn-Cl})$ ou $\nu(\text{Sn-Br})$ cis a L
$\nu_3$	-	$\nu_6$	$\nu(\text{Sn-D})$ , D = átomo doador do ligante L

Quadro 2. Descrição aproximada dos modos da tabela 9 e 11. Grupo de ponto  $D_{4h}$ .

$A_{1g}$	$B_{1g}$	$A_{2u}$	$E_u$	Descrição
$\nu_1$	$\nu_3$	-	$\nu_5$	$\nu(\text{Sn-Cl})$ ou $\nu(\text{Sn-Br})$
$\nu_2$	-	$\nu_4$	-	$\nu(\text{Sn-D})$ , D = átomo doador do ligante

da escala de Gutmann para os complexos de tetracloreto de estanho (IV). Por isso, cabe aqui uma análise rápida da maneira como a escala é construída e do seu significado.

A construção da escala é baseada na determinação experimental da entalpia da reação:



Foi encontrado para uma série de ligantes L, que compõe a escala, um paralelismo entre a constante de equilíbrio e entalpia medidas, constatando-se portanto, que quanto mais forte a interação, mais estável o complexo.

Gutman<sup>(45)</sup> definiu então para cada ligante o "Donor Number", D.N., como sendo igual a  $-\Delta H$ . Assim quanto maior o D.

N. mais forte o ligante e mais estável o complexo.

Tabela 8. Complexos  $\text{SnL}_2\text{Cl}_4$  de geometria cis.  
Atribuição dos modos de estiramento  
do esqueleto. Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

Ligantes	D.N. (45)	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
$\text{Cl}_3\text{PO}^{(66)}$	11,7	336	317	374	350	344	-
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$	11,9	344	300	250	355	340	226
$\text{Cl}_2\text{SeO}$	12,2	336	287	426	-	332	-
$(\text{CH}_3)\text{CN}^{(67)}$	14,1	336	301	205	357	346	192
$(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}$	15,3	333	302	403	341	333	-
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$	16,0 <sup>*</sup>	331	295	440	344	320	400
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	17,0	334	306	425	359	334	399
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CO}$	17,1	336	302	408	345	332	403
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	23,0	328	294	380	333	333	360
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{CO}$	26,6	328	282	421	340	314	416
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}$	27,8	322	284	442	333	308	434
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	29,8	321	275	480	334	303	476
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	29,8	322	284	452	333	313	444
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	32,5 <sup>**</sup>	323	280	444	339	306	415
$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	33,0 <sup>**</sup>	313	293	430	332	322	-
$(\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_2\text{N})\text{PO}$	-	334	297	417	349	329	-

(\*) tomado da referência (65)

(\*\*) tomado da referência (64).

Vários fatores contribuem para o  $\Delta\text{H}$  medido. No entanto, pode-se dividi-lo em dois termos, isto é:

$$\Delta\text{H}_{\text{medido}} = \Delta\text{H}_{\text{reorg}} + \Delta\text{H}_{\text{int}}$$

Tabela 9. Complexos  $\text{SnL}_2\text{Cl}_4$  de geometria trans.  
Atribuição dos modos de estiramento do esqueleto. Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

Ligantes	D.N. (45)	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$
$\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$	18,5	320	382	257	378	334
$((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{H})\text{CO}$	26,6	313	419	249	424	335
$((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{CH}_3)\text{CO}$	27,8	310	443	248	443	340
$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{CO}$	29,6	303	430	246	428	328
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	29,8	304	481	248	486	328
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	29,8	309	456	250	462	330
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	33,1	306	160	247	227	323
$((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$	38,8	310	519	245	523	323
$\text{Cl}((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{PO}$	-	321	484	255	482	332

Tabela 10. Complexos  $\text{SnL}_2\text{Br}_4$  de geometria cis.  
Atribuição dos modos de estiramento do esqueleto. Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

Ligantes	D.N. (45)	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
$((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{H})\text{CO}$	26,6	201	182	420	234	209	396
$((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{CH}_3)\text{CO}$	27,8	209	186	440	244	215	432
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	29,8	206	183	468	242	230	466

Usar o quadro 1 para descrição aproximada.

onde:  $\Delta H_{\text{reorg}}$  pode ser identificado como energias necessárias para reorganização do ácido e da base L e  $\Delta H_{\text{int}}$  é a energia de interação do ácido com a base, ambos já reorganizados. Como

$\Delta H_{\text{reorg}}$  se mantém aproximadamente constante naquela série de ligantes L, pode-se pensar que o  $\Delta H_{\text{medido}}$  reflete uma propriedade do ligante, que é a força com que é capaz de interagir, isto é,  $\Delta H_{\text{int}}$  pode ser identificado como uma propriedade eletrônica do ligante, como por exemplo a energia de ionização do estado de valência ("valence state ionization energy") da linguagem de orbitais moleculares construída por combinação linear de orbitais atômicos<sup>(87)</sup>.

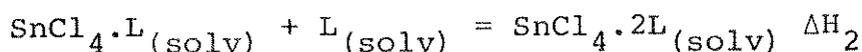
Tabela 11. Complexos  $\text{SnL}_2\text{Br}_4$  de geometria trans. Atribuição dos modos de estiramento do esqueleto. Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

Ligantes	D.N. (45)	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$
$((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{H})\text{CO}$	26,6	198	397	150	399	243
$((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{CH}_3)\text{CO}$	27,8	200	-	150	-	-
$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{CO}$	29,6	184	430	148	425	225

Usar quadro 2 para descrição aproximada.

Ao se passar para complexos com  $\text{SnCl}_4$  é de se esperar situação análoga, dada a proximidade de Sn e Sb na classificação periódica. Aqui, no entanto, a entrada de dois ligantes pode apresentar complicações.

A tabela 12 registra alguns dados termoquímicos existentes para complexos com  $\text{SnCl}_4$ . Destes, apenas alguns se encontram na escala de Gutmann. Destes resultados dois aspectos importantes ressaltam. Primeiro, a interação pode ser separada em duas etapas:



Daí, constata-se que as entalpias dos dois processos são aproximadamente iguais, se o ligante L não é demasiadamente volumoso. Na tabela incluiu-se tributílamina ( $\text{Bu}_3\text{N}$ ) e tributílfosfina ( $\text{Bu}_3\text{P}$ ) para os quais a restrição é verificada.

Tabela 12. Dados termoquímicos para os processos  $\text{SnCl}_4 + \text{L} = \text{SnCl}_4\text{L}$  ( $\Delta H_1$ ) e  $\text{SnCl}_4\text{L} + \text{L} = \text{SnCl}_4\text{2L}$  ( $\Delta H_2$ ).

Ligante (L)	$-\Delta H_1$ (Kcal/mol)	$-\Delta H_2$ (Kcal/mol)	D.N. (45)	Ref.
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$11,0 \pm 0,4$	$11,0 \pm 0,4$	17,0	(41)
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	11,0	-	17,0	(42)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)\text{CO}$	$10,5 \pm 0,4$	$10,5 \pm 0,4$	17,1	(41)
$\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\text{PO}$	$9,7 \pm 0,6$	$10,8 \pm 0,5$	18,5	(44)
$\text{Cl}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}\text{PO}$	$11,3 \pm 1,4$	$9,2 \pm 0,5$	-	(44)
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$14,1 \pm 0,4$	$14,1 \pm 0,4$	20,0	(41)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	18,6	-	32,5 (*)	(42)
$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	23,6	-	33,0 (*)	(42)
$ (\text{CH}_3)_2\text{N} _3\text{PO}$	22,1	19,0	38,8	(42)
$(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_3)_2\text{N} _2\text{PO}$	23,5	24,1	-	(42)
$\text{Bu}_3\text{P}$	$33,9 \pm 0,1$	23,6	-	(44)
$\text{Bu}_3\text{N}$	$26,5 \pm 0,9$	-	-	(44)
$(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Se}$	14,3	13,4	-	(43)
$(\text{C}_3\text{H}_7)\text{S}$	12,9	11,8	-	(43)

(\*) Valor tomado da referência (64).

Estes resultados não são difíceis de se entender se mais uma vez se desdobrar as contribuições para  $\Delta H$  medido em

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{reorg}}^{(1)} + \Delta H_{\text{int}}^{(1)}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_{\text{reorg}}^{(2)} + \Delta H_{\text{int}}^{(2)}$$

e a igualdade entre  $\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$  pode ser racionalizada como

$$\Delta H_{\text{reorg}}^{(1)} > \Delta H_{\text{reorg}}^{(2)} \text{ e } |\Delta H_{\text{int}}^{(1)}| > |\Delta H_{\text{int}}^{(2)}|.$$

O segundo aspecto notável, proveniente da análise da tabela 12 é que há uma razoável correlação entre  $-\Delta H_1$  e D.N., como pode ser notado graficamente na figura 9 e pelo coeficiente de determinação igual a 0,89, proveniente da aplicação do método de mínimos quadrados aos dados<sup>(88)</sup>.

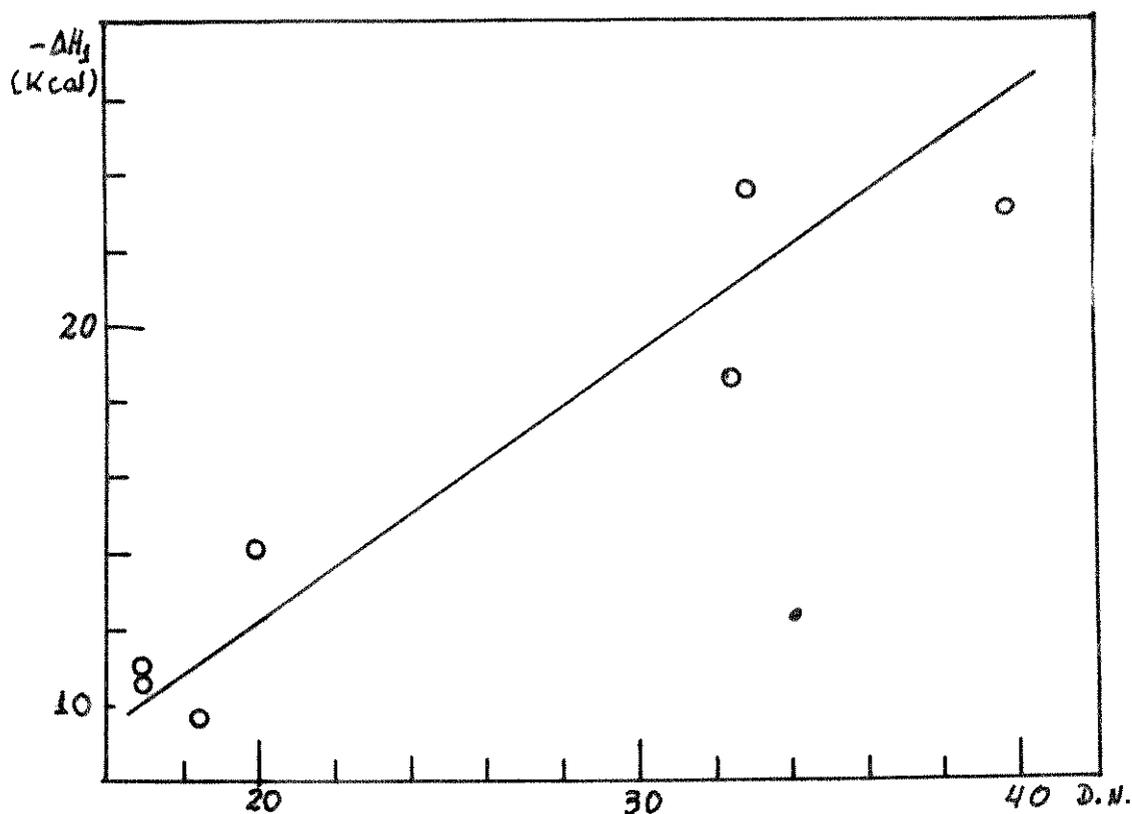


Figura 9.  $-\Delta H_1$  para o processo  $\text{SnCl}_4 + \text{L} = \text{SnLCl}_4 \times \text{D.N.}$

Além destas indicações, Veries, Nagy-Czako e Burger<sup>(47)</sup> estudaram o equilíbrio  $\text{SnBr}_4(\text{solv}) + 2\text{L}(\text{solv}) \rightleftharpoons \text{SnBr}_4 \cdot 2\text{L}(\text{solv})$  e encontraram uma inequívoca correlação entre o "Donor Number" e a constante de tal equilíbrio.

Com estas evidências de transferência da escala de Gutmann para complexos de estanho é necessário saber que tipo de resultado se deve esperar dos espectros vibracionais. É isto que se passa a fazer a seguir.

Herzberg<sup>(89)</sup> mostrou que se a separação entre níveis vibracionais sucessivos de uma molécula diatômica for uma função linear do número quântico vibracional, vale a seguinte relação:

$$D_e = \frac{1}{16\pi^2 c^2 \mu w_e x_e} K_e, \text{ onde}$$

$c$  = veloc. da luz;  $\mu$  = massa reduzida;  $w_e x_e$  = anarmonicidade do oscilador;  $K_e$  = constante de força da ligação e  $D_e$  = energia de dissociação.

A relação acima mostra que para moléculas diatômicas com massas semelhantes e funções potenciais semelhantes, deve-se esperar uma relação linear entre energia de dissociação e constante de força.

Por outro lado, o "Donor Number" deve ser um valor que guarda proporcionalidade com a energia de ligação Sn-L e pela relação acima, deve se correlacionar com a constante de força  $K(\text{Sn-O})$  ou  $K(\text{Sn-N})$ . Alves<sup>(50)</sup> verificou este tipo de correlação para complexos  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ .

Os números de onda associados aos modos  $\nu(\text{Sn-O})$  e  $\nu(\text{Sn-N})$  devem refletir, de forma grosseira, os valores de  $K(\text{Sn-O})$  e  $K(\text{Sn-N})$ . Ao se observar as tabelas 8 e 9 verifica-se uma dispersão muito grande daqueles modos em função do D.N. e uma anã-

lise mais detalhada mostra que correlações melhores entre constantes de força  $K(\text{Sn-O})$  ou  $K(\text{Sn-N})$  e D.N. devem ser verificadas para ligante com  $\text{C=O}$ ,  $\text{P=O}$ ,  $\text{S=O}$ , etc., separadamente. Isto pode ser constatado nas tabelas 8 e 9, principalmente quando se analisa os dados de N-doadores.

Esta constatação é justificável em vista da relação de Herzberg, acima, pois intuitivamente é de se esperar que ligantes com um mesmo tipo de grupo funcional interaja com o ácido segundo funções potenciais semelhantes.

Além disto, mostrou-se em III.E, as dificuldades para se obter constantes de força confiáveis.

Do exposto, fica claro que as constantes de força Sn-D não são um bom critério de verificação da validade da escala de Gutmann, pois esta apresenta ligantes com diferentes grupos doadores e também porque é difícil de se obter as constantes.

Outro efeito esperado nestes complexos vem da aplicação do efeito indutivo<sup>(48)</sup>. Por este, deve-se esperar que quanto maior a interação ácido-base, isto é, quanto maior o D.N. do ligante, maior serão as distancias Sn-Cl e menor serão as constantes de força  $K(\text{Sn-Cl})$ .

Os números de onda associados aos modos de estiramento envolvendo as ligações Sn-Cl devem refletir este fato. Uma inspeção às tabelas 8 e 9 mostra que isto é verdade para qualquer tipo de vibração, simétrica ou assimétrica, para complexo cis ou trans. É notável, entretanto, a correlação entre o modo totalmente simétrico Sn-Cl, trans ao ligante, para o complexo cis e D.N. Isto pode ser constatado pela figura 10 e pelo coeficiente de determinação 0,85 obtido de mínimos quadrados.<sup>(88)</sup>

A correlação entre os números de onda correspondente ao

modo  $\nu(\text{Sn-Cl})$ , simétrico, para o complexo trans e D.N. não é boa, mas a tendência é verificada.

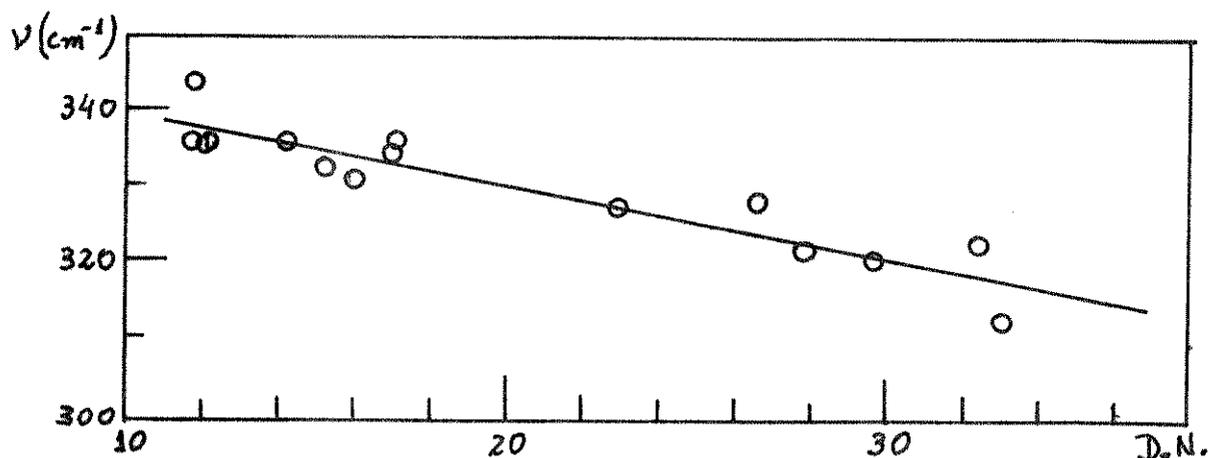


Figura 10.  $\nu(\text{Sn-Cl})$  simétrico, trans ao ligante x D.N.

É importante ressaltar que uma curva pode descrever melhor a correlação da figura 10. Optou-se pelos mínimos quadrados, simplesmente porque o coeficiente de determinação dá uma indicação quantitativa da segurança dos resultados. Sone e colaboradores<sup>(49)</sup> estudaram o espectro Raman de  $\text{HgX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) em vários solventes. Destes resultados é possível notar que os números de onda associados aos estiramentos  $\text{Hg-X}$  tem uma correlação não linear com o número de doação (D.N.) de Gutmann. Este autor<sup>(48)</sup> tomou estes resultados como evidências da aplicabilidade de sua escala para compostos de mercúrio (II).

A correlação observada na figura 10 também pode ser tomada como evidência da transferência da escala de Gutmann para compostos de estanho (IV), pelos seguintes motivos. As tentativas de análise de coordenadas normais (III.E) mostraram que  $\nu(\text{Sn-Cl})$ , trans aos ligantes, é praticamente independente de outros modos. Isto também pode ser verificado para  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , on-

de se verifica, em relação ao ligante não deuterado, que aquele modo não tem influência do resto do ligante, enquanto outros tem. Além disso, o modelo de Zahrobsky<sup>(38)</sup>, juntamente com os dados das tabelas 13 e 14, permitem prever que uma diminuição da distância Sn-O ou Sn-N é acompanhada de um fechamento do ângulo Cl-Sn-Cl, oposto a D-Sn-D (D = O e N), o que, em termos de elementos de matriz G, significa um aumento dos números de onda dos modos de estiramento Sn-Cl. Os resultados mostram, no entanto, que o efeito da constante de força  $K(\text{Sn-Cl})$  é predominante.

A correlação entre os números de onda dos modos de estiramento Sn-Cl, trans ao ligante, ( $\nu_1$  da tabela 8) e os dados termoquímicos existentes ( $-\Delta H_1$  da tabela 12) é melhor ainda, como evidencia o coeficiente de determinação igual a 0,97, obtido por mínimos quadrados<sup>(88)</sup>. Esta correlação deve, no entanto, ser tomada com reservas, pois os dados são poucos, embora seja uma indicação inequívoca de que a tendência é observada.

As duas correlações observadas, isto é,  $-\Delta H_1$  (tabela 12) x D.N. e  $\nu(\text{Sn-Cl})$  x D.N., são, portanto, indicações seguras da transferência da escala de Gutmann para complexos de Sn(IV). A grande vantagem desta verificação é que a banda correspondente a tal vibração é facilmente identificável no espectro Raman, onde usualmente é a mais intensa e fina, acarretando pequeno erro em sua medida.

A extensão destes resultados para outros complexos contendo doadores como fosfinas, sulfetos e selenetos não é possível. Assim mostram os trabalhos de Farona<sup>(40)</sup> e Ruzicka e Merbach<sup>(29)</sup>. Estes últimos, mostraram que num cálculo aproximado, as constantes de força  $K(\text{Sn-Cl})$  indicavam a seguinte ordem decrescente de estabilidade para os complexos trans em solução:

$(\text{CH}_3)_2\text{Se} > (\text{CH}_3)_2\text{S} > |(\text{CH}_3)_2\text{N}|_3\text{PO} > |(\text{CH}_3)_2\text{N}|(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO} > (\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} >$   
 $> (\text{CH}_3)_2\text{O}$ . Utilizando RMN de próton e o método de competição<sup>(38)</sup>  
 a ordem observada foi:  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_3\text{PO} > |(\text{CH}_3)_2\text{N}||(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO} >$   
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} > (\text{CH}_3)_2\text{Se} > (\text{CH}_3)_2\text{S} > (\text{CH}_3)_2\text{O}$ . Os dados termoquímicos da tabela 12 e a escala de Gutmann indicam que a ordem deve ser esta última.

O resultado relatado acima mostra, no entanto, que para O-doadores a sequência é mantida.

Poder-se-ia tentar através de cálculo melhorar os resultados, pois é possível que a introdução de átomos doadores mais pesados tenham influência nas posições das bandas Sn-Cl, mas as dificuldades com os cálculos já foram salientadas (III.E).

Não obstante os dados vibracionais não poderem ser usados para inferir estabilidade com diferentes tipos de ligantes, isto é, não se poder comparar, por exemplo, O-doadores com P-doadores, uma análise de dados limitados indicam que cada ligante tem sua faixa característica para bandas  $\nu(\text{Sn-Cl})$  totalmente simétrico. Assim os complexos a seguir, todos trans, ilustram esta observação: tetrahidrotiofeno,  $292 \text{ cm}^{-1}$ ;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ ,  $292 \text{ cm}^{-1}$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ ,  $281 \text{ cm}^{-1}$  e  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $267 \text{ cm}^{-1}$ .

É possível, então, que numa série de complexos contendo o mesmo átomo doador a banda correspondente ao modo totalmente simétrico seja uma medida da força de interação, valendo então a seguinte observação: quanto maior a interação ácido-base, menor o número de onda da banda correspondente ao modo totalmente simétrico.

Exemplo desta observação é verificado analisando-se os resultados de Kuramshin, Khramov, Bashkirov e Pudovik<sup>(20)</sup> que relataram os espectros Mössbauer de um grande número de complexos

com ligantes do tipo  $R_1 R_2 R_3 P$ . Estes autores constataram que os valores do deslocamento químico mostra uma tendência de aumentar com o aumento da basicidade do átomo de fósforo, medido pela soma das constantes de Taft<sup>(20)</sup>, dos radicais ligados ao fósforo.

Estes resultados indicam portanto que para complexos de  $SnCl_4$  com fosfinas deve-se esperar uma diminuição do número de onda correspondente ao estiramento Sn-Cl, com o aumento do deslocamento químico do espectro Mössbauer.

Para esta verificação é necessário tomar dados do mesmo autor pois o valor do deslocamento químico é bastante influenciado pelo método de análise das curvas dos espectros Mössbauer. Assim tomando-se os dados de Cunningham, Frazer e Donaldson<sup>(17)</sup> verifica-se a correlação entre  $\nu(Sn-Cl)$ , totalmente simétrico e o deslocamento químico, embora com coeficiente de determinação igual a 0,5, obtido pelo método de mínimos quadrados. Aqui também, a correlação deve ser examinada com cautela, pois os dados são limitados. A verificação da tendência, no entanto, é inequívoca.

Finalmente, se deseja ressaltar que as correlações observadas servem apenas para aceitar ou não uma sequência de força de interação. Não se pretende, por exemplo, que a partir do gráfico da figura 10 possa se prever o D.N. de um ligante não incluído na escala, simplesmente pela medida do número de onda do estiramento Sn-Cl. O que na verdade se pretendeu mostrar foi que a energia de interação de tetracloreto de estanho (IV) com ligantes da escala de Gutmann pode ser tratada como tendo a mesma sequência prevista pelo "donor number", e isto é de grande utilidade, principalmente, para analisar o isomerismo cis-trans,

que é feito a seguir.

A elucidação da configuração cis ou trans para a série de compostos estudados, mostrou a grande utilidade da espectroscopia vibracional, em especial a Raman, um fato que já é bem documentado na literatura<sup>(16,17,26,29)</sup>. O estudo desta série de compostos permitiu estabelecer mais um critério para estabelecimento da configuração, isto é, uma ou mais bandas de intensidade média no espectro Raman, na região de 156-140  $\text{cm}^{-1}$  que confirmam a geometria cis e uma ou mais bandas, médias ou fortes, em torno de 170  $\text{cm}^{-1}$ , que servem para confirmar a trans.

A constatação da validade da escala de Gutmann, já discutida, e a relativa facilidade com que se pode atribuir as configurações aos complexos tornaram possível a observação de que o isômero trans somente é isolado a partir de aproximadamente a metade da escala, ou seja com ligantes de poder doador de moderado a forte. No caso dos ligantes dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida e N,N-dimetilacetamida caracterizou-se os dois isômeros, embora a transformação somente ocorresse no estado sólido.

Estes resultados levam a análise dos modelos de ligações existentes para os complexos de Sn (IV), com o intuito de se tentar prever qual das configurações é mais estável energeticamente e se isto justifica a observação acima.

Aslanov, Ionov, Attiya, Permin e Petrosyan<sup>(8,36)</sup> analisaram as estruturas de vários complexos do tipo  $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{L}_2\text{Cl}_n$  ( $n = 2, 3$ ) e  $\text{Sn} | ((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO} |_2\text{Cl}_4$ . Justificaram os resultados pelo emprego do conceito de ligações hipervalentes descritas por Musher<sup>(35)</sup>. Notaram<sup>(8,36)</sup> que para os complexos contendo o radical  $\text{CH}_3$  os resultados podem ser justificados pela maior con-

tribuição do orbital  $s$  numa direção que contenha um ou mais radicais  $\text{CH}_3$ . Para o complexo  $\text{Sn} | ((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO} |_2 \text{Cl}_4$  admitiram que a contribuição do orbital  $s$  é aproximadamente a mesma em todas as ligações. Em todos os casos admitem que a participação dos orbitais  $d$  é pequena ou desprezível uma vez que eles possuem energia elevada para a interação.

Outro modelo é proposto por Smith e Wilkins<sup>(31)</sup> que estudaram os complexos  $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$  ( $\text{acac}$  = acetilacetato), que é *cis* e  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{acac})_2$  que é *trans*. Os autores propuseram que quando duas ligações  $\text{Sn-C}$  de baixa polaridade são formadas os orbitais  $d$  são muito altos em energia para serem usados extensivamente nas ligações. O átomo de  $\text{Sn}$  prefere, então, usar orbitais híbridos  $sp_z$  (presumivelmente com alguma mistura de  $sd_{z^2}$ ) dando duas ligações fortes em posição *trans* e deixando o orbital  $d_{x^2-y^2}$  formar orbitais híbridos com pequeno caráter  $s$ . Quando os seis ligantes são aproximadamente iguais em eletronegatividade, como admitem os autores<sup>(31)</sup> para  $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$ , a hibridização  $sp^3d^2$  é possível e na ausência de efeitos estéricos fortes a molécula adota a configuração que causa o menor desdobramento entre os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ , isto é, a *cis*.

Hill, Drago e Haber<sup>(32)</sup> adotaram uma descrição de ligações semelhante a exposta acima para justificar os desdobramentos quadrupolares observados em espectros Mössbauer. Como Tobias<sup>(34)</sup>, admitiram também que no caso do fragmento  $\text{CH}_3\text{SnCH}_3^{2+}$  as outras ligações podem ter muito pouca participação de orbitais  $d$ , podendo ser descrita como ligações multicentricas, mais explicitamente ligações de 3 centros com 2 elétrons.

Ruzicka e Merbach<sup>(37)</sup> empregaram as idéias de Smith e Wilkins<sup>(31)</sup> e Hill, Drago e Haber<sup>(32)</sup> para justificar a prefe-

rência da forma trans, para os complexos que estudaram, contendo S-, Se- e O-doadores.

Pode ser notado, dos modelos apresentados, que eles são construídos a partir de resultados de observações em ligações Sn-C. Estas são, porém, muito mais fortes que qualquer ligação Sn-L. A primeira pode ser estimada em aproximadamente 50 Kcal/mol<sup>(90)</sup> enquanto que a segunda, pode ser estimada pelos valores de  $-\Delta H_1$  da tabela 12, que seria uma medida bastante aproximada da energia de uma ligação Sn-L.

Fica claro, então, que a formação de híbridos  $sp_2$  para justificar ligações trans fortes terá como um caso limite o fragmento  $CH_3SnCH_3^{2+}$ .

Esta discussão torna simples a justificativa dos valores de deslocamentos químicos observados nos espectros Mössbauer (relação a  $BaSnO_3$ ) de  $(CH_3)_2SnCl_4^{2-}$  que é cerca de 1,60 mm/seg<sup>(91)</sup> e em complexos  $(CH_3)_2SnL_2Cl_4$  onde varia entre 1,34 e 1,47 mm/seg<sup>(39)</sup> evidenciando a pouca influência dos outros 4 grupos ligados ao Sn e também a grande densidade de elétrons no núcleo, favorecendo desta forma a descrição da ligação através de híbridos  $sp_2$  no fragmento  $CH_3SnCH_3^{2+}$ .

Os dados de Mössbauer revelaram os seguintes intervalos para o deslocamento químico para complexos do tipo  $SnD_2Cl_4$  (relação a  $BaSnO_3$ ): para S-doadores 0,60 a 0,70 mm/seg<sup>(14, 19-21)</sup>; para P-doadores 0,72 a 0,90 mm/seg<sup>(16-18, 20, 21)</sup> e As-doadores 0,80 a 0,90 mm/seg<sup>(17, 18)</sup>. Quando se compara estes valores com os deslocamentos químicos (relação a  $BaSnO_3$ ) de  $SnF_6^{2-}$  e  $SnCl_6^{2-}$ , que são -0,4 e 0,4 mm/seg<sup>(92)</sup> respectivamente, com aqueles para complexos com fragmento  $(CH_3)_2Sn^{2+}$ , chega-se a conclusão que os intervalos encontrados são melhores entendidos se for admitido

que os orbitais  $s$  do estanho participem mais extensivamente da ligação Sn-D, quando D for S e principalmente P e As. Não é difícil de entender, então, que para a maioria dos complexos de tetrahaletos de estanho (IV), com ligantes com estes doadores, quando mono-dentados, encontrou-se a geometria trans.

Para ligantes O-doadores o intervalo para os deslocamentos químicos encontrados nos espectros Mössbauer (relação a  $\text{BaSnO}_3$ ) foi 0,20-0,50 mm/seg<sup>(14,15,18,19)</sup> e para N-doadores 0,33-0,60 mm/seg<sup>(14,17,19)</sup>. A discussão acima permite concluir que para estes ligantes uma melhor descrição seria a de utilização pelo estanho de híbridos  $sp^3d^2$  ou mesmo um modelo de ligações hipervalente como proposta por Aslanov, Ionov, Attiya, Permin e Petrosyan<sup>(8)</sup>. Para os complexos cujas configurações são conhecidas ou que foram determinadas neste trabalho, não se nota nenhuma relação entre isomerismo e deslocamento químico.

Os dados apresentados até aqui mostram que os modelos apresentados parecem razoáveis. No entanto, a análise de mais alguns dados mostram que não é possível concluir que o uso extensivo de orbitais  $s$  do estanho significa necessariamente maior estabilidade do complexo, como à primeira vista pode parecer.

A análise da tabela 12 mostra que a interação de  $\text{SnCl}_4$  é maior com  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_3\text{PO}$  do que com  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$  e  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Se}$  embora, como visto acima, os dados de Mössbauer indiquem uma maior participação de orbitais  $s$  do estanho nas ligações com os dois últimos. Ruzicka e Merbach<sup>(37)</sup> também verificaram que o complexo de  $\text{SnCl}_4$  com  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_3\text{PO}$ , trans, também é mais estável que os complexos com  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  e  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  de mesma geometria.

O exame dos dados de raio-X dos complexos trans de tetracloreto de estanho (IV) com  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_3\text{PO}$ <sup>(8)</sup> e  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ <sup>(9)</sup>, le-

va a conclusão semelhante. Assim, a diferença entre as distâncias Sn-P e Sn-O é 0,48 Å, contra uma diferença de 0,44 Å prevista por raio covalente<sup>(93)</sup>. Além disso a distância Sn-Cl para  $P(C_2H_5)_3$  é 0,07 Å maior que no complexo com O-doador. Pode-se, pois, concluir que se de um lado a interação com o átomo de fósforo é no máximo igual àquela com oxigênio, o complexo apresenta uma desestabilização pelo alongamento da distância Sn-Cl. Em outras palavras, pode-se dizer que enquanto os complexos podem ter estabilidades energéticas da mesma ordem, os dados de Mössbauer indicam que seus esquemas de ligações são diferentes. Assim o deslocamento químico para  $Sn|(C_2H_5)_3P|Cl_4$  é 0,84-0,87 mm/seg<sup>(16,17,20)</sup> e para  $Sn\{|(CH_3)_2N|_3PO\}_2Cl_4$  é 0,31 mm/seg<sup>(14)</sup> que indicam uma maior participação do orbital s no fragmento P-Sn-P e uma completa expansão destes orbitais no segundo caso, favorecendo esquemas de ligações do tipo  $sp^3d^2$  ou hipervalentes<sup>(8,35)</sup>.

Poder-se-ia, enfim, argumentar que um esquema de ligações onde há formação de híbridos  $sp_2$  favoreceria a estrutura trans quando comparada a cis. O mínimo que se pode dizer é que esta argumentação não é genérica e para tanto basta analisar, mais uma vez, os dados de Mössbauer para o complexo  $Sn\{|(CH_3)_2N\}_3PO\}_2Cl_4$ .

Da discussão feita até aqui, resulta que os modelos apresentados são muito grosseiros para o entendimento das ligações. Fica fácil perceber que todos eles dependem da importância que se admite para a participação de orbitais d. Diante da completa ausência de cálculos confiáveis que mostrem qual o peso destes orbitais em diferentes circunstâncias fica difícil a previsão das estabilidades relativas, principalmente entre as geometrias cis e trans.

Este último problema, pode ser contornado pelo uso do modelo de interações não ligantes, proposto por Zahrobsky<sup>(38)</sup>. Este autor admitiu que as interações nos complexos de Sn não são fortes e são polarizadas e que por isso a geometria é determinada por interações não ligantes. Para determinar a magnitude destas interações é definido, para cada ligação, um ângulo estérico que é determinado pelas distâncias das ligações Sn-A (A = qualquer átomo diretamente ligado ao estanho) e pelo raio de van der Waals do átomo A. Assim

$$\theta = 2 \times \text{Arc sen } \frac{r}{d}$$

onde  $\theta$  é o ângulo estérico,  $r$  o raio de van der Waals e  $d$  a distância da ligação. O autor admitiu que a interação é mínima nas superfícies destes ângulos e a configuração mais estável é determinada pelo arranjo onde haja máximo espaçamento e/ou mínima superposição destes ângulos. O modelo supõe ainda que o ligante como um todo esteja contido no ângulo estérico e desta forma não haja impedimento estérico do ligante como um todo.

Zahrobsky<sup>(38)</sup> mostrou que nestas condições o composto cis é sempre mais estável para O- e N-doadores. Para isto, utilizou-se do critério de que no complexo trans há um plano com 4 átomos de Cl e que a soma dos ângulos estéricos neste plano é maior que em quaisquer dos planos dos átomos da configuração cis. Esta condição pode ser evitada pelo alongamento da distância Sn-Cl, mas isto acarretaria também numa desestabilização do isômero trans.

Para se entender melhor a diferença de estabilidade estão alinhados na tabela 13 as distâncias de ligações para complexos  $\text{SnL}_2\text{Cl}_4$ , cis. Na tabela 14 encontram-se ângulos entre ligações no mesmo complexo. A numeração dos índices nas tabelas,

Tabela 13. Distancias de ligações (A) para complexos  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{L cis}$  (\*).

Ligante	Átomo D	Dist.		Dist.		Dist.		Dist.	Ref.
		$\text{Sn-Cl}_1$	$\text{Sn-Cl}_4$	$\text{Sn-Cl}_2$	$\text{Sn-Cl}_3$	$\text{Sn-D}_1$	$\text{Sn-D}_2$		
$\text{Cl}_3\text{PO}$	O	2,33	2,33	2,31	2,36	2,30	2,25	(4)	
$\text{Cl}_2\text{SeO}$	O	2,41	2,41	2,36	2,36	2,12	2,12	(5)	
$\text{CH}_3\text{CN}$	N	2,339	2,355	2,341	2,356	2,336	2,326	(7)	
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	O	2,36	2,47	2,42	2,44	2,17	2,10	(6)	

(\*) Os índices se referem a figura 3, pg. 32.

Tabela 14. Ângulos das ligações (em graus) para complexos  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{L cis}$  (\*).

Ligante	Átomo D	Átomo E	$\text{Cl}_1\text{-Sn-Cl}_3$		$\text{Cl}_1\text{-Sn-Cl}_4$	$\text{D}_1\text{-Sn-D}_2$	$\text{Sn-D}_1\text{-E}_1$	$\text{Sn-D}_2\text{-E}_2$	Ref.
			$\text{Cl}_2\text{-Sn-Cl}_3$	$\text{Cl}_1\text{-Sn-Cl}_4$					
$\text{Cl}_3\text{PO}$	O	P	103.0	161.14	78.3	144.5	150.7	(4)	
$\text{Cl}_2\text{SeO}$	O	Se	100.1	-	81.9	121.5	121.5	(5)	
$\text{CH}_3\text{CN}$	N	C	102.6	166.14	76.7	174.5	175.6	(7)	
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	O	S	97.6	172.7	84.0	121 (**)	126 (**)	(38)	

(\*) Os índices se referem a figura 3, pg. 32.

(\*\*) Valor tomado da referência 6.

referem-se a figura 3, página 32.

Nestas tabelas observa-se uma tendência em diminuir a distância de ligação Sn-O ou Sn-N com a força do ligante (segundo a escala de Gutmann). Como consequência, há um aumento do ângulo  $D_1\text{-Sn-}D_2$  ( $D_1=D_2=O,N$ ), uma diminuição dos ângulos  $Cl_2\text{-Sn-}Cl_3$  e um aumento do ângulo  $Cl_1\text{-Sn-}Cl_4$ . Isto é previsto pelo modelo de Zahrobsky, que prevê, como de fato acontece, que o ângulo  $Cl_2\text{-Sn-}Cl_3$  tende a  $90^\circ$  enquanto o  $Cl_1\text{-Sn-}Cl_4$  tende a  $180^\circ$ . Isto indica que as repulsões entre os átomos de Cl ficam semelhantes ao da estrutura trans. É claro, que nestas circunstâncias, a diferença de estabilidade entre os isômeros cis e trans não deve ser grande.

A constatação acima explica o aparecimento do isômero trans para ligantes de poder doador de moderado a forte. Este fato também é confirmado para a série de ligantes  $POCl_3$ ,  $POCl_2|N(CH_3)_2|$ ,  $POCl|N(CH_3)_2|_2$  e  $PO|N(CH_3)_2|_3$ , onde o poder doador deve crescer nesta ordem e se verificou que os dois primeiros são cis enquanto os dois últimos são trans.

A conclusão a que se chega então é que quando o poder doador de N- e O-doadores aumenta, diminui a diferença de estabilidade energética, entre as duas geometrias. Nesta situação, outros fatores, como impedimento estérico, interações com o solvente ou no estado sólido, podem mudar a estabilidade, isto é, o complexo trans pode se tornar mais estável.

Para entender melhor as influências destes outros fatores, principalmente o impedimento estérico, é necessário analisar o arranjo dos ligantes nestes complexos. Para tanto, é necessário a utilização dos dados estruturais, obtidos por difração de raios-X. A partir daí, é possível esquematizar o plano

que contêm os átomos doadores, no complexo cis, conforme a figura 11.

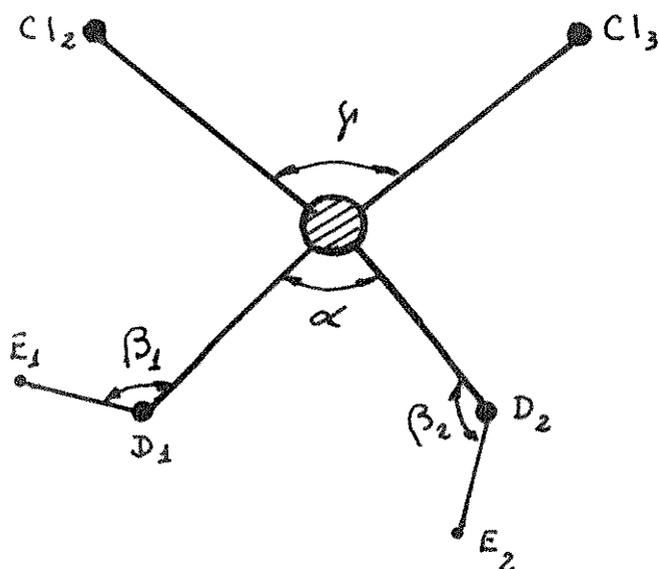


Figura 11. Representação esquemática do plano que contém os átomos doadores do ligante, para o complexo cis.

O esquema é idealizado e não é necessário que todos os átomos estejam no mesmo plano, mas isto não invalida as considerações a seguir.

Neste esquema é necessário analisar primeiramente os ângulos que têm por vértices os átomos doadores D. A análise dos dados compilados por Lindqvist<sup>(94)</sup> para O-doadores, juntamente com os dados da tabela 14, mostram que os ângulos  $\beta_1$  e  $\beta_2$  podem ser justificados, se uma hibridização  $sp^2$  ou  $sp$ , ou ainda uma mistura intermediária, for admitida para os átomos D. Isto indica que os pares isolados sobre este átomo têm orientação preferencial, que justifica o arranjo dos ligantes na forma esquematizada na figura 11.

Este arranjo dos átomos pode permitir, que para ligantes volumosos haja uma repulsão entre os radicais ligados aos átomos  $E_1$  e  $E_2$ , não permitindo o fechamento do ângulo  $\alpha$ , como seria necessário, se não houvesse a repulsão e considerando ainda ligantes O- e N-doadores. Isto acarretará um fechamento do ângulo  $\gamma$ , que por sua vez determinará um alongamento da distância Sn-Cl, para evitar repulsão Cl-Cl. O resultado é uma desestabilização da forma cis. É verdade, que os átomos  $E_1$  e  $E_2$  podem se localizar fora do plano da figura 11, a fim de evitar a repulsão entre os radicais.

O resultado desta discussão mostra claramente que há um jogo de interações não ligantes, onde é muito difícil prever seu resultado, principalmente por se desconhecer as magnitudes destas interações. Em todo caso, o tipo de interação acima discutido será chamado de impedimento estérico.

Outro aspecto importante é salientado por Lindqvist<sup>(94)</sup> na análise do complexo  $\text{Sn}(\text{Cl}_2\text{SeO})_2\text{Cl}_4$ . Neste caso os átomos  $E_1$  e  $E_2$  (figura 11) são Se e onde há claras evidências de interação destes com átomos de Cl da mesma molécula ou de moléculas vizinhas, formando um octaedro  $\text{OSeCl}_5$  bastante distorcido. Não é difícil entender interações deste tipo. O grupo doador E-D, ao se ligar ao estanho apresenta, no ligante um deslocamento de elétrons na direção do átomo D. A deficiência de elétrons sobre E, pode provocar um deslocamento de elétrons do ligante ou a interação de E com outros grupos com pares de elétrons livres de ligantes de moléculas vizinhas, ou com os átomos de halogênio da mesma molécula ou de vizinhas. Pode-se esperar que estas interações sejam de menor importância que impedimento estérico.

Para ligantes cujo átomo doador é o próprio E, isto é

sulfetos, selenetos, fosfinas e aminas ou piridina, ou mesmo para O-doadores onde há ligações do tipo éter, ou ainda para N-doadores do tipo  $C\equiv N$ , o efeito de impedimento estérico deve ser mais notável.

Para o caso de  $C\equiv N$  é de se esperar que os radicais estejam mais afastados e o efeito em consideração não deve ser grande. No entanto, para os O-doadores tipo éter, aminas e piridina o efeito deve ser grande, bastando para justificar, ser lembrado que nestes casos o ângulo  $\alpha$  deve ser menor de  $90^\circ$  o que aproxima o resto da molécula doadora e a desestabilização do isômero cis deve ser apreciável.

Para os S-, Se- e P-doadores este efeito é diminuído, pois o ângulo  $\alpha$  deve se aproximar de  $90^\circ$  por efeito do aumento do raio de van der Waals destes átomos. É preciso notar, no entanto, que neste caso o ângulo  $\beta$  também tende a  $90^\circ$  e para evitar uma maior repulsão Cl-Cl, há alongamento da ligação Sn-Cl, o que desestabiliza o isômero cis. Como suporte desta afirmação, basta tomar as distâncias de ligações no complexo  $Sn|(C_2H_5)_3P|_2Cl_4$ <sup>(9)</sup>, os raios de van der Waals dos átomos de Cl e P<sup>(93)</sup> e aplicar as regras de Zahrobsky<sup>(38)</sup> e se notarã que ambos os isômeros são igualmente estáveis.

Nestas condições problemas de impedimento estérico do ligante como um todo, embora diminuídos, como já analisado, devem ser importantes, principalmente dependendo do ângulo estérico formado pelos radicais ligados ao átomo doador. É de se esperar, segundo este critério, que quanto maior os radicais ligados a S, Se, P, mais dramático o efeito.

A análise feita até aqui é baseada praticamente em complexos com  $SnCl_4$ , principalmente pela falta de dados estrutu-

rais para complexos de  $\text{SnBr}_4$ . Mas a discussão feita até aqui es tende-se para este último. Basta constatar que os ângulos esté ricos definidos por Zahrobsky<sup>(38)</sup>, que definem a geometria, são praticamente iguais para cloro e bromo. É de se esperar, no en tanto, que sendo o  $\text{SnBr}_4$  um acceptor um pouco mais fraco que  $\text{SnCl}_4$ , as distâncias Sn-O ou Sn-N sejam maiores em complexos com o primeiro. Como resultado, o ângulo  $\alpha$  da figura 11 tende a ser menor para complexos com  $\text{SnBr}_4$ , do que para  $\text{SnCl}_4$ . Resulta daí que efeitos de impedimento estérico entre os ligantes na forma cis deve ser maior em  $\text{SnD}_2\text{Br}_4$  e portanto pode ocorrer uma deses tabilização daquela configuração.

O modelo de interações não ligantes pode, também ser aplicado com razoável coerência aos dados obtidos por Ruzicka e Merbach<sup>(37)</sup>, que estudaram por RMN de proton o equilíbrio cis-trans para alguns ligantes. Para isto organizou-se a tabela 15, onde é incluída a constante de isomerismo ( $K_{\text{iso}}$ ) para o equilíbrio cis  $\rightleftharpoons$  trans, para complexos de  $\text{SnCl}_4$ . Incluiu-se, também na tabela  $\Delta H_{\text{iso}}$  e  $\Delta S_{\text{iso}}$  para os casos onde os autores<sup>(37)</sup> conseguiram estas medidas. Note-se que o erro associado a estes últimos valores é muito grande, pois o equilíbrio é quase insensível a variação de temperatura, o que justifica também o fato de ter sido obtido para apenas dois complexos.

A discussão do modelo de Zahrobsky<sup>(38)</sup> feita anteriormente, justifica facilmente os dados da tabela 15, principalmente quando se acrescenta a informação que a constante de equilíbrio tem uma grande dependência da polaridade do solvente.

Da tabela 15 apenas os dados relativos a acetona e éter etílico parecem desfavorecer o modelo discutido. Estes dois li gantes estão próximos na escala de Gutmann e ambos satisfazem a

condição de ligantes moderadamente fortes. Seria injustificável, então, que para o complexo com acetona somente haja a forma cis, enquanto para o éter etílico somente aparece o trans. Seria perigoso utilizar efeitos entrópicos para justificar a diferença, pois nos casos medidos foi constatado que eles são pequenos. É de se ressaltar, no entanto, que estes dois ligantes apresentam comportamentos especiais. Assim, Ruzicka e Merbach (37) observaram, em solução, que para o complexo com éter etílico há outras espécies, o que não acontece com outros ligantes. Durante a realização deste trabalho, foi observado que o complexo com acetona é o único que sofre decomposição no estado sólido, a temperatura ambiente. O complexo, branco quando recentemente isolado, torna-se preto depois de algum tempo. É possível, então, que outros efeitos, tanto entrópicos quanto cinéticos sejam os responsáveis pela aparente discrepância.

Tabela 15. Valores de  $K_{iso}$ ,  $\Delta H_{iso}$  e  $\Delta S_{iso}$  para o equilíbrio cis  $\rightleftharpoons$  trans em complexos de  $SnL_2Cl_4$  (37). Solvente  $CH_2Cl_2$ .

Ligante	$K_{iso}$	$\Delta H_{iso}$ Kcal/mol	$\Delta S_{iso}$ cal/mol
$(CH_3)CN$	0,0	-	-
$(CH_3)_2CO$	0,0	-	-
$(CH_3)_2O$	0,64	-	-
$(C_2H_5)_2O$	só trans	-	-
$(CH_3O)_3PO$	0,25	-	-
$ (CH_3)_2N _3PO$	1,46	$-0,2 \pm 0,4$	$-0,1 \pm 3$
$(CH_3)_2S$	0,79	$-0,13 \pm 0,4$	$-1,1 \pm 3$
$(CH_3)_2Se$	1,37	-	-

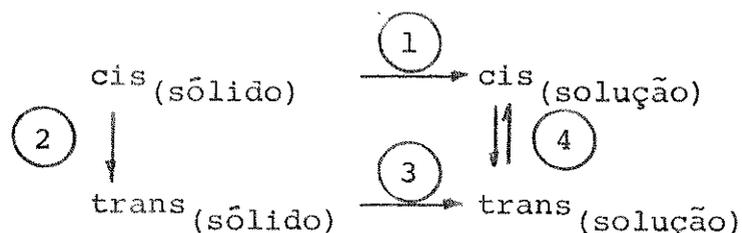
O modelo apresentado também se aplica aos resultados obtidos durante este trabalho, para a transformação cis-trans no estado sólido. Foi observado para os complexos  $\text{Sn}\{ |(\text{CH}_3)_2\text{N}|(\text{H})\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$  e  $\text{Sn}\{ |(\text{CH}_3)_2\text{N}|(\text{CH}_3)\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$  que as entalpias de transições cis-trans são pequenas. Para os complexos  $\text{Sn}\{ |(\text{CH}_3)_2\text{N}|(\text{H})\text{CO}\}_2\text{Br}_4$  não foi possível detectá-las por calorimetria exploratória diferencial, mas é bastante provável que sejam pequenas. Para  $\text{Sn}\{ |(\text{CH}_3)_2\text{N}|(\text{CH}_3)\text{CO}\}_2\text{Br}_4$  a entalpia da transição tem valor apreciável, mas a isomerização não foi inequivocamente caracterizada.

Estes ligantes, pelas suas posições na escala de Gutmann são aqueles onde se espera que a diferença de estabilidade entre cis e trans seja menor, outros efeitos ausentes. É pouco provável que impedimento estérico seja importante nestes casos, mas é possível que as outras interações no estado sólido diminuam ainda mais a diferença de energia entre os isômeros.

Nos complexos com  $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$ ,  $|(\text{CH}_3)_3\text{N}|_2\text{CO}$ ,  $|(\text{CH}_3)_2\text{N}|_3\text{PO}$  e  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , que são trans, e  $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{SeO}$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$  e  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ , que são cis, não se observou tal transição. Isto não significa, necessariamente, uma maior estabilidade energética de uma das formas. Para os complexos de tetracloreto e tetrabrometo de estanho (IV) com N,N-dimetilformamida tem se evidências (III.F) que a transformação é controlada por barreira de ativação. Para os complexos onde ela não foi observada é possível que a barreira seja maior e que outros processos ocorram. Não é difícil de entender, então, que alguns desses complexos se dissociem e outros se decomponham sem que haja a transformação cis-trans.

A utilização conjunta dos dados de Ruzicka e Merbach<sup>(37)</sup>,

referentes a transformação cis-trans em solução, e os aqui apresentados, relativos ao estado sólido, mostra um aspecto muito importante. Para analisá-lo, considere-se o ciclo abaixo:



Aqueles dados mostram que é bem provável que a entalpia associada ao caminho 4 é muito pequena. Pelo menos para dois complexos (tetracloreto de estanho com N,N-dimetilformamida e N,N-dimetilacetamida), a entalpia associada ao passo 2 também é muito pequena. Resulta, então, que as entalpias das etapas 1 e 3 são aproximadamente iguais. Desta forma, não é difícil de constatar que é possível que fatores entrópicos governem a solubilidade dos isômeros. É possível, também, que as cinéticas dos processos 1 e 3 determinem o isolamento de uma das formas.

Note-se, no entanto, que estas conclusões não podem ser estendidas para todos os complexos, mas elas são bastante razoáveis para ligantes da escala de Gutmann, que são moderados ou fortes. É importante frisar que as conclusões somente são válidas se o ciclo representar as únicas transformações importantes do sistema.

Estas observações não são tão surpreendentes. Neste trabalho, o isolamento de um dos isômeros dependeu de sua solubilidade. Também Basolo, Pearson<sup>(95)</sup> e Wilkins e Willians<sup>(96)</sup> mostram que este aspecto é comum para vários complexos de metais de transição. Ora, a solubilidade depende de termos entrópico e energético. A constatação, por espectroscopia vibracional, da ocorrência de uma das geometrias, nada mais é do que a verifica-

ção do isômero menos solúvel, em determinadas condições, isto é, tal constatação não permite a separação dos termos que governam a solubilidade.

Fica claro, então, que a força do ligante é um fator importante, mas não o único, que determina a ocorrência de um ou outro isômero. Note-se, portanto, a coerência deste fato com a constatação de que é necessário que o ligante seja de moderado a forte para o aparecimento do isômero trans, mas isto não é suficiente. Por isso, discutiu-se a importância de impedimento estérico e outras interações no estado sólido. Mesmo que outras justificativas mais elegantes fossem utilizadas, elas também não seriam suficientes e as observações do parágrafo anterior mostram claramente porque.

A discussão feita até aqui, mostra que a validade da escala de Gutmann para complexos de estanho, somada a outras medidas térmicas (tabela 12) é de grande utilidade na interpretação dos resultados dos espectros vibracionais, permitindo então o entendimento de vários aspectos da interação de estanho (IV) com bases de Lewis. Neste contexto, também é de grande valia o modelo de interações não ligantes de Zahrobsky<sup>(38)</sup>. Para este, é importante ressaltar, que ele não invalida as descrições das ligações propostas por outros autores<sup>(8,31,32,34,37)</sup>. Apenas foi usado, porque estes outros modelos, por serem muito qualitativos, não previam estabilidade numa série de compostos com a mesma geometria, nem a diferença de estabilidade entre cis e trans.

## V. CONCLUSÕES

O estudo dos espectros vibracionais de complexos de tetracloreto de estanho com ligantes monodentados da escala de Gutmann, de forma geral  $\text{SnL}_2\text{Cl}_4$ , onde pode ocorrer isômeros cis e trans, permitiu concluir, resumidamente:

a) A escala de Gutmann pode ser usada, como medida de força de interação, para os complexos estudados. Ficou claro, que não se deve utilizar espectroscopia vibracional para comparar força de interação de ligantes da escala com S-, Se-, P- e As-doadores, nem para fazer comparações entre estes. Mostrou-se que é viável, no entanto, comparações dentro de uma série com o mesmo átomo doador.

b) A espectroscopia vibracional foi de grande utilidade para estabelecer a geometria nos complexos considerados. Em particular, o uso extensivo da espectroscopia Raman permitiu estabelecer mais um critério para caracterização dos isômeros, além daquele já estabelecido na literatura.

c) Ficou estabelecido que alguns complexos da escala podem sofrer transformação cis-trans, no estado sólido.

d) Foi verificado que a ocorrência das formas cis e trans é dependente da força de interação, sendo possível enunciar, pelo menos para os complexos estudados, que é necessário que o ligante seja de moderado a forte para que apareça o isômero trans, mas esta condição não é suficiente.

e) A utilização do modelo de interações não ligantes permitiu entender a verificação do item d) e foi possível ainda entender a necessidade de outros termos, além da força de interação.

f) A medida das entalpias das transformações cis-trans no estado sólido, em conjunto com dados da literatura para a mesma transformação em solução, permitiu propor que termos entrópicos são importantes no isolamento de um dos isômeros, a partir de soluções.

g) A utilização da escala de Gutmann, junto com dados provenientes de medidas térmicas da interação de tetracloreto de estanho com S-, Se- e P-doadores e resultados das espectroscopias vibracional e Mössbauer, permitiu mostrar que os modelos para interações eletrônicas nestes compostos são muito qualitativos. Foi possível notar, no entanto, que é bastante provável que alguns ligantes, principalmente S-, Se-, P- e As-doadores, interajam preferencialmente via orbital 5s do estanho. Isto não significa necessariamente maior estabilidade do isômero trans em relação ao cis. Também não significa que estes complexos sejam mais estáveis que O- e N-doadores, onde não se manifesta tal preferência.

VI. BIBLIOGRAFIA

- (1) G.E. Coates, M.L.H. Green e K. Wade; "Organometallic Compounds", Vol. 1. "The Main Group Elements"; Methuen Co. Ltd., London, 1967, 413.
- (2) V.S. Petrosyan, N.S. Yashina e O.A. Reutov; Adv. Organomet. Chem., 14, 63 (1976).
- (3) J.M. Dumas e M. Gomel; Bull. Soc. Chim. Fr., 1974, 1885.
- (4) C.I. Branden; Acta Chem. Scand., 17, 759 (1963).
- (5) Y. Hermodsson; Acta Crystallogr. 13, 656 (1960).
- (6) A. Hamson e O. Brunge; comunicação particular citada por I. Lindqvist em: "Inorganic Adduct Molecules of Oxo-compounds"; Springer-Verlag, Berlin, 1963, 71.
- (7) M. Webster e H.E. Blayden; J. Chem. Soc. A, 1969, 2443.
- (8) L.A. Aslanov, V.M. Ionov, V.M. Attiya, A.B. Permin e V.S. Petrosyan; J. Struct. Chem., 18, 876 (1977), tradução do russo para o inglês.
- (9) G.G. Mather, G.M. McLaughlin e A. Pidcock; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 1823.
- (10) I.R. Beattie, M. Milne, M. Webster, H.E. Blayden, P.J. Jones, R.C. Killian e J.L. Lawrence; J. Chem. Soc. A, 1969, 482.
- (11) N.N. Greenwood; "Mössbauer Spectroscopy", in: "Physical-Chemistry. An Advanced Treatise", Ed. D. Henderson, Academic Press, N. York, 1970, Vol. 4, 670 e 692.
- (12) G.M. Bancroft and R.H. Platt, "Mössbauer Spectra of Inorganic Compounds: Bonding and Structure"; in: "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Ed. H.J. Emeléus e A.G. Sharpe, Academic Press, N. York, 1972, Vol. 15, 73.

- (13) J.J. Zuckerman; "Applications of  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  Mössbauer Spectroscopy to the Study of Organotin Compounds"; in: "Advances in Organometallic Chemistry", Ed. F.G.A. Stone e R. West, Academic Press, N. York, 1970, Vol. 9, 59.
- (14) J. Philip; M.A. Mullins e C. Curran; Inorg. Chem. 7, 1895, (1968).
- (15) P.A. Yeats, J.R. Sams e F. Aubke, Inorg. Chem., 9, 741 (1970).
- (16) A.J. Carty, T. Hinsperger, L. Mihichuk e H.D. Sharma; Inorg. Chem., 9, 2573 (1970).
- (17) D. Cunningham, M.J. Frazer e J.D. Donaldson, J. Chem. Soc. A, 1971, 2049.
- (18) P.G. Harrison, B.C. Lane e J.J. Zuckermann; Inorg. Chem., 11, 1537 (1972).
- (19) V.A. Varnek, E.N. Yurchenko, V.A. Kogan, L.N. Mazalov, Yu. K. Maksyutin, O. Kh. Poleshchuk, A.S. Egorov e O.A. Osipov; J. Struct. Chem., 16, 337 (1975), traduzido do russo para o inglês.
- (20) I. Ya. Kuramshin, A.S. Khramov, Sh. Sh. Bashkirov e A.N. Pudovik; Doklady Physical Chemistry, 234, 494 (1977). Traduzido do russo para o inglês.
- (21) R.A. Manapov, I. Ya. Kuramshin, A.A. Muratova e A.N. Pudovik; J. Gen. Chem. USSR, 45, 1940 (1975). Traduzido do russo para o inglês.
- (22) E. Schempp e P.J. Bray; "Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy", in: "Physical Chemistry - An Advanced Treatise", Ed. D. Henderson, Academic Press, N. York, 1970, Vol. 4, 524-550.
- (23) Referência (22), pg. 557.

- (24) I. Ya. Kuramshin, D.V. Zakirov, I.A. Safin, A.A. Muratova e A.N. Pudovik; *J. Gen. Chem. USSR*, 46, 2554 (1976). Traduzido do russo para o inglês.
- (25) I.R. Beattie e L. Rule, *J. Chem. Soc.*, 1964, 3267.
- (26) I.R. Beattie e L. Rule, *J. Chem. Soc.*, 1965, 2995.
- (27) M. Farona e J.G. Grasselli; *Inorg. Chem.*, 16, 1675 (1967).
- (28) N. Ohkaku e K. Nakamoto; *Inorg. Chem.*, 12, 2440 e 2446 (1973).
- (29) S.J. Ruzicka e A.E. Merbach; *Inorg. Chim. Acta*, 20, 221 (1976).
- (30) I.R. Beattie; *Quart. Review*, 17, 382 (1963).
- (31) J.A.S. Smith e E.J. Wilkins; *Chem. Comm.*, 1965, 381.
- (32) J.C. Hill, R.S. Drago e R.H. Herber; *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1644 (1969).
- (33) N.N. Greenwood, ref. 11, pg. 700.
- (34) R.S. Tobias; *Inorg. Chem.*, 9, 1296 (1970).
- (35) J.I. Musher; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 8, 54 (1969).
- (36) L.A. Aslanov, V.M. Ioniv; V.M. Attiya, A.B. Permin e V.S. Petrosyan, *J. Struct. Chem.*, 19, 91 e 269 (1978), traduzido do russo para o inglês.
- (37) S.J. Ruzicka e A.E. Merbach; *Inorg. Chim. Acta*, 22, 191 (1977).
- (38) R.F. Zahrobsky; *J. Am. Chem. Soc.*; 93, 3313 (1971).
- (39) B.V. Liengme, R.S. Randall e J.R. Sams; *Canad. J. Chem.*, 50, 3212 (1972).
- (40) M.F. Farona; *Inorg. Chem.*, 14, 2020 (1975).
- (41) J.J. Myher e K.E. Russel; *Canadian J. Chem.*, 42, 1555 (1964).

- (42) I.P. Gol'dshtein, L.V. Kucheruck, I. Ya. Kuramshin, E.D. Kremer, E.N. Gur'yanova e A.N. Pudovik; *Doklady Phys. Chem.*, 231, 1014 (1976), traduzido do russo para o inglês.
- (43) I.P. Gol'dshtein, A.V. Smolentsev, E.N. Gur'yanova e L.M. Kataeva; *J. Gen. Chem. USSR*, 47, 1103 (1977), traduzido do russo para o inglês.
- (44) L.V. Kucheruk, I.P. Gol'dshtein, E.S. Shcherbakova, E.N. Gur'yanova, I. Ya. Kuramshin e A.N. Pudovik, *J. Gen. Chem. USSR*, 49, 643 (1979), traduzido do russo para o inglês.
- (45) V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer-Verlag, Wien, 1968.
- (46) R.S. Drago; "Quantitative Evaluation and Prediction of Donor-Acceptor", *in*: "Structure and Bonding", Springer-Verlag, N. York, 1973, Vol. 15, pg. 73.
- (47) A. Veries, I. Nagy-Czako e K. Burger; *J. Phys. Chem.*, 80, 1314 (1976).
- (48) V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions"; Plenum Press, N. York, 1978, 1-16.
- (49) K. Sone, M. Aritaki, K. Hiraoka e Y. Fukuda; *Bul. Chem. Soc. Jap.*, 49, 2015 (1976).
- (50) O.L. Alves; Tese de Doutorado; Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 1977.
- (51) W.W. Carlson e L.H. Cretcher; *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1952 (1947).
- (52) K.L. Dorris, *Appld. Spect.*, 24, 492 (1970).
- (53) A.N. Smirnov e A.P. Khardin; *J. Gen. Chem. USSR*, 39, 2089 (1969), traduzido do russo para o inglês.
- (54) D. Voigt, *Ann. Chim., Ser. 12*, 4, 427 (1949).
- (55) O.A. Waffa, A. Lentz e I. Goubeau; *Z. anorg. Allg Chem.*, 380, 128 (1971).

- (56) G. Brauer; "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", Academic Press, N. York, 2nd Ed., 1963, 729 e 733.
- (57) K. Nakamoto; "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, N. York, 2nd Ed., 1970, 109.
- (58) M.F. Lappert; J. Chem. Soc., 1961, 817.
- (59) D. Gervais, F. Paul e J.F. Labarre, Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 893.
- (60) E.T. Hitchcock e P.J. Elving; Anal. Chim. Acta, 28, 417 (1963).
- (61) F.A. Miller e B.M. Harney; Appld. Spect., 24, 291 (1970).
- (62) E.B. Wilson Jr., J.C. Decius, P.C. Cross; "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, N. York, 1955.
- (63) Y. Hase; Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 1974.
- (64) H. Kietaiabl, H. Vollenkle e A. Wittmann; Monatsh. Chem., 103, 1360 (1972).
- (65) G. Olofsson, I. Lindqvist e S. Sunner, Acta Chem. Scand., 17, 259 (1963).
- (66) Y. Kawano, Y. Gushiken e Y. Hase; J. Mol. Struct., 36, 183 (1977).
- (67) Y. Kawano, Y. Hase e O. Sala; J. Mol. Struct., 30, 45 (1976).
- (68) R.C. Paul e S.L. Chadha; Indian J. Chem., 7, 721 (1969).
- (69) R.C. Paul e S.L. Chadha; J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1679 (1969).
- (70) E.W. Randall, C.M.S. Yoder e J.J. Zuckerman; Inorg. Chem., 5, 2240 (1966).
- (71) A.J. Carty; Can. J. Chem., 44, 1881 (1966).
- (72) R.C. Aggarwal e P.P. Singh; J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2597 (1965).

- (73) E. Le Coz e J. Guerschais; *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 1971, 80.
- (74) C.J. Wilkins e H.M. Haendler; *J. Chem. Soc.*, 1965, 3174.
- (75) S.H. Hunter, V.M. Langford, G. Rodley e C.J. Wilkins; *J. Chem. Soc. A*, 1968, 305.
- (76) T. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 217 (1967)
- (78) I.R. Beattie e M. Milne; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 664 (1968).
- (79) R.S. Drago, "Physical Methods in Inorganic Chemistry", Van Nostrand-Reinhold Co., N. York, 1965, 230.
- (80) H. Siebert; *Z. Anorg. allg. Chem*; 273, 170 (1953); 274, 34 (1953) e 275, 225 (1954).
- (81) T. Shimanouchi; "The Molecular Force Field", in: "Physical Chemistry - An Advanced Treatise", Ed. D. Henderson, Academic Press, N. York, Vol. 4, 1970, pg. 286.
- (82) W.D. Horrocks, Jr. e F.A. Cotton; *Spectrochim. Acta*; 17A, 134 (1961).
- (83) W.C. Harris e I.W. Levin; *J. Molec. Spectrosc.*; 43, 117 (1972).
- (84) J.E. Saundersan, J.J. Lucien e F.F. Bentley; *Appld. Spectrosc.*, 22, 697 (1968).
- (85) Referencia (57), página 95.
- (86) E.A. Allen, J. Del Gaudio e W. Wilkinson; *Termochim. Acta*, 11, 197 (1975).
- (87) O. Ito e M. Hatano; *Chem. Let.*, 1973, 567.
- (88) C.L. Perrin; "Mathematics for Chemists", Wiley-Interscience, N. York, 1960, pg. 161.
- (89) G. Herzberg; "Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Diatomic Molecules", D. Van Nostrand, N. York, 1950, 2nd Ed., pg. 100.

- (90) E.A.V. Ebsworth; in: "The Bond to Carbon", Ed. Alan G. MacDiarmid; Marcel Dekker, Inc., N. York, 1968, Vol. I, Parte I, pg. 46.
- (91) Referencia (12), pg. 156.
- (92) Referencia (12), pg. 154.
- (93) L. Pauling; "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, N. York, 3a. Ed., 1960, pg. 260.
- (94) I. Lindqvist; "Inorganic Adduct Molecules of Oxo-compounds", Springer-Verlag, Berlin, 1963.
- (95) F. Basolo e R.G. Pearson; "Mechanisms of Inorganic Reactions", John Wiley, N. York, 1967, 2nd. Ed., pg. 423.
- (96) R.G. Wilkins e M.J.G. Williams; "The isomerism of Complex Compounds"; in: "Modern Coordination Chemistry", Ed. J. Lewis e R.G. Wilkins; Interscience Publ. Inc., N. York, 1960, pg. 197.

APÊNDICE I

Este Apêndice contém as tabelas com os números de onda observados nos espectros Raman e infravermelho dos complexos estudados e para os ligantes livres. Segue entre parenteses as intensidades relativas. Para o espectro Raman adotou-se como intensidade 100 para a banda mais intensa, próxima de  $300 \text{ cm}^{-1}$ , embora esta nem sempre fosse a de maior intensidade de todo o espectro. Para as intensidades relativas de bandas do infravermelho e para os ligantes livres usou-se a seguinte notação: w = fraca, m = média, s = forte, v = muito e br = larga.

As referencias contidas nas tabelas são encontradas na Bibliografia (VI).

TABELA Nº 1. Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn}((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN		LIGANTE (50)
Lit. (29)	Obs.	Obs.	Lit (29)	LIVRE (R) (iv)
		48(5)		
		78(8,5)		
		116(34,5)		
	158(m)			
		165(20)		
	170(sh)			
	177(m)			
	224(w)			230(w,br) (s)
		245(15,5)	244(15)	
310	310(sh)	310(100)	308(100)	280(s) (m)
331(vs)	326(vs)			
		360(3,5)	356	352(vs) (m)
		381(4)	380	380(s) (m)
395	387(s)			
480	476(vs)	479(1)		485(s) (s)
	523(m)	519(12)		
	657(w)	654(18)		632(vvs) (vw)
	754(vs)	754(2,5)		740(m,br) (vvs)
	764(vs)	762(sh)		
	995(vvs)	990(5)		985(s) (sh)
		1008(1)		985(vw)(vs,br)
	1072(s)	1070(3,5)		1068(m) (m)
	1102(vvs)			1107(w) (vvw)
		1114(sh)		
		1118(6)		
	1153(m)	1154(-0)		1148(vw) (sh)
	1170(s)			1172(-) (sh)
	1190(vs)	1191(1)		1198(w) (-)
				1208(m) (vvs)
	1300(vs)	1298(1)		1296(w,br) (vvs)
	1413(w)	1414(4,5)		1409(s) (vvw)
	1419(w)			
	1444(sh)	1448(10)		1438(s,br) (sh)
	1456(s)	1460(sh)		1454(s) (m)
	1468(sh)			
	1482(m)	1485(6)		1485(s) (m,br)
		1490(6)		
	2814(m)	2813(12)		2800(m) (m)
	2826(m)			
		2834(3)		2843(m) (m)
	2860(m)	2860(12)		2870(-) (s)
	2900(w,br)			2900(vs,br) (-)
		2909(5,5)		2910(-) (sh)
		2916(5,5)		2920(vs,br) (-)
	2941(m)	2946(16)		
				2985(m) (-)
	3004(w)	3007(sh)		3000(s) (-)
		3015(6)		

TABELA Nº 2 .Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn}[(\text{CH}_3)_3\text{PO}]_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN	LIGANTE (50)
Lit (75)	Obs	Obs	LIVRE (R) (iv)
		115 (3)	
		151 (44)	
		154 (sh)	
	166 (m,br)	166 (sh)	
	186 (sh)		
	199 (sh)	199 (13)	
	227 (vw)		
	258 (vw)		
266 (w)	268 (m)	268 (31)	250 (m) (s)
	299 (s)	293 (13)	
314 (s,br)	317 (s,br)	313 (100)	
		322 (75)	321 (m) (s)
327 (sh)	327 (s,br)	332 (19)	
361 (m)	361 (m)	365 (6)	364 (s) (s)
428 (m)	427 (s,br)	430 (25)	
	466 (w)		
	530 (w)		
	679 (w)	681 (sh)	669 (vs) (vs)
	682 (sh)	686 (44)	
	762 (sh)	763 (sh)	743 (s) (vs)
	767 (s)	770 (19)	
	788 (vww)		805 (-) (s)
	876 (s)	875 (3)	860 (vw) (vs)
			872 (-) (vs)
	952 (sh)	952 (sh)	
	960 (vs)	963 (2)	949 (vw) (vs)
	1077 (vs)	1074 (2)	
	1113 (vs)	1098 (1)	1150 (m) (vvs)
	1298 (vs)		1259 (-) (vw)
	1302 (vs)	1301 (2)	1292 (vww) (vw)
	1312 (vw)	1312 (1)	
	1319 (sh)		
	1322 (m)		1333 (-) (m)
	1368 (w)		
	1378 (s)		
	1412 (w)	1410 (3)	1410 (m) (m)
	1428 (m)		1419 (-) (w)
			1435 (m) (m)
			1445 (m) (m)
			1486 (-) (s)
	2910 (m)		2937 (-) (m)
	2920 (m)	2918 (~0)	2945 (vs) (-)
	2981 (m)		2980 (s) (-)
	2986 (m)		
		2997 (~0)	2998 (-) (m)

TABELA Nº 3. Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn} \{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN		LIGANTE (50)
Lit. (74)	Obs.	Obs.	Transf.	LIVRE (R) (iv)
		17 (11)		
			27 (133)	
			36 (146)	
		44 (11)		
		78 (23)	80 (397)	
		86 (20)		
		110 (43)		
			130 (63)	
		135 (43)		
		140 (sh)		
	155 (sh)	159 (7)		
			168 (7)	
179 (s) (*)	167 (m, br)			164 (s) (-)
	178 (m)	176 (8)		192 (w, br) (-)
	194 (w)	191 (30)	192 (17)	
	214 (w)	209 (17)		
	255 (w)	258 (34)	250 (sh)	257 (s) (vw)
	262 (vw)			267 (sh) (-)
277 (w)	279 (m)	280 (20)	276 (10)	
290 (w)	291 (m)			293 (w) (m)
298 (s)	302 (vs)	306 (21)	303 (60)	307 (w) (m)
320 (s)	322 (vs)	323 (100)	318 (100)	
337 (s) 341 (*)	339 (vs)			
		353 (5)		
	388 (vbw)			
	395 (w)	393 (4)		400 (vw) (vbw)
410 (s) 417 (*)	415 (m)			
446 (m)	444 (m)			
456 (m)	455 (m)	451 (2, 5)		455 (vvs) (s)
	524 (m)	525 (1)		500 (vw) (vs)
	542 (vvs)	538 (2)		541 (vw) (vvs)
	616 (w)	618 (25)		618 (s) (w)
	678 (w)			
	692 (vs)	692 (22)		690 (s) (vvs)
	726 (vvs)	730 (5)		723 (vs) (vvs)
	751 (vs)			748 (s) (-)
				755 (s) (-)
	756 (sh)	758 (~0)		760 (s)
	850 (w)	851 (3)		
	853 (m)			861 (vw) (w)
	876 (w)			
	930 (vw)	929 (1)		942 (vbw) (m)
	976 (vw)			980 (sh) (w)
	1000 (m)	1001 (73)		1000 (vs) (m)
	1030 (m)	1031 (23)		1025 (s) (m)
	1070 (s)	1071 (3)		1070 (-) (s)
	1080 (vs)			
	1092 (s)	1094 (5)		1096 (w) (w)
	1124 (vvs)	1122 (8)		1120 (w, br) (vs)
	1132 (vvs)			
	1150 (vvs)	1148 (12)		
	1162 (sh)	1162 (9)		1168 (w) (s)
	1170 (sh)			1182 (sh) (sh)

Continuação da tabela nº 3 .Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN	LIGANTE
Obs.	Obs.		LIVRE (R) (iv)
1191 (w)	1194 (4)		1190 (m) (vvs)
1235 (w)			
1240 (w)			1278 (-) (w)
	1316 (1)		1310 (-) (m)
	1341 (2)		
1390 (w)			
1436 (vs)	1440 (1)		1440 (vww) (s)
1489 (s)	1489 (1)		1482 (-) (m)
1574 (w)	1574 (7)		1578 (w) (vww)
1590 (m)	1592 (22)		1593 (s) (w)
2978 (vw)			
2994 (vw)			
3002 (vww)			
3030 (vw)			
3056 (w)			
	3066 (35)		3060 (s) (s)
3082 (vww)			3077 (w) (w)
3102 (vww)			

(\*) Dados de P.G. Harrison, B. C. Lane e J. J. Zuckerman;  
Inorg. Chem., 11, 1537 (1972)

TABELA Nº 4. Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn}\{(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN	LIGANTE (55)
Obs.	Obs.	Fundido	LIVRE (R) (iv)
	35 (1)		
	75 (1)		
	125 (17)	130 (w)	
	140 (sh)		
	151 (32)	150 (m)	
158 (vs)			
165 (sh)			
	190 (1,br)		192 (w) (vw)
252 (w)	263 (2,br)	250 (vww)	242 (w) (vw)
292 (m)	294 (17)	290 (m)	
324 (s)	323 (sh)		
	328 (100)	326 (vs)	
333 (vs)			
	360 (1)		
370 (w)			
378 (m)	382 (5)		374 (w) (w)
385 (m)			
455 (s)	458 (sh)		440 (-) (vw)
463 (sh)	462 (3)		458 (w) (m)

CONTINUAÇÃO da Tabela nº 4. Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE LIVRE
Obs.	Obs.	(R) (iv)
508 (sh)	500 (1,br)	504 (s) (m)
512 (m)		521 (s) (sh)
532 (m)	535 (10)	528 (-) (m)
750 (m)	750 (35)	739 (vs) (w)
		754 (-) (m)
852 (s)	854 (4)	851 (w) (vs)
860 (sh)	863 (sh)	
868 (s)	868 (5)	
	872 (5)	
1040 (vvs,br)	1046 (2)	1040 (w) (vs)
1060 (vvs,br)	1058 (3,br)	1048 (w) (-)
	1068 (3,br)	
	1073 (3,br)	1077 (w) (-)
1158 (vs,br)	1161 (4)	
1170 (vs,br)	1170 (5)	
1185 (vs,br)	1183 (5)	1192 (w) (s)
		1284 (m) (vs)
1384 (w)		
1451 (m)	1451 (7)	1456 (m) (m)
1458 (m)	1458 (7)	1465 (m) (m)
	1465 (7)	
2862 (w)	2860 (47)	2861 (vs) (m)
	2908 (6)	
2968 (w)	2967 (130)	2964 (vvs) (s)
3018 (vww)		
3034 (vww)	3032 (23)	3017 (vvs) (s)
	3041 (27)	

OBS.: A referência (29) lista as seguintes bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ), para este complexo:

iv: 335 (vs), 325 (vs), 295 (vs)

R: 327 (100), 292 (5)

TABELA Nº 5. Espectros Raman e infravermelho do complexo  $\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Cl}_2)\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN		LIGANTE (*) LIVRE (R) (iv)
Obs.	Obs.	Fundido	
	24 (37)		
	34 (137)		
	47 (173)		
	55 (sh)		
	76 (20)		
	98 (25)	96 (46)	100 (vs) (-)
	110 (41)		
	123 (80)	126 (11)	
		145 (50)	140 (m) (-)
150 (vs)			
157 (s)			
		165 (sh)	
	172 (36)		
	180 (26)		
194 (m)		200 (15)	198 (m) (-)
	205 (22)		
212 (s)			
	243 (7)		232 (w) (-)
252 (vvw)	257 (15)		
	263 (14)	263 (14)	263 (s) (m)
287 (s)	287 (19)	286 (sh, br)	290 (m) (-)
		300 (15)	
321 (sh)	320 (100)		329 (m) (m)
		336 (sh)	
346 (vs)	341 (9)	349 (100)	349 (s) (w)
		363 (42)	
378 (s)	382 (28)	378 (sh)	
391 (w)	393 (7)	398 (sh)	390 (-) (vvw)
442 (s)	442 (9)	421 (27)	419 (vs) (s)
		435 (8)	
465 (m)	470 (10)	470 (3)	468 (w) (sh)
			492 (-) (m)
			500 (w) (-)
			520 (-) (w)
570 (vvs)	569 (55)	540 (18)	541 (vs) (vvs)
601 (vvs)	602 (11)	563 (29)	563 (sh) (vvs)
		600 (~0, br)	
616 (m)	616 (18)	615 (12)	614 (m) (m)
685 (s)	686 (~0)		686 (-) (vs)
706 (vvw)			700 (-) (sh)
726 (s)	727 (6)	723 (6)	720 (m) (vs)
751 (s)	754 (2)		747 (-) (s)
786 (vvw)			764 (-) (w)
852 (w)	847 (1)	850 (~0, br)	847 (vvw) (-)
			929 (vvw) (sh)
975 (vw)	977 (~0)	960 (1)	949 (-) (m, br)
	985 (4)		985 (w) (-)
997 (m)	998 (109)	998 (57)	998 (vvs) (w)
			1006 (sh) (-)
1030 (w)	1031 (20)	1027 (40)	1028 (vs) (w)
1068 (vw)		1055 (2)	
	1087 (~0)	1070 (2)	1068 (vvw) (w)

CONTINUAÇÃO da Tabela nº 5. Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Cl}_2)\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN		LIGANTE <sup>(*)</sup>
Obs	Obs.	Fundido		LIVRE (R) (iv)
1098 (w)	1092 (1)			
1112 (s)	1109 (38)	1106 (35)		1108 (vs) (s)
1146 (w)				1141 (vvw) (w)
1170 (sh)	1166 (16)	1160 (3)		1155 (sh) (w)
				1164 (m) (-)
1184 (vvs)	1188 (25)	1185 (3)		1185 (m) (w)
1192 (s)	1194 (sh)			
1202 (s)	1204 (sh)			
				1250 (-) (sh)
				1263 (sh) (sh)
		1280 (23)		1272 (s) (vvs)
1286 (w)				1280 (sh) (-)
1315 (w)	1316 (~0)			1309 (-) (w)
1344 (m)	1344 (1)			1339 (-) (w)
1393 (w)	1371 (1)			1375 (vvw) (-)
1426 (sh)				
1446 (s)	1440 (3)			1440 (w) (s)
1468 (w)	1485 (2)			1485 (vw) (w)
1486 (m)				
				1518 (vvw) (-)
				1550 (vvw) (-)
	1575 (7)			1577 (sh) (-)
1587 (m)	1588 (75)			1588 (vs) (m)
1640 (vvw)				1655 (vw) (-)
1685 (vvw)				1680 (vw) (-)
				2830 (w) (-)
				2845 (w) (-)
	2880 (1)			2865 (w) (-)
	2895 (1)			2874 (w) (-)
	2915 (1)			2903 (vw) (-)
2930 (vvw)	2934 (1)			2930 (-) (vvw)
				2950 (-) (vvw)
2970 (vvw)	2968 (3)			2962 (w) (-)
3004 (vvw)	2998 (4)			2996 (w) (vvw)
3020 (vvw)	3016 (5)			3014 (m) (-)
3031 (m)	3030 (3)			3028 (m) (-)
3046 (vvw)	3048 (19)			3035 (-) (m)
				3052 (-) (sh)
3070 (m)	3070 (163)			3066 (vvs) (-)
3090 (vvw)	3087 (28)			
	3095 (22)			
	3154 (8)			3152 (m) (-)
	3174 (10)			3172 (m) (-)
				3188 (w) (-)

OBS.: O espectro do complexo fundido foi obtido até  $1300 \text{ cm}^{-1}$ .

(\*) - Este trabalho

TABELA Nº 6. Espectros Raman e infravermelho do complexo  $\text{Sn}\{((\text{CH}_3)_2\text{N})_2(\text{Cl})\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN	LIGANTE <sup>(50)</sup>
Lit. <sup>(73)</sup>	Obs.	Obs.	LIVRE (R) (iv)
		34 (4)	
		50 (3)	
		80 (8)	
		120 (25)	
		127 (26)	
		168 (34)	
		190 (3,br)	182 (w,br) (-)
		255 (16)	252 (w,br) (vw)
305	292 (w)		280 (-) (vww)
	321 (sh)	314 (sh)	295 (m) (vww)
330	332 (vvs)	321 (100)	323 (-) (vww)
			350 (sh) (-)
	372 (w)	374 (12)	372 (vs) (-)
388	388 (w)	392 (18)	
	444 (m)	450 (1)	446 (vw) (sh)
			462 (w) (m)
	482 (s)	484 (15)	
524	526 (w)	526 (2)	530 (m,br) (s)
	564 (vs)	555 (22)	
		670 (3)	672 (s) (s)
	697 (s)	695 (22)	
	767 (s)	768 (10)	756 (m) (s)
	800 (w)		
	920 (m)		
	954 (w)		
	1006 (vs)	1010 (7)	993 (m,br) (vs,br)
	1024 (sh)		1014 (sh) (sh)
	1065 (m)	1070 (3)	1063 (m) (m)
	1090 (w)		
	1132 (vs)	1135 (12)	1150 (vww) (-)
		1148 (6)	
	1165 (s)		1171 (m,br) (s)
	1180 (sh)		
			1236 (m) (m)
	1308 (s)	1305 (2)	1300 (w) (s,br)
	(*)	1420 (10)	1413 (m) (vww)
		1448 (22)	1445 (s) (s)
		1480 (10)	1486 (m) (m)
		2820 (41)	2820 (w) (m)
		2865 (30)	2854 (w) (-)
		2920 (sh)	2915 (sh) (s,br)
		2938 (39)	2949 (s,br) (-)
		2970 (56)	
		3010 (15)	3007 (m,br) (w)
		3019 (22)	

(\*) O espectro infravermelho não foi obtido acima desta região.

Tabela 7. Espectros Raman e infravermelho de  
 $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{Cl}_2\text{PO})_2\text{Cl}_4]\}_2$ . Números de  
 onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN	LIGANTE <sup>(50)</sup>
Lit. <sup>(73)</sup>	Obs.	Obs.	LIVRE (R) (iv)
		32 (1)	
		97 (3)	
		125 (22)	126 (w,br) (-)
		135 (22)	
	143 (m)	145 (37)	
	156 (sh)	155 (sh)	
		210 (10)	192 (s) (-)
		242 (4)	224 (s) (-)
	260 (sh)		273 (vbw) (-)
	295 (s)	297 (17)	
305			
	329 (vs)	334 (100)	320 (m) (m)
350	349 (vs)		
		362 (12)	354 (vs) (w)
390	395 (m)	397 (22)	390 (vvs) (w)
	417 (m)	419 (26)	400 (-) (w)
568	555 (vs)	555 (17)	517 (m) (vvs)
	588 (vs)	588 (3)	563 (vw) (vvs,br)
	604 (sh)	612 (2)	
	736 (vs)	737 (10)	724 (m,br) (vvs)
	999 (s)	1000 (1)	991 (w,br) (vvs)
		1066 (1)	1062 (vw,br) (m)
		1103 (-0)	
	1136 (sh)		
		1146 (sh)	1170 (vbw) (s)
		1186 (7)	
	1201 (vs,br)	1210 (8)	1265 (m) (vvs)
	1311 (s)	1312 (2)	1305 (vw,br) (vvs)
	1414 (vbw)	1417 (2)	1416 (w,br) (-)
		1449 (6)	1446 (m) (-)
	1459 (w)		1455 (-) (s)
	1482 (w)	1482 (2)	1480 (w,br) (s)
		2816 (26)	
	2820 (vbw)	2824 (26)	2830 (-) (w)
	2831 (vbw)		
	2864 (vbw)	2866 (31)	2865 (w,br) (s,br)
		2920 (sh)	
	2930 (vw)	2940 (61)	2940 (-) (s,br)
		2957 (sh)	
	2961 (m)	2975 (48)	2969 (w,br) (-)
		2995 (sh)	
		3015 (22)	3012 (w,br) (vbw)

TABELA Nº 8 . Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn}\{((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN	LIGANTE <sup>(50)</sup>
Lit <sup>(78)</sup>	Obs.	Obs.	LIVRE (R) (iv)
		28 (50)	
		39 (8)	
		48 (15)	
		65 (2)	
		98 (12)	
		108 (22)	
		120 (9)	
		135 (11)	
	158 (m)	170 (28)	
	180 (m)	211 (~0)	
	216 (w,br)	246 (50)	
270 (w,br)	272 (w)		
294 (w)	292 (w)	290 (sh)	288 (m) (-)
		303 (100)	
329 (vs)	328 (s)		
		336 (73)	
365 (m)	363 (m)	362 (1)	
386 (sh)	385 (vw)	386 (23)	380 (s) (-)
430 (m)	428 (m)	430 (5)	412 (vww) (-)
	561 (m)	558 (9)	555 (s) (vw)
	578 (m)	577 (17)	578 (vw) (-)
	750 (vs)	747 (31)	736 (vvs) (w)
	776 (s)	767 (9)	784 (vw) (m)
	906 (s)	902 (10)	912 (m) (m)
	923 (vw)		
	973 (w)		
	1052 (w)	1046 (11)	1023 (w) (w)
	1076 (m)	1068 (1)	1063 (w) (m)
	1116 (w)	1109 (1)	1110 (vw) (-)
	1175 (s)	1170 (~0)	1142 (w) (s)
	1236 (m)	1235 (~0)	1246 (vw) (vww)
	1325 (s)	1322 (27)	1319 (m) (vww)
	1409 (s)	1405 (6)	1377 (vww) (vs)
	1418 (s)	1415 (16)	1410 (m) (w)
		1422 (14)	
		1440 (7)	
	1456 (sh)		1430 (vw) (w)
	1464 (sh)		
	1476 (m)	1471 (34)	1460 (vs) (w)
	1534 (vs)	1537 (1)	1495 (sh) (vs)
	1586 (vs)	1579 (3)	1640 (vs) (vvs)
	1616 (s)	1615 (~0)	
	1656 (w)		
		2802 (27)	2800 (vs) (vww)
		2813 (27)	
	2820 (vw)	2820 (sh)	
		2840 (27)	2845 (vs) (sh)
		2894 (sh)	
	2912 (w,br)	2904 (90)	2875 (vs) (sh)
		2930 (118)	2923 (vs) (s)

Continuação da Tabela nº 8 .Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn}\{((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE LIVRE (R) (iv)
Obs.	Obs.	
2947 (w)	2950 (sh)	2948 (vs) (s)
2964 (w)	2962 (145)	
2980 (sh)	2975 (118)	
	3021 (32)	
3036 (vw)	3040 (1)	3005 (w) (w)

TABELA Nº 9. Espectros Raman e infravermelho de cis -  $\text{Sn}\{((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{CH}_3)\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE LIVRE (R) (iv) <sup>(50)</sup>
Obs.	Obs.	
	18 (3)	
	23 (28)	
	43 (2)	
	49 (3)	
	67 (3)	
	87 (sh)	
	93 (19)	
	102 (sh)	
	119 (19)	
	147 (19)	
166 (s)	165 (9)	
	174 (6)	
250 (w)	259 (~0)	254 (-) (w)
280 (m)	284 (13)	
308 (s)	310 (sh)	
324 (s)	322 (100)	
333 (vs)		
	340 (sh)	337 (-) (w)
366 (m)	368 (5)	
	374 (sh)	386 (-) (vw)
434 (m)		
	442 (1)	
486 (m)	487 (3)	472 (w) (m)
	587 (sh)	
590 (vs)	592 (6)	590 (m) (vs)
619 (s)	618 (9)	
754 (vs)	753 (22)	736 (vvs) (w)
964 (s)	964 (3)	957 (s) (vw)
1028 (s)	1029 (3)	1011 (w) (vvs)
1046 (m)	1049 (~0)	
1058 (w)		1060 (vw) (vw)
1098 (vw)		
1147 (w)		
1198 (w)	1198 (2)	1184 (vw) (vs)

CONTINUAÇÃO da Tabela nº 9. Espectros Raman e infravermelho de cis-Sn{((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)(CH<sub>3</sub>)CO}<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Números de onda em cm<sup>-1</sup>.

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE <sup>(50)</sup> LIVRE
Obs.	Obs.	(R) (iv)
1244 (s)		1264 (vw) (s)
1367 (w)	1365 (6)	1354 (vw) (m)
1392 (s)	1398 (4)	1403 (-) (vvs)
1417 (sh)	1420 (sh)	
1424 (s)	1426 (9)	1411 (s) (-)
1452 (m)	1448 (9)	1451 (m,br) (-)
	1464 (6)	1462 (-) (vbw)
1480 (s,br)		1490 (sh) (m)
1502 (sh)		
1602 (vvs)	1604 (6)	1635 (s) (vvs)
	2782 (2)	
2806 (vbw)		2812 (vw) (vbw)
2828 (vbw)	2828 (1)	
	2884 (4)	2862 (m) (-)
2932 (w)	2928 (6)	2930 (vs) (m)
2948 (w)	2950 (5)	2955 (vbw) (-)
2972 (vbw)	2975 (3)	
2994 (vw)	2989 (3)	
3052 (vbw)	3046 (~0)	3010 (-) (vw)

TABELA Nº 10. Espectros Raman e infravermelho de trans-Sn{((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)(CH<sub>3</sub>)CO}<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Números de onda em cm<sup>-1</sup>.

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE <sup>(50)</sup> LIVRE
Obs.	Obs.	(R) (iv)
	17 (10)	
	42 (43)	
	61 (30)	
	74 (30)	
	119 (5)	
	148 (13)	
168 (s)		
	175 (15)	
192 (w)		
	218 (1)	
248 (w)	248 (13)	254 (-) (w)
	310 (100)	
319 (vs)		
340 (vs)	340 (7)	337 (-) (w)
376 (m)	375 (4,br)	386 (-) (w)
441 (m)	443 (2)	
485 (s)	488 (2)	472 (w) (m)
599 (m)	598 (4)	590 (m) (vs)
618 (m)	616 (9)	
752 (s)	754 (24)	736 (vvs) (w)
	970 (3)	957 (s) (vw)
1029 (m)	1028 (1)	
1040 (w)	1040 (~0)	

CONTINUAÇÃO da Tabela nº 10. Espectros Raman e infravermelho de trans -  $\text{Sn}\{((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{CH}_3)\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN	LIGANTE (50)
Obs.		Obs.	LIVRE (R) (iv)
1056 (w)			1060 (vvw) (vw)
1150 (vw)			
1204 (w)		1205 (2)	1184 (vw) (vs)
1250 (s)			1264 (vw) (s)
1372 (w)		1370 (8)	1354 (vw) (m)
1400 (s)		1401 (6)	1403 (-) (vvs)
1420 (s)			1411 (s) (-)
1430 (s)		1428 (16)	1451 (m,br) (-)
		1460 (sh)	1462 (-) (vvw)
1482 (s,br)		1480 (11,br)	1490 (sh) (m)
1504 (sh)			
1604 (vvs)		1605 (13)	1635 (s) (vvs)
2796 (vvw)		2792 (3)	
		2828 (16)	2812 (vw) (vvw)
2872 (vw)		2875 (5)	2862 (m) (-)
		2932 (85)	2930 (vs) (m)
2940 (v,br)		2948 (sh)	
2980 (w)		2975 (31)	2955 (vvw) (-)
		3038 (13)	3010 (-) (vw)

TABELA Nº 11. Espectros Raman e infravermelho de cis -  $\text{Sn}\{((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{H})\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN	LIGANTE (50)
Lit (27)	Obs.	Obs.	LIVRE (R) (iv)
		30 (sh)	
		34 (29)	
		50 (sh)	
		63 (32)	
		70 (34)	
		110 (14)	
		128 (14)	
		153 (21)	
	160 (s)		
		165 (5)	
	183 (s)	180 (4)	
		197 (3)	
	206 (w)		
		267 (2)	232 (w,br) (-)
	287 (w)	282 (24)	
313 (sh)	314 (s)		320 (m) (m)
330 (vs)	328 (s)	328 (100)	
340 (sh)	340 (vs)		
386 (sh)			
402 (vs)	398 (s)	402 (7)	356 (s) (s)
	417 (s)	416 (8)	407 (vs) (m)

CONTINUAÇÃO da Tabela nº 11. Espectros Raman e infravermelho de cis -  $\text{Sn}\{((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{H})\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN	LIGANTE LIVRE (R) (iv)
Lit.	Obs.	Obs.	
426 (s)	421 (s)	421 (7)	
	698 (vs)	662 (2)	659 (vvs) (s)
	855 (w)	697 (1)	
		868 (34)	868 (vvs) (m)
	1005 (w)	1007 (3)	
	1052 (w)		1064 (w,br) (w)
		1112 (sh)	
	1125 (m)	1125 (25)	1095 (s) (vs)
	1152 (w)		
	1247 (m)	1243 (1)	1263 (s) (-)
	1352 (vs)	1352 (14)	1393 (s) (vs)
	1360 (sh)		
	1384 (vww)		
		1417 (29)	1406 (vvs) (s)
	1428 (m)	1428 (67)	1444 (vvs) (m)
	1435 (s)		
	1487 (w)	1486 (1)	1463 (-) (w)
			1510 (w,br) (m)
	1648 (vvs)	1651 (8)	1672 (m,br) (vvs)
	1665 (sh)		
		1725 (~1)	
		2814 (34)	
	2830 (vww)	2827 (58)	
	2854 (vw)	2850 (5)	2860 (-) (m)
		2900 (20,br)	2875 (m,br) (-)
	2930 (vw)		2928 (m) (-)
		2944 (270)	2942 (-) (m)
	2952 (vww)		
	2964 (vw)	2960 (sh)	2956 (s,br) (-)
		2986 (51)	
	3020 (vww)	3019 (106)	3002 (vw) (-)

TABELA Nº 12. Espectros Raman e infravermelho de trans -  $\text{Sn}\{((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{H})\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE <sup>(50)</sup> LIVRE (R) (iv)
Obs.	Obs.	
	44 (19)	
	58 (20)	
	85 (52)	
160 (s)		
	164 (22)	
	174 (22)	
185 (m)		
205 (w)		
225 (m)		232 (w,br) (-)
	249 (14)	
	256 (sh)	
	313 (100)	320 (m) (m)
335 (vvs)		
	363 (2)	356 (s) (s)
402 (vs)	400 (10)	407 (vs) (m)
424 (s)	419 (6)	
	666 (1)	
700 (vs)	696 (1)	659 (vvs) (s)
862 (vw)	862 (14)	868 (vs) (m)
1005 (w)	1001 (2)	
1060 (m)		1064 (w,br) (w)
1125 (s)	1126 (12)	1095 (s) (vs)
1150 (vw)		
1245 (s)		1263 (s) (-)
1265 (vw)		
1342 (vvs)	1340 (7)	1393 (s) (vs)
1424 (m)	1423 (28)	1406 (vvs) (s)
1438 (s)		1444 (vvs) (m)
1484 (m)		1463 (-) (w)
		1510 (w,br) (m)
1646 (sh)	1649 (3)	
1659 (vvs)		1672 (m.br) (vvs)
1720 (sh)	1715 (-0)	
2776 (w)		
	2812 (3)	
2830 (vvw)	2829 (4)	2860 (-) (m)
2852 (vvw)	2850 (2)	2875 (m,br) (-)
2932 (vw)		2928 (m) (-)
	2943 (20)	2942 (-) (m)
2960 (w)		2956 (s,br) (-)
	2990 (10)	
3024 (vvw)	3020 (6)	3002 (vw) (-)

TABELA Nº 13. Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN		LIGANTE <sup>(83)</sup>
Lit.(29)	Obs.	Obs.	Lit.(29)	LIVRE (R)
		51 (*)		
		61 (*)		
		70 (*)		
		88 (*)		
		92 (*)		
		102 (*)		
		126 (32)		
		137 (21)		
	155 (s)	153 (18)		
	164 (sh)			
		182 (1)		
		195 (3)		
	206 (m)			
	212 (sh)			
306 (vs)	306 (s)	306 (25)	304 (21)	
332 (vs)	332 (vvs)	334 (100)	333 (100)	
362 (vs)	359 (vs)	359 (4)		
	399 (w)			402 (12)
	425 (s)	427 (3)	428	
	479 (m)			
		494 (0,5)		497 (5)
	523 (w)			
	556 (s)	557 (6)	558	533 (19)
	560 (sh)			
		808 (1)		
	822 (vw)	821 (5)		796 (100)
	1004 (s)			872 (4)
				905 (5)
	1084 (s)	1089 (1,br)		1072 (7)
				1098 (4)
	1251 (vs)	1258 (3)		1229 (13)
	1350 (vs)	1356 (1,5)		1351 (12)
	1380 (s)			1366 (sh, 2)
	1407 (s)	1412 (2,5)		1408 (3)
				1431 (31)
				1444 (sh)
	1593 (sh)			
	1620 (vvs)	1427 (3)		
	1648 (vs)	1645 (2)		1697 (72)
	2920 (vw)	2920 (8)		2920 (100)
		2951 (3)		
	2960 (vvw)			2972 (58)
	3020 (vvw)	3018 (1)		3004 (49)

(\*) Intensidades não determinadas

TABELA Nº 14. Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn}[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CO}]_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE (84) LIVRE (iv)
Obs.	Obs.	
	49 (26)	
	63 (22)	
	70 (sh)	
	110 (sh)	
	116 (16)	
	147 (26)	
150 (m)	154 (28)	
196 (w)	205 (7)	206 (m)
		245 (w)
		270 (w)
303 (sh)	302 (25)	
	332 (100)	311 (m)
336 (vvs)	336 (100)	
342 (vvs)	345 (sh)	
356 (vvs)	358 (5)	
387 (m)		379 (s)
409 (m)	408 (3)	
		442 (m)
458 (m)	457 (2)	463 (s)
608 (m)	601 (1)	
632 (w)	638 (12)	
790 (vw)		
810 (vw)	811 (1)	
850 (s)	854 (3)	
945 (vw)		
	976 (~0)	
998 (sh)		
1002 (s)	1006 (1)	
1037 (vs)	1037 (10)	
1092 (m)		
1110 (w)	1118 (5)	
1152 (w)		
1275 (vs)	1273 (3)	
1316 (vs)		
1360 (sh)		
1375 (s)		
1402 (s)		
1420 (m)		
1440 (m)	1449 (5)	
1469 (vs)	1473 (2)	
1600 (sh)	1603 (1)	
1630 (vs, br)	1633 (2)	
	2808 (2)	
2880 (vw)		
2918 (vw)		
	2934 (8)	
2944 (w)	2941 (9)	
	2971 (5)	
2990 (m)	2987 (7)	
3008 (sh)		

TABELA Nº 15. Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn}\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE (*) LIVRE
Obs.	Obs.	(R) (iv)
	42 (9)	
	60 (8)	
	74 (12)	
	113 (9)	
	130 (9)	
	143 (19)	
	146 (19)	
150 (w)	153 (22)	
294 (m)	295 (17)	
320 (vs)		
330 (vs)	331 (100)	
344 (vs)		338 (-) (vww)
350 (vs)	350 (11)	
	360 (6)	358 (w) (-)
	367 (6)	367 (w) (w)
400 (m)		397 (-) (w)
450 (m)	453 (-0)	
		517 (sh) (-)
555 (vs)		522 (vw) (-)
558 (vs)	560 (5)	533 (vw) (-)
665 (m)	666 (4)	
675 (w)	575 (5)	
786 (s)	790 (sh)	791 (-) (m)
	796 (3)	
821 (m)	821 (-0)	810 (sh) (-)
848 (s)	850 (7)	848 (vww) (-)
		854 (vww) (m)
898 (m)	900 (2)	901 (s) (vww)
980 (m)	983 (3)	968 (vw) (-)
		981 (vw) (vww)
1011 (s)	1009 (3)	
	1014 (3)	1021 (vw) (s)
1092 (s)	1092 (1)	1090 (w) (w)
1101 (s)		
1111 (sh)	1116 (6)	1117 (s) (vww)
1150 (m)	1153 (~0)	
1175 (s)	1178 (2)	1179 (vww) (vww)
1260 (m)		1265 (-) (vvs, br)
	1274 (3)	1275 (w) (sh)
	1280 (3)	
1304 (sh)	1303 (5)	1303 (w) (m)
1320 (s)	1332 (1)	
1358 (m)	1360 (1)	1364 (vww) (sh)
1378 (s)		1374 (-) (s)
1382 (sh)	1382 (2)	
	1392 (1)	1390 (vww) (w)
1418 (sh)		1408 (-) (w)
1448 (m)	1448 (10)	1450 (sh) (w)
	1458 (11)	1456 (s) (-)
1467 (s)		1469 (-) (w)
1485 (s)	1485 (1)	1484 (w) (-)
1602 (sh)	1607 (4)	
1630 (vs, br)	1628 (2)	1745 (m) (vs)
	2713 (2)	2721 (m) (-)
		2739 (w) (-)

CONTINUAÇÃO DA Tabela nº 15. Espectros Raman e infravermelho de  $\text{Sn}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}]_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE (*) LIVRE (R) (iv)
Obs.	Obs.	
	2755 (3)	2773 (m) (-)
2875 (w)	2873 (12)	2810 (w) (-)
		2878 (vs) (s)
2916 (w)	2911 (14)	2904 (vs) (m)
2942 (w)	2947 (86)	2938 (vvs) (vs)
2988 (m)	2988 (86)	2979 (vs) (s)
3008 (w)		
3018 (w)	3016 (11)	
	3035 (9)	

(\*) Espectros Raman e infravermelho obtidos neste trabalho

TABELA Nº 16. Espectros Raman e infravermelho de cis -  $\text{Sn}\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN	LIGANTE (50)
Lit. (76)	Obs.	Obs.	LIVRE (R) (iv)
		33 (3)	
		47 (9)	
		83 (9)	
		115 (8)	
		130 (10)	
		136 (sh)	
148 (m)		148 (25)	
155 (sh)		153 (29)	
163 (m)	165 (m)		
178 (w)	178 (w)	180 (9)	
193 (w)	195 (vw)	193 (4)	
224 (w, br)	227 (w)	222 (4)	
271 (m)	272 (m)	275 (20)	
279 (s)	278 (sh)		
303 (m)	303 (m)	303 (12)	307 (w) (w)
321 (s)	321 (vs)	321 (100)	
331 (s)	329 (vs)		
339 (s)	334 (vs)	338 (14)	336 (s) (s) 383 (m) (s)
477 (s)	475 (vs)	476 (16)	
482 (s)	480 (vs)		
685 (m)	687 (w)	685 (24)	675 (vvs) (m)
		693 (28)	689 (-) (m)
726 (m)	730 (m)	725 (17)	700 (s) (-)
		732 (13)	
907 (vs)	909 (vs)	907 (19)	897 (vww) (w)
		914 (6)	1045 (m) (vs)
923 (m)	929 (vs)	925 (~0)	930 (-) (m)
950 (m)	948 (m)	947 (2)	
991 (s)	998 (s)	985 (5)	1006 (-) (m)
1036 (s)	1040 (s)	1035 (~0)	1016 (-) (m)
		1130 (1)	
	1166 (w)		
	1175 (w)		
	1312 (m)	1306 (1)	1299 (-) (w)
	1331 (m)	1325 (1)	1310 (vww) (m)
		1407 (20)	1409 (-) (s)
	1415 (m)	1411 (sh)	1420 (w) (w)
	1428 (m)	1426 (1)	1434 (-) (s)
		2914 (189)	2912 (vs) (m)
		2920 (sh)	
	2928 (m)		
	2932 (m)		
		2998 (68)	2995 (s) (s)
	3016 (m)	3012 (85)	
	3026 (m)		

TABELA Nº 17. Espectros Raman e infravermelho de trans -  $\text{Sn}\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE (50)
Obs. (*)	Obs. (*)	LIVRE (R) (iv)
	37 (20)	
	74 (8)	
	96 (18)	
	124 (32)	
	149 (20)	
156 (m)		
	160 (sh)	
164 (m)		
	168 (36)	
206 (w)		
	218 (9)	
231 (vw)		
248 (w)	248 (28)	
	304 (100)	
	323 (94)	307 (w) (w)
328 (vs)		
	332 (16)	336 (s) (s)
		382 (m) (s)
	481 (28)	
486 (vs)		
688 (w)	688 (59)	675 (vvs) (m)
		689 (-) (m)
730 (w)	731 (27)	700 (s) (-)
	906 (16)	
911 (vs)		1045 (m) (vs)
952 (m)	950 (2)	930 (-) (m)
972 (m)		
992 (s)	998 (9)	1006 (-) (m)
1039 (s)	1040 (2)	1016 (-) (m)

(\*) - Espectros obtidos até  $1050 \text{ cm}^{-1}$ .

TABELA Nº 18. Espectros Raman e infravermelho de cis -  $\text{Sn}\{(\text{CD}_3)_2\text{SO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE (82)
Obs.	Obs.	LIVRE (R) (iv)
	39 (5)	
	54 (5)	
	65 (9)	
	76 (8)	
	86 (sh)	
	110 (2)	
	127 (10)	
	146 (23)	
154 (sh)	155 (28)	
162 (m)		
	176 (10)	
	191 (10)	

CONTINUAÇÃO da Tabela nº 18. Espectros Raman e infravermelho de cis -  $\text{Sn}(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE(82)
Obs.	Obs.	LIVRE (R) (iv)
214 (m)	212 (1)	
256 (vw)		
274 (sh)	267 (7)	262 (m) (-)
283 (m)	284 (30)	
313 (s)	311 (sh)	307 (s) (s)
323 (vs)	322 (100)	340 (s) (m)
333 (s)	334 (sh)	
444 (vs)	440 (sh)	
452 (sh)	452 (11)	
630 (vw)	631 (46)	611 (vs) (m)
649 (vw)	649 (16)	619 (-) (m)
	699 (1)	
771 (m)	771 (11)	750 (-) (m)
789 (w)	789 (4)	760 (m) (m)
		803 (-) (m)
832 (s)	832 (8)	814 (vw) (m)
	890 (3)	
899 (m)	900 (3)	
913 (s)	911 (5)	
931 (vvs)	925 (8)	1096 (-) (vs)
1007 (w)	1007 (8)	
1016 (vs)	1015 (8)	1015 (s) (m)
1021 (vs)	1024 (13)	1025 (-) (m)
1043 (m)	1041 (6)	1043 (s) (m)
	2002 (7)	2006 (vw) (-)
	2038 (1)	
	2078 (4)	
2129 (m)	2129 (122)	2133 (s) (w)
2254 (m)	2254 (43)	2250 (s) (m)
2263 (m)	2262 (63)	
2274 (w)	2274 (17)	

TABELA Nº 19. Espectros Raman e infravermelho de trans -  $\text{Sn}(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE(82)
Obs.	Obs.	LIVRE (R) (iv)
	74 (sh)	
	87 (13)	
	116 (18)	
	145 (12)	
153 (m)	152 (12)	
160 (m)		
	165 (15)	
	168 (sh)	
	175 (13)	
204 (w)		
	211 (3)	
221 (m)	219 (~0)	
	250 (18)	

CONTINUAÇÃO da Tabela nº 19. Espectros Raman e infravermelho de trans -  $\text{Sn}(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE (82) LIVRE (R) (iv)
Obs.	Obs.	
277 (w)	274 (8)	262 (m) (-)
	309 (100)	
315 (sh)		307 (s) (s)
330 (vvs)		340 (s) (m)
	456 (20)	
462 (vs)		
635 (vw)	637 (44)	611 (vs) (m)
655 (vw)	657 (15)	619 (-) (m)
	700 (~0)	
775 (m)	773 (6)	750 (-) (m)
796 (w)	798 (3)	760 (m) (m)
835 (m)	838 (11)	803 (-) (m)
		814 (vw) (m)
906 (vvs)	902 (5)	
	917 (4)	
929 (vvs)		1096 (-) (vs)
968 (vw)		
1013 (m)	1015 (10)	1015 (s) (m)
1023 (m)	1026 (16)	1025 (-) (m)
1042 (w)	1045 (4)	1043 (s) (m)
2010 (vvw)	2007 (5)	2006 (vw) (-)
2038 (vvw)	2038 (2)	
2067 (vvw)		
	2079 (2)	
2129 (m)	2128 (66)	2133 (s) (w)
2248 (n)	2246 (20)	
2253 (m)	2252 (27)	2250 (s) (m)
2267 (w)	2267 (33)	

TABELA Nº 20. Espectros Raman e infravermelho do complexo  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN		LIGANTE
Obs. (*)	Sólido	Fundido (**)	LIVRE (R) (iv) (***)	
	40 (l,br)			
	97 (sh)			
	107 (3)	105 (vbw)		
	126 (1)	130 (sh)		
150 (s)	145 (sh)	150 (m,br)		
157 (s)	156 (30)			
178 (sh)				
304 (sh)	302 (25)	302 (m)	300 (w) (-)	
			317 (vw) (-)	
	333 (100)	335 (vs)		
342 (vvs,br)	341 (sh)	349 (vs)		
		363 (m)		
			376 (-) (m)	
		385 (w,br)	383 (w) (-)	
403 (m)				
	413 (~0)		425 (vbw,br) (-)	
465 (m)			466 (m) (s)	
517 (m)	522 (4)		523 (-) (w)	
			615 (w) (m)	
	638 (2)		652 (w) (sh)	
			665 (-) (s,br)	
	676 (3)		673 (w) (s,br)	
	750 (l,br)		741 (-) (sh)	
	798 (40)		745 (vs) (s)	
	898 (3)		861 (-) (vbw)	
	910 (2)		910 (s) (vs)	
	995 (10)		1006 (w) (vs)	
	1033 (10)		1200 (s) (vvs)	
	1125 (~0)		1122 (vw) (w)	
			1148 (vbw) (w)	
	1198 (7)			
	1330 (~0)		1358 (vbw) (m)	
	1355 (~0)		1358 (vbw) (vw)	
	1463 (8)		1469 (w) (m)	
			1476 (sh) (-)	
	2907 (19)		2913 (vvs) (m)	
	2938 (1)		2950 (sh) (sh)	
	2985 (52)		2981 (vvs) (m)	
	3038 (19)		3010 (sh) (sh)	

(\*) - Espectro obtido até  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

(\*\*) - Espectro obtido até  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

(\*\*\*) - Espectro obtido neste trabalho (vide Parte Experimental)

TABELA Nº 21. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{\text{Cl}_2\text{SeO}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

RAMAN		LIGANTE LIVRE (R)
Sólido	Fundido	
25 (sh)		
28 (165)		
37 (97)		
45 (33)		
61 (62)		
98 (20)		
	107 (m)	
116 (38)		
	128 (m)	
143 (20)		
150 (23)		
154 (sh)		
	160 (s)	160 (m)
178 (104)	174 (sh)	
	245 (w)	
267 (18)		245 (w)
277 (41)	272 (m)	272 (m)
287 (53)	283 (sh)	
332 (sh)		
336 (100)	340 (sh)	
	345 (sh)	
378 (139)	366 (vs)	347 (s)
	382 (s)	
407 (230)	400 (s)	385 (vvs)
426 (sh)		
806 (12)		
820 (11)	845 (w,br)	953 (m)
830 (sh)		
	950 (m)	

Não foi possível obter o espectro infravermelho deste complexo.

O espectro do ligante livre foi obtido da mesma forma que o do complexo e apresenta pequenos desvios em relação a referência (85).

TABELA Nº 22. Espectros Raman e infravermelho do complexo  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN		LIGANTE (50)
Lit. (27)	Obs.	Sólido	Fundido (*)	LIVRE (R) (iv)
		19 (3)		
		43 (161)		
		47 (161)		
		54 (sh)		
		77 (71)		
		106 (76)		
		119 (76)		111 (sh) (-)
		126 (sh)	128 (m,br)	
		146 (15)	138 (m,br)	
160 (s)	154 (m)	156 (26)		
	182(vvw)		170 (w)	170 (s) (-)
	200(vvw)			
220 (m)	220 (m)	226 (4)		
248 (m)	246 (m)	250 (6)		
304 (m)	303 (m)	300 (34)	310 (vw)	
339 (sh, s)	336 (vvs)	340 (sh)		
345 (vs, br)	343 (vvs)	344 (100)		
357 (s, br)	355 (vvs)		354 (vs)	
			363 (s)	
391 (vw)	389 (w)	390 (~0)	396 (w, br)	382 (w) (m)
	394 (vw)			
	403 (w)			
490 (m)	490 (m)	492 (16)	462 (w)	460 (vs) (m)
		498 (sh)		
	546 (sh)			
	554 (s)	556 (3)		545 (m) (w)
	558 (sh)	561 (s)		
	625 (vw)	626 (1)		624 (m) (w)
	687 (s)			687 (-) (s)
	757 (vs)			750 (s) (s)
	760 (sh)	764 (1)		766 (s) (-)
		786 (~0)		
	847 (vw)	849 (~0)		
	935 (w)			926 (vw) (s)
	975 (vw)			963 (-) (vw)
	999 (w)	996 (10)		999 (vvs) (m)
	1026 (m)	1023 (1)		1025 (s) (s)
	1071 (w)			1069 (vw) (m)
	1098 (vw)			1095 (vw) (m)
		1109 (~0)		
	1164 (w)	1160 (1)		
	1178 (w)	1179 (5)		1177 (vs) (s)
	1199 (w)	1197 (5)		1196 (vs) (s)
	1296 (vw)			1285 (vw) (s)
	1377 (vw)			1312 (vw) (w)
	1392 (vw)			1335 (vw) (m)
	1446 (m)			1447 (vw) (s)
	1485 (m)			1487 (vw) (s)
	1492 (w)			
	1574 (w)			
	1595 (m)	1593 (11)		1596 (vs) (s)
	2214 (sh)	2215 (10)		2177 (vw) (-)

CONTINUAÇÃO da Tabela nº 22. Espectros Raman e infravermelho do complexo  $\text{Sn}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}\}_2\text{Cl}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN		LIGANTE (50)
Lit.	Obs.	Sólido	Fundido (*)	LIVRE (R) (iv)
	2237 (s)		2277 (vs)	
	2246 (s)	2249 (31)	2251 (m)	2228 (vvs) (s)
	2265 (s)	2266 (311)		
	2358 (w)			
	2378 (w)			
	2398 (w)			
	2861 (vw)			2892 (vww) (-)
	2921 (w)			
	2978 (w)			2971 (vww) (-)
	3004 (vww)			
	3043 (vww)			
	3065 (vww)	3061 (3)		3040 (-) (s)
	3078 (vw)	3075 (5)		3070 (s) (-)
	3092 (vww)			3152 (vw) (-)
	3105 (vw)			3193 (vww) (-)

(\*) O espectro Raman da amostra fundida foi obtido apenas até  $500 \text{ cm}^{-1}$  e próximo de  $2200 \text{ cm}^{-1}$ .

TABELA Nº 23. Espectros Raman e infravermelho de cis- e trans- Sn{((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)(CH<sub>3</sub>)CO}<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Números de onda em cm<sup>-1</sup>.

INFRAVERMELHO		RAMAN		LIGANTE (50)
Cis	Cis	Trans (*)		LIVRE (R) (iv)
	17(62)			
	34(sh)			
	39(7)			
	75(26)	73(w,vr)		
	83(24)			
	89(sh)			
	104(22)	100(m)		
	132(6)	112(sh)		
	158(13)	150(w)		
	176(sh)			
	186(46)	187(sh)		
	209(100)	200(vs)		
215(vs)				
244(vs,br)		235(w)		
	252(13)	245(vvw)	254(-)(w)	
361(m)			337(-)(w)	
	370(l,br)		386(-)(vw)	
432(w)	440(~0)			
482(s)	486(2)		472(w)(m)	
588(m)	590(4)		590(m)(vs)	
612(m)	613(6)			
750(s)	752(13)		736(vvs)(w)	
962(m)	962(1)		957(s)(vw)	
1027(m)	1028(2)		1011(w)(vvs)	
1040(m)	1040(1)			
1056(w)	1056(~0)		1060(vvw)(vw)	
	1100(~0)			
1126(vvw)				
1146(vw)				
1195(w)	1197(1)		1184(vw)(vs)	
1259(m)			1264(vw)(s)	
1368(w)	1363(3)		1354(vw)(m)	
1392(s)	1397(2)			
	1402(sh)		1403(-)(vvs)	
1416(s)	1417(sh)			
	1422(5)		1411(s)(-)	
	1440(sh)			
1447(s)	1444(4)		1451(m,br)(-)	
	1462(2)		1462(-)(vw)	
1477(s,br)				
1500(sh)				
1596(vvs,br)	1600(3)		1635(s)(vvs)	
	2821(~0)		2812(vw)(vw)	
2858(vw)			2862(m)(-)	
2874(vw)				
2930(w)	2925(3)		2930(vs)(m)	
	2944(2)			
2956(sh)	2950(1)		2955(vvw)(-)	
2972(sh)	2972(1)			
	2983(1)			
3036(vvw)	3040(1)		3010(-)(vw)	

(\*) Obtido apenas até 300 cm<sup>-1</sup>.

TABELA Nº 24. Espectros Raman e infravermelho de cis -  $\text{Sn}\{((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{H})\text{CO}\}_2\text{Br}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN	LIGANTE (50)
Lit. (27)	Obs. (*)	Obs.	LIVRE (R) (iv)
		26 (34)	
		36 (sh)	
		56 (11)	
		71 (20)	
		86 (20)	
		99 (30)	
		109 (15)	
		141 (10)	
		156 (16)	
174 (m)			
	181 (w)	182 (sh)	
	202 (sh)	201 (100)	
216 (s,br)	209 (sh)		
		222 (18)	
236 (s,br)	234 (vs,br)	234 (12)	232 (w,br) (-)
249 (s,br)			
		266 (1)	
		367 (1)	320 (m) (m)
			356 (s) (s)
388 (sh)	388 (sh)	388 (2)	
399 (vs)	396 (vs)	395 (2)	
		405 (2)	407 (vs) (m)
422 (s)	420 (s)	420 (4)	
		666 (2)	
	689 (sh)	686 (sh)	659 (vvs) (s)
	697 (vs)	695 (1)	
		750 (1)	
	863 (w)	864 (15)	868 (vvs) (m)
	988 (vw)	987 (2)	
		999 (1)	
	1054 (m)	1056 (~0)	1064 (w,br) (w)
		1100 (sh)	
	1122 (s)	1123 (17)	1095 (s) (vs)
	1148 (w)	1150 (~0)	
		1205 (~0)	
	1242 (s)	1245 (~0)	1263 (s) (-)
		1348 (sh)	
	1359 (sh)	1356 (4)	1393 (s) (vs)
		1406 (sh)	1406 (vvs) (s)
	1422 (m)	1422 (51)	1444 (vvs) (m)
	1482 (m)	1485 (1)	1463 (-) (w)
			1510 (w,br) (m)
	1648 (vvs)	1650 (5)	1672 (m,br) (vvs)
	1668 (sh)		
		2803 (sh)	
		2815 (11)	2860 (-) (m)
		2900 (4,br)	2875 (m,br) (-)
		2939 (69)	2928 (m) (-)
		2980 (sh)	2942 (-) (m)
		2986 (30)	2956 (s,br) (-)
		3006 (32)	3002 (vw) (-)

(\*) Obtido até  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

TABELA Nº 25. Espectros Raman e infravermelho de trans -  $\text{Sn}\{((\text{CH}_3)_2\text{N})(\text{H})\text{CO}\}_2\text{Br}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE <sup>(50)</sup> LIVRE (R) (iv)
Obs.	Obs.	
	29 (50)	
	57 (15)	
	70 (23)	
	82 (25)	
	106 (29)	
	150 (16)	
170 (w,br)		
	198 (100)	
243 (vs)		232 (w,br) (-)
		320 (m) (m)
		356 (s) (s)
399 (vs)	397 (4)	407 (vs) (m)
417 (s)		
694 (vs)	694 (2)	659 (vvs) (s)
860 (w)	863 (12)	868 (vvs) (m)
1002 (w)	1001 (1)	
1054 (m)		1064 (w,br) (w)
	1106 (sh)	
1127 (s)	1127 (9)	1095 (s) (vs)
1150 (w)		
1242 (m)	1240 (~0)	1263 (s) (-)
1342 (vs)	1342 (6)	1393 (s) (vs)
1417 (m)	1415 (sh)	1406 (vvs) (s)
1425 (s)	1424 (25)	1444 (vvs) (m)
1478 (w)	1481 (1)	1463 (-) (w)
1635 (sh)	1637 (sh)	1510 (w,br) (m)
1648 (vvs)	1647 (7)	1672 (m,br) (vvs)
1720 (sh)	1720 (~0)	
	2808 (6)	
2830 (vvw)	2826 (8)	
2850 (vvw)	2848 (2)	2860 (-) (m)
	2886 (4)	2875 (m,br) (-)
2942 (w)	2939 (53)	2928 (m) (-)
		2942 (-) (m)
	2987 (25)	2956 (s,br) (-)
3016 (vvw)	3015 (19)	3002 (vw) (-)
3072 (vvw)		
3134 (vvw)		

TABELA Nº 26. Espectros Raman e infravermelho do complexo  $\text{Sn}\{((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{CO}\}_2\text{Br}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO	RAMAN	LIGANTE (50)
Obs.	Obs.	LIVRE (R) (iv)
	15 (sh)	
	23 (17)	
	38 (12)	
	48 (7)	
	84 (15)	
	102 (18)	
	106 (18)	
	148 (19)	
	152 (sh)	
160 (m)	184 (100)	
214 (sh)	218 (2)	
225 (vs)		
240 (vs)		
	252 (~0)	
290 (m)	296 (1)	288 (m) (-)
330 (s)	329 (4)	
361 (s)	364 (~0)	
	392 (1)	380 (s) (-)
425 (s)	430 (~0)	412 (vvw) (-)
	460 (~0)	
557 (s)	558 (1)	555 (s) (vw)
578 (s)	576 (3)	578 (vw) (-)
742 (vs)	744 (3)	738 (vvs) (w)
761 (s)	764 (2)	775 (-) (m)
		784 (vw) (-)
903 (vs)	904 (1)	912 (m) (m)
1050 (w)	1046 (1)	1023 (w) (w)
1071 (m)	1069 (1)	1063 (w) (m)
1113 (m)	1112 (~0)	1110 (vw) (-)
1154 (m)	1145 (~0)	1142 (w) (s)
1172 (s)	1167 (~0)	
1236 (s)	1230 (~0)	1246 (vvw) (vvw)
1320 (s)	1316 (1)	1319 (m) (vvw)
1406 (vs, br)	1409 (3)	1410 (m) (w)
1415 (vs, br)		
1428 (s)	1422 (~0)	1430 (vw) (w)
1445 (sh)	1440 (~0)	
1462 (m)	1465 (~0)	1460 (vs) (w)
1478 (s)	1482 (3)	1495 (sh) (vs)
1530 (vs)	1525 (~0)	
1582 (vs)	1577 (~0)	
1612 (s)		1640 (vs) (vvs)
2810 (vw)	2792 (1)	2800 (vs) (vvw)
	2835 (~0)	2845 (vs) (sh)
2910 (vw, br)	2892 (1)	2875 (vs) (sh)
	2920 (1)	2923 (vs) (s)
2942 (w)	2942 (1)	2948 (vs) (s)
2960 (w)	2958 (1)	
	3016 (~0)	3005 (w) (w)
3030 (w)	3042 (~0)	

TABELA Nº 27. Espectros Raman e infravermelho do complexo  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{Br}_4$ . Números de onda em  $\text{cm}^{-1}$ .

INFRAVERMELHO		RAMAN	LIGANTE <sup>(50)</sup>
Lit. (76)	Obs.	Obs.	LIVRE (R) (iv)
		30 (12)	
		42 (5)	
		66 (25)	
		85 (14)	
101 (sh)		100 (52)	
107 (m)		110 (sh)	
139 (w)		141 (9)	
157 (w)	-160 (w)	159 (39)	
183 (m)	184 (m)	183 (60)	
204 (s)	208 (w)	206 (100)	
		222 (sh)	
226 (s)	230 (s,br)	226 (sh)	
256 (s)	242 (s,br)	247 (7)	
314 (m)	314 (m)	316 (12)	307 (w) (w)
338 (s)	338 (s)	338 (4)	336 (s) (s)
471 (s,br)	468 (vs)	466 (7)	383 (m) (s)
683 (w)	687 (w)	685 (22)	675 (vvs) (m)
		690 (14)	689 (-) (m)
726 (m)	726 (m)	725 (10)	700 (s) (-)
		730 (sh)	
		903 (7)	897 (vvs) (w)
911 (vs)	905 (vs,br)	908 (sh)	
		925 (-0,br)	
948 (sh)	947 (sh)	945 (1)	930 (-) (m)
988 (s)	990 (s)	982 (4)	1045 (m) (vs)
1034 (s)	1035 (s)	1035 (1)	1016 (-) (m)
	1104 (w)		
	1153 (w)		
	1174 (s)		
	1264 (w)		
	1308 (m)	1308 (4)	1299 (-) (w)
	1376 (vw)		1310 (vbw) (m)
	1398 (m)		
	1410 (m)	1410 (12)	1409 (-) (s)
	1422 (m)		1420 (w) (w)
			1434 (-) (s)
		2918 (22)	2912 (vs) (m)
	2926 (sh)		
	2930 (m)		
		3001 (10)	2995 (s) (s)
	3014 (m)	3012 (12)	
	3022 (m)		

APÊNDICE II

Este Apêndice contém as figuras que reproduzem os espectros Raman e infravermelho dos complexos estudados. Nos espectros Raman as ordenadas são as intensidades em unidades arbitrárias, de 0-100. Nos espectros infravermelho as ordenadas são as intensidades em Transmitância (0-100).

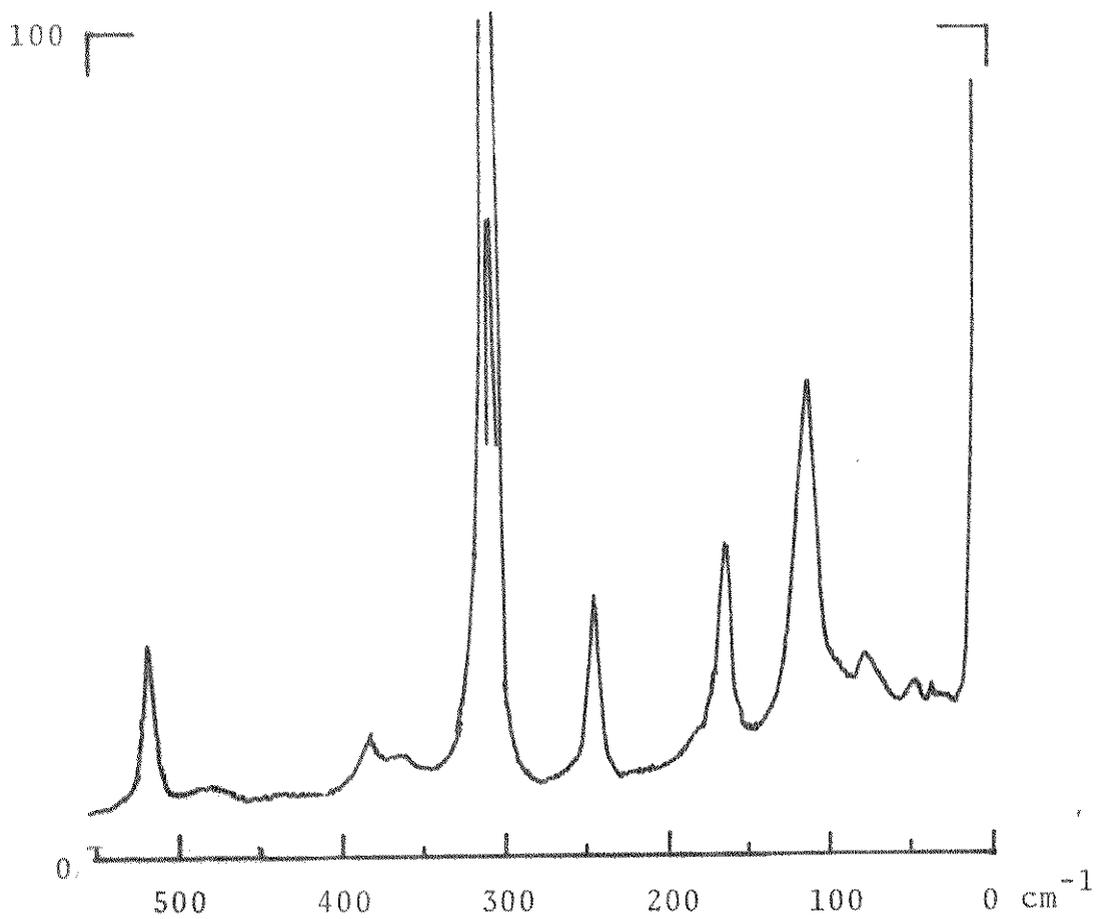


Figura 1. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ .

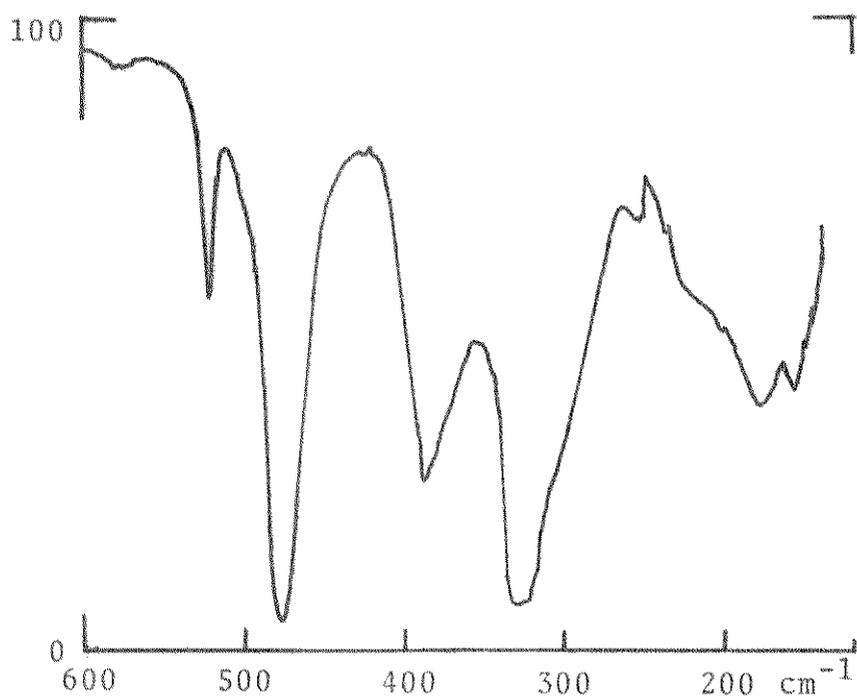


Figura 2. Espectro infravermelho de  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ .

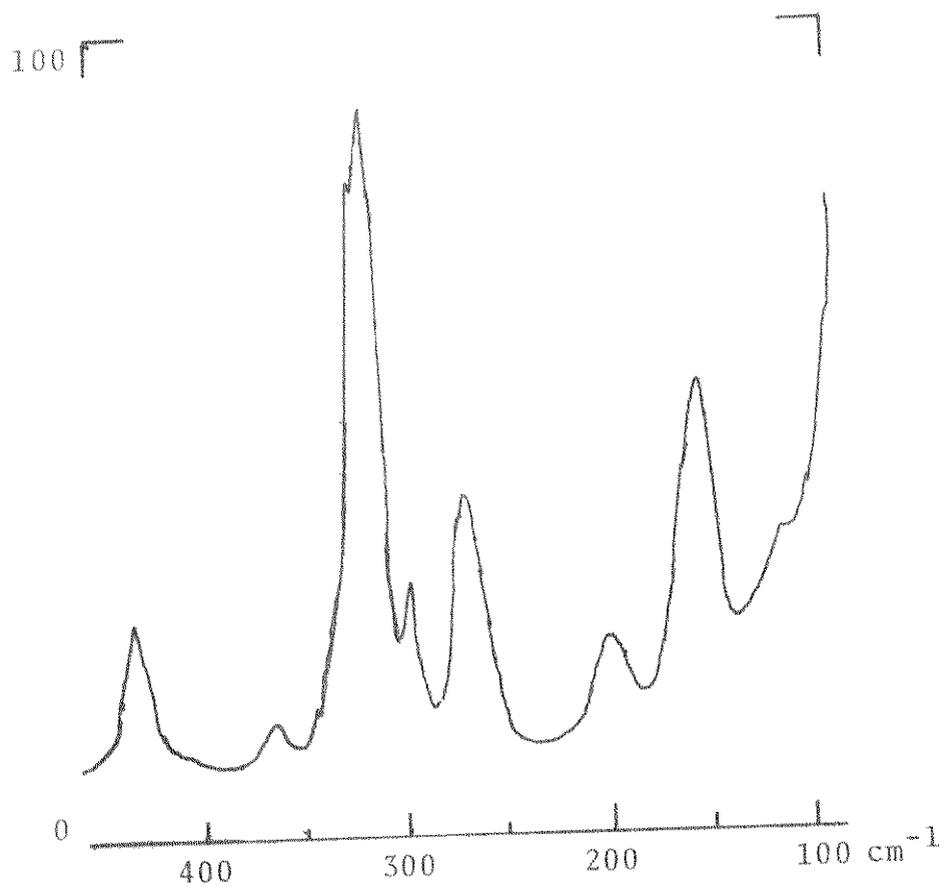


Figura 3. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{(\text{CH}_3)_3\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ .

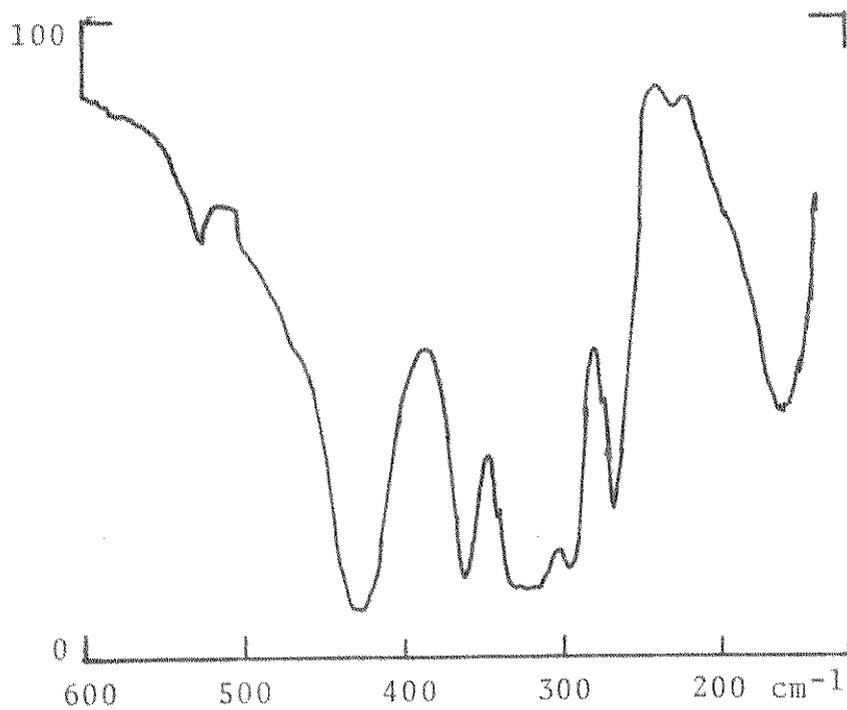


Figura 4. Espectro infravermelho de  $\text{Sn}\{(\text{CH}_3)_3\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ .

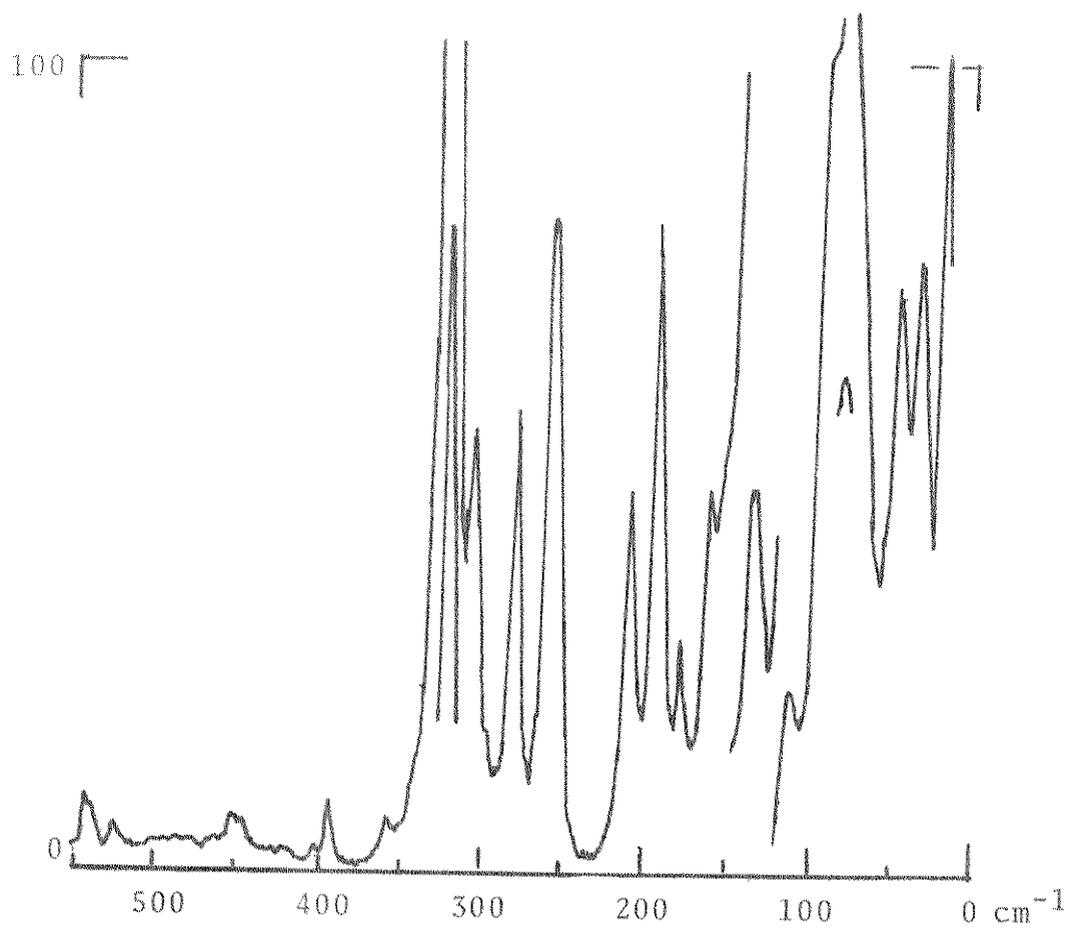


Figura 5. Espectro Raman de  $\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_2\text{Cl}_4$ .

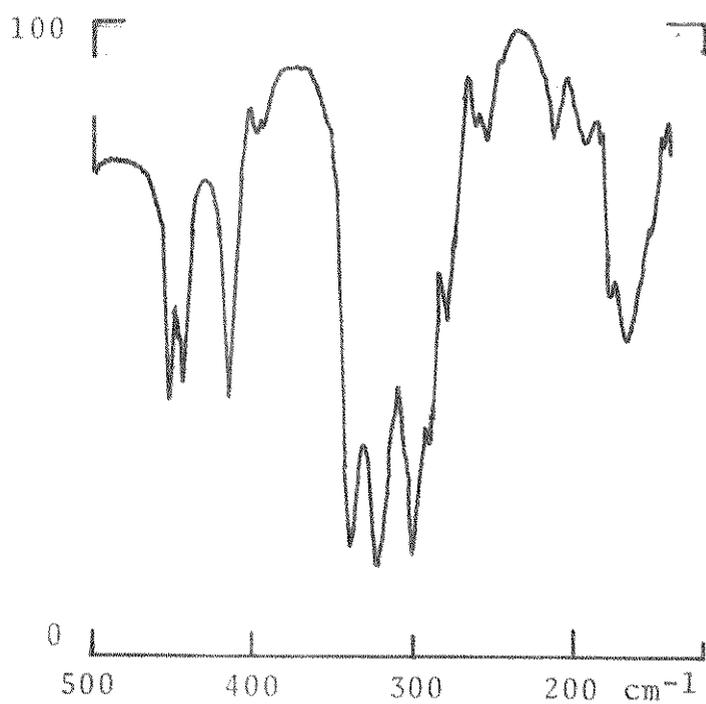


Figura 6. Espectro infravermelho de  $\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_2\text{Cl}_4$ .

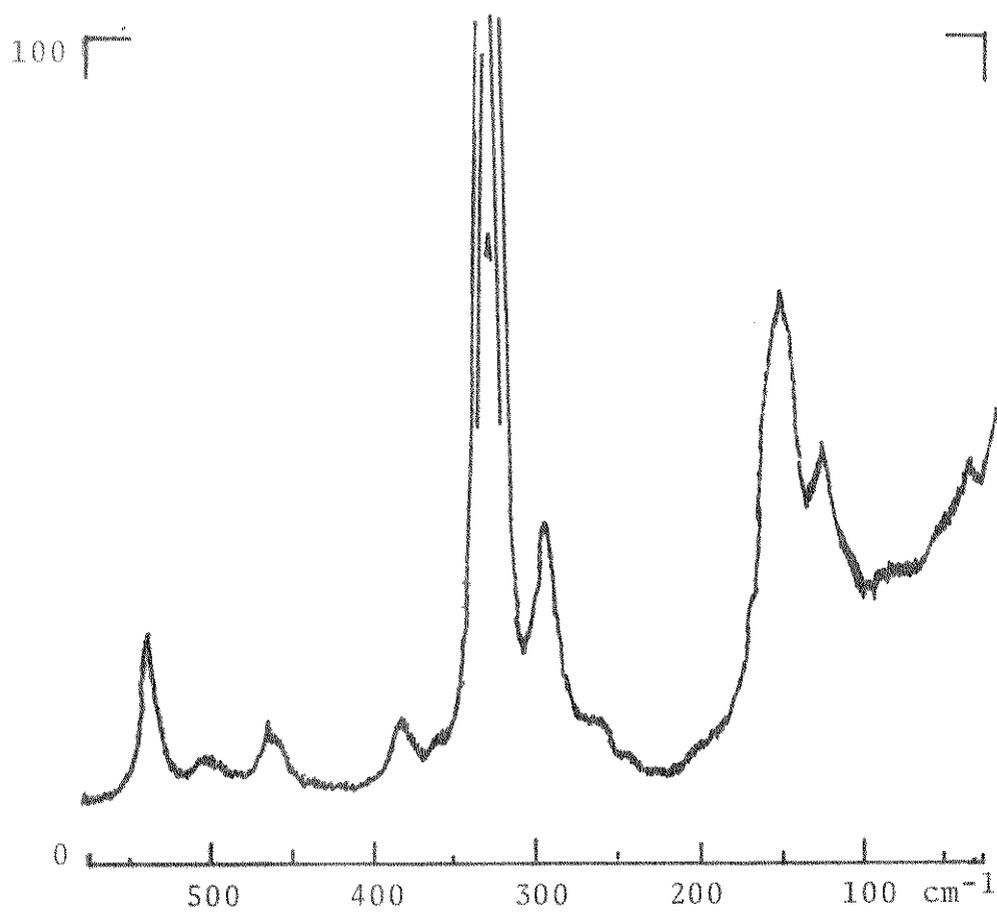


Figura 7. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ .

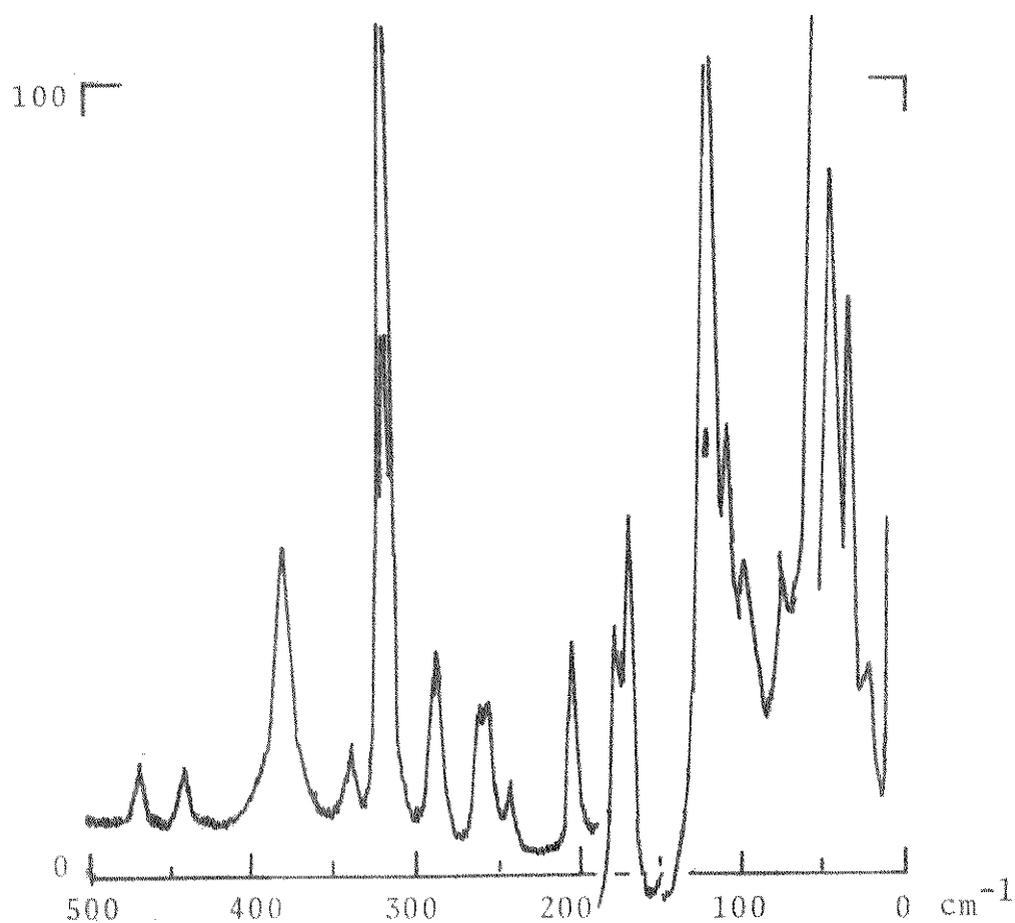


Figura 8. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{(\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ .

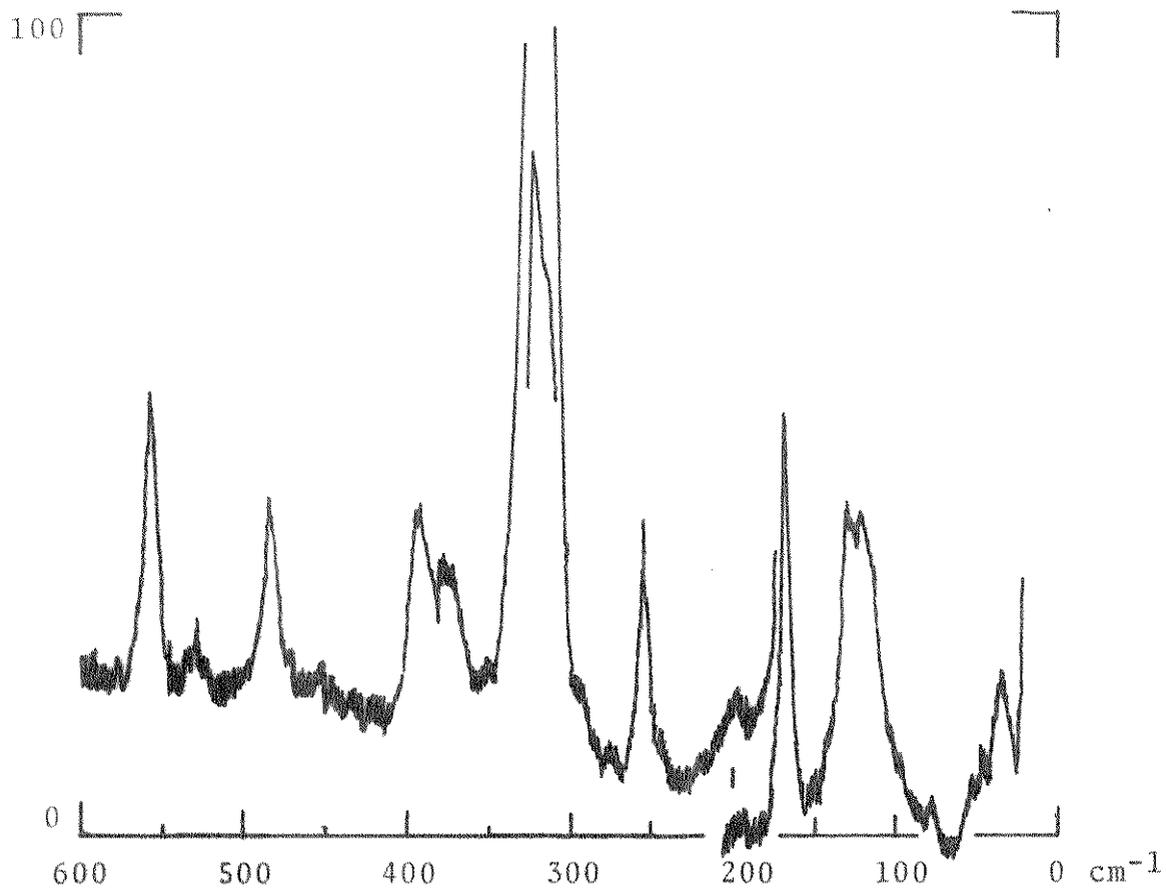


Figura 9. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2(\text{Cl})\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ .

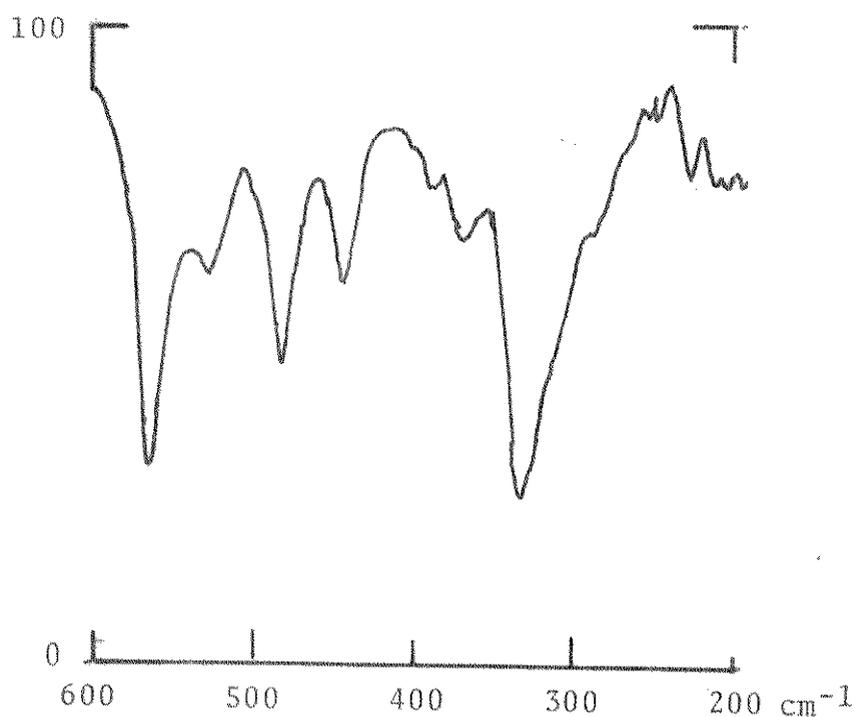


Figura 10. Espectro infravermelho de  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2(\text{Cl})\text{PO}\}_2\text{Cl}_4$ .

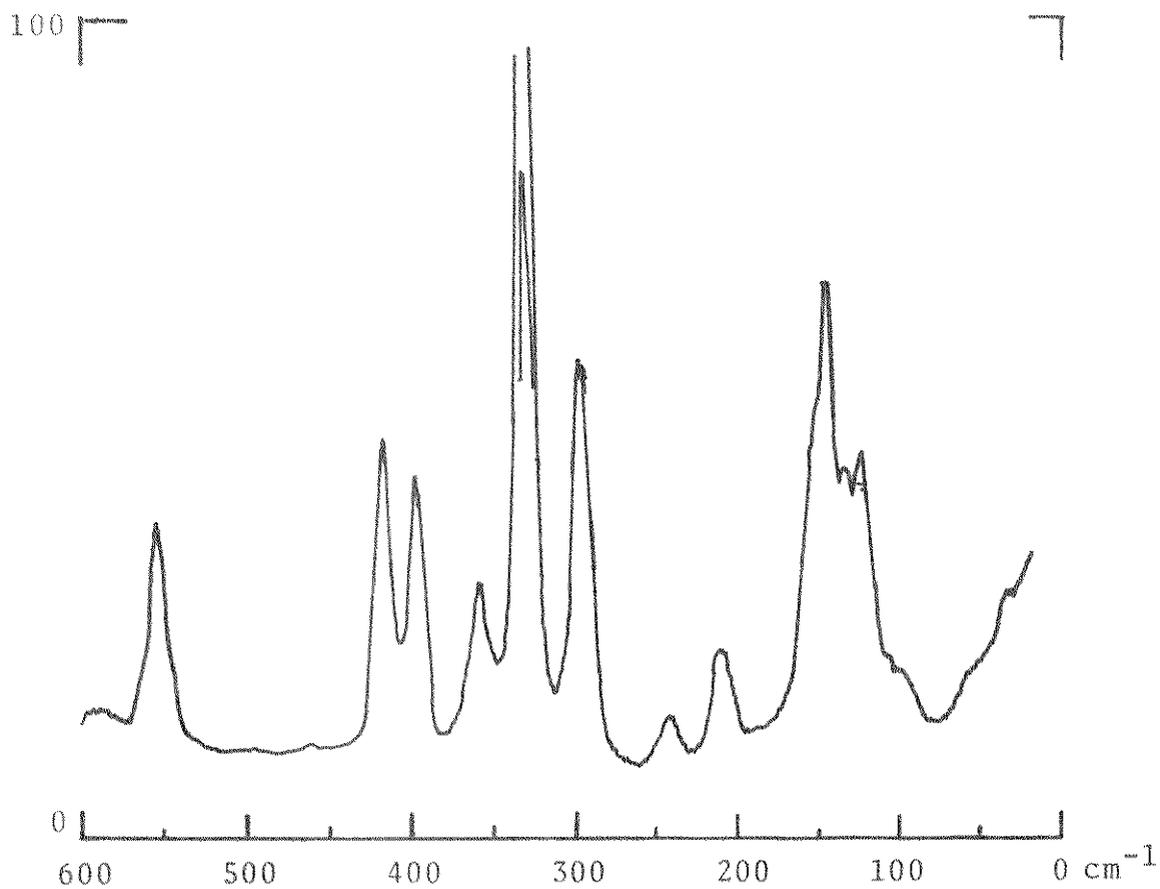


Figura 11. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{Cl}_2)\text{PO}]\text{Cl}_4\}$ .

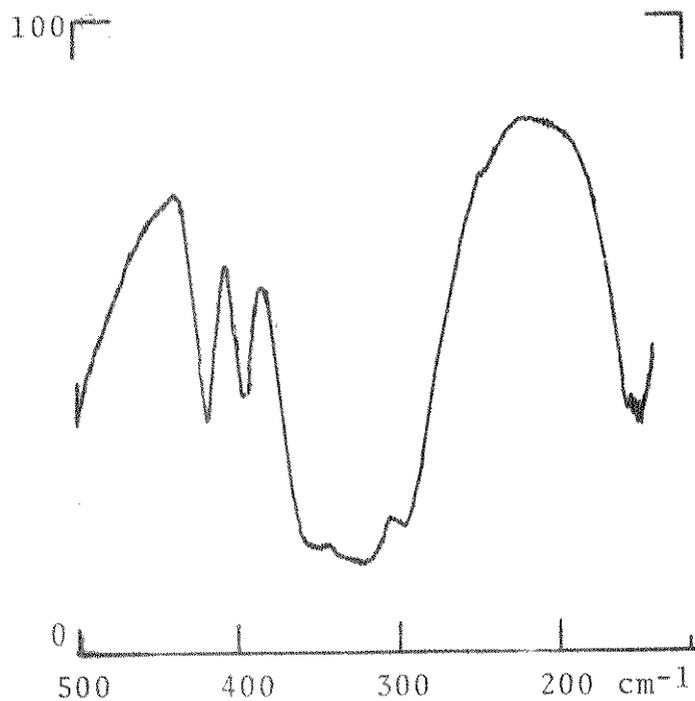


Figura 12. Espectro infravermelho de  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{Cl}_2)\text{PO}]_2\text{Cl}_4\}$ .

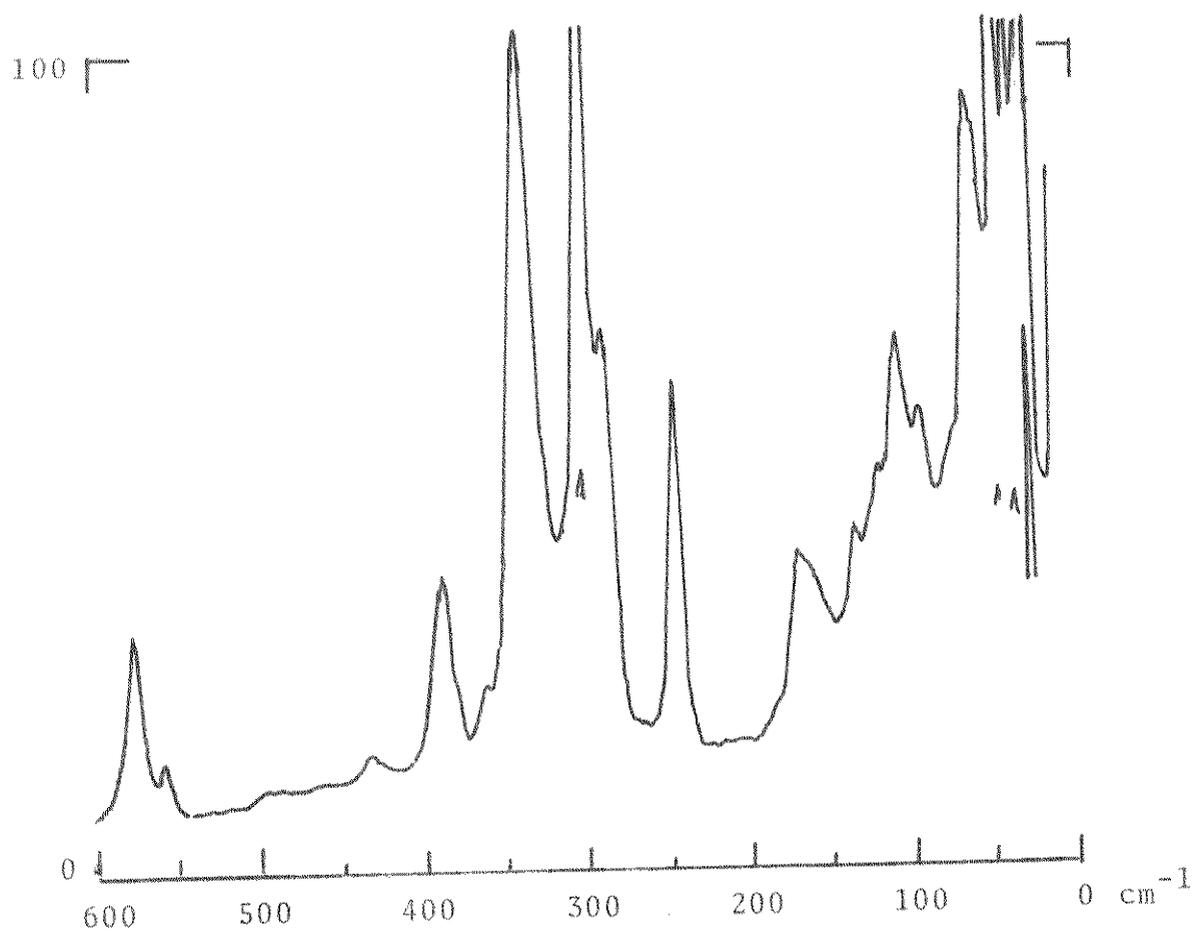


Figura 13. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ .

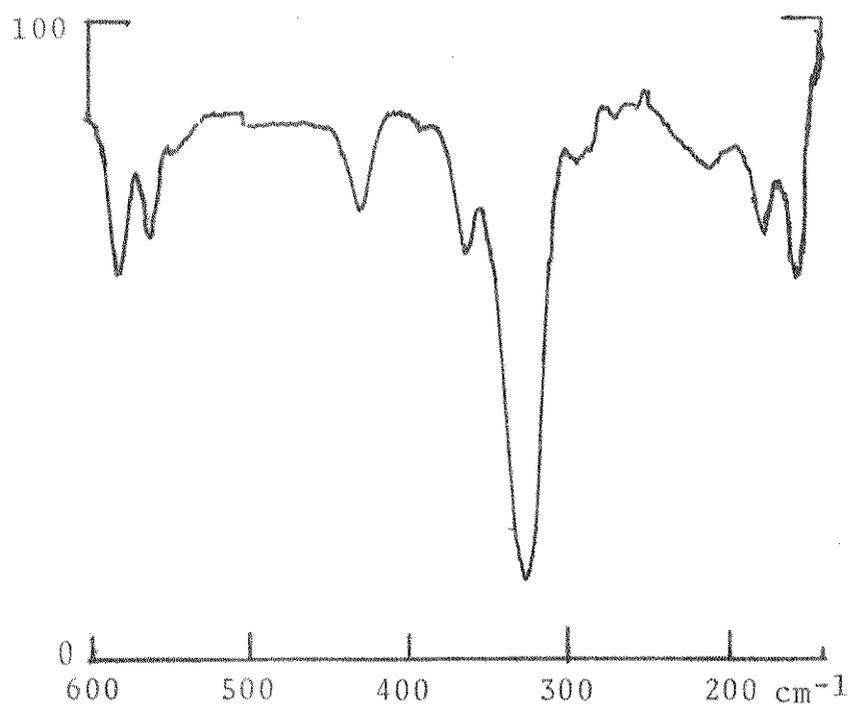


Figura 14. Espectro infravermelho de  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ .

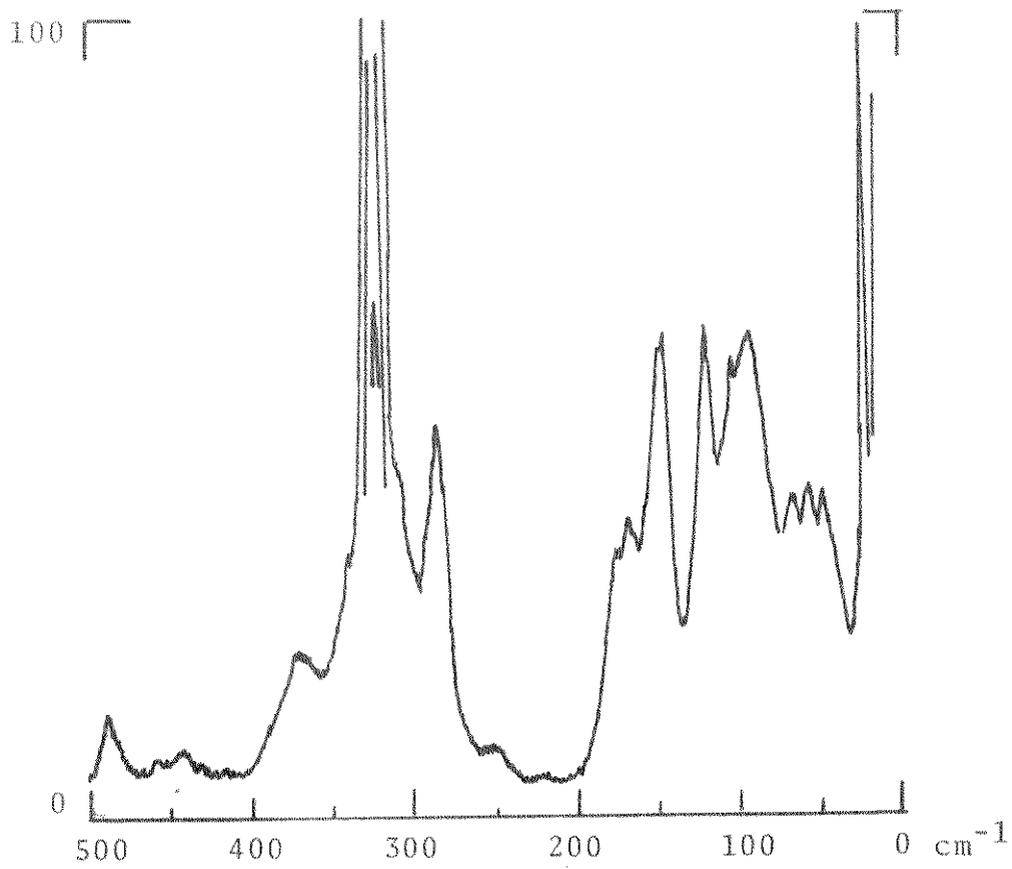


Figura 15. Espectro Raman de  $\text{cis-Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}]_2\text{Cl}\}_4$ .

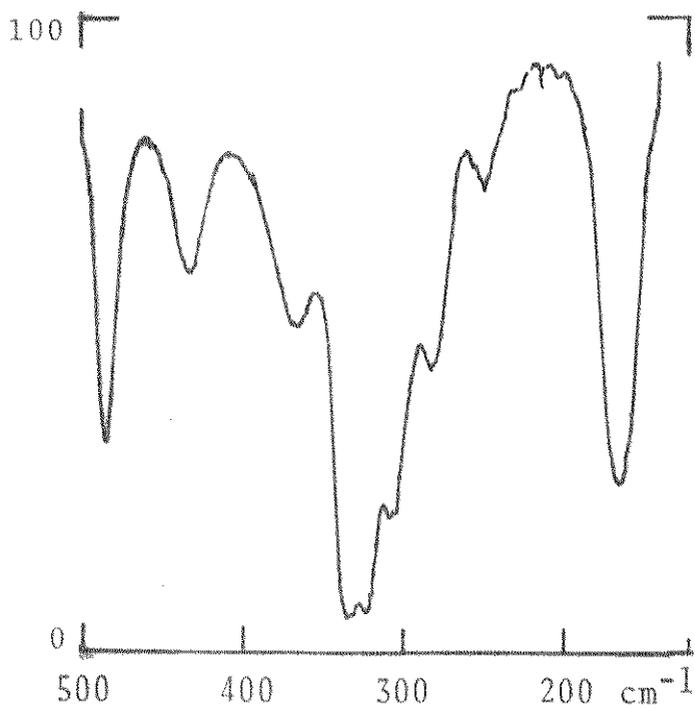


Figura 16. Espectro infravermelho de  $\text{cis-Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}]_2\text{Cl}\}_4$ .

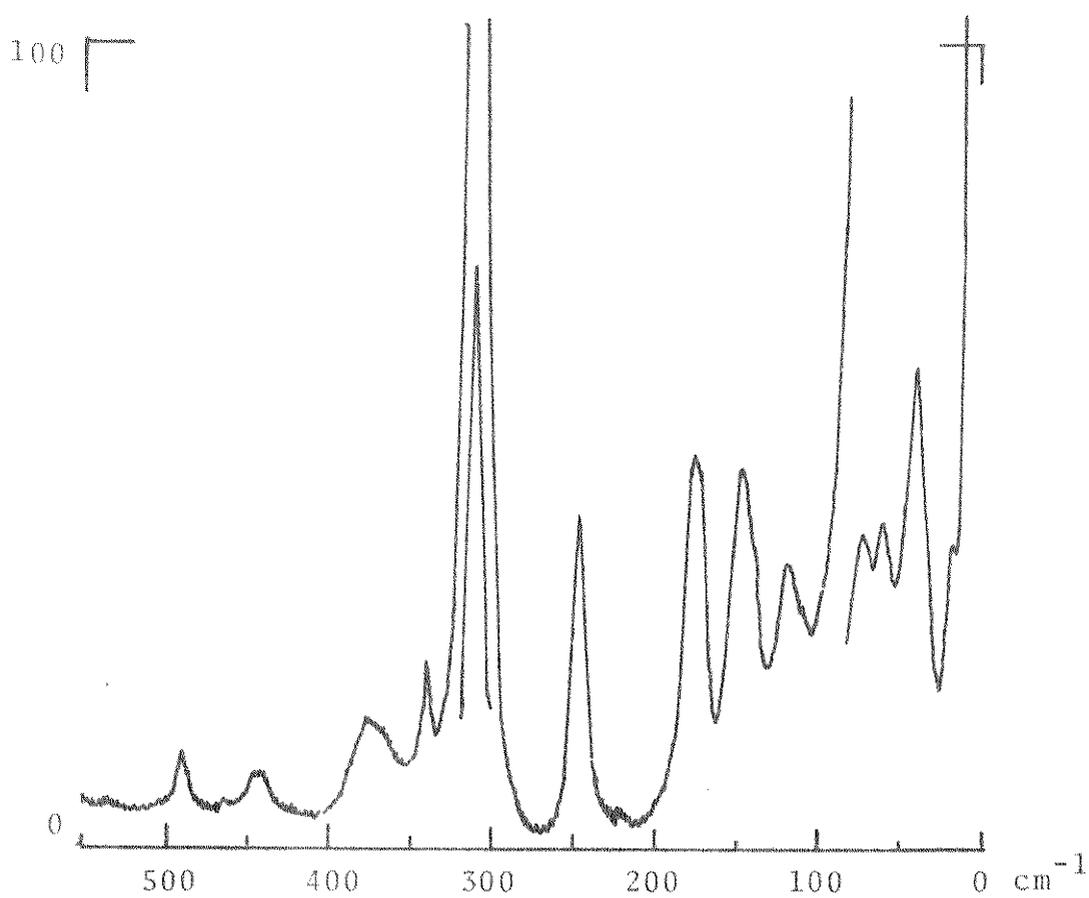


Figura 17. Espectro Raman de trans-Sn{[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N](CH<sub>3</sub>)CO}<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

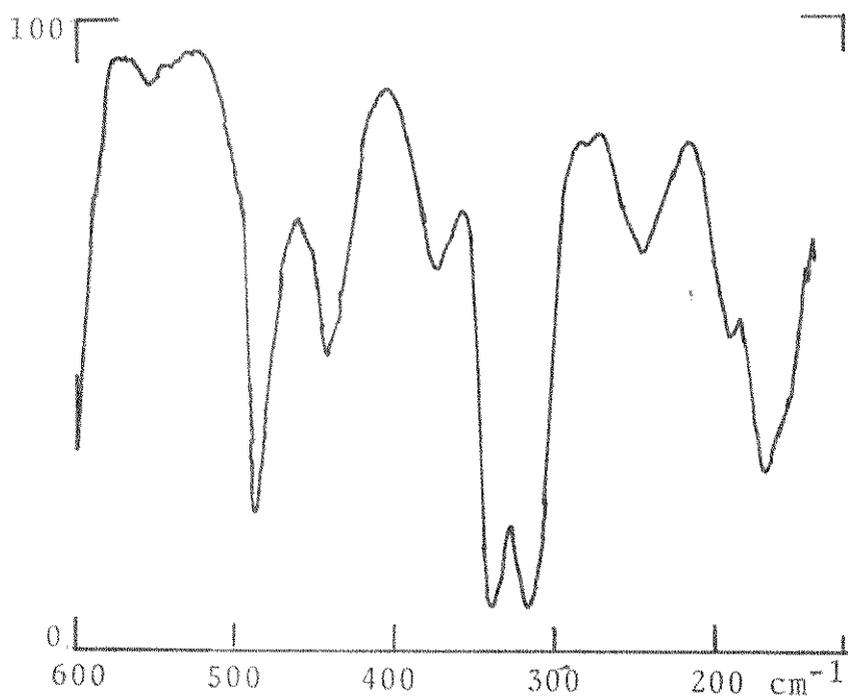


Figura 18. Espectro infravermelho de trans-Sn{[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N](CH<sub>3</sub>)CO}<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

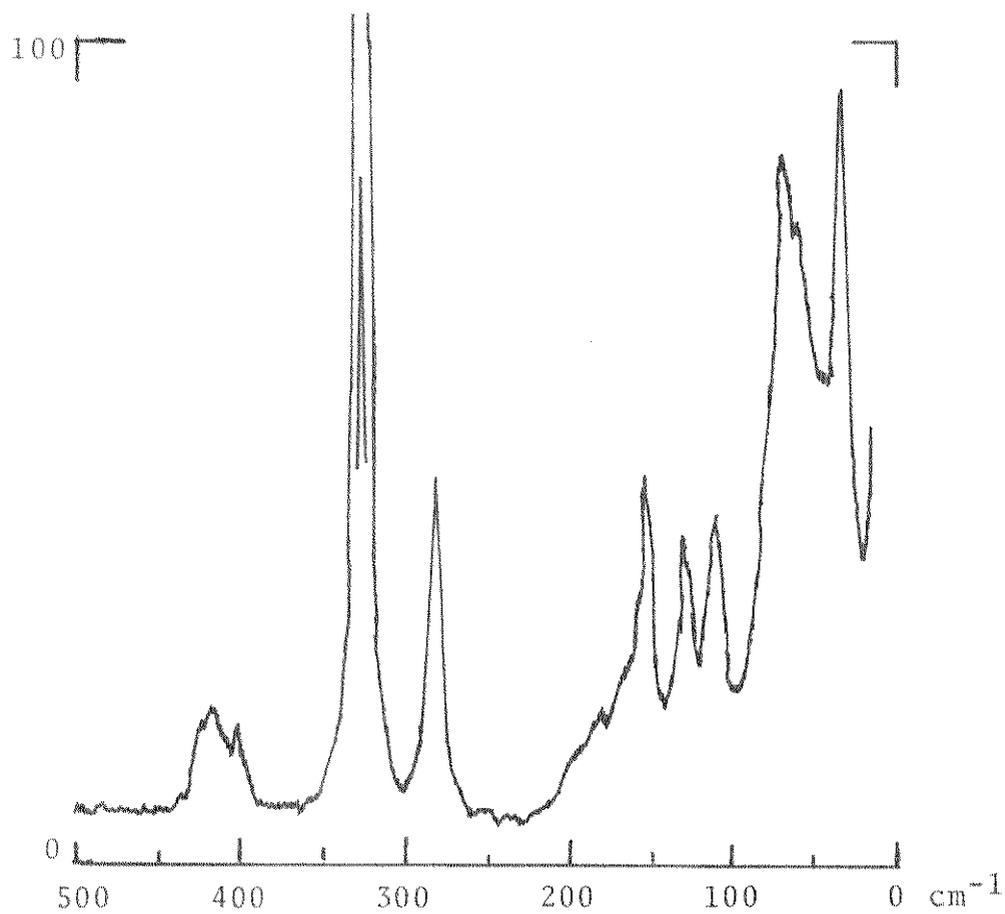


Figura 19. Espectro Raman de  $\text{cis-Sn}[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{CO}]_2\text{Cl}_4$ .

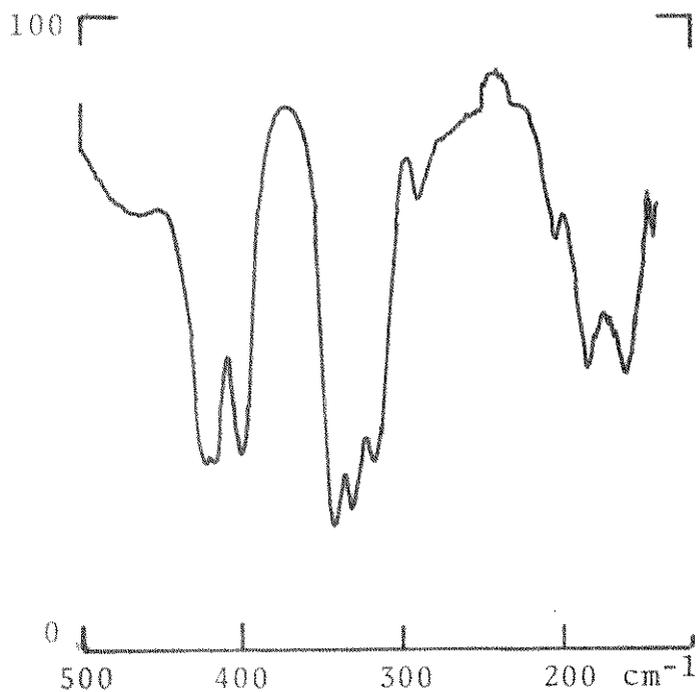


Figura 20. Espectro infravermelho de  $\text{cis-Sn}[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{CO}]_2\text{Cl}_4$ .

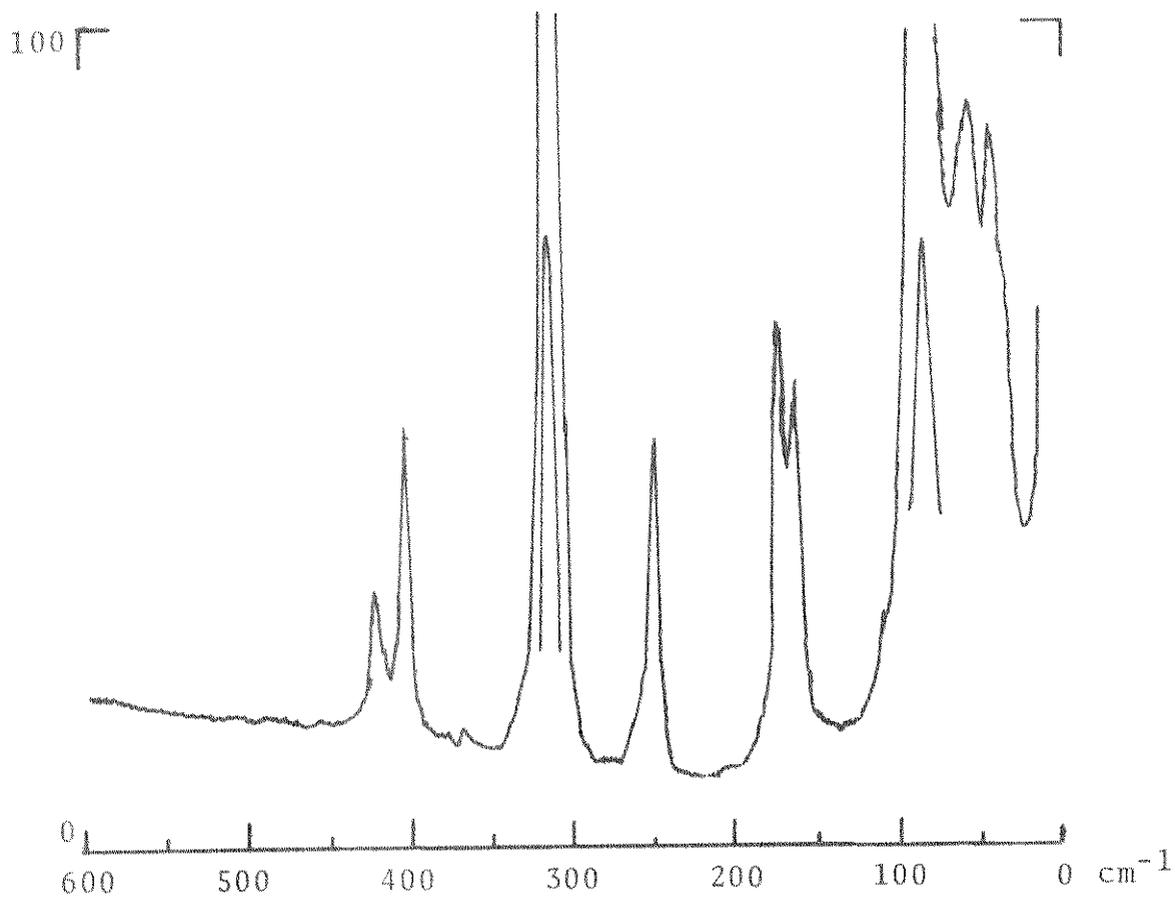


Figura 21. Espectro Raman de trans-Sn{[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(H)CO]<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

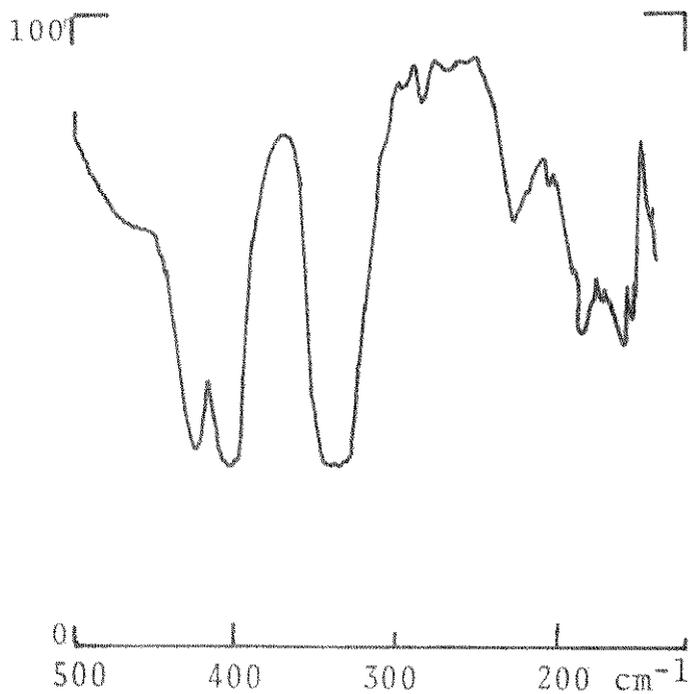


Figura 22. Espectro infravermelho de trans-Sn{[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(H)CO]<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

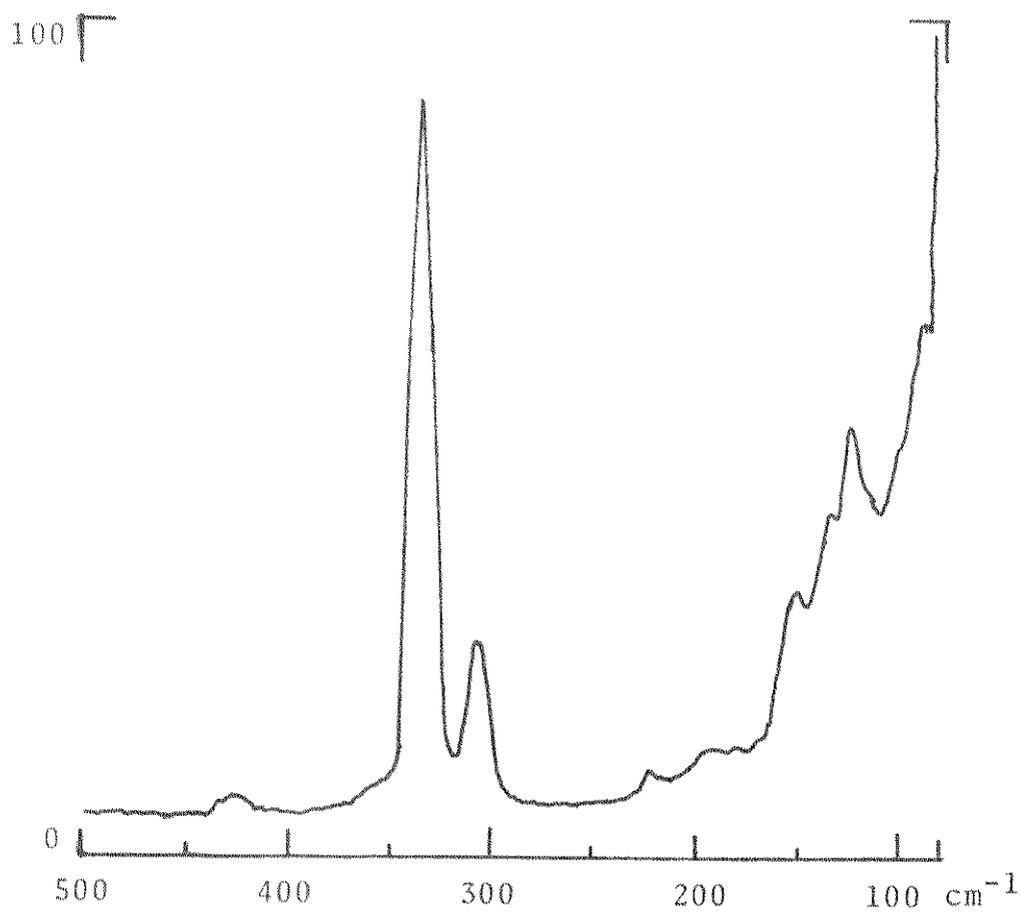


Figura 23. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ .

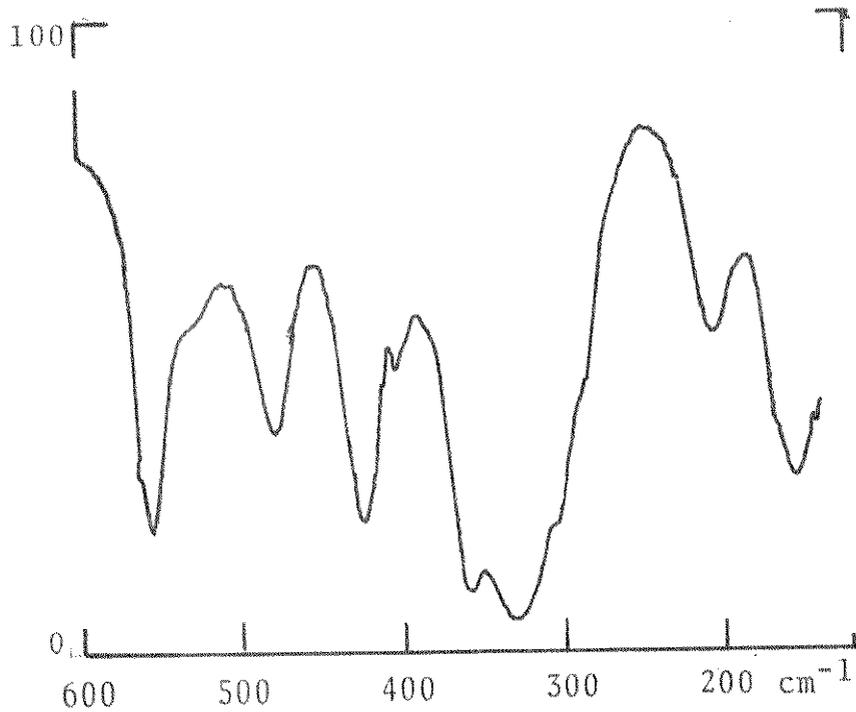


Figura 24. Espectro infravermelho de  $\text{Sn}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ .

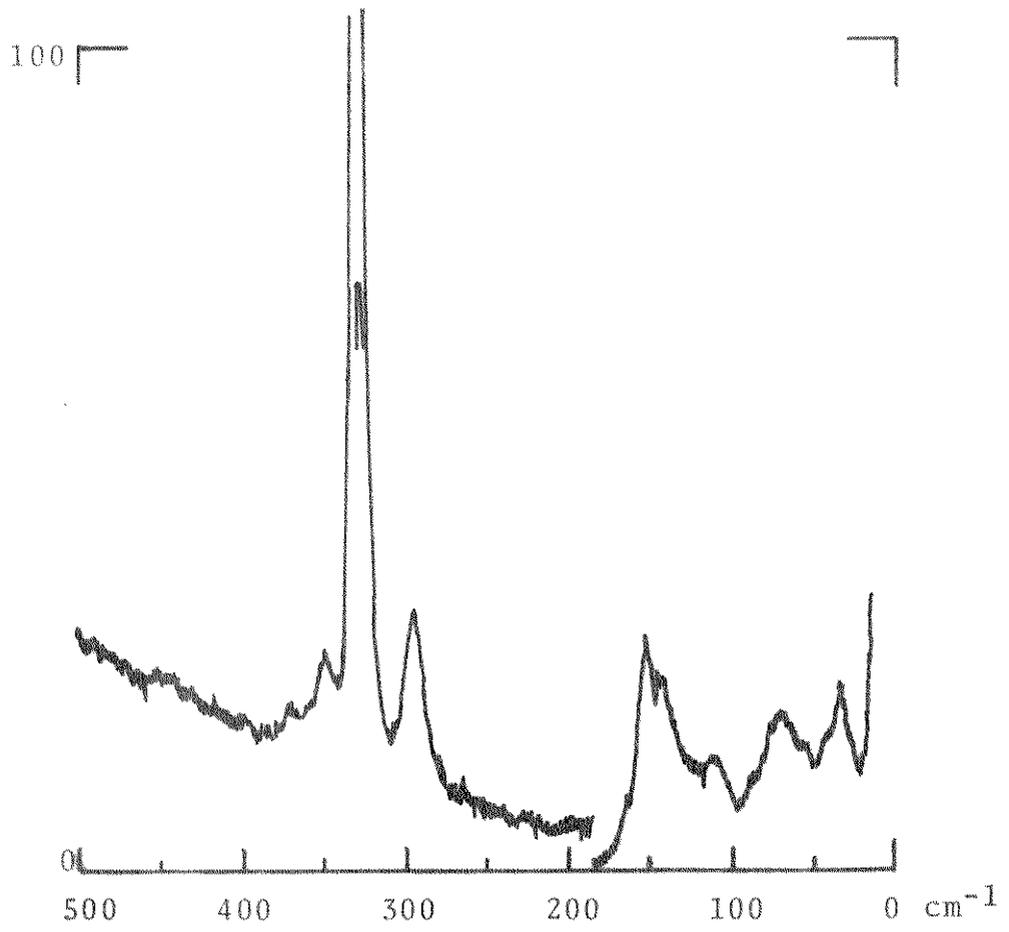


Figura 25. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ .

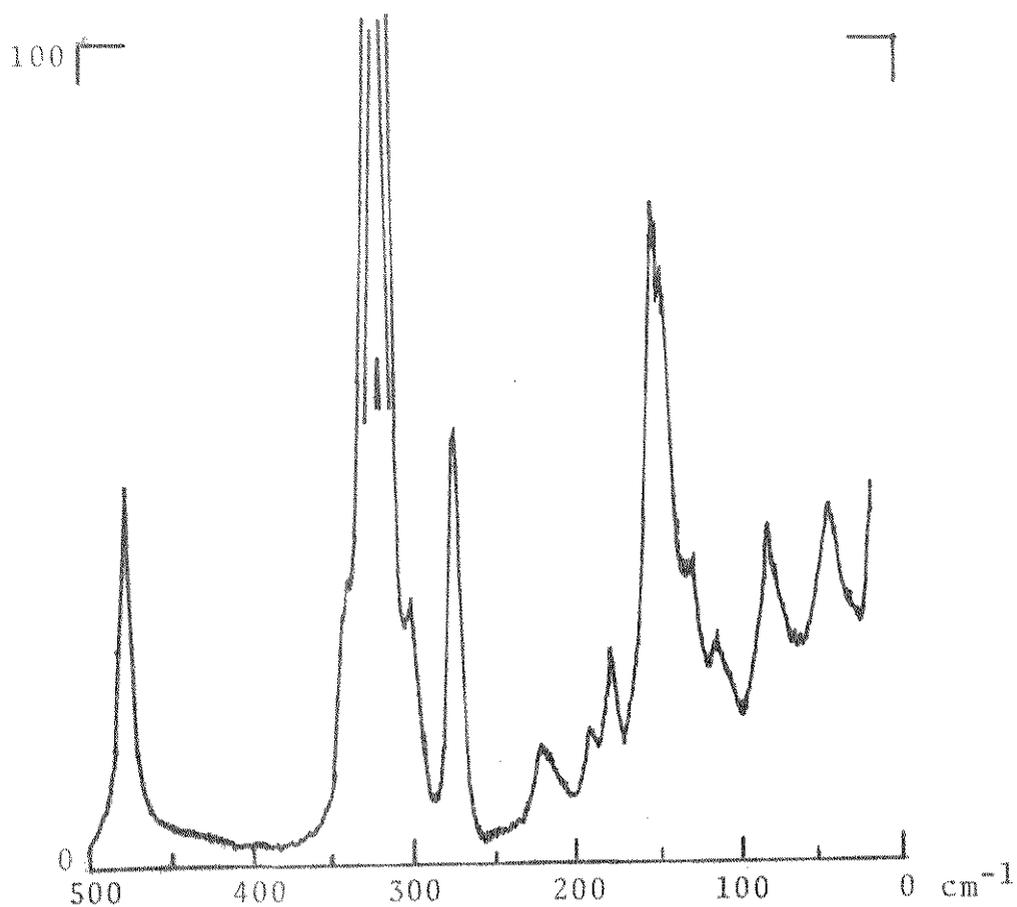


Figura 26. Espectro Raman de cis-Sn{(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO}<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

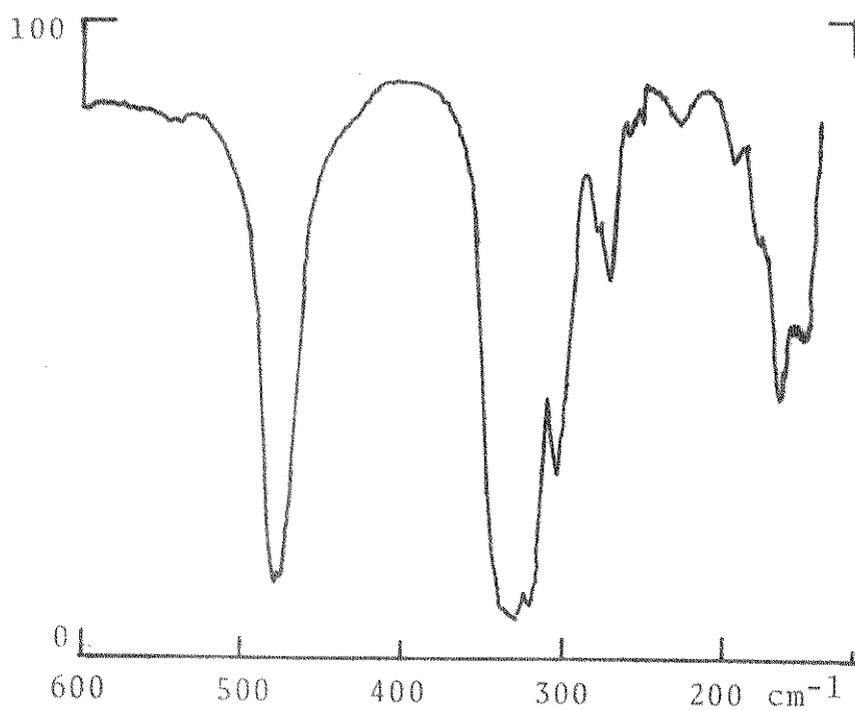


Figura 27. Espectro infravermelho de cis-Sn{(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO}<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

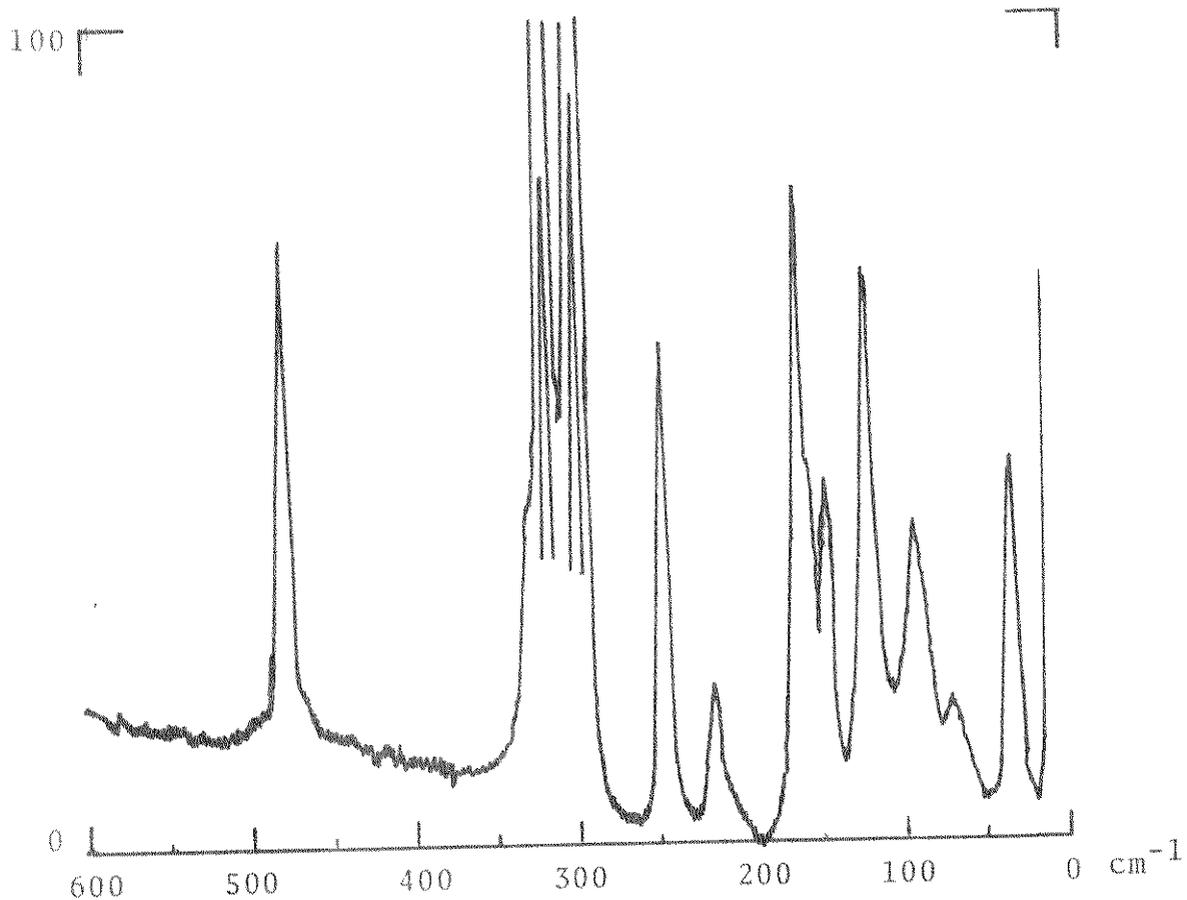


Figura 28. Espectro Raman de trans-Sn{(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO}<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

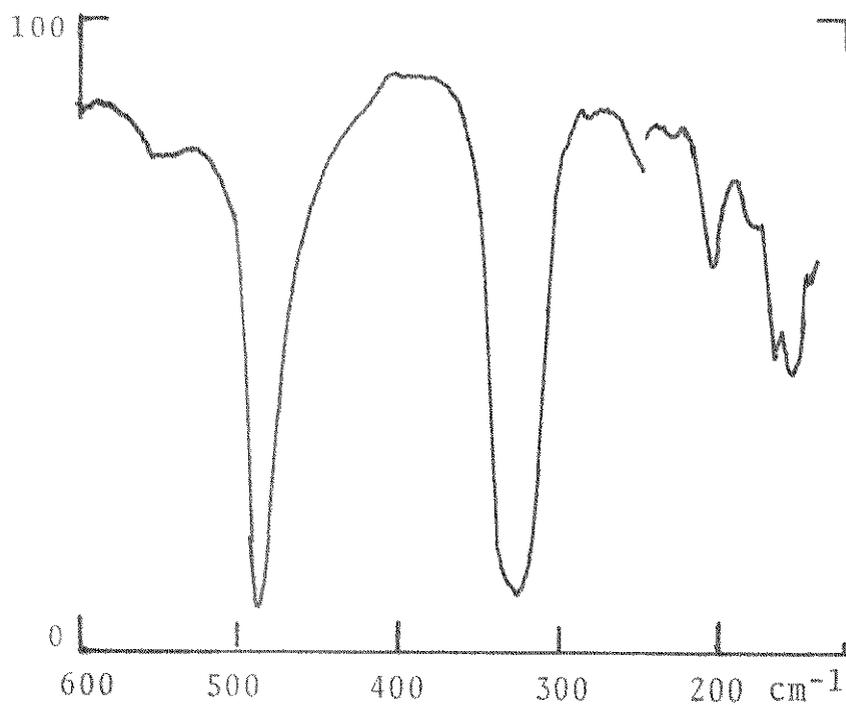


Figura 29. Espectro infravermelho de trans-Sn{(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO}<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

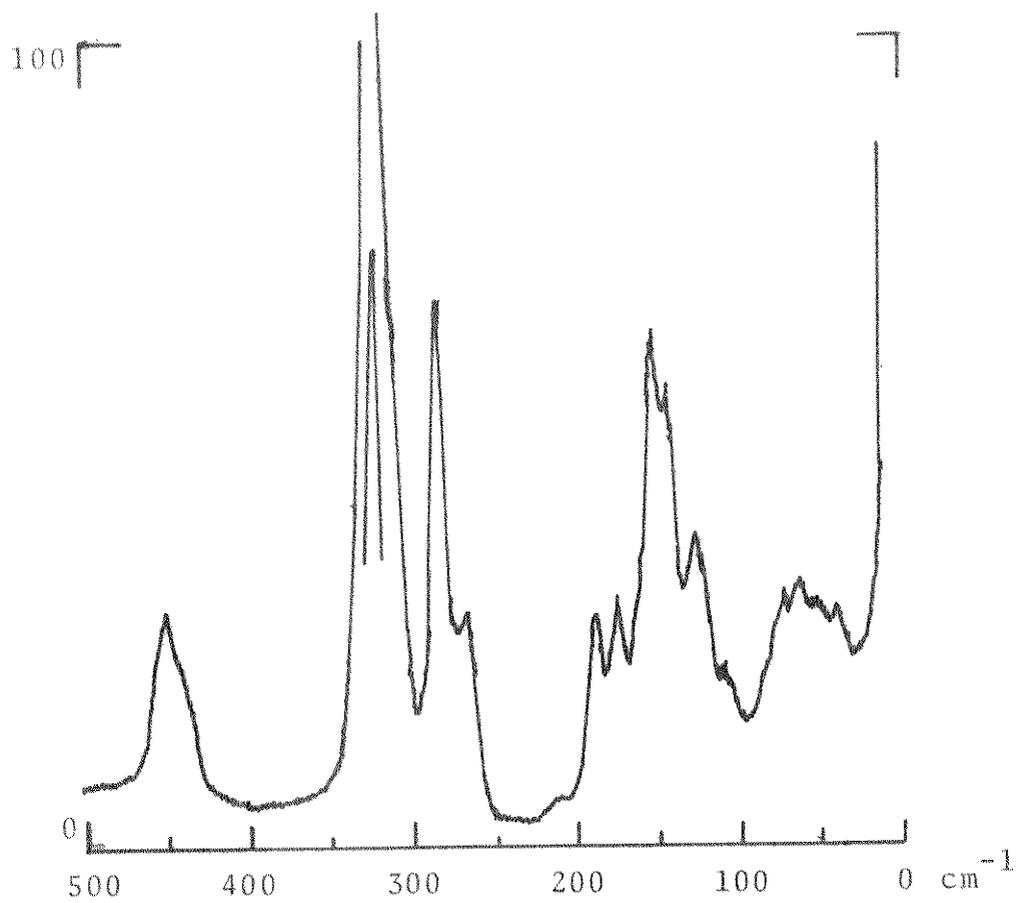


Figura 30. Espectro Raman de cis-Sn{(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO}<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

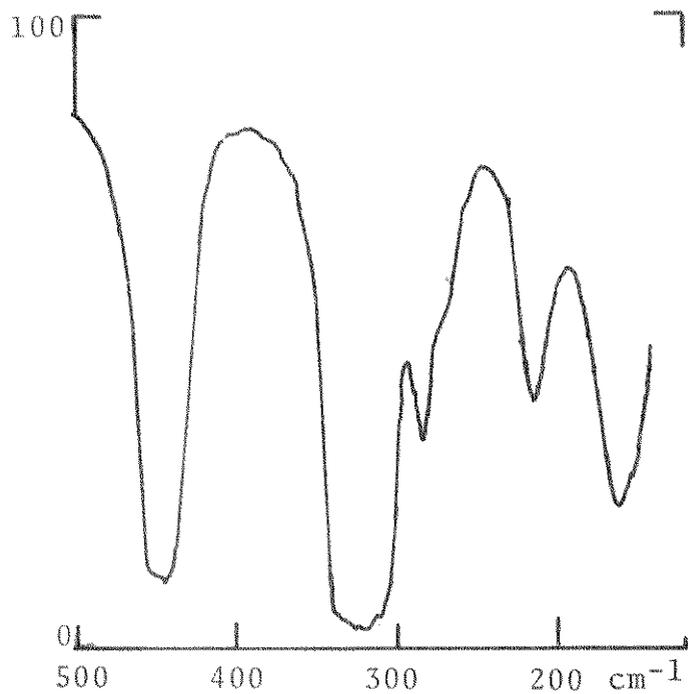


Figura 31. Espectro infravermelho de cis-Sn{(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO}<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

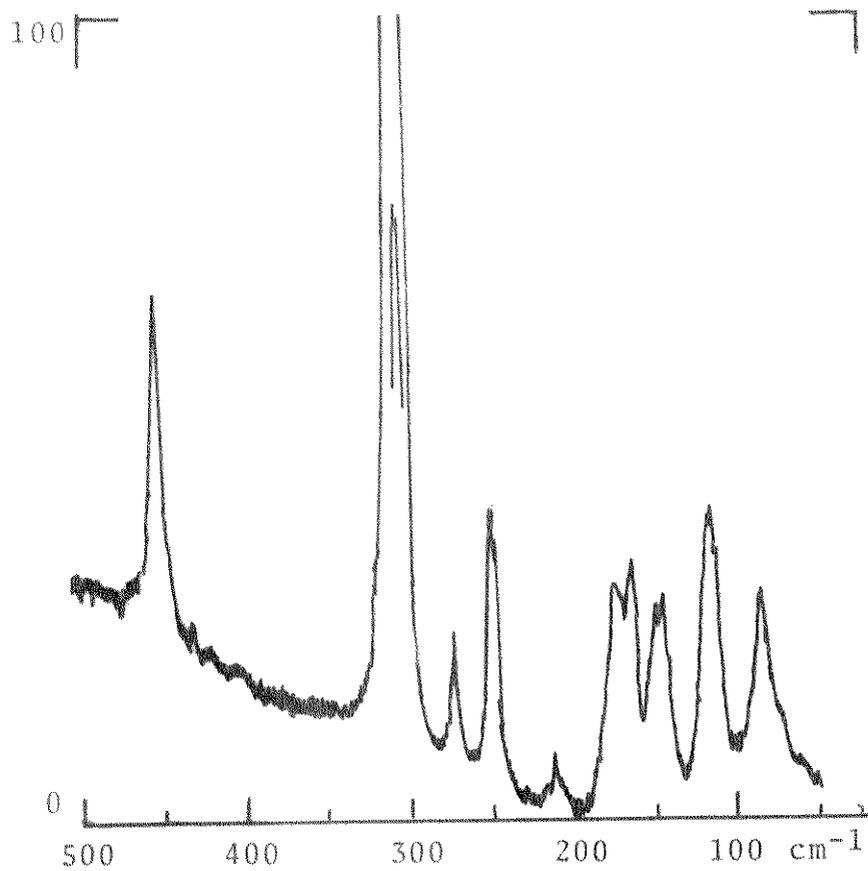


Figura 32. Espectro Raman de trans-Sn{(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO}<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

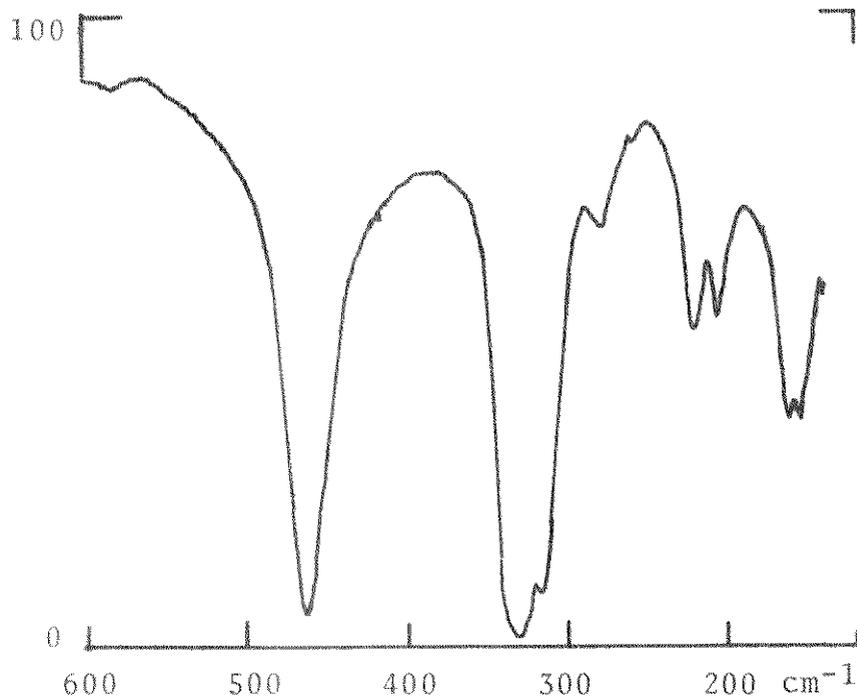


Figura 33. Espectro infravermelho de trans-Sn{(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO}<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

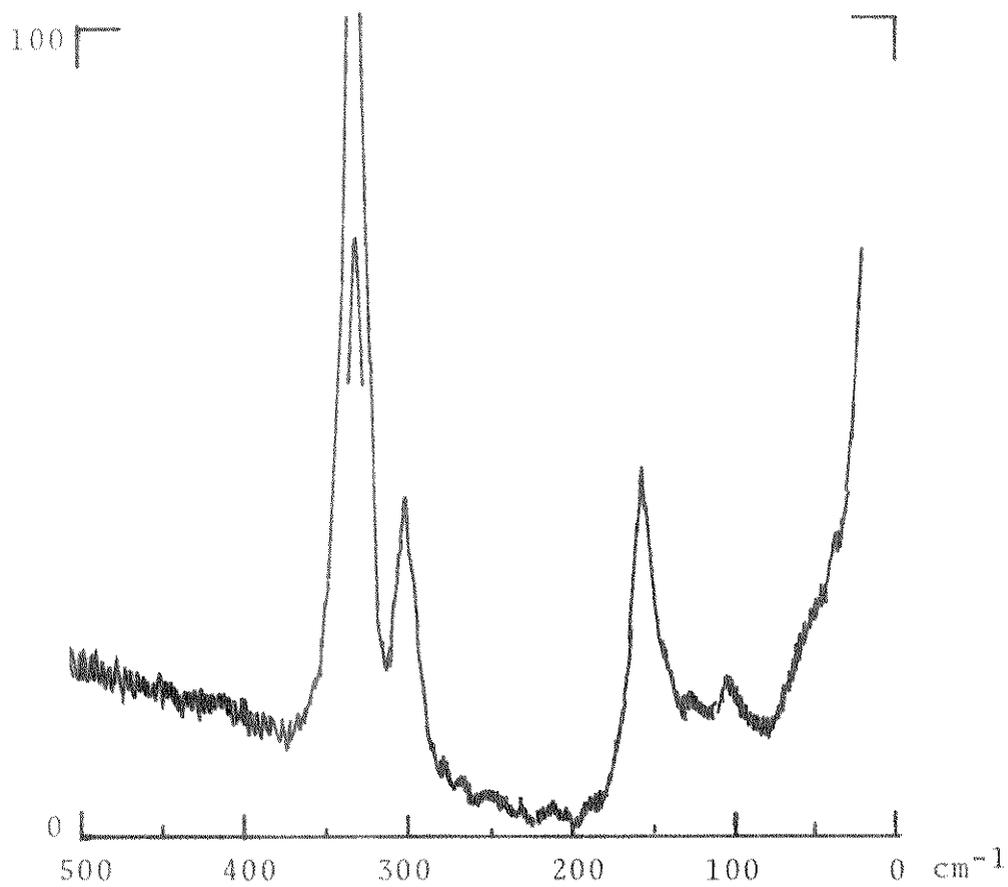


Figura 34. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}\}_2\text{Cl}_4$ .

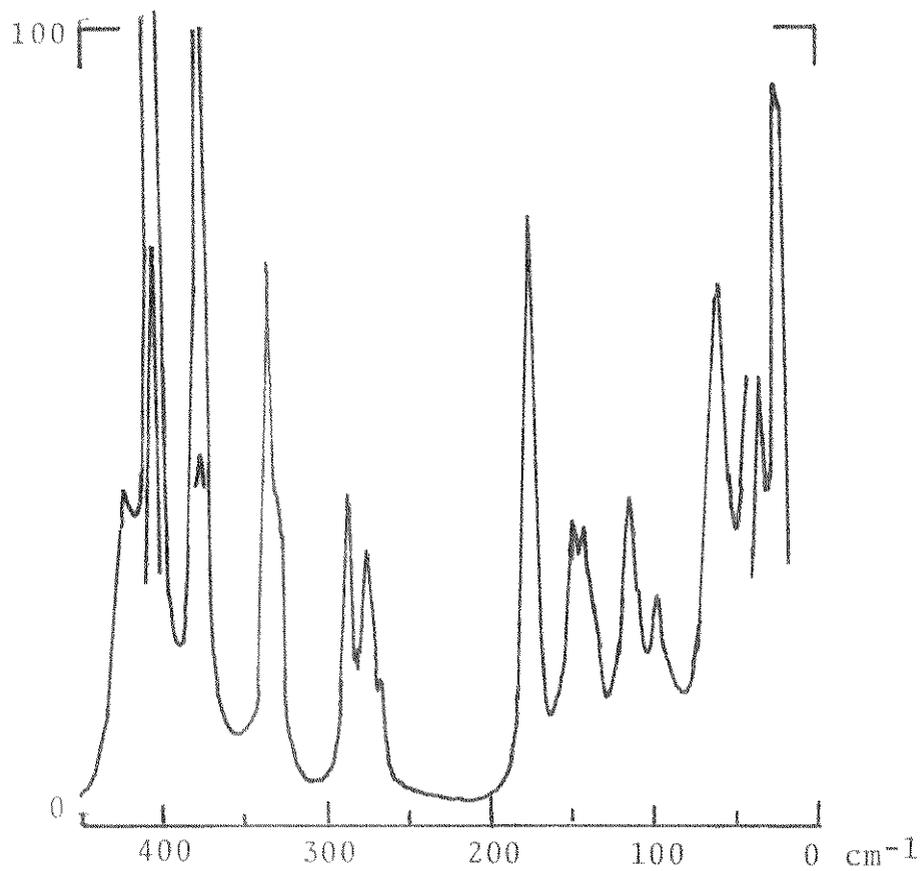


Figura 35. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{\text{Cl}_2\text{SeO}\}_2\text{Cl}_4$ .

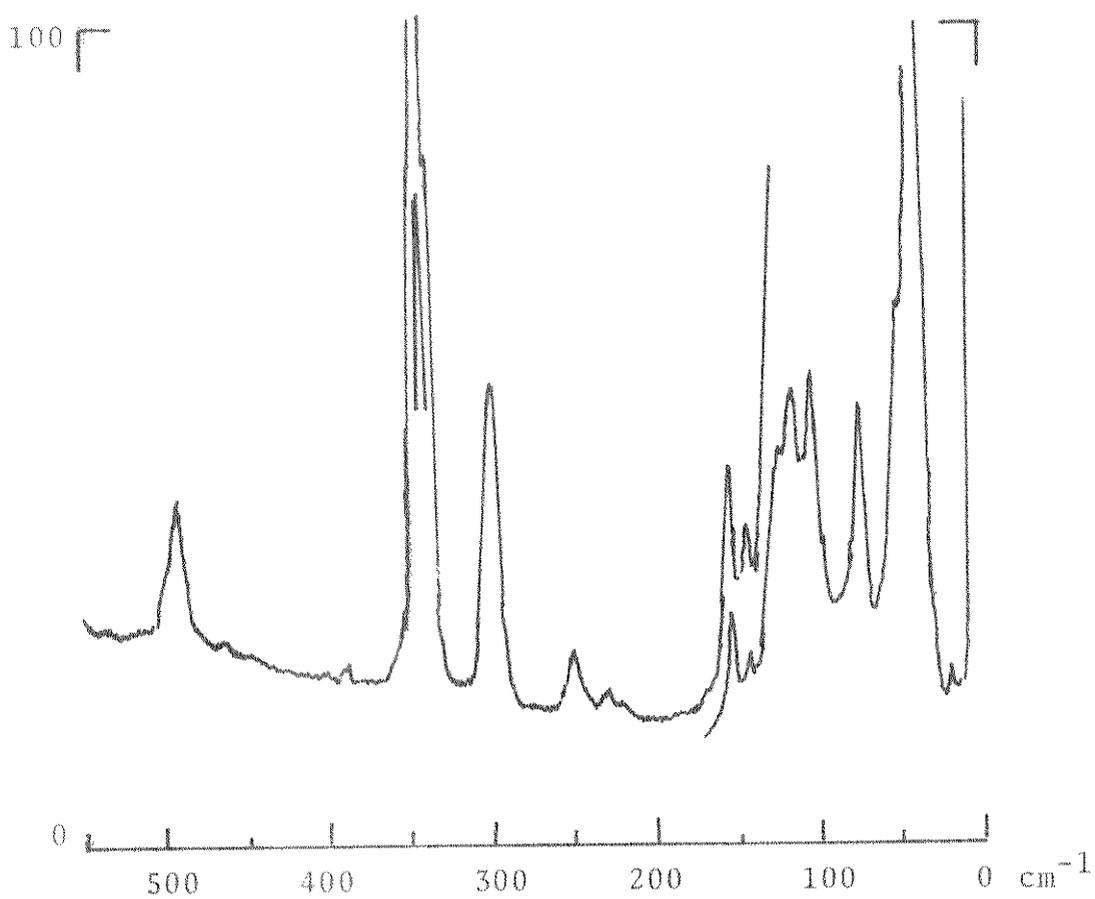


Figura 36. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}\}_2\text{Cl}_4$ .

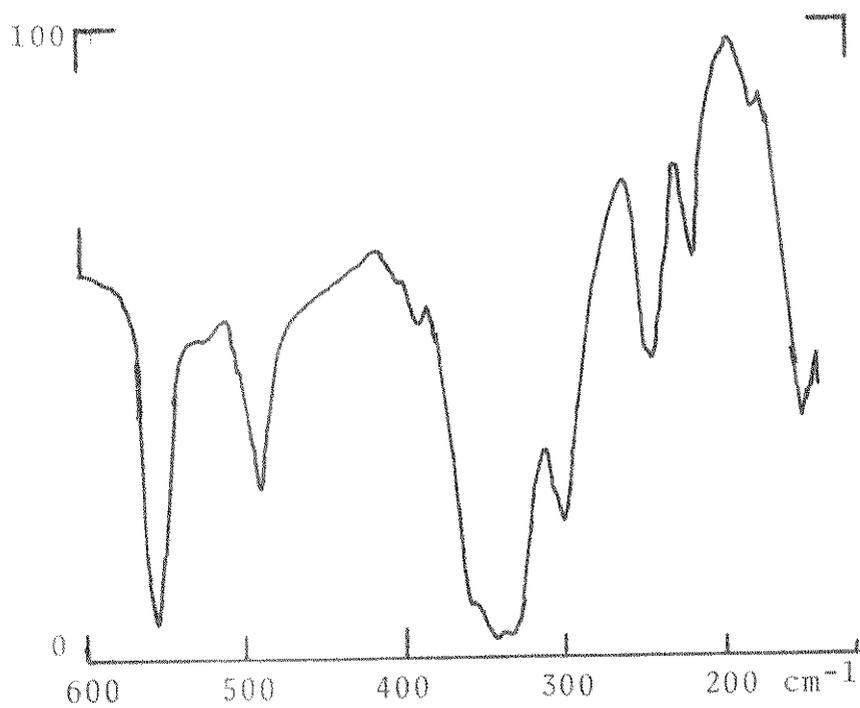


Figura 37. Espectro infravermelho de  $\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}\}_2\text{Cl}_4$ .

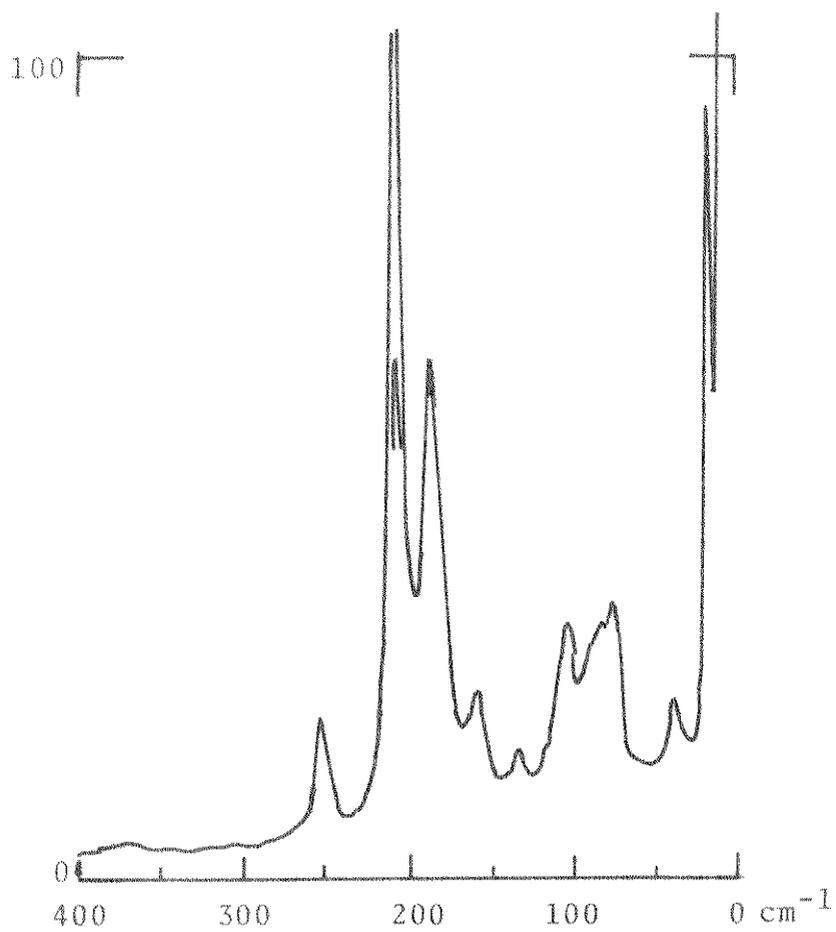


Figura 38. Espectro Raman de cis-Sn{[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N](CH<sub>3</sub>)CO}<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>.

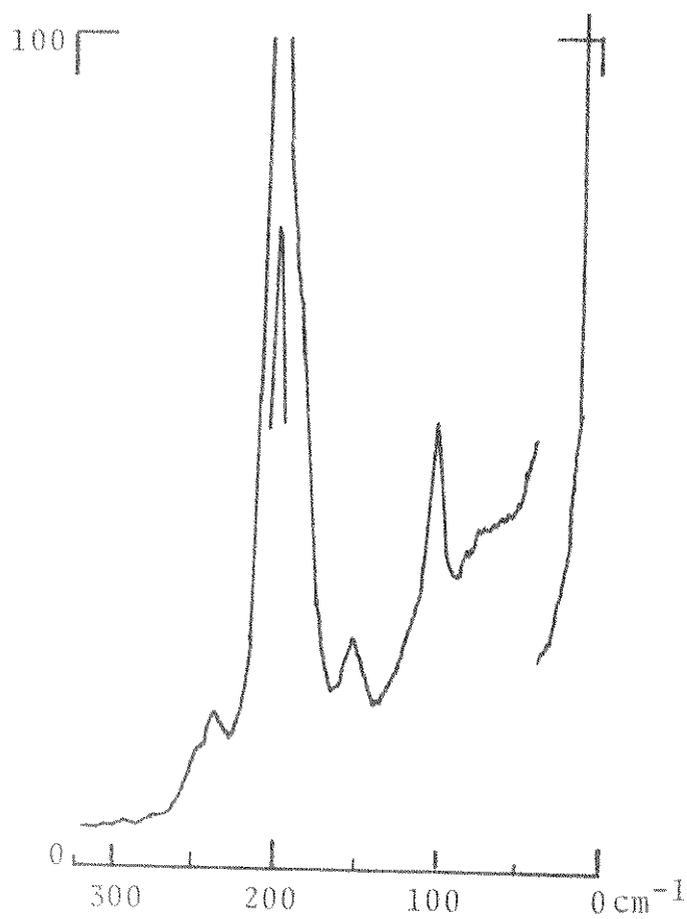


Figura 39. Espectro Raman de trans-Sn{[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N](CH<sub>3</sub>)CO}<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>.

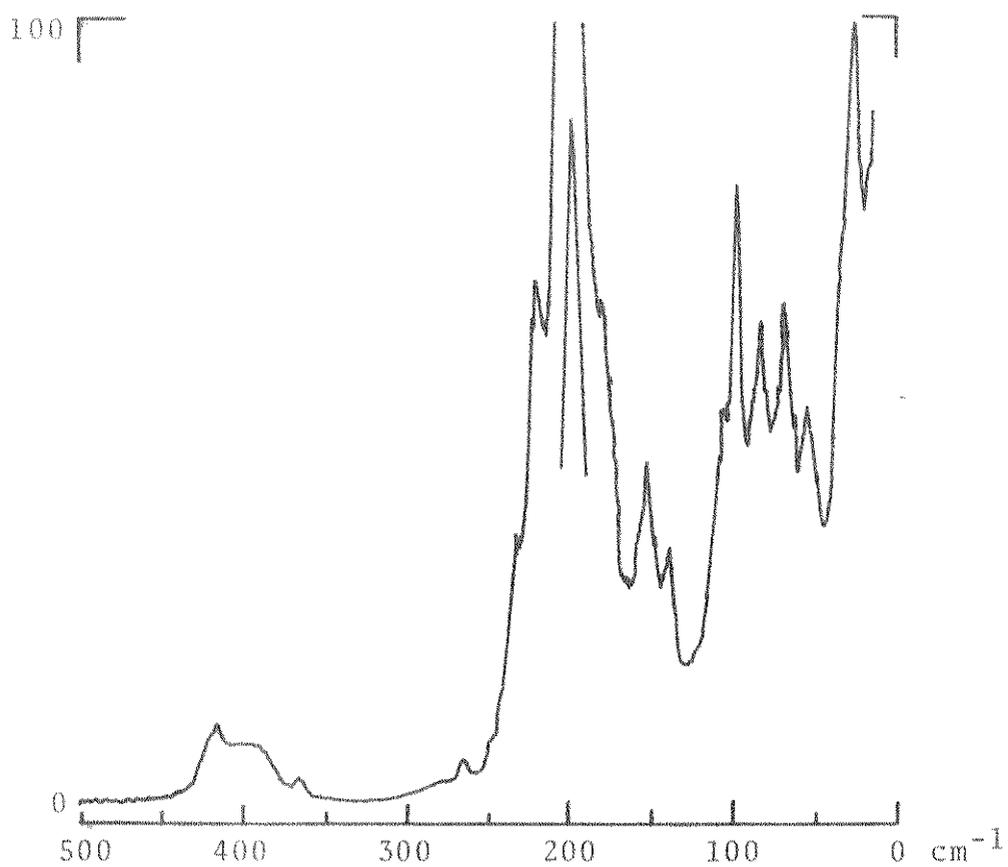


Figura 40. Espectro Raman de  $\text{cis-Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}](\text{H})\text{CO}\}_2\text{Br}_4$ .

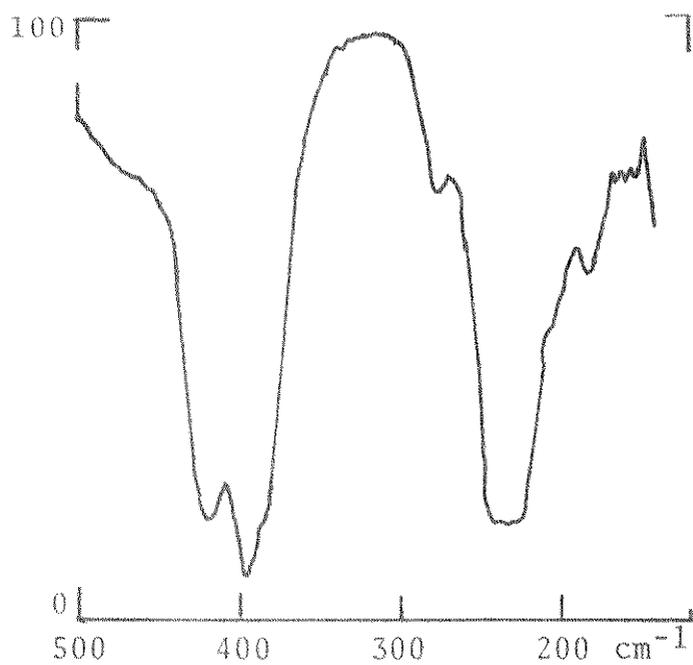


Figura 41. Espectro infravermelho de  $\text{cis-Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}](\text{H})\text{CO}\}_2\text{Br}_4$ .

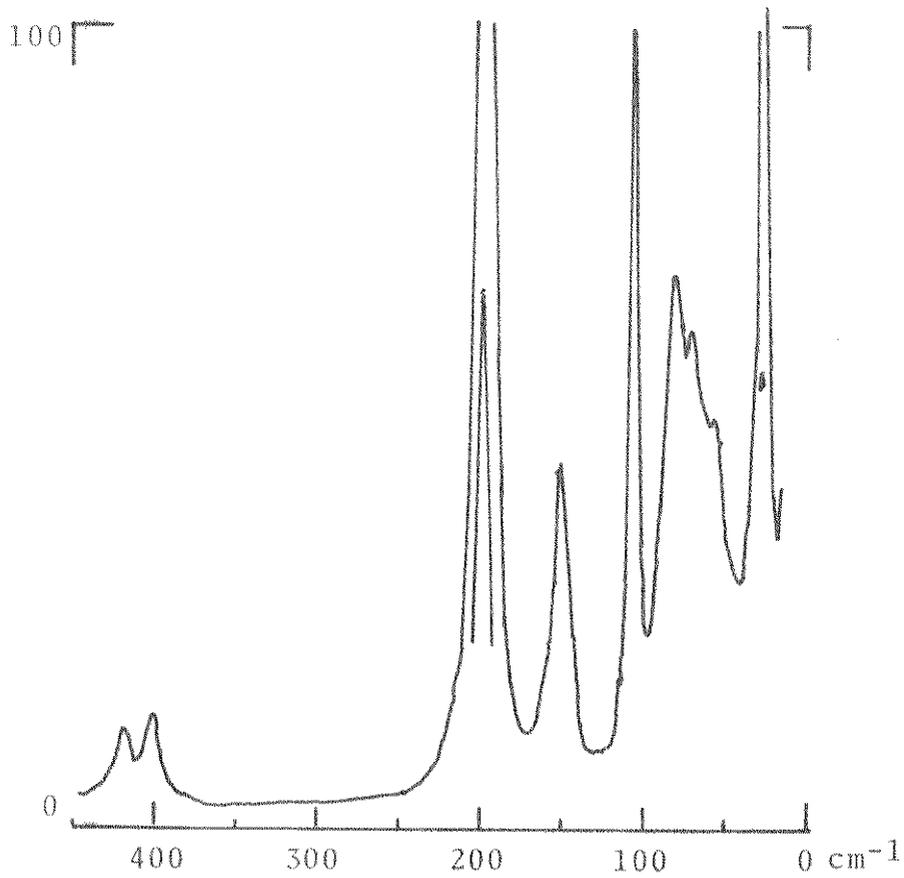


Figura 42. Espectro Raman de trans-Sn{[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N](H)CO}<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>.

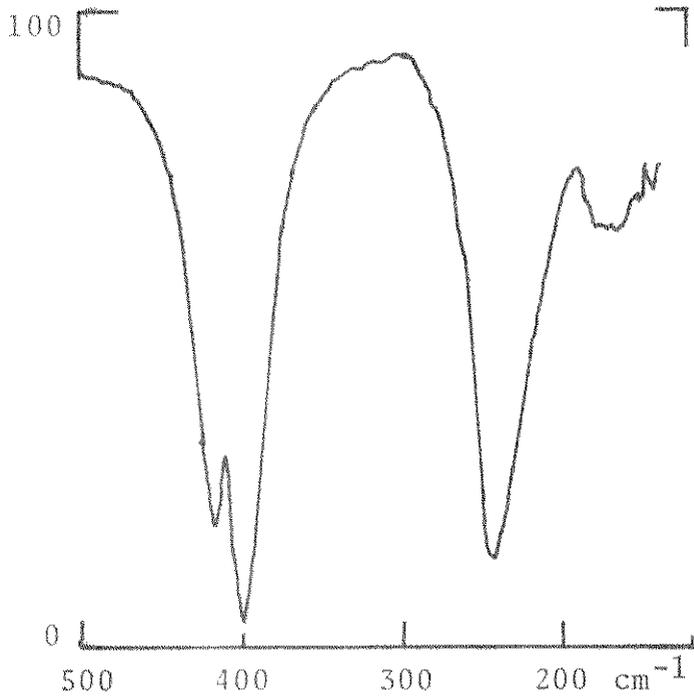


Figura 43. Espectro infravermelho trans-Sn{[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N](H)CO}<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>.

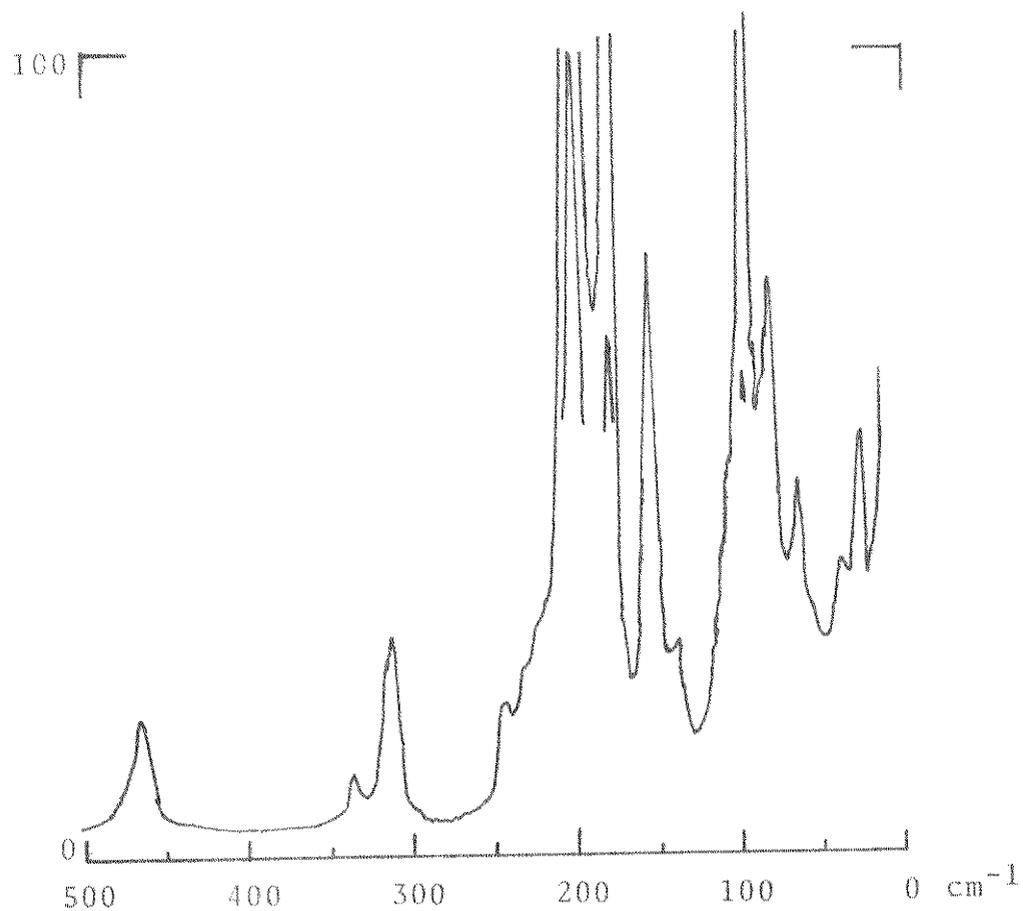


Figura 44. Espectro Raman de  $\text{Sn}\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_2\text{Br}_4$ .

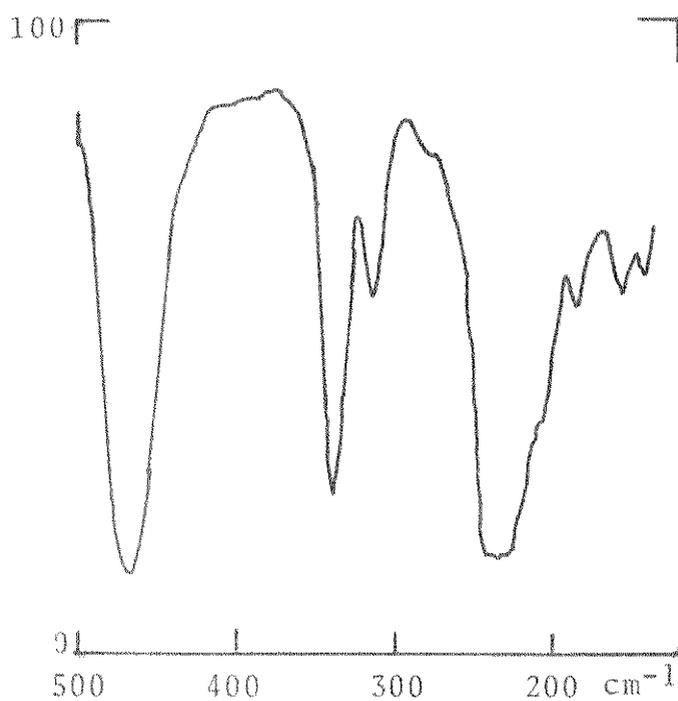


Figura 45. Espectro infravermelho de  $\text{Sn}\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_2\text{Br}_4$ .

APÊNDICE III

Este Apêndice contém a reprodução de um segmento da var  
redura do Calorímetro Exploratório Diferencial.

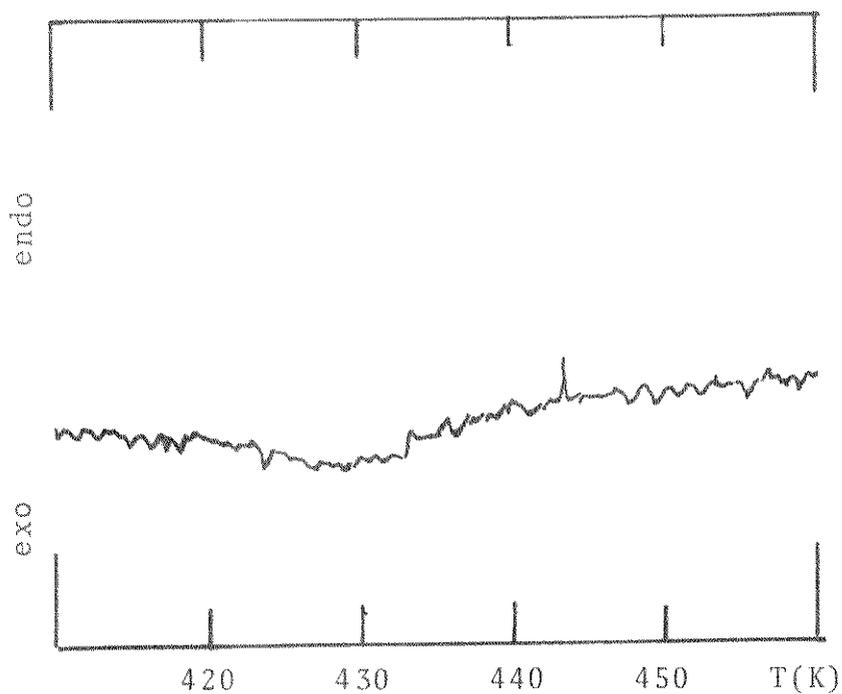


Figura 1. Varredura do DSC para o complexo  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}](\text{H})\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ .

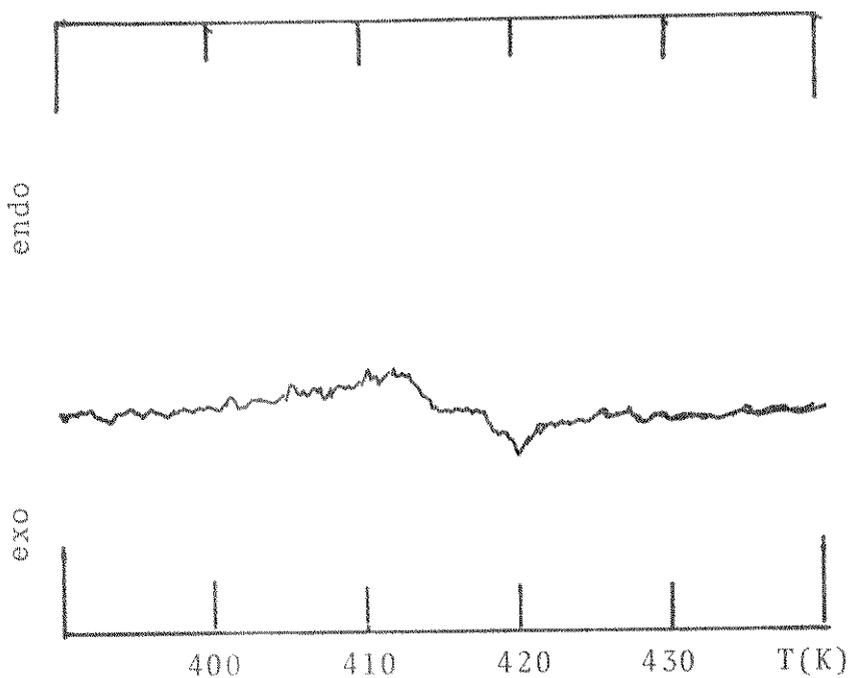


Figura 2. Varredura do DSC para o complexo  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}](\text{CH}_3)\text{CO}\}_2\text{Cl}_4$ .

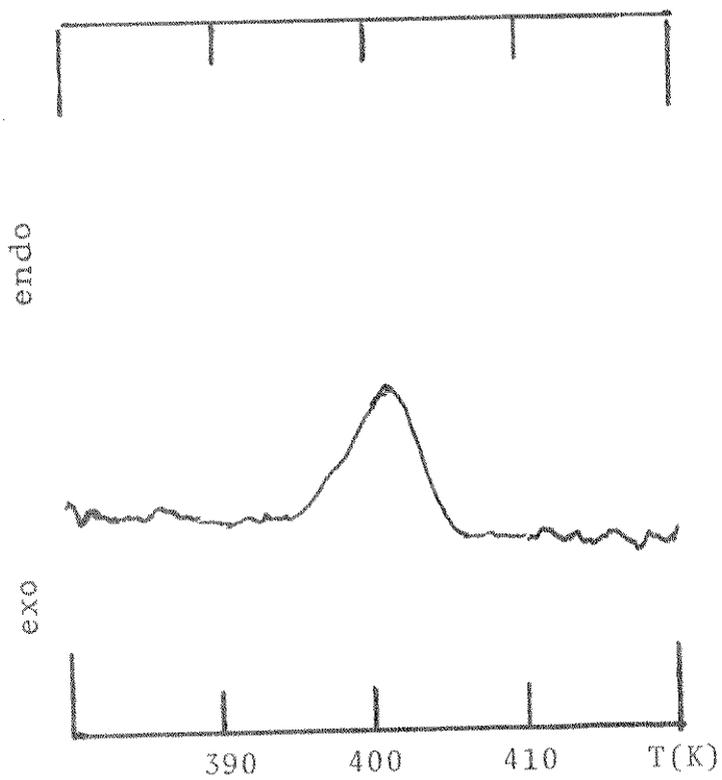


Figura 3. Varredura do DSC para o complexo  $\text{Sn}\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}]_2\text{Br}_4$ .