

COMPLEXOS ENVOLVENDO NITRATO DE TÓRIO(IV) TETRAHIDRATADO
E DISSULFOXIDOS 1,2-BIS(ALQUILSULFINIL)ETANO.

JOSE TARCISIO VASCONCELOS CHAVES

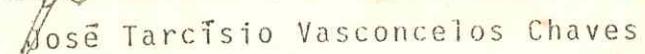
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - 1989

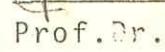
Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica

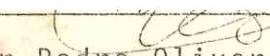
Campus do Pici — Caixa Postal 3010
CEP 60.021 — Fortaleza - Ceará - Brasil

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.


José Tarcísio Vasconcelos Chaves

Dissertação aprovada em, 27 de fevereiro de 1989.


Prof. Dr. João Aldésio Pinheiro Holanda
Orientador


Prof. Dr. Pedro Oliver Dunstan Lozano
Universidade de Campinas


Prof. Dr. Luiz Sérgio Pontes Braga
Universidade Federal do Ceará

Aos meus pais,
pelo exemplo de vida e educação,
minha gratidão.

A Helena,
pela paciência, carinho e amor
dedico este trabalho.

Aos meus filhos,
Breno, Tassia e Igor,
apesar dos momentos ausentes em
suas vidas, amo voces.

Ao prof. João Aldésio,
por sua competência científica e
por suas grandes qualidades humanas,
os meus sinceros agradecimentos.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará pela oportunidade oferecida.

À Mozarina, companheira de bancada, amiga e incentivadora.

Ao Paulo de Tarso (Pardal) pelos desenhos.

Ao amigo Claudio, prof. da Escola Técnica Federal do Ceará, onde foram realizadas as medidas de condutância.

Ao companheiro Marcelo, Químico Industrial do NUTEC, pela ajuda na calcinação dos compostos.

Ao prof. Luis Sergio, pelas críticas e sugestões.

Ao prof. Sergio Melo, pelas discussões sobre os espectros infravermelho.

Ao prof. Walmick, do Departamento de Física, pela obtenção dos difratogramas de raios-X.

Ao CNPq e CAPES, pela ajuda financeira.

A todos aqueles que contribuiram indiretamente para a realização deste trabalho.

Não percas a tua fé entre as sombras
do mundo. Ainda que os teus pés estejam
sangrando, segue para a frente,
erguendo-a por luz celeste acima
de ti mesmo.

Eleva, pois, o teu olhar e caminha.
Crê e trabalha.

MEIMEI

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	01
1.2 - CONSIDERAÇÕES SOBRE OS DISSULFÓXIDOS.....	03
1.3 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TÓRIO.....	07
1.4 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O ÍON NITRATO.....	10
1.5 - CONSIDERAÇÕES SOBRE O NITRATO DE TÓRIO(IV)...	14
1.6 - COMPLEXOS COM NITRATO DE TÓRIO(IV).....	15
 2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	19
2.1 - REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS.....	19
2.2 - NITRATO DE TÓRIO(IV) TETRAHIDRATADO.....	20
2.3 - PREPARAÇÃO DOS DISSULFÓXIDOS.....	20
2.3.1-LIGANTE 1,2-BIS(METILSULFINIL)ETANO (BMSE)...	20
2.3.2-LIGANTE 1,2-BIS(ETILSULFINIL)ETANO (BESE)...	21
2.3.3-LIGANTE 1,2-BIS(PROPILSULFINIL)ETANO (BPSE)..	21
2.4 - SÍNTESE DOS COMPLEXOS OBTIDOS ENTRE O NITRATO DE TÓRIO(IV) TETRAHIDRATADO E OS LIGANTES BMSE, BESE E BPSE.....	22
 3 - MÉTODOS ANALÍTICOS.....	24
3.1 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO, HIDROGÉNIO E NITROGÉNIO.....	24
3.2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE TÓRIO.....	24
3.3 - MEDIDAS DO INTERVALO DE DECOMPOSIÇÃO.....	25

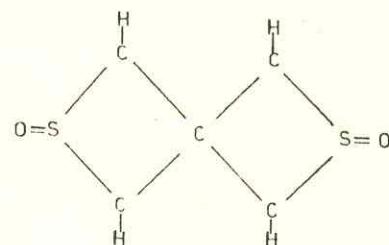
3.4 - TESTES DE SOLUBILIDADE.....	25
3.5 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	26
3.6 - MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA.....	26
3.7 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	27
3.8 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	27
4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	28
4.1 - RESULTADOS ANALÍTICOS.....	28
4.2 - INTERVALO DE DECOMPOSIÇÃO.....	30
4.3 - SOLUBILIDADE.....	30
4.4 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	32
4.4.1- INTRODUÇÃO.....	32
4.4.2- VIBRAÇÕES DO GRUPAMENTO S=0.....	33
4.4.3- VIBRAÇÕES DO GRUPAMENTO C-S.....	41
4.4.4- VIBRAÇÕES DA LIGAÇÃO M-O.....	43
4.4.5- VIBRAÇÕES DO GRUPO NITRATO.....	45
4.4.6- ESPECTROS INFRAVERMELHO DOS LIGANTES E DOS COMPLEXOS.....	51
4.5 - MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA.....	65
4.6 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	68
4.6.1- INTRODUÇÃO.....	68
4.6.2- CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS COMPOSTOS OBTIDOS.....	68
4.7 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	74
4.7.1- INTRODUÇÃO.....	74
4.7.2- DIFRATOGRAMAS DOS COMPOSTOS OBTIDOS.....	75

5 - RESUMO.....	80
ABSTRACT.....	82
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A primeira investigação sobre a coordenação de compostos envolvendo dissulfóxidos como ligante data de 1933 quando BACKER E KEUNING¹ estudaram a interação do 2,6-diti-a-espiroheptano-2,6-dióxido



com cloreto de calcio(II), manganês(II), níquel(II), mercúrio(II), cobre(II) e platina(II), sem, entretanto, caracterizar satisfatoriamente os derivados obtidos. Até então, a química de coordenação dos dissulfóxidos não vinha recebendo a mesma atenção dedicada à dos monossulfóxidos. Uma revisão sobre os dissulfóxidos é feita por OSÓRIO E VANIN², onde é relatada a controvérsia que ocorreu ao longo de alguns anos sobre a identificação dos diastereoisômeros dos β e γ -dissulfóxidos.

Trabalhos mais elaborados envolvendo compostos de coordenação com dissulfóxidos só foram surgir no final da década de sessenta. DU PREEZ E COLABORADORES³, em 1968, estudaram a interação do dissulfóxido 1,2-bis(metilsulfinil)

etano, em sua forma meso, com alguns elementos do grupo 3d, tal como manganês, cobalto, níquel e cobre. Neste mesmo ano MADAN E COLABORADORES⁴ sintetizaram vários complexos com este dissulfóxido e alguns metais de transição, utilizando o ligante também na sua forma meso.

Na década de setenta foi dada um pouco mais de ênfase à pesquisa com os dissulfóxidos, com o surgimento de outros diferentes grupos de pesquisa. Dentre aqueles dedicados ao estudo da interação entre dissulfóxidos e metais de transição destacamos MUSGRAVE E KENT⁵ e FILGUEIRAS E COLABORADORES⁶⁻⁹, enquanto na interação entre dissulfóxidos e elementos lantanídicos ou actinídicos citamos ZIPP & ZIPP¹⁰ e HOLANDA E COLABORADORES¹¹⁻¹⁴.

Até o momento, ainda é considerado reduzido o número de trabalhos registrados na literatura com relação à síntese e caracterização de compostos de coordenação na qual tenha como ligante um dissulfóxido. Contribuindo para a investigação nesta área de pesquisa, está sendo desenvolvido no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, um projeto de pesquisa relacionado com a síntese, caracterização e propriedades espectrais de complexos envolvendo γ -dissulfóxidos de fórmula geral R-S(0)-CH₂-CH₂-S(0)-R (sendo R um radical alquila ou arila) com íons metálicos de transição-d, lantanídios ou actinídios, sobre a coordenação do professor J.A.P. Holanda.

Como na literatura praticamente não existe publicações relacionada com compostos de coordenação entre íons actinídios e os γ -dissulfóxidos, com fórmula geral acima

mencionada (a não ser com íon uranila¹⁴⁻¹⁶), optou-se por investigar os compostos obtidos a partir da interação entre o íon tório(IV), sob forma de nitrato tetrahidratado, e os γ -dissulfôxidos: 1,2-bis(metilsulfinil)etano (BMSE), 1,2-bis(etilsulfinil)etano (BESE) e 1,2-bis(propilsulfinil)etano (BPSE), todos em sua forma diastereoisômera meso.

Por estes ligantes bidentados diferirem apenas no radical alquila, espera-se estudar a correlação sobre o efeito da substituição deste radical, quando da formação do complexo.

1.2 - CONSIDERAÇÕES SOBRE OS DISSULFÔXIDOS

Sulfôxidos são compostos contendo o grupo sulfinila SO ligado a dois átomos de carbono pertencentes a grupos alquílicos ou arílicos, ou a um anel alifático. Atualmente já é grande a aplicação dos sulfôxidos em vários campos da química. Por exemplo, o mais simples dos sulfôxidos, o dimetil sulfôxido, pode ser encontrado como um subproduto da fabricação de papel a partir da madeira, é um agente anticongelante e um solvente versátil para uma ampla variedade de substâncias. Sua capacidade de penetrar na pele motivou a pesquisa de aplicações farmacêuticas e medicinais².

Os dissulfôxidos possuem dois grupos sulfinila. Podem apresentar dois centros quirais e existir em duas formas diastereoisoméricas: forma meso e forma racêmica ou dl.

São ligantes potencialmente bidentados e no caso dos dissulfóxidos podem atuar como anel quelante de sete membros ao redor do íon metálico, quando da formação dos complexos. Maiores detalhes sobre a identificação dos diastereoisômeros dos β - e γ -dissulfóxidos podem ser vistos na revisão de OSÓRIO E VANIN².

É costume utilizar o alfabeto grego para indicar a posição de um grupo, em relação ao outro, na cadeia da molécula. Assim, nos dissulfóxidos de fórmula geral $R-S(O)-(CH_2)_x-S(O)-R$, são denominados de β - ou γ -dissulfóxidos, conforme o valor de "x" seja 1 ou 2, respectivamente. Os β - e γ -dissulfóxidos apresentam diastereoisomeria. Estas formas isoméricas foram designadas, arbitrariamente, por BELL E BENNETT¹⁷, de forma α (a de maior ponto de fusão) e de forma β (a de menor ponto de fusão), causando confusão com respeito à classificação do dissulfóxido, quanto à posição de um grupo sulfinila em relação ao outro, na cadeia da molécula.

A diastereoisomeria destes dissulfóxidos corresponde a um racemato e a uma forma meso. As atribuições reais dadas aos diastereoisômeros dos β - e dos γ -dissulfóxidos começaram a ser esclarecidas no final da década de sessenta com a publicação do trabalho ainda incompleto de LOUW E NIEUWHEYNSE¹⁸, relacionado com estudo de atividade ótica do γ -dissulfóxido 1,2-bis(metilsulfinil)etano e do trabalho de CINQUINI E COLABORADORES¹⁹ que investigaram o β -dissulfóxido de fórmula geral $R-S(O)-CH_2-S(O)-R$ (sendo R um radical arila), por espectroscopia de ressonância magnética

nuclear protônica. Nos anos seguintes estas investigações foram aprofundadas por estes e outros pesquisadores², os quais sugeriram as seguintes denominações, apesar de ainda não aceitas integralmente pela comunidade científica mundial:

β -dissulfóxidos

forma meso: ponto de fusão mais baixo

forma racêmica: ponto de fusão mais alto

γ -dissulfóxidos

forma meso: ponto de fusão mais alto

forma racêmica: ponto de fusão mais baixo

Os dissulfóxidos utilizados no presente trabalho apresentam a fórmula geral $R-S(O)-CH_2-CH_2-S(O)-R$, sendo R um radical alquila. Suas formas diastereoisoméricas podem, genericamente, ser representadas esquematicamente conforme a figura 1 abaixo:

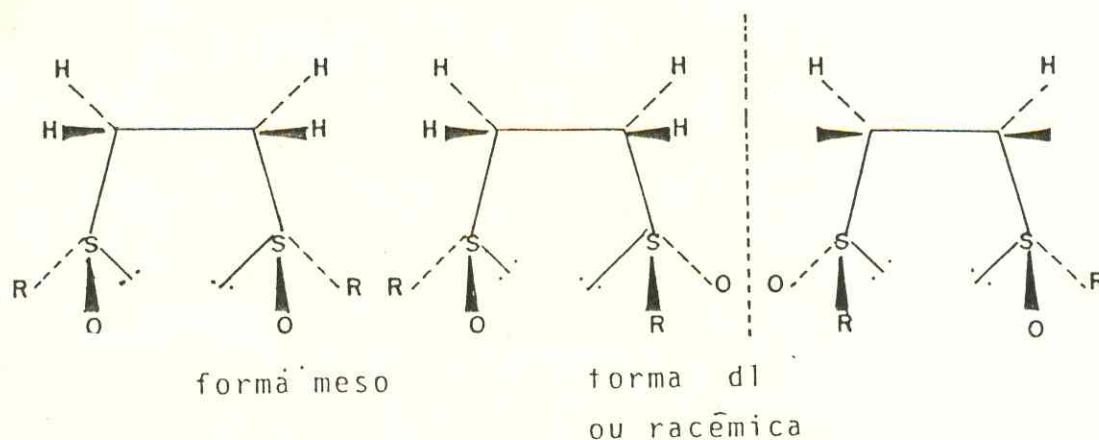
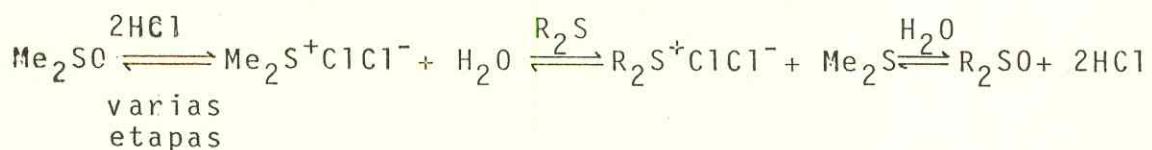


FIGURA 1 Representação das formas diastereoisoméricas dos γ -dissulfóxidos¹¹.

Deve-se a HULL E BARGAR²⁰ o método utilizado para a preparação dos dissulfóxidos em estudo. Este processo consiste na transferência do oxigênio do dimetilsulfóxido para o sulfeto orgânico, catalisado por ácido clorídrico. Segundo os autores, a provável reação de transferência do oxigênio é a seguinte:



Na dissertação defendida por ANDRADE²¹, é feito um levantamento dos trabalhos envolvendo γ -dissulfóxidos como ligantes em compostos de coordenação, até o ano de 1982. Após esta data, poucos trabalhos foram acrescentados na literatura, ou sejam:

FILGUEIRAS E CELSO⁸, em 1984, preparam doze complexos com o dissulfóxido 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, tanto na forma meso como na forma racêmica, interagindo com percloratos de metais divalentes da 1ª série de transição (do manganês ao zinco). No ano seguinte, FILGUEIRAS E MARQUES⁹ sintetizaram mais catorze complexos utilizando como ligante a forma diastereoisomérica meso do dissulfóxido 1,2-bis(propilsulfinil)etano.

Holanda e colaboradores apresentaram alguns trabalhos abordando o resultado do estudo da interação entre os dissulfóxidos 1,2-bis(metilsulfinil)etano; 1,2-bis(etilsulfinil)etano e 1,2-bis(propilsulfinil)etano, todos em sua forma meso, com percloratos ou nitratos lantanídicos^{12,13} e

entre os dissulfóxidos 1,2-bis(etilsulfinil)etano; 1,2-bis(propilsulfinil)etano e 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, na forma diastereoisômera meso, com o nitrato de dioxourânio (VI)^{14,15}.

A literatura cita ainda outros trabalhos realizados por pesquisadores chineses, envolvendo o estudo de complexos entre os dissulfóxidos α -meso- e racêmico- β -1, 2-bis(propilsulfinil)etano com perclorato, nitrato e tiocianato de cobalto(II)^{22,23} e entre os ligantes bis(octilsulfinil)etano e bis(fenilsulfinil)etano com perclorato de europio²⁴.

Recentemente, por ocasião do IV Simpósio Nacional de Química Inorgânica, realizado no Rio de Janeiro- Brasil em setembro de 1988, OSÓRIO E COLABORADORES²⁵ comunicaram alguns resultados do estudo das propriedades do composto formado a partir do nitrato de cobre(II) com o dissulfóxido 1,2-bis(etilsulfinil)etano.

Resultados preliminares do presente trabalho foram comunicados²⁶ na 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), realizado em São Paulo (Brasil) em julho de 1988.

1.3 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TÓRIO

Tal como no caso dos lantanídeos, nos elementos da família dos actinídeos ocorre o preenchimento do subnível

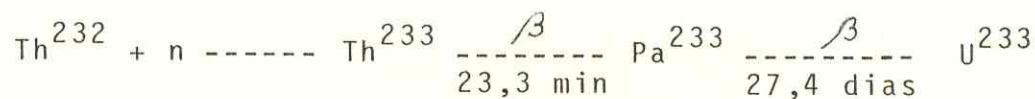
"f" da camada eletrônica. Em alguns elementos da série dos actinídeos é difícil distinguir entre os eletrons 5f ou 6d. A diferença entre os estados energéticos dos eletrons que ocupam os subníveis 5f e 6d, estão em níveis tão próximos que a energia necessária para a transição de um nível ao outro pode se situar dentro da faixa de energia da ligação química. Portanto, nos primeiros membros desta série os eletrons 5f passam facilmente para o subnível 6d. O tório é um exemplo típico deste fenômeno pois apresenta a seguinte configuração eletrônica: $(Rn) 7s^2 6d^2$.

O elemento tório, símbolo químico Th, foi descoberto²⁷ por J.J. Berzelius em 1828, que o chamou de "Scandnavian" que significa "deus da guerra". O elemento permaneceu na obscuridade até que Von Welsbach idealizou a manta do gás incandescente. Esta manta, também chamada de lâmpada do gás de Welsbach, era obtida saturando-se tecido com nitrato de tório e nitrato de cério que, após a queima do material, resultava como resíduo uma mistura de óxido de tório e óxido de cério, resíduo esse que tinha a propriedade de exibir brilhante luminescência de cor branca quando aquecido às altas temperaturas. A demanda deste produto estimulou a procura do elemento tório na natureza e forneceu um impulso necessário para uma maior investigação química, particularmente no tocante a extração do elemento em minérios de tório.

Com o advento da lâmpada incandescente e consequente declínio da lâmpada de Welsbach, o interesse pelo tório diminuiu. Com a descoberta da radioatividade, anos mais tar-

de, madame Curie introduziu o tório em suas pesquisas de substâncias radioativas naturais, com grande êxito. A importância do tório foi intensificada com a descoberta da fissão nuclear que deu origem a energia nuclear.

O tório é um elemento radioativo de número atômico 90 que, sobre a ação de neutrons, é usado para se obter o urânio 233, segundo a expressão:



São conhecidos 13 isótopos de tório, que apresentam uma variação da massa entre 223 a 235.

Com exceção do Th^{229} , todos os isótopos com uma meia-vida longa, são encontrados na natureza, enquanto que este é formado a partir do decaimento do isótopo sintético U^{233} . O isótopo de maior interesse químico é Th^{232} , pois tem a maior meia-vida e é o mais abundante na natureza (vide tabela 1).

TABELA 1 Isótopos de tório com respectivas meias-vidas²⁷

ISÓTOPO	MEIA-VIDA	ISÓTOPO	MEIA-VIDA
Th^{223}	~0,1 seg ^a	Th^{230}	$8,0 \times 10^4$ anos
Th^{224}	~1,0 seg ^a	Th^{231}	25,6 horas
Th^{225}	8,0 min	Th^{232}	$1,4 \times 10^{10}$ anos
Th^{226}	30,9 min	Th^{233}	23,3 min
Th^{227}	18,2 dias	Th^{234}	24,1 dias
Th^{228}	1,90 anos	Th^{235}	10,0 min
Th^{229}	7340 anos		

a - estimado

O ponto de fusão do tório tem sido objeto de muita discussão. Segundo KATZ E SEABORG²⁷ o ponto de fusão é cerca de 1750 °C, apesar de se encontrar valores na literatura que variam desde 1120 °C até 1850 °C. Existem dúvidas, também, com relação ao ponto de ebulição, mas estima-se²⁷ que varia entre 3.000 a 4.200 °C.

No estado livre, o tório é um metal argênteo-branco. O número de oxidação, normalmente é +4, tendo como óxido mais importante o ThO_2 . Quantidades consideráveis de diferentes compostos de tório já foram obtidas, entre elas os nitratos.

1.4 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O ÍON NITRATO

O íon nitrato livre tem uma simetria D_{3h} . Quando se coordena, ocorre um abaixamento de simetria para C_{2v} (ou C_s) e em consequência ocorre um desdobramento da banda de estiramento ν_3 em duas novas frequências ν_4 (região mais alta) e ν_1 (região mais baixa), observáveis no infravermelho.

FERRARO²⁸ sugere que a diferença entre estas frequências $\nu_4 - \nu_1$ (para simetria C_{2v}), que pode ser dado como o grau de dissimetria em torno do grupo nitrato, está relacionada com o caráter covalente da ligação nitrato-metal. O valor de Δ ($\Delta = \nu_4 - \nu_1$) para o NaNO_3 (iônico) é zero, enquanto que no composto CH_3ONO_2 (covalente) este valor é 385. Na tabela 2, verifica-se que, na ligação metal-

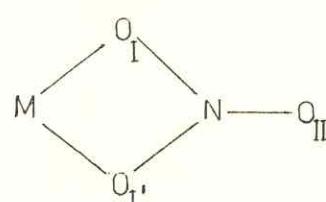
nitrato, o caráter covalente aumenta do nitrato ligado ao íon monovalente ao composto orgânico, indicando uma maior polarização do ânion.

TABELA 2 Desdobramento em $\nu_4 - \nu_1$ (cm^{-1}) para alguns nitratos metálicos²⁸.

	NITRATOS	$\Delta (\nu_4 - \nu_1)$
MONOVALENTE	NaNO_3	0
DIVALENTE	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	37
TRIVALENTE	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	138
TETRAVALENTE	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	215
HEXAVALENTE	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	190
ORGÂNICO	CH_3ONO_2	385

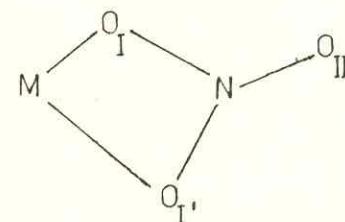
O íon nitrato, em compostos de coordenação, tem sido amplamente utilizado por ser um ligante muito versátil (ver tabela 3, item 1.6). Vários modos possíveis de coordenação²⁹ podem ser proposto, como sejam:

a) SIMETRICAMENTE BIDENTADO



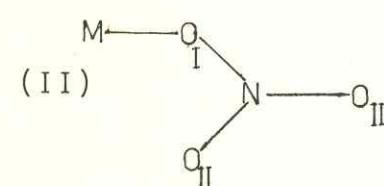
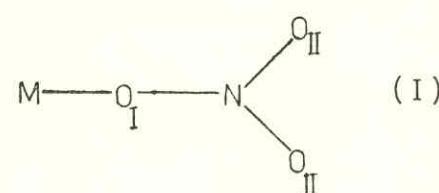
Para este tipo de coordenação, a distância metal-oxigênio torna-se equidistante. O grupo pontual, neste caso é C_{2v} .

b) ASSIMETRICAMENTE BIDENTADO



Esta situação ocorre quando existe uma pequena mas real diferença entre a distância do metal com relação aos dois átomos de oxigênio do grupo nitrato (O_I e $O_{I'}$). Segundo os autores²⁹, esta distorção é decorrência de dois fatores: I) a distribuição eletrônica no metal é assimétrica e II) a presença de um ligante com um forte efeito "trans", situado na posição "trans" somente em um dos oxigênios. O grupo pontual, neste tipo de molécula, é C_s .

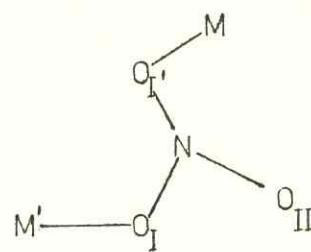
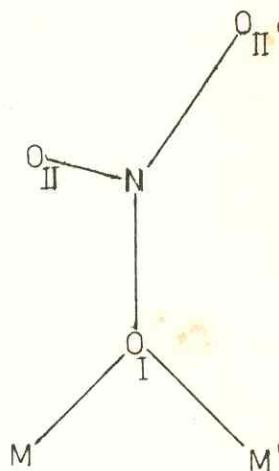
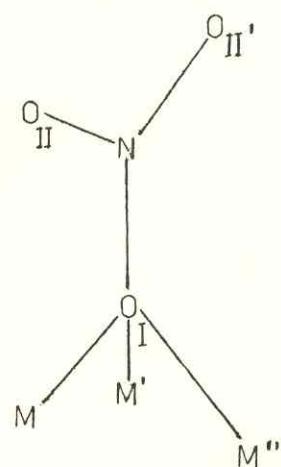
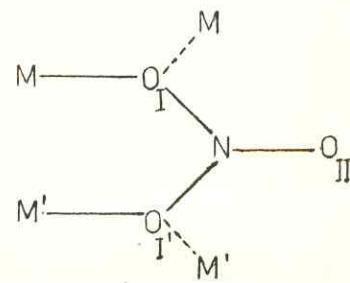
c) MONODENTADO



Nestes dois casos a ligação metal-oxigênio é da ordem de $0,8 - 1,1 \text{ \AA}$, favorecendo, portanto, uma simetria C_{2v} para (I) e C_s para (II).

d) LIGADOS EM PONTE

Na ligação através de ponte existem várias maneiras de coordenação do grupo nitrato em simetrias diferentes:

simetria C_s simetria C_{2v} 

1.5 - CONSIDERAÇÕES SOBRE O NITRATO DE TÓRIO(IV)

Compostos anidros de nitrato de tório(IV) são conhecidos³⁰ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ e $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2$, enquanto de compostos hidratados o $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e, provavelmente, o $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Embora alguns autores tenham apresentado o nitrato de tório(IV) com outros números de moléculas de água de hidratação, uma investigação³¹ detalhada do sistema nitrato de tório-ácido nítrico-água tem revelado que somente o $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ podem ser isolados, como fases estáveis, à temperatura ambiente.

Nitrato de tório(IV) anidro é obtido por decomposição térmica no vácuo de, ou $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$ (a 150°C)³² ou $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ (a 90°C)³³. Em temperaturas mais altas, o complexo formado decompõe para gerar $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2$ ³³. A decomposição térmica do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pode resultar na formação do dióxido de tório³⁰, embora existam evidências³⁴ para a formação de nitrato com baixa hidratação, tal como $\text{ThO}_{0,15}(\text{NO}_3)_{3,7} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ quando o mesmo é aquecido em temperaturas moderadas. Parece evidente que o nitrato anidro não seja formado durante a decomposição térmica³⁰. O nitrato básico $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é registrado formar quando o pentahidratado é aquecido a 140°C e é sugerido³⁴ com base nos dados do infravermelho que o grupo Th-O-Th esteja presente neste composto.

Determinações da estrutura do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por raios-X³⁵ e difração de neutrons³⁶ estão em excelente acor-

do. Os quatro grupos nitrato são ligados bidentadamente e três das cinco moléculas de água estão coordenadas, resultando em um número de coordenação 11 ao redor do átomo de tório. A suposição de que nitrato iônico está presente em hidratos mais baixos, produzido pela decomposição térmica do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, parece não ser correta³⁷.

Os nitratos de tório(IV) hidratados são solúveis em uma variedade de solventes orgânicos.

1.6 - COMPLEXOS COM NITRATO DE TÓRIO (IV)

Na tabela 3 são apresentados vários complexos derivados do nitrato de tório(IV) com diferentes ligantes. Na grande maioria destes complexos, uma característica predominante é que o nitrato atua como uma molécula bidentada e está ligada covalentemente ao átomo central³⁴.

Os compostos envolvendo os sulfóxidos são os de maior interesse neste trabalho. Como inexistem compostos formados a partir de ligantes dissulfóxidos com o nitrato de tório(IV), os monossulfóxidos serão de uma grande importância na comparação dos mesmos.

Nos compostos de tetracloreto de tório com alguns monossulfóxidos, ALVEY E COLABORADORES³⁸ tentaram sem sucesso correlacionar o número de coordenação do metal com o tamanho do ligante. Também com o correspondente nitrato, os autores³⁹ não obtiveram resultados satisfatórios.

Estudos³⁹ envolvendo o nitrato de tório(IV) com alguns sulfóxidos relatam que os ligantes estão coordenados ao átomo central via oxigênio, com as absorções das frequências de estiramento da ligação S=O, na região do infravermelho, se deslocando para região mais baixa do espectro, em relação ao ligante livre. No complexo $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{DMSO}$ (onde DMSO = dimetilsulfóxido)³⁹, o grupo nitrato atua como molécula bidentada e está ligado covalentemente ao metal, apresentando no total o número de coordenação 11 ao redor do átomo central. Resultados também análogos foram encontrados em compostos de tório(IV) com derivados de alguns outros monossulfóxidos³⁸.

TABELA 3 Complexos contendo nitrato de tório(IV)

COMPOSTOS	L=LIGANTE	REF.
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{L}$	DIMETILSULFÓXIDO	38
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	DIMETILSULFÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	DIETILSULFÓXIDO	39
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{L}$	DIFENILSULFÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	DIFENILSULFÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	DI- α -NAFTILSULFÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2,5\text{L}$	N,N-DIMETILACETAMIDA	40
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	N,N-DIMETILACETAMIDA	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	METILACETAMIDA	41
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2,5\text{L}$	DIETILACETAMIDA	"

TABELA 3 Continuação.

COMPOSTOS	L=LIGANTE	REF.
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$	DIFENILACETAMIDA	41
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2,5\text{L}$	DIMETILPROPANAMIDA	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	LUTIDINA N-ÓXIDO	42
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	COLIDINA N-ÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	2-PICOLINA N-ÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	4-PICOLINA N-ÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	QUINOLINA N-ÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	TRIMETILFOSFINÓXIDO	43
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{L}$	TRIMETILFOSFINÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{L}$	TRIMETILFOSFINÓXIDO	44
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2,67\text{L}$	TRIS-n-PROPILFOSFINÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{L}$	TRIS-n-BUTILFOSFINÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$	TRIMETILFOSFINÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3,67\text{L}$	TRIMETILFOSFINÓXIDO	45
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2,67\text{L}$	TRIMETILFOSFINÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$	HEXAMETILFOSFORAMIDA	44
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	HEXAMETILFOSFORAMIDA	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{L}$	HEXAMETILFOSFORAMIDA	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 1,5\text{L}$	OCTAMETILPIROFOSFORAMIDA	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 1,5\text{L}$	BIS(DIFENILFOSFINIL)METANO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$	BIS(DIFENILFOSFINIL)ETANO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$	DICICLOHEXILACETAMIDA	46
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$	DIISOPROPILPROPANAMIDA	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$	DIISOPROPILISOBUTANOAMIDA	"

TABELA 3 Continuação.

COMPOSTOS	L=LIGANTE	REF.
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2,67\text{L}$	DIETILPROPANOAMIDA	46
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$	TRIISOBUTILFOSFINÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2,67\text{L}$	TRIBENZILFOSFINÓXIDO	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$	TETRAMETILUREIA	47
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$	DIMETILDIFENILUREIA	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$	DIISOBUTILDIMETILUREIA	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2,67\text{L}$	DICICLOHEXILUREIA	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,2-DIETÓXIETANO	48
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$	N-PHENYLSALICYLIDENEIMINE	49
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{L}$	2, DIMETILAMINOMETIL-4-METIL-FENOL	50
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 1\text{L}$	2,4,6-TRIS(DIMETILAMINOMETIL)-FENOL	51
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$	FENANTROLINA	52

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

- 1,2-bis(metiltio)etano (ou 2,5-ditiahexano)
Procedência: K & K Laboratories, Inc.
- 1,2-bis(etiltio)etano (ou 3,6-ditiaoctano)
Procedência: K & K Laboratories, Inc.
- 1,2-bis(propiltio)etano (ou 4,7-ditiadecano)
Procedência: K & K Laboratories, Inc.
- Dimetilsulfôxido P.A.
Procedência: Merck
- Ácido clorídrico P.A.
Procedência: Merck
- Benzeno P.A.
Procedência: Merck
- Acetato de etila P.A.
Procedência: Reagen
- Alcool metílico P.A.
Procedência: Merck
- Alcool etílico P.A.
Procedência: Merck
- Nitrometano
Procedência: Merck

O álcool metílico utilizado nas sínteses dos complexos foi mantido em peneira molecular 4 A. Os demais solventes foram todos de um grau de pureza aceitável.

2.2 - NITRATO DE TÓRIO (IV) TETRAHIDRATADO

Utilizou-se o nitrato de tório (IV) tetrahidratado procedente do Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares - IPEN (CNEN-SP), gentilmente cedido pelo professor Alcidio Abrão, sem nenhum tratamento posterior.

2.3 - PREPARAÇÃO DOS DISSULFÓXIDOS

2.3.1 - LIGANTE 1,2-BIS(METILSULFINIL)ETANO (BMSE)

O dissulfóxido 1,2-bis(metilsulfinil)etano, de fórmula geral $\text{CH}_3-\text{S}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})-\text{CH}_3$ e de agora em diante representado por BMSE, foi preparado conforme método descrito por HULL E BARGAR²⁰: em um erlenmeyer misturou-se 20g (0,16 mol) de 1,2-bis(metiltio)etano (ou 2,5-ditiahexano), 36,2 ml (0,51 mol) de dimetilsulfóxido, 0,76 ml de HCl 12 M e algumas pedras de ebulição. Deixou-se em banho maria durante aproximadamente 15 horas. Depois de frio, o produto foi filtrado por succão e apresentou uma coloração amarelada. Foi então lavado com algumas porções de benzeno

para a eliminação dos dissulfetos presentes e, em seguida, foi feita várias recristalizações usando álcool etílico, álcool etílico:acetato de etila (1:1) e acetato de etila.

Obteve-se várias frações, todas com o ponto de fusão elevado, indicativo da forma diastereoisomérica meso²⁰. A fração utilizada na preparação dos complexos apresentou um intervalo de fusão 167,1 - 170,6 °C (literatura²⁰, forma meso = 169-170 °C).

2.3.2 - LIGANTE 1,2-BIS(ETILSULFINIL)ETANO (BESE)

O dissulfóxido 1,2-bis(etilsulfinil)etano de fórmula geral $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3$ que passa-se a denominar pela sigla BESE, foi obtido a partir da oxidação do respectivo dissulfeto catalisado por HCl, conforme método descrito por HULL E BARGAR²⁰:

Misturou-se 20g (0,13 mol) de 1,2-bis(etiltio)etano ou 3,6-ditiaoctano, 29,1 ml (0,41 mol) de dimetilsulfóxido e 0,61 ml de HCl 12 M. Esta mistura ficou no banho maria por aproximadamente 15 horas. Logo após o sistema ter esfriado, o sólido resultante foi submetido a sucessivas recristalizações com álcool etílico, acetato de etila e tolueno. Tal como no item 2.3.1, também só foi isolada uma forma isomérica com o intervalo de fusão 147,0-149,1 °C (literatura: PF = 149 - 149,5 °C²⁰, forma meso).

2.3.3 - LIGANTE 1,2-BIS(PROPILSULFINIL)ETANO (BPSE)

Este ligante de fórmula geral $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ e que será representado por BPSE, foi obtido pela oxidação do dissulfeto 1,2-bis(propiltio)etano - 20g (0,11 mol) com dimetilsulfóxido - 24,1ml (0,34 mol)

e catalisado por HCl 12 M - 0,50 ml, segundo método descrito por HULL E BARGAR²⁰.

Conforme a literatura citada²⁰, este ligante pode se apresentar na forma meso (intervalo de fusão: 161,0 - 162,5 °C) e d,l ou racêmica (intervalo de fusão: 110,0 - 112,0 °C). Neste trabalho, não foi possível isolar a forma racêmica, obtendo-se apenas a fração de ponto de fusão mais alto (característica da forma meso para γ -dissulfóxidos), com um intervalo de fusão 161,4 - 163,1 °C.

2.4 - SÍNTESE DOS COMPLEXOS OBTIDOS ENTRE O NITRATO DE TÓRIO(IV) TETRAHIDRATADO E OS LIGANTES BMSE, BESE E BPSE

Na síntese destes complexos usou-se o álcool metílico (procedência Merck) como solvente, tanto para a dissolução do nitrato de tório(IV) tetrahidratado como para os dissulfóxidos BMSE, BESE e BPSE (todas na forma diastereoisomera meso). Foi utilizado o seguinte procedimento em todas as preparações: dissolveu-se 0,5 mmol do nitrato de tório(IV) tetrahidratado em aproximadamente 2,0 ml de álcool metílico e misturou-se com os dissulfóxidos ligantes BMSE, BESE ou BPSE (1,5 mmol), também dissolvidos em 15 ml de álcool metílico. A reação foi processada à temperatura ambiente e o sistema foi mantido à baixa temperatura (geladeira) por um período de aproximadamente uma semana, quando foi

completada a precipitação.

Os sólidos assim obtidos, foram separados por filtração em funil de placa porosa, lavados com porções de 2,0 ml de álcool metílico gelado e colocados em dessecador à vácuo sobre P_2O_5 até peso constante.

3 - MÉTODOS ANALÍTICOS

3.1 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO

A determinação do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi executada no laboratório de Microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE TÓRIO

O tório pode ser determinado por vários métodos^{38, 53-55}. Em compostos de coordenação, usualmente, este metal é determinado através da calcinação direta^{38,39}. Neste método, os autores^{38,39} sugerem uma hidrólise antes da queima do composto. A hidrólise do nitrato de tório leva a formação da espécie binuclear $[Th_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)_6].2H_2O$. Após a calcinação o tório é pesado como ThO_2 . Na presente determinação, o teor de tório nos complexos obtidos, foi através da calcinação direta, considerando o produto final como óxido de tório. As amostras foram colocadas num forno mufla marca Eletro Resistex, modelo 5-A, com filamento de resistência embutido em massa refratária e uma capacidade

máxima de aquecimento de 1.200 °C.

3.3 - MEDIDAS DO INTERVALO DE DECOMPOSIÇÃO

Os intervalos de decomposição foram observados no aparelho marca Mettler F.P.5, digital, com precisão de 0,1 °C, graduado até 300 °C, com 5 velocidades de aquecimento e acoplado a um microscópio Jena 115.781.

As amostras foram colocadas em lâminulas de vidro e as medidas foram feitas com a mesma velocidade de aquecimento, 1,0 °C/min.

3.4 - TESTE DE SOLUBILIDADE

Os testes de solubilidade para os compostos obtidos, foram efetuados utilizando vários solventes polares e não polares.

Este teste consiste em colocar num tubo de ensaio pequenas quantidades (cerca de 3,0mg) da amostra com aproximadamente 1,0ml do solvente. O sistema então, é agitado a frio, caso não ocorra dissolução da amostra, aquece-se a mistura até próximo do ponto de ebulição do solvente.

3.5 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO NO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção, tanto dos compostos obtidos como os dos ligantes, foram registrados no espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 283B (região $4.000-200\text{ cm}^{-1}$) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Utilizou-se a técnica de suspensão em nujol, colocada entre janelas de Iodeto de Césio.

3.6 - MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA

As medidas de condutância foram realizadas em um condutivímetro de marca Digimed, modelo CD-20, utilizando uma cela com uma constante K_a igual a $1,031\text{ cm}^{-1}$.

A constante da cela foi determinada através de medidas efetuadas com uma solução de cloreto de potassio. Utilizou-se como solvente o nitrometano.

A leitura no visor digital do condutivímetro CD-20, dava diretamente a condutância específica e todos os valores obtidos foram lidos a uma temperatura de $25,0^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

3.7 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS

Os espectros térmicos (termogramas) na análise termogravimétrica dos compostos obtidos, foram feitos numa termobalança Perkin-Elmer T.GS-1, no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.8 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

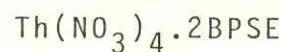
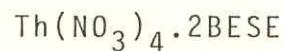
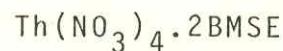
Os difratogramas de raios-X dos complexos formados foram obtidos num aparelho Rigaku, modelo Geigerflex (D/MAX-B) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 - RESULTADOS ANALÍTICOS

Os resultados obtidos quando na determinação do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e tório, dos complexos formados, estão apresentados na tabela 4.

Os valores encontrados estão dentro do limite de erro aceitável quando comparados com aqueles propostos (calculados) e mostram-se concordantes com as seguintes formulações:



Os compostos formados apresentam-se como um pó fino e são pouco higroscópicos. O rendimento na preparação dos compostos foi razoável (em torno de 58%). Embora que se tenha utilizado nitrato de tório(IV) tetrahidratado, como reagente de partida, os compostos obtidos não apresentam água coordenada.

No manuseio destes compostos, quer ligantes como complexos, foi observado uma absorção dos mesmos pela pele evidenciado por um gosto amargo na boca e odor característico no corpo, fato também, constatado por HOLANDA¹¹, SÁ¹⁶ e ANDRADE²¹.

TABELA 4 Resultados das análises dos compostos obtidos.

COMPOSTOS	TEOR (%)				INTERVALO DE DECOMPOSIÇÃO (°C)
	C	N	H	Th	
Th(NO ₃) ₄ .2BMSE	11,73(12,18)	6,75(7,10)	2,63(2,55)	29,29(29,42)	172,7-175,7
Th(NO ₃) ₄ .2BESE	16,53(17,03)	6,19(6,63)	3,03(3,34)	27,96(27,47)	160,9-163,3
Th(NO ₃) ₄ .2BPSE	22,53(21,33)	6,14(6,22)	4,19(4,02)	26,20(25,76)	130,9-134,6
Th(NO ₃) ₄ .4H ₂ O	-	-	-	42,88(42,02)	>300
BMSE	30,94(31,15)	-	6,66(6,54)	-	167,1-170,6
BESE	39,96(39,53)	-	7,64(7,74)	-	147,0-149,1
BPSE	45,78(45,64)	-	8,60(8,56)	-	161,4-163,1

OBS: Entre parenteses estão os resultados calculados.

4.2 - INTERVALO DE DECOMPOSIÇÃO

Evidencia-se a decomposição dos complexos formados, quando submetidos ao processo de aquecimento, pela formação de um sólido escuro e liberação de um odor desagradável. Os dados evidenciam, também, que, pela faixa de decomposição, os compostos obtidos apresentam uma boa pureza (tabela 4).

4.3 - SOLUBILIDADE

Foram feitos testes qualitativos de solubilidade dos complexos obtidos para alguns solventes usuais, na temperatura ambiente e aquecendo-se as respectivas misturas. Obteve-se o seguinte comportamento:

Derivados do BMSE

Solúvel - nitrometano, N,N-dimetilformamida.

Pouco Solúvel - etanol, metanol.

Insolúvel - acetonitrila, nitrobenzeno, acetona, benzeno, acetato de etila, álcool isopropílico, tetracloreto de carbono e 2,2-dimetoxipropano.

Derivados de BESE

Solúvel - nitrometano, N,N-dimetilformamida, acetona, nitrila (a quente).

Pouco Solúvel - etanol, metanol.

Insolúvel - nitrobenzeno, benzeno, acetato de etila,

tetracloreto de carbono, 2,2-dimetoxipropano, alcool isopropílico e acetona.

Derivados do BPSE

Soluvel - nitrometano, N,N-dimetilformamida, acetonitrila, acetona, nitrobenzeno e metanol.

Pouco Soluvel - etanol.

Insolúvel - benzeno, acetato de etila, tetracloreto de carbono, ciclohexano, 2,2-dimetoxipropano e alcool isopropílico.

4.4 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

4.4.1 - INTRODUÇÃO

Os espectros obtidos na região do infravermelho, tanto dos ligantes como dos complexos, tiveram os seguintes objetivos:

- a) Evidenciar a obtenção dos ligantes, bem como sua pureza.
- b) Verificar se os ligantes estão coordenados ao íon metálico nos compostos formados, através do átomo de oxigênio do grupo sulfóxido.
- c) Verificar se os grupos nitrato estão coordenados ao metal nos complexos.

Desta forma, procurou-se determinar quais os grupamentos de maior relevância, correlacioná-los com os respectivos espectros obtidos, fazendo análise e atribuições às frequências destes grupamentos, comparando com os valores encontrados na literatura.

As maiores considerações serão feitas aos modos vibracionais que ocorrem na região de estiramento enxofre-oxigênio ($\nu S=O$), carbono-enxofre ($\nu C-S$), metal-oxigênio ($M-O$) e com as bandas atribuídas ao grupo nitrato. Apesar destas absorções estarem na região abaixo de 1.600 cm^{-1} , obteve-se os espectros na faixa de 4.000 a 200 cm^{-1} , com o propósito de, na região de 4.000 - 1.600 cm^{-1} , verificar a existência ou não de bandas relacionadas com a água nos compostos formados. Apesar de se ter

utilizado o nitrato de tório(IV) tetrahidratado, como reagente de partida, não foi verificada tais bandas, resultando também encontrado por ALVEY E COLABORADORES^{38,39} quando utilizou como reagente de partida o nitrato de tório(IV) pentahidratado com compostos com monossulfóxidos.

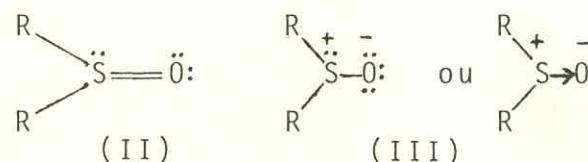
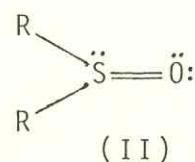
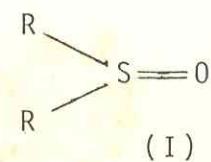
4.4.2 - VIBRAÇÕES DO GRUPAMENTO S=0

É um tanto quanto complicado fazer as atribuições dos diversos modos vibracionais encontrados nos espectros dos γ -dissulfóxidos. Isto porque deve ocorrer acoplamentos entre as diversas vibrações, tais como estiramento S=0, C-S, C-H, C-C, etc. Mesmo para o caso do dimetilsulfóxido, que é o sulfóxido mais simples, torna-se difícil interpretá-las, como constatam COTTON E COLABORADORES⁵⁶.

A frequência de estiramento (S=0), que é de maior importância neste trabalho, não só nos ligantes livres como também nos complexos formados, reflete a natureza doadora do átomo e evidencia, nestes últimos, se a coordenação do grupo sulfinila é feita pelo átomo de oxigênio ou pelo átomo de enxofre. Segundo SAVANT E PATEL⁵⁷, os sulfóxidos possuem um grupo S=0 semipolar e podem atuar como bons agentes ligantes através do oxigênio ou do enxofre, dependendo da natureza do íon metálico. Investigações^{28, 58, 59} neste sentido, mostram que, quando ocorre um deslocamento da frequência de estiramento S=0 para região mais

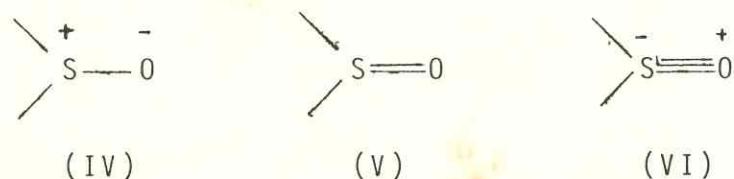
alta do espectro, a coordenação é feita através do átomo de enxofre e quando ocorre um deslocamento para região mais baixa, a coordenação é feita pelo átomo de oxigênio. Um exemplo do primeiro caso é dado por CATTALINI E COLABORADORES⁶⁰ que atribuiram as bandas em 1033 e 1037 cm^{-1} como frequência de estiramento S=O para os ligantes meso e rac-1,2-bis(fenilsulfinil)etano, respectivamente, e em 1158 e 1153 cm^{-1} como a dos complexos formados com platina(II) (ligação via enxofre). No exemplo via oxigênio, DU PREEZ E COLABORADORES³, trabalhando com o dissulfóxido 1,2-bis(metilsulfinil)etano, atribuiu em 1015 cm^{-1} a frequência da ligação S=O do ligante livre e em 990 cm^{-1} a frequência do composto formado com metais de transição 3d. Este mesmo resultado foi encontrado por HOLANDA E COLABORADORES¹¹⁻¹⁵ e MADAN E COLABORADORES⁴.

A natureza da ligação enxofre-oxigênio, nos sulfóxidos e compostos correlatos, pode ser analisada sobre dois aspectos: Primeiramente sobre o ponto de vista da interação enxofre-oxigênio no próprio grupo sulfinila e o outro aspecto é com relação à maneira pela qual é feita a ligação no complexo. Apesar de, atualmente, a teoria do orbital molecular ser a mais apropriada para explicar o tipo da ligação, este ainda é um assunto controvertido, como pode ser constatado na discussão a seguir²:



Na estrutura I, os sulfôxidos são interpretados de acordo com a valência dos elementos, sendo o enxofre, neste caso, tetravalente. Com a descoberta do eletron, a ligação química ficou vinculada com a regra dos octetos (estrutura II). Foi a partir do conceito da ligação semipolar, ou covalente coordenada, (estrutura III), que começou a discussão à respeito de qual estrutura, se II ou III, seria apropriada para explicar as propriedades apresentadas pelos sulfôxidos.

Para SZMANT⁶⁷, a ligação S=0 pode ser : semipolar (estrutura de ressonância IV) ou ligação dupla covalente (estrutura de ressonância V), podendo ser considerada também como a estrutura de ressonância VI.



Segundo KRISHNAMURTHY E SOUNDARARAJAN⁶¹, a ligação enxofre-oxigênio, pode apresentar um caráter duplo, resultante da superposição da ligação $\text{p}\pi - \text{d}\pi$ oxigênio-enxofre sobre a ligação $\text{S}-\text{O}$.

Quanto à ligação de sulfóxidos em compostos de coordenação, pode ser realizada através do átomo de oxigênio ou do átomo de enxofre do grupo sulfinila. Se a ligação for via oxigênio, segundo COTTON, FRANCIS EHORROCKS⁵⁶, resulta em dois efeitos opostos: a) acoplamento mecânico entre as vibrações de estiramento ($S=0$) e ($M-O$), que deve provocar

um aumento da frequência $\nu(S=0)$ com relação ao ligante livre e b) um decréscimo da ordem da ligação $d\pi - p\pi$ enxofre-oxigênio, o que deve diminuir a frequência $\nu(S=0)$. As observações experimentais desses autores mostram que (b) é o efeito predominante.

BALAKRISHNAN E COLABORADORES⁶⁴ estudando uma série de compostos entre os íons uranila e plutonila com diferentes ligantes orgânicos, atribuiram em 1055 cm^{-1} à frequência de estiramento $\nu(S=0)$ do dimetilsulfóxido livre e em 985 cm^{-1} no complexo $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMSO}$.

COTTON E COLABORADORES⁵⁶, analisando as absorções na região do espectro infravermelho, em complexos entre dimetilsulfóxido e sais de metais de transição atribuiram a uma banda de intensidade muito forte em 1055 cm^{-1} à frequência de estiramento $\nu(S=0)$, sendo que, nos complexos, esta banda diminui para $950 - 970\text{ cm}^{-1}$, também, muito forte.

Segundo KRISHNAN E PATEL⁶⁵, a banda em 1026 cm^{-1} é característica da frequência $\nu(S=0)$ do dimetilsulfóxido livre, quando comparada nos complexos de perclorato de titanila, zirconila e tório, esta frequência se desloca para 934, 938 e 946 cm^{-1} , respectivamente.

ALVEY E COLABORADORES⁶⁶ estudaram a estereoquímica dos compostos formados entre tetracloreto de actinídeos com os ligantes dimetilsulfóxido, difenilsulfóxido e dietilsulfóxido e encontraram as frequências de estiramento $\nu(S=0)$ em 1056 , 1059 e 1038 cm^{-1} dos ligantes livres. Nos complexos $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{DMSO}$, $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{DESO}$ e $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{DPSO}$ as frequências $\nu(S=0)$ encontradas foram 945 , 961 e 959 cm^{-1} , respectivamente.

mente, todas de intensidade forte.

Pára SMITH E WASSEF⁶⁷, estudando os complexos de tório(IV) com alguns ligantes, atribuiram em 1040 cm^{-1} a banda da ligação $S=0$ do difenilsulfóxido e no complexo formado, $\text{ThBr}_4 \cdot 4\text{DPSO}$, em $980-960\text{ cm}^{-1}$, caracterizando a ligação através do átomo de oxigênio.

Somente ALVEY E COLABORADORES^{38,39} foi quem chegaram a estudar a formação de complexos envolvendo nitrato de tório(IV) pentahidratado e alguns monossulfóxidos. Vários compostos foram preparados e foi atribuido uma absorção para a frequência de estiramento $\nu(S=0)$ em 1056, 1059, 1039 e 1042 cm^{-1} para os ligantes dimetilsulfóxido, dietilsulfóxido, difenilsulfóxido e di- α -naftilsulfóxido, respectivamente. Nos respectivos compostos de tório(IV) as frequências foram 960, 951, 967 e 977 cm^{-1} .

DRIESSEN-FLEUR E COLABORADORES⁶³ preparam váríos compostos com o ligante 1,3-ditiano monossulfóxido e metais de transição, dando a atribuição em uma banda 1026 cm^{-1} a ligação $S=0$ do ligante livre e nos complexos a frequência $\nu(S=0)$ em torno de 955 cm^{-1} .

DU PREEZ E COLABORADORES³ preparam, também, váríos compostos com metais de transição 3d e o dissulfóxido 1,2-bis(metilsulfinil)etano atribuindo em 1015 cm^{-1} a frequência de estiramento $\nu(S=0)$ do ligante livre e nos complexos formados a partir do nitrato de cobalto, níquel, cobre e ferro em 998, 998, 977 e 940 cm^{-1} , respectivamente.

MADAN E COLABORADORES⁴ atribuiram a frequência de estiramento $\nu(S=0)$ para o dissulfóxido 1,2-bis(metilsulf-

nil)etano em torno de $1015-1055\text{ cm}^{-1}$ e nos complexos com metais de transição 3d, tal como Mn, Fe, Co, Ni, Zn e Cd, todos divalente em torno de 993 cm^{-1} .

ANDRADE E HOLANDA¹³ estudando a interação entre os íons lantanídios e o ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano fizeram atribuição de uma banda forte em 1010 cm^{-1} à frequência de estiramento $\nu_{(S=0)}$ deste ligante e nos complexos formados $M(NO_3)_3 \cdot 2L$, onde M = Pr, Nd, Eu, Tb, Er e Yb, em torno de $975 - 990\text{ cm}^{-1}$.

FILGUEIRAS E CELSO⁸ preparam onze complexos ~~com~~ com metais de transição-d divalente e o dissulfóxido 1,2-bis(fenilsulfinil)etano e atribuiram a frequência de estiramento $\nu_{(S=0)}$, para este ligante, em 1042 cm^{-1} (forma racêmica) e 1040 cm^{-1} (forma meso). Nos complexos formados esta frequência fica em torno de $961 - 992\text{ cm}^{-1}$, todas de intensidade muito forte.

MUSGRAVE E KENT⁵ estudaram vários compostos formados a partir dos metais de transição e os dissulfóxidos 1,2,-bis(fenilsulfinil)etano e 1,2-bis(fenilsulfônil)metano e atribuiram as bandas (fortes) em 1042 , 1047 cm^{-1} às frequências de estiramento $\nu_{(S=0)}$ dos ligantes e em, aproximadamente, $952 - 990\text{ cm}^{-1}$ nos complexos.

ZIPP & ZIPP¹⁰, também, analisando a formação de complexos envolvendo os ligantes dissulfóxidos: 1,2-bis(metilsulfinil)etano; 1,3-bis(metilsulfinil)propano; 1,4-bis(metilsulfinil)butano; 1,2-bis(etilsulfinil)etano; 1,2-bis(n-propilsulfinil)etano e 1,2-bis(*t*-butilsulfinil)etano com perclorato de lantânio, tentam correlacionar o efeito da

substituição do radical alquila ou do grupoamento CH_2 entre os sulfóxidos no tocante ao número de coordenação do íon metálico. As frequências de estiramento ν ($\text{S}=0$) observadas para estes ligantes ligantes recaem em torno de 1012 a 1045 cm^{-1} . Nos compostos, estas frequências diminuem, evidenciando ligação através do oxigênio.

FILGUEIRAS E COLABORADORES⁷ sintetizaram seis complexos envolvendo o cloreto de trifenilestanho e os dissulfóxidos: rac- $(\text{PrSOCH}_2)_2$, rac- PhSOCH=CHSOPh , meso- $(\text{PhSO})_2\text{CH}_2$, rac- $(\text{PhSO})_2\text{CH}_2$, meso- $(\text{PhSOCH}_2)_2$ e rac- $(\text{PhSOCH}_2)_2$. A atribuição da frequência de estiramento da ligação $\text{S}=0$ recaiu em torno de 1013 - 1040 cm^{-1} , com todos os compostos ligados via oxigênio.

SÁ, HOLANDA E HOLANDA¹⁴, trabalhando com o íon uranila e os dissulfóxidos: 1,2-bis(étilsulfinil)etano; 1,2-bis(propilsulfinil)etano e 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, atribuiram à frequência de estiramento ν ($\text{S}=0$) as bandas: 1040 , 1010 e 1040 cm^{-1} , respectivamente. Em todos os complexos formados estas frequências se deslocam para uma região menor do espectro, evidenciando ligação via oxigênio.

HOLANDA E COLABORADORES¹² fizeram um estudo comparativo sobre os complexos formados a partir da interação de percloratos ou nitratos lantanídicos com os γ -dissulfóxidos: BMSE, BESE e BPSE. A atribuição das bandas referente a frequência de estiramento ν ($\text{S}=0$) dos ligantes livres foram: 1015 , 1018 e 1010 cm^{-1} , respectivamente. Em todos os complexos formados a ligação foi através do átomo de oxigênio.

Nem todos os compostos de coordenação utilizando mono- ou dissulfóxidos como ligantes estão apresentados aqui em seus estudos de espectros na região do infravermelho. Contudo, nos trabalhos apresentados, já é favorecida uma boa comparação com os espectros obtidos no presente trabalho.

Para efeito de comparação, são apresentados, na tabela 5, abaixo, os valores das frequências de estiramento ν ($S=0$) dos ligantes dissulfóxidos utilizados neste trabalho.

TABELA 5 Frequências de estiramento ν ($S=0$)

DISSULFÓXIDOS	ν ($S=0$) cm^{-1}
BMSE	1010
BESE	1011
BPSE	1005

4.4.3 - VIBRAÇÕES DO GRUPO C-S

A frequência da ligação C-S não é facilmente identificada. Isto se dá devido as vibrações que, normalmente, ocorrem como uma absorção fraca. Trabalhos encontrados na literatura, com relação aos mono- e dissulfóxidos, mostram que se faz pouca referência a esta banda, recaindo os registros sobre esta frequência na região entre 600 - 750 cm^{-1} ⁶⁸.

Para COTTON E COLABORADORES⁵⁶, as absorções C-S correspondentes ao estiramento simétrico C-S no dimetilsulfóxido ocorrem em 661 cm^{-1} (média) e o estiramento assimétrico em 690 cm^{-1} (forte) e para os complexos, respectivamente, 685 cm^{-1} (fraca) e 730 cm^{-1} (média). Segundo estes autores, o aparecimento destas bandas nos compostos ligados pelo átomo de enxofre é marcadamente contrastante, quanto ao seu comportamento, comparadas aos ligados pelo átomo de oxigênio. Nestes últimos, as bandas de estiramento C-S são geralmente muito mais fracas (frequentemente o estiramento simétrico não é observado).

Para MADAN E COLABORADORES⁴, trabalhando com o ligante 1,2-bis(metilsulfinil)etano, as vibrações na região 665-719 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-S.

Segundo MUSGRAVE E KENT⁵ a frequência de absorção C-S para os dissulfóxidos 1,2-bis(fenilsulfinil)metano e 1,2-bis(fenilsulfinil)etano ocorre em 750 cm^{-1} , enquanto que SÄ¹⁶ trabalhando com este último atribui em 688 cm^{-1} a

absorção C-S, que foi, também, o mesmo resultado para o ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano.

Para HOLANDA¹¹ e ANDRADE²¹ a frequência de estiramento C-S para o BMSE e BPSE, ocorre em 698 e 688 cm^{-1} , respectivamente.

Segundo SAVANT E PATEL⁵⁷, em complexos formados a partir do difenilsulfóxido com alguns oxocátions, uma banda em torno de 684-688 cm^{-1} é atribuída à frequência de estiramento assimétrico C-S.

KRISHNAMURTHY E SOUNDARARAJAN⁶¹ atribuem em 697 cm^{-1} a frequência de estiramento assimétrico C-S para o dimetilsulfóxido e nos complexos formados com lantanídios em aproximadamente 710 cm^{-1} .

As frequências de estiramento ν (C-S) dos ligantes, aqui utilizados, para efeito comparativo, são mostradas na tabela 6.

TABELA 6 Frequência de estiramento ν (C-S), assimétrica.

LIGANTES	ν (C-S)
BMSE	689
BESE	672
BPSE	679

4.4.4 - VIBRAÇÕES DA LIGAÇÃO M-0

Com relação a absorção M-0, deve-se levar em consideração que no presente estudo investiga-se duas espécies destas absorções: com a do oxigênio originário do dissulfóxido ligante e do oxigênio oriundo dos grupos nitrato. Em ambos os casos, uma atribuição real é improvável, principalmente considerando-se que o ligante também absorve nesta região.

Para DAVIES⁶⁹, em seus estudos envolvendo compostos de coordenação de sulfóxidos com metais de transição, ocorrem acoplamentos com ν (C-S) simétrico, δ (C-S-O) e δ (C-S-C), na região entre 500 - 265 cm^{-1} , tanto para complexos O- ou S-ligados.

FILGUEIRAS E MARQUES⁹ em uma banda pequena que aparece nos complexos de metais de transição com o ligante meso-BPSE, em 545-444 cm^{-1} é atribuída à vibração M-0.

Para SAVANT E PATEL⁵⁷ a banda em 405 cm^{-1} nos complexos (difenilsulfóxido com alguns oxocátions) pode ser atribuída a ligação do metal com o oxigênio do difenilsulfóxido, mas a força da ligação M-0 não pode ser verificada pela posição desta banda porque pode ocorrer acoplamento com C-S-O e C-S-C, vibrações do ligante.

Uma banda forte em 395 - 450 cm^{-1} , segundo DRIESSEN-FLEUR E GROENEVELD⁶³, é atribuída a ligação metal-ligante nos complexos com metais de transição e o ligante 2-fenil-1,3-ditiano monossulfóxido.

ZIPP E MADAN⁶² propuseram ao aparecimento de uma nova banda em torno de 500 cm^{-1} , nos complexos de metais de transição, a ligação M-O através do oxigênio dos dissulfôxidos: 1,2-bis(etilsulfinil)etano, 1,3-bis(metilsulfinil)propano e 1,4-bis(metilsulfinil)butano.

MADAN E COLABORADORES⁴ observaram duas bandas fortes em $420\text{-}490\text{ cm}^{-1}$ nos compostos formados com o BMSE e atribuiram a ligação metal-ligante. Segundo os autores, esta atribuição é consistente com a vibração M-O dos compostos de metais de transição divalente com dimetilsulfôxido, citada por BERNEY E WEBER⁷⁰.

Para ALVEY E COLABORADORES³⁹, em seus estudos envolvendo a interação entre o dimetilsulfôxido com nitrato de actinídio, a atribuição da frequência de estiramento M-O na região entre $700\text{-}225\text{ cm}^{-1}$ não pode ser distinguida entre a ligação metal-oxigênio (ligante) ou metal-oxigênio (nitrato). Contudo, eles se referem a uma banda forte em $232\text{ e }237\text{ cm}^{-1}$, provavelmente, a ligação metal-oxigênio (nitrato). Esta atribuição é feita baseada nas frequências ν_{M-O} nos compostos de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, citada por FERRARO E WALKER³⁷ que fica em $218, 249\text{ cm}^{-1}$ e $211, 244\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

FERRARO E WALKER⁷¹ estudando nitratos metálicos anidros, tal como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, verificaram uma absorção forte em 350 e 250 cm^{-1} e como os nitratos iônicos KNO_3 e NaNO_3 não apresentavam absorção nesta região, eles sugeriram que as bandas era devido a ligação metal-oxigênio. WALKER E FERRARO⁷², também, mostram que os nitratos lantanídi-

cos anidros $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, exibem uma banda de estiramento metal-oxigênio na região de 270 a 180 cm^{-1} e que o grupo nitrato, nestes compostos, atuam como ligantes bidentados.

4.4.5 - VIBRAÇÕES DO GRUPO NITRATO

O íon nitrato é uma espécie bastante versátil e, por ser um agente altamente coordenante, vem sendo muito utilizado na química de compostos de coordenação. O trabalho pioneiro onde relata a possibilidade de se distinguir a coordenação ou não do íon, a partir da espectroscopia na região do infravermelho, foi feito por GATEHOUSE E COLABORADORES⁷³.

O íon nitrato livre, de estrutura planar, pertence ao grupo pontual D_{3h} (ver figura 2), possuindo quatro modos normais de vibração, dos quais somente três são ativas na região do infravermelho. A tabela 7 apresenta as frequências dos respectivos modos vibracionais. Na coordenação do íon nitrato com um átomo metálico ocorre um abaixamento de simetria D_{3h} para C_{2v} ou C_s , passando a apresentar seis modos normais de vibração (tabela 8). Algumas considerações sobre a coordenação do grupo nitrato já foram abordadas no item 1.4.

Na literatura é encontrado um número razoável de trabalhos relacionados com a distinção entre grupos nitrato iônicos e coordenados. No tocante à atribuição da espécie

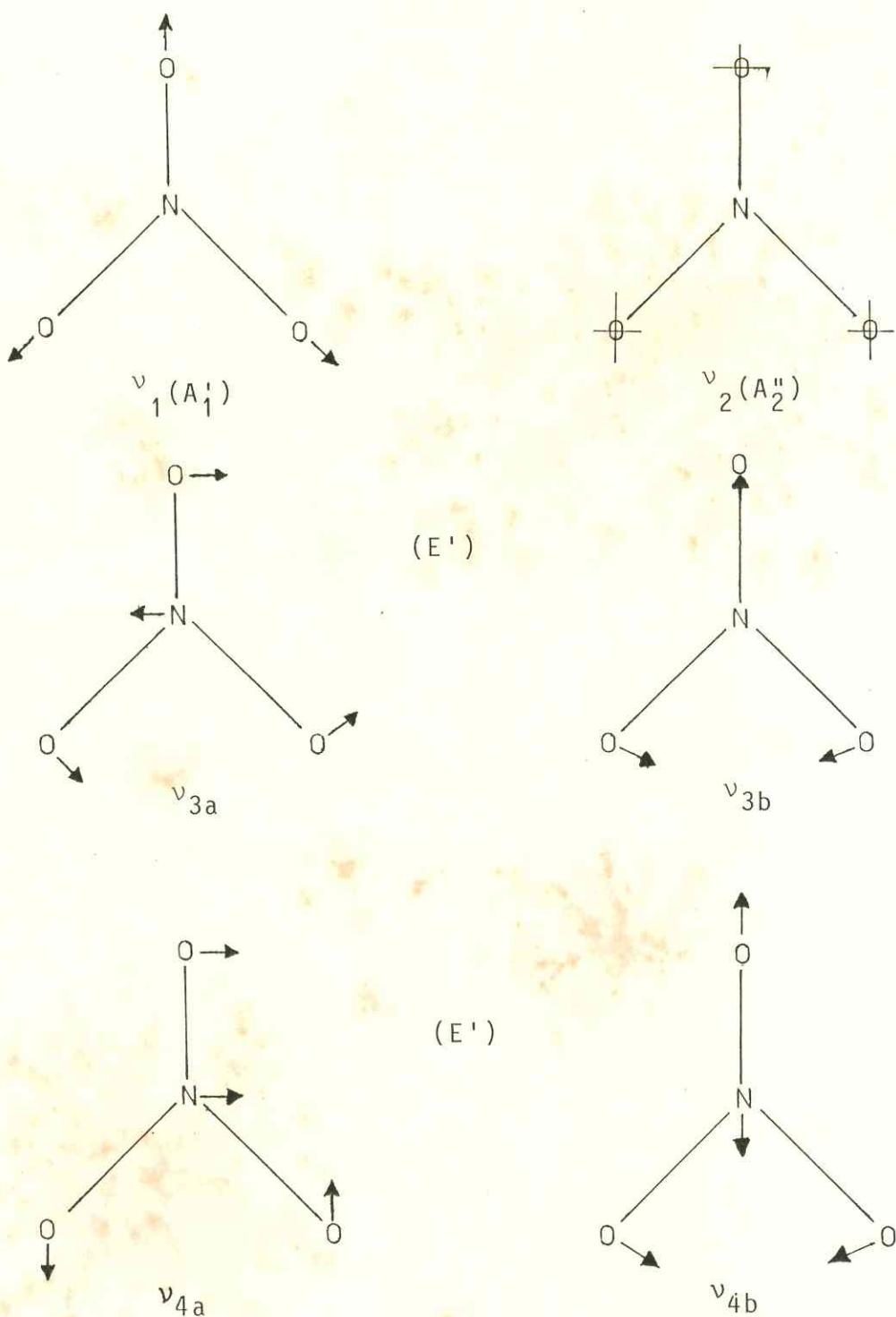


FIGURA 2 Modos vibracionais do íon nitrato.
Grupo pontual $D_{3h}^{71,72}$

TABELA 7 VIBRAÇÕES NORMAIS DO ÍON NITRATO⁷⁴

ESPÉCIES	FREQUÊNCIAS (cm ⁻¹)	ATIVIDADE
$\nu_1 (A_1')$	1050 - est. sim.	R
$\nu_2 (A_2'')$	831 - def. fora do plano	IR
$\nu_3 (E')$	1390 - est. assim.	IR, R
$\nu_4 (E')$	720 - def. ang. no plano	IR, R

OBS: IV - Infravermelho, R - Raman, est. - estiramento, sim. - simétrico, assim. - assimétrico, def. - de formação, ang. - angular.

TABELA 8 DESDOBRAMENTO DOS MODOS DE VIBRAÇÃO DO ÍON NITRATO PARA O NITRATO COORDENADO^{29,74}

NITRATO IÓNICO - D _{3h}	NITRATO COORDENADO - C _{2v} BIDENTADO OU LIGADO POR PONTE
$\nu_1 (A_1')$	$\nu_2 (A_1)$ 970-1034cm ⁻¹ , est. sim.
$\nu_2 (A_2'')$	$\nu_6 (B_2)$ 781-800cm ⁻¹ def. fora do plano
$\nu_3 (E')$	$\nu_1 (A_1)$ 1253-90cm ⁻¹ , est. sim. $\nu_4 (B_1)$ 1481-1531cm ⁻¹ , est. assim.
$\nu_4 (E')$	$\nu_3 (A_1)$ 739cm ⁻¹ , def. ang. sim. $\nu_5 (B_1)$ 713cm ⁻¹ , def. ang. assim.

monodentada, bidentada ou ligada por ponte, este estudo requer uma análise mais acurada. Segundo RÖSENTHAL⁷⁴, é impossível determinar a presença dessas espécies coordenadas na região do infravermelho, uma vez que elas pertencem ao mesmo grupo pontual C_{2v} quando os átomos do metal e do grupo nitrato forem coplanares.

Segundo BAGNALL E WAKERLEY⁴⁴ as bandas em aproximadamente 1365 cm^{-1} e 830 cm^{-1} , atribuídas às espécies $E'(\nu_3)$ e $A_2''(\nu_2)$, respectivamente, são características das vibrações do nitrato iônico.

O nitrato iônico, simetria D_{3h} , exibe absorção em 1050 , 831 , 1390 e 720 cm^{-1} . Quando a simetria baixa para C_{2v} , ligando-se covalentemente ao metal, segundo LEVER⁷⁵, formam seis absorções: 1484 - 1517 , 1000 - 1020 , 803 - 824 , 741 - 757 , 1258 - 1305 e 694 - 720 cm^{-1} (ver tabela 8).

Vários critérios, discutidos a seguir, tem sido propostos para a identificação do grupo-nitrato iônico ou ligado covalentemente. Contudo sua aplicabilidade tem sido limitada, pois o modelo usado, refere-se somente ao grupo nitrato ligado ao metal, negligenciando todos os acoplamentos entre o íon nitrato e outros ligantes.

Para FORSBERG E COLABORADORES⁷⁶ os grupos nitrato, iônicos ou coordenados, são usualmente distinguidos pelo desdobramento da frequência em torno de 1390 cm^{-1} (D_{3h}) do nitrato iônico, em duas pequenas bandas, de frequência em aproximadamente 1300 - 1500 cm^{-1} (C_{2v}). Segundo os autores, o desdobramento da banda 720 cm^{-1} (D_{3h}) em duas novas componentes, não é usado para distinguir o nitrato iônico do coordenado, pois são fracas e as vezes não observáveis.

BULLLOCK⁷⁷, atribui a banda fraca na região de 710 cm^{-1} ao modo ν_5 e a absorção forte e aguda em 740 cm^{-1} à ν_3 do grupo nitrato. A separação entre essas duas frequências na ordem de $20-30\text{ cm}^{-1}$, foram valores similares observados tanto para grupos nitrato mono quanto bidentado. Segundo o autor, os modos ν_3 e ν_5 , em alguns complexos podem não ser observados por interferência de absorções de outros ligantes.

CURTIS E CURTIS⁷⁸ sugerem a banda próxima à 2400 cm^{-1} é característica de grupos nitrato iônicos, resultando da combinação das frequências ($\nu_1 + \nu_3$), bem como a de 1750 cm^{-1} que seria da combinação ($\nu_1 + \nu_4$). Tais frequências, em 2400 e 1750 cm^{-1} , se desdobram nas espécies mono e bidentadas, porém com uma diferença do deslocamento menor para o nitrato monodentado.

BALAKRISHNAN E COLABORADORES⁶⁴ analisando as vibrações no infravermelho para o complexo $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMSO}$, indicam que os nitratos no complexo estão coordenados ao metal, fazendo as seguintes atribuições: 1510 cm^{-1} , forte (estiramento assimétrico N-O) e 1282 cm^{-1} , forte (estiramento simétrico N-O).

ALVEY E COLABORADORES³⁹ estudando complexos obtidos da interação entre nitrato de tório com alguns monosulfóxidos, sugerem as seguintes frequências de absorção ν_4 para o grupo nitrato: 1287 cm^{-1} (dietilsulfóxido); 1290 cm^{-1} (difenilsulfóxido) e 1285 cm^{-1} (di- α -naftilsulfóxido). Para todos os compostos estudados, os autores sugerem que a ligação do grupo nitrato é feita covar-

lentemente.

BAGNALL E LOPEZ⁴¹, estudando complexos de nitrato de tório com amidas, afirmam que o grupo nitrato está ligado covalentemente ao metal em todos os complexos formados, atribuindo as seguintes frequências: ν_1 1495-1530 cm^{-1} ; ν_4 1270-1290 cm^{-1} ; ν_2 1028-1040 cm^{-1} ; ν_6 804 - 815 cm^{-1} ; ν_3 740-750 cm^{-1} e ν_5 703-725 cm^{-1} .

AL-DAHER E COLABORADORES⁴⁶, na análise dos espectros de complexos entre nitrato de tório e algumas amidas e fosfinóxidos, sugerem que as três maiores absorções ν_1 , ν_4 e ν_2 com as respectivas frequências em torno de 1510, 1290 e 1020 cm^{-1} são características da coordenação do grupo nitrato.

SAVANT E PATEL⁵⁷ indicam as seguintes frequências do grupo nitrato em complexos de difenilsulfóxido com oxo cations: 1535 cm^{-1} (muito forte) estiramento ν_4 N-O; estiramento assimétrico NO_3 , ν_1 , para a banda em 1284 cm^{-1} , (também muito forte), em 1038 cm^{-1} (forte), estiramento simétrico, ν_3 ; e em 810 cm^{-1} (média), a deformação simétrica ν_6 . A ausência da banda ν_3 da nitrato iônico ao redor de 1360 cm^{-1} e seu desdobramento em ν_1 e ν_4 , respectivamente em 1284 e 1535 cm^{-1} sugere a coordenação do nitrato. O mesmo critério usado por HOLANDA E COLABORADORES¹²⁻¹⁴.

Baseando-se nas observações acima, mencionadas com a identificação da coordenação ou não do grupo nitrato, pode-se tirar as seguintes sugestões:

a) A ausência da banda em aproximadamente 1390 cm^{-1}

seria uma característica do íon nitrato livre.

b) O aparecimento de duas bandas, a primeira numa região mais alta ($1480-1510\text{ cm}^{-1}$) e outra na região mais baixa ($1258-1310\text{ cm}^{-1}$), caracteriza o nitrato coordenado.

c) A existência de uma banda em torno de 800 cm^{-1} também evidencia o nitrato coordenado.

d) A ocorrência de duas bandas em 700 e 750 cm^{-1} , corresponde ao nitrato coordenado, enquanto uma única banda em aproximadamente 720 cm^{-1} , está relacionada à especie iônica.

4.4.6 - ESPECTROS INFRAVERMELHO DOS LIGANTES E DOS COMPLEXOS

Os espectros infravermelho dos ligantes 1,2 - bis (metilsulfinil)etano (BMSE); 1,2-bis(étilsulfinil)etano (BESE) e 1,2-bis(propilsulfinil)etano (BPSE), na região 4000 a 200 cm^{-1} , estão apresentados nas figuras 3, 4, 5, enquanto os dos respectivos complexos são apresentados nas figuras 6, 7 e 8. Examinando-se estes espectros nota-se o aparecimento de uma banda forte em 1010 cm^{-1} para o BMSE, 1011 cm^{-1} para o BESE e em 1005 cm^{-1} para o BPSE, que são características da frequência de estiramento do grupo sulfóxido ($S=O$). Observa-se, também, que nos complexos esta banda é deslocada para região de menor número de onda, evidenciando a ocorrência da ligação através do

átomo de oxigênio^{56,58}. A tabela 9 mostra os valores desta banda nos complexos bem como a variação da mesma em relação ao sulfoxido livre.

TABELA 9 Deslocamento da frequência de estiramento $\nu(S=0)$

COMPLEXOS	$\nu(S=0) \text{ cm}^{-1}$	$\Delta(S=0)$
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BMSE}$	980	- 30
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BESE}$	960	- 51
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BPSE}$	968	- 37

A banda aguda em 1118 cm^{-1} (BMSE), 1121 cm^{-1} (BESE) e 1113 cm^{-1} (BPSE), todas de intensidade média, pode caracterizar a forma diastereoisomera meso, nesses ligantes, segundo HULL E BARGAR²⁰, também mencionadas por HOLANDA¹¹, SÁ¹⁶ e ANDRADE²¹. A atribuição desta banda não está esclarecida, constatando-se apenas que a mesma não aparece na forma racêmica dos ligantes.

As bandas na região 392 cm^{-1} (BMSE), 395 cm^{-1} (BESE) e 395 cm^{-1} (BPSE), segundo JOHNSON E WALTON⁷⁹, estudando dimetilsulfoxido, podem ser atribuídas às deformações simétrica e assimétrica para a ligação C-S-O. Estas mesmas atribuições foram feitas, também, por BERNEY E WERBER⁶⁹.

Em 689, 671 e 679 cm^{-1} , bandas de intensidade média, para o BMSE, BESE e BPSE, respectivamente, podem ser atribuidas à frequência de estiramento C-S^{4,56}.

Analizando os espectros na região 1500-1350 cm^{-1} do ligante livre, verifica-se o aparecimento de duas bandas características do estiramento C-H(Nujol) do grupamento -CH₂- e -CH₃, os quais coincidem com a frequência ν_1 , correspondente ao estiramento simétrico NO₂^{37,77}, que aparece nessa região, nos compostos obtidos, como se pode observar nas figuras 6, 7 e 8.

A absorção ν_4 , estiramento assimétrico NO₂^{37,77}, aparece desdobrada na região entre 1270 a 1315 cm^{-1} pouco resolvida, com intensidade média, não existente nos espectros dos ligantes.

Em aproximadamente 1030 cm^{-1} , nos complexos, pode se notar uma banda fraca, atribuída^{37,38,39,77} ao estiramento simétrico ν_2 (N-O), que também é pouca definida em virtude das absorções do ligante livre.

A banda em 800 cm^{-1} , média, nos complexos formados, é atribuída^{38,39,77} à frequência ν_6 , deformação fora do plano do grupo nitrato, enquanto que a banda em 730 cm^{-1} para o complexo com BMSE, 737 cm^{-1} para o BESE e em 732 cm^{-1} para o complexo com BPSE, deve corresponder a deformação assimétrica N-O, ν_5 . Na região 700-710 cm^{-1} o ombro para o complexo com BESE e uma banda fraca para o BMSE e BPSE, pode ser atribuída a deformação simétrica da ligação N-O, ν_3 .

A ausência da banda entre 1350-1390 cm^{-1} seria indicativo de nitrato coordenado. Entretanto, não podemos confirmar a existência ou ausência de tal banda em virtude do ligante absorver também nesta região. Contudo, constata-se a existência de uma banda na região 1270-1315 cm^{-1} e em 800 cm^{-1} , os quais não aparecem nos ligantes livres, evidenciando^{38,39,41,71,76} a coordenação do grupo nitrato.

Baseando-se, também, no critério²⁸ que emprega a diferença entre valores numéricos das frequências de estiramento $\nu_4(\text{N-O})$ e $\nu_1(\text{N-O})$, apresentadas na tabela 10, verifica-se que este gradiente é um pouco elevado, indicativo portanto de um grau médio de caráter covalente do grupo nitrato.

TABELA 10 Diferença entre $\nu_4 - \nu_1$, segundo FERRARO²⁸ para o grau de covalência do grupo nitrato.

COMPOSTOS	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_4(\text{cm}^{-1})$	$\Delta(\nu_4 - \nu_1)$
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BMSE}$	1455-1465	1282-1328	173-137
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BESE}$	1456-1468	1295-1319	161-149
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BPSE}$	1459-1469	1290-1310	169-159

Na região abaixo de 500 cm^{-1} , são observadas três bandas no ligante livre: $322, 370, 400\text{ cm}^{-1}$ (BMSE); $360, 380, 399\text{ cm}^{-1}$ (BESE); e $355, 382, 405\text{ cm}^{-1}$ (BPSE). Estas bandas se convertem em apenas duas no complexo com BPSE ($395, 447\text{ cm}^{-1}$) e três no derivado do BESE ($328, 351, 392\text{ cm}^{-1}$). No complexo derivado do BESE, ocorre o desdobramento em quatro bandas: $395, 420, 450$ e 480 cm^{-1} .

Como foi verificado na discussão do item precedente (4.4.4), sobre a atribuição da banda da ligação M-O, a coordenação pode ser efetuada pelo oxigênio do ligante bem como pelo oxigênio do grupo nitrato. Por comparação com os dados existentes na literatura, pode-se, atribuir^{4,62,63} as bandas na região de $320-500\text{ cm}^{-1}$ como pertencentes à ligação metal-oxigênio do grupo sulfóxido. Poder-se-á atribuir, também, as bandas em $212, 238\text{ cm}^{-1}$ (complexo com BMSE); $210, 235\text{ cm}^{-1}$ (complexo com BPSE); e $215, 233, 249\text{ cm}^{-1}$ (para o complexo com BESE), segundo FERRARO E WALKER^{37,71,72}, provavelmente à ligação metal-oxigênio do grupo nitrato. Entretanto, como estas bandas são extremamente fracas e que, as bandas atribuídas à ligação metal-oxigênio do ligante, podem ocorrer acoplamentos com vibrações C-S-O e C-S-C na mesma região, não é possível fazer uma atribuição mais conclusiva quanto à frequência Th-O, quer seja o átomo oriundo do dissulfóxido ligante, quer do nitrato.

De acordo com o que foi previamente apresentado, não se pode decidir se o grupo nitrato coordenado está atuando como ligante mono, bidentado ou por ponte, somen-

te levando-se em conta os dados na região infravermelho.

No caso dos compostos com tório, baseado em dados de espectroscopia infravermelho, Raman, como também nos de raios-X, o modelo mais comum de coordenação do grupo-nitrato é como ligante bidentado (tabela-3). Nos compostos aqui estudados não se exclui a possibilidade de, por encontrar-se quatro ânions nitratos por fórmula mínima dos complexos, tê-los acoplados ao metal de maneira diferente e, consequentemente, com simetrias diferentes, tornando-se, assim, irrealística a atribuição, dada a sua não equivalência.

Os actinídeos são metais que podem apresentar valores elevados quanto ao seu número de coordenação. O tório normalmente pode apresentar^{30,34,38} coordenação de dez a doze. Os γ -dissulfóxidos utilizados neste trabalho são moléculas potencialmente bidentadas. Portanto, considerando-se o íon nitrato atuando como espécie bidentada, sugerimos o número de coordenação 12 para o átomo de tório, nos complexos aqui investigados.

Na tabela 11 são apresentadas as frequências observadas nos espectros na região infravermelho na faixa $1600 - 200 \text{ cm}^{-1}$ dos ligantes (na forma meso) e seus respectivos complexos com nitrato de tório (IV).

TABELA 11 Absorções, dos ligantes e complexos, observadas na região de 1600 - 200 cm^{-1} no IV (cm^{-1})

COMPOSTOS	ABSORÇÕES
LIGANTE BMSE	1470sh, 1450vs, 1430sh, 1380s, 1297s, 1262s, 1209s, 1138sh, 1118s, 1010vs, 945s, 770m, 710m 689s, 659m, 400m, 370m, 322m.
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BMSE}$	1470vs, 1455sh, 1410w, 1380s, 1328s, 1282s, 1150w, 1030m, 980vs 940sh, 800m, 730s, 710s, 392s, 380sh, 351m, 328s, 309vw, 300vw 280vw, 270vvw, 255vw, 245vw, 238vw, 212vw.
LIGANTE BESE	1470sh, 1450vs, 1420sh, 1380s, 1320s, 1270s, 1249s, 1203vw, 1138sh, 1121s, 1040sh, 1011vs, 969s, 790s, 760s, 742s, 710s, 671s, 640s, 508w, 489w, 399s, 380s, 360s, 240vvw, 235vvw, 225vvw.
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BESE}$	1508s, 1470vs, 1456vs, 1410sh, 1380s, 1319s, 1295s, 1040s, 1000sh, 960vs, 882sh, 801m, 775w, 739s, 710s, 480w, 450w, 429m, 395w, 375sh, 350vw, 340vw 320vw, 300w, 282vw, 270vw, 255w 249w, 233w, 215m.
LIGANTE BPSE	1470sh, 1452vs, 1430s, 1380s, 1300m, 1288m, 1239w, 1113s, 1085m, 1055s, 890w, 855s, 765s, 737s, 709m, 679m, 405s, 382s, 355s.

TABELA 11 Continuação.

COMPOSTOS	ABSORÇÕES
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BPSE}$	1520sh, 1510sh, 1470vs, 1459sh 1410sh, 1380s, 1310br, 1290m, 1060sh, 1039sh, 968vs, 804sh, 800m, 733s, 710s, 447w, 395m, 355vvw, 335vvw, 325vvw, 305vvw 295vvw, 255vvw, 235vw, 210vw.

OBS: vs-muito forte, s-forte, m-média, w-fraca, vw-muito
fraca, vvw-muito fraca, sh-ombro, br-larga.

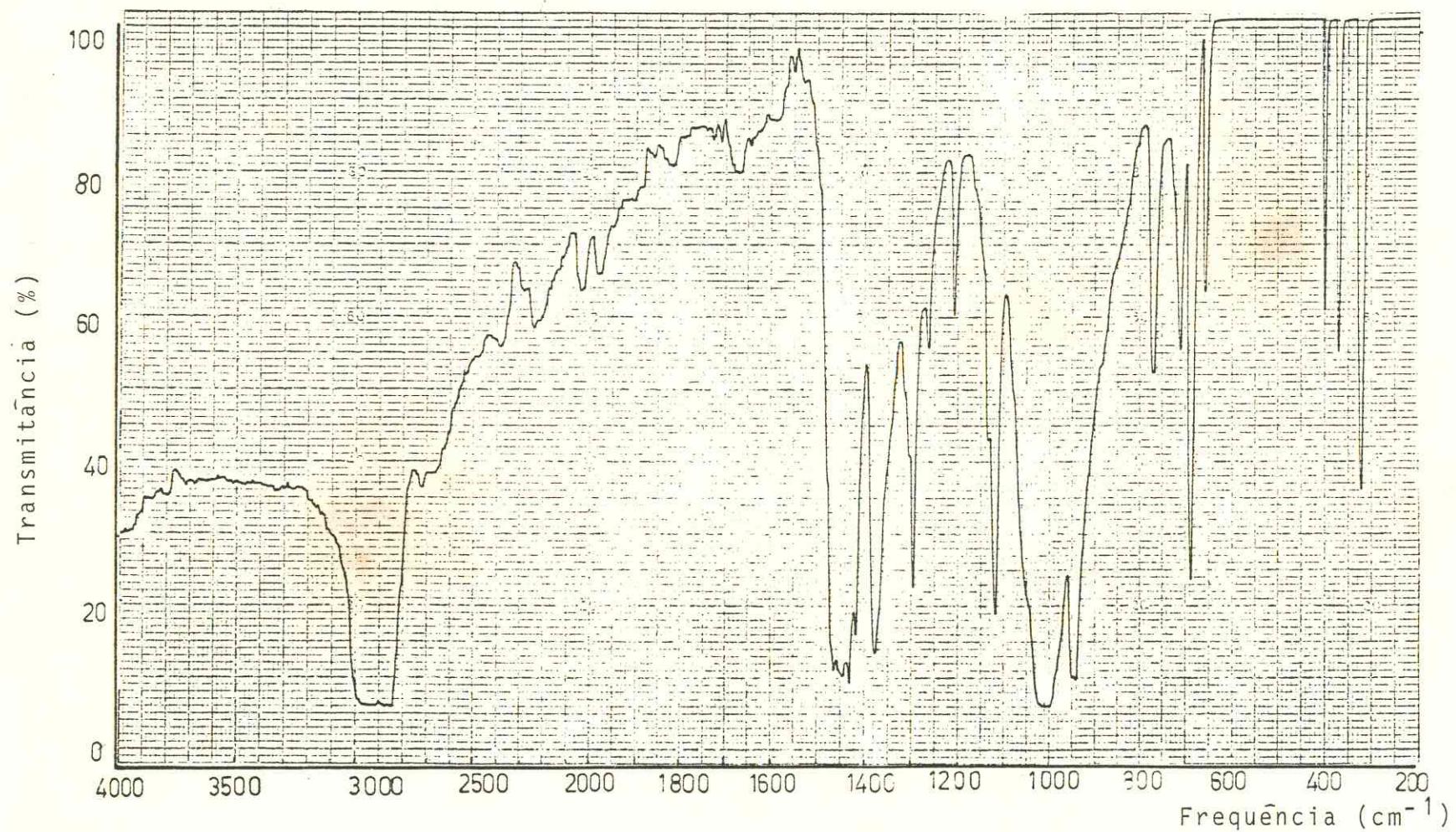


Figura 3 Espectro infravermelho, em Nujol, do ligante
1,2-bis(metilsulfinil)etano (BMSE).

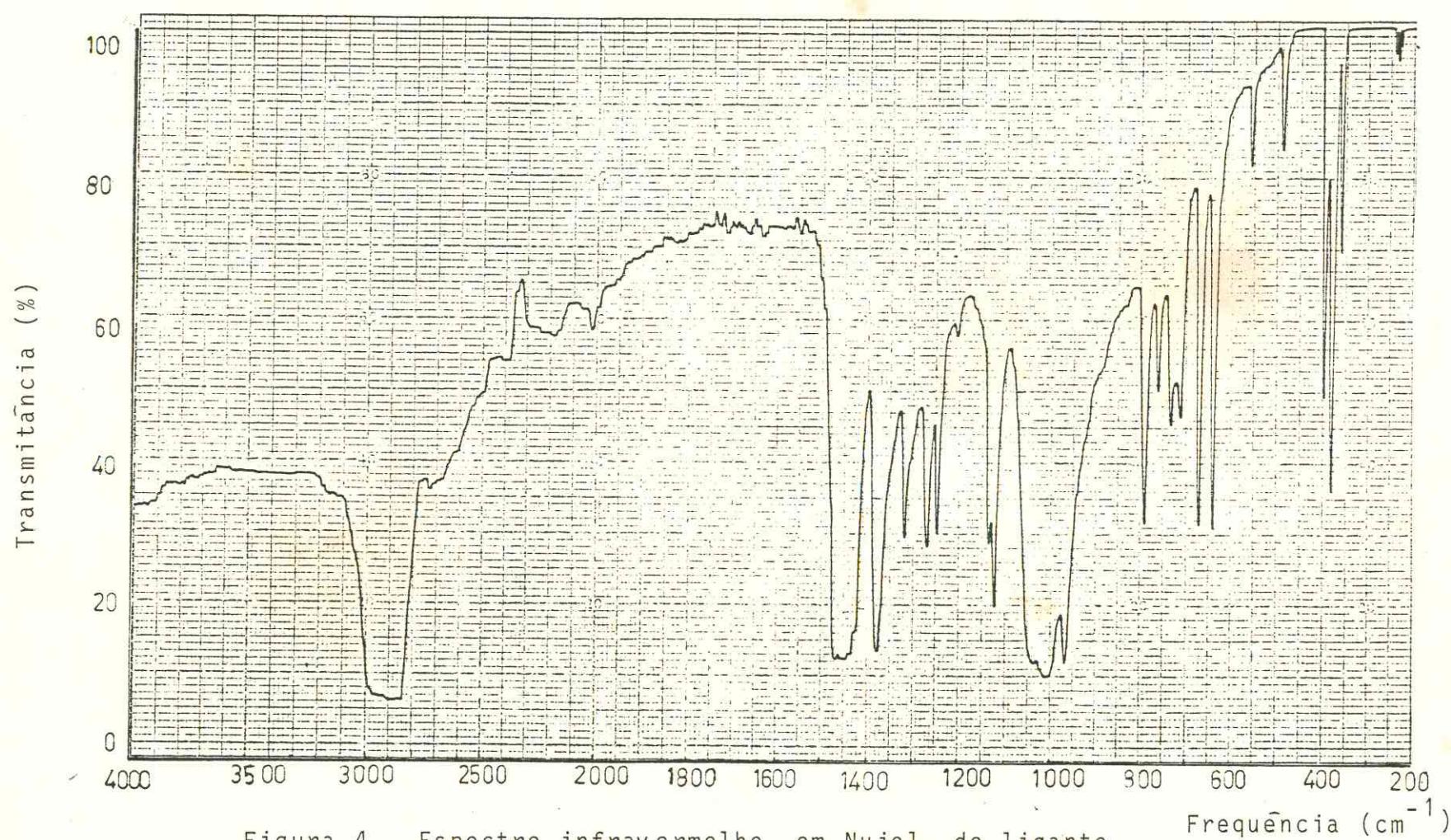


Figura 4 Espectro infravermelho, em Nujol, do ligante
1,2-bis(etilsulfinil)etano (BESE).

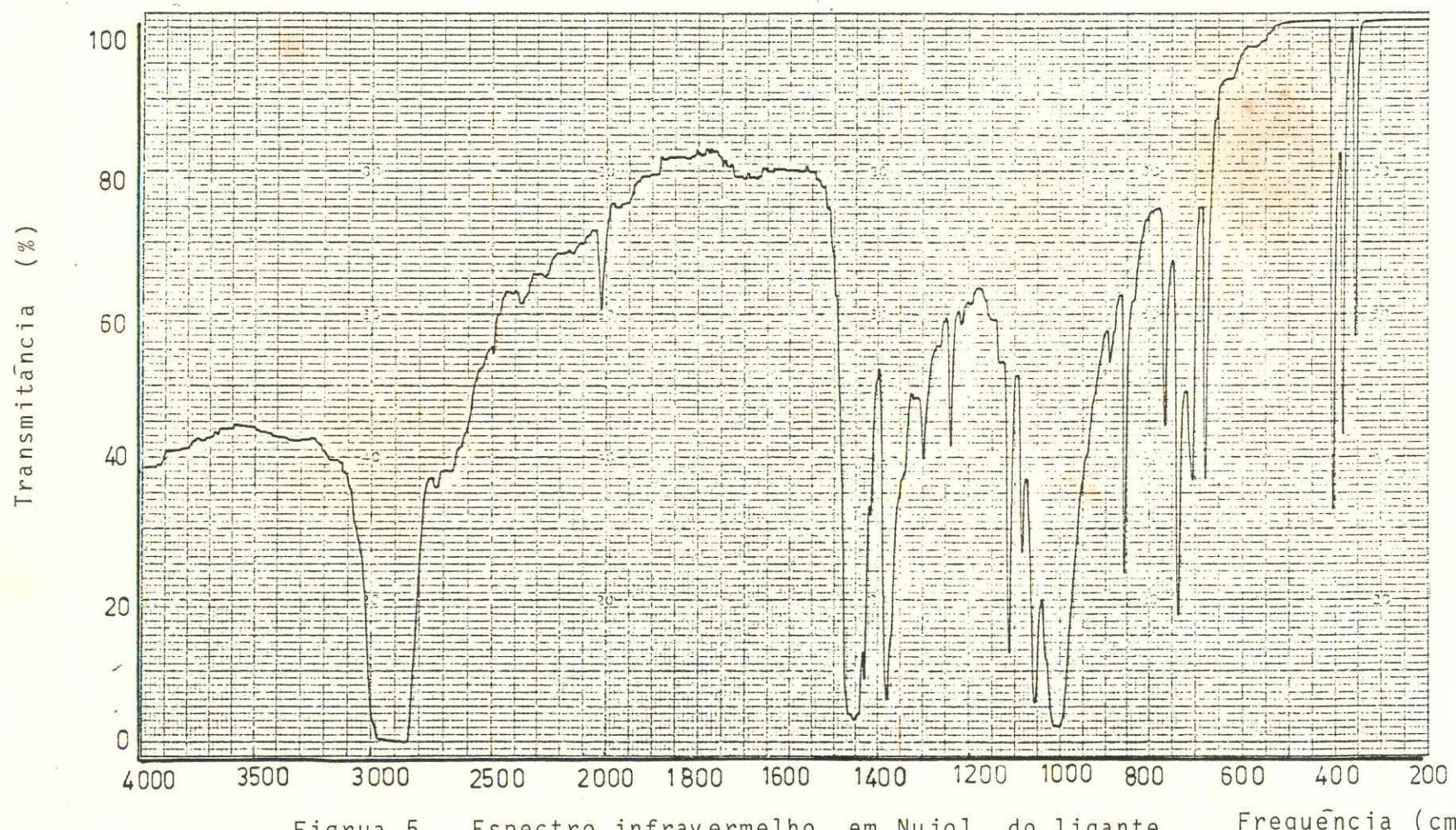


Figura 5 Espectro infravermelho, em Nujol, do ligante
1,2-bis(propilsulfinil)etano (BPSE).

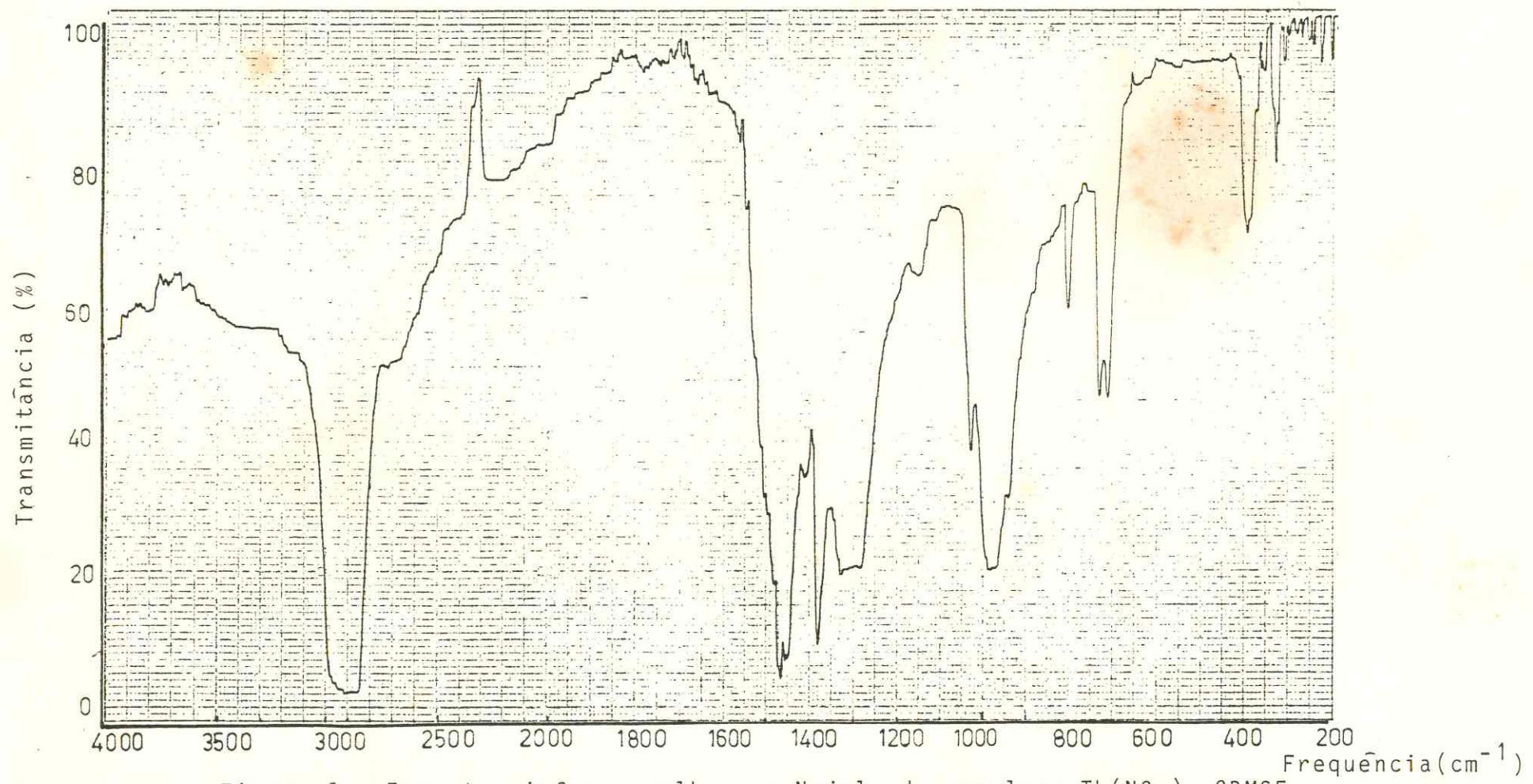


Figura 6 Espectro infravermelho, em Nujol, do complexo $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BMSE}$.

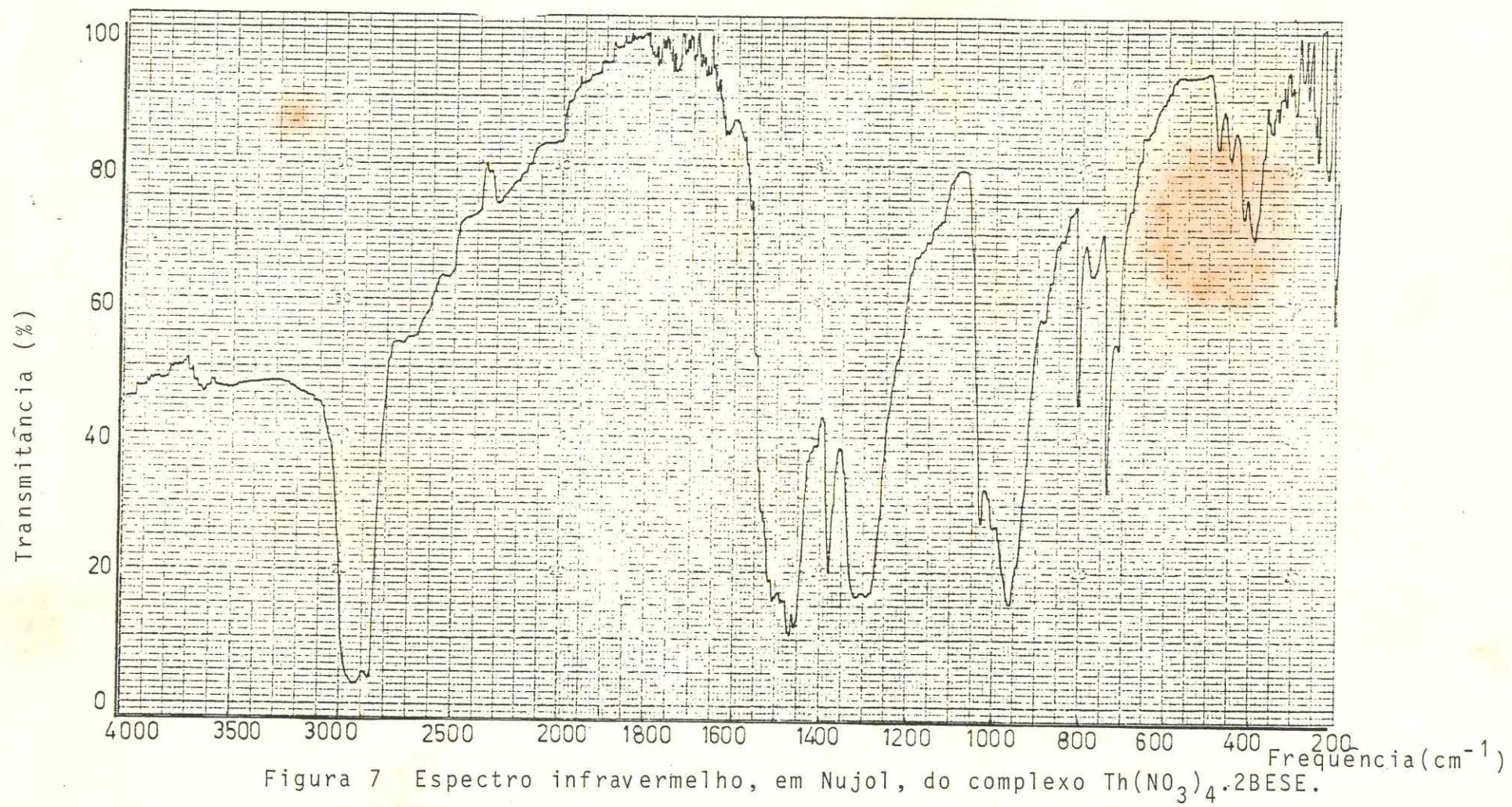


Figura 7 Espectro infravermelho, em Nujol, do complexo $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BESE}$.

Transmitância (%)

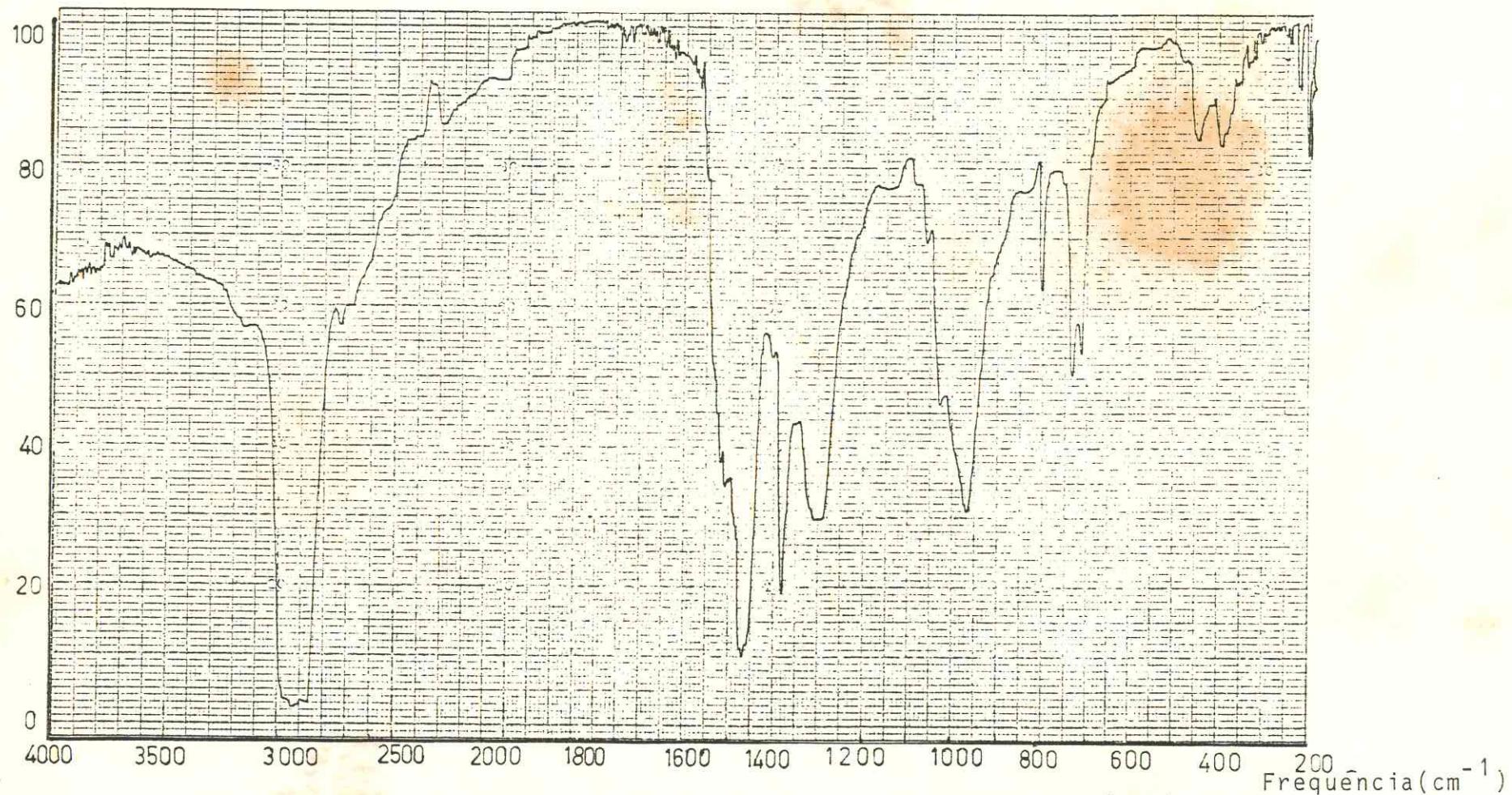


Figura 8 Espectro infravermelho, em Nujol, do complexo $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BPSE}$.

4.5 - MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA

As medidas de condutância tiveram como finalidade investigar se os ânions presentes nos complexos estavam ou não coordenados ao íon metálico.

Segundo GEARY⁸⁰, a escolha de solvente não aquoso para o uso em medidas de condutância, na caracterização de compostos de coordenação, deve obedecer certos critérios que veremos a seguir:

a) baixa viscosidade - o solvente com baixa viscosidade favorecerá uma maior mobilidade iônica.

b) alta constante dielétrica - para evitar grande interação eletrostática, que diminuiria o grau de dissociação e, consequentemente, a solubilidade do soluto eletrolítico.

c) baixa capacidade doadora - pois se o solvente for um bom agente coordenante, poderá competir com o ligante.

Qualitativamente, de acordo com o autor, os solventes acetronitrila, nitrometano e metanol satisfariam a tais critérios. Nas medidas de condutância dos complexos aqui estudados, utilizou-se o nitrometano pelo maior grau de solubilização apresentado por este solvente na dissolução dos três compostos, associado ao fato do mesmo ser um solvente facilmente purificável.

Para se determinar o tipo de eletrolito que está presente nas soluções, compara-se os valores obtidos com

âqueles apresentados por GEARY⁸⁰. Na tabela 12 mostra estes intervalos de condutância aceitáveis, para as medidas efetuadas nos três solventes mais usuais.

TABELA 12 Intervalos de condutância aceitáveis⁸⁰ para alguns solventes usuais, em solução 10^{-3} M (ohm^{-1} , cm^2 , mol^{-1})

NITROMETANO ACETONITRILA METANOL			
NÃO ELETRÓLITO	< 75	< 120	< 80
ELETRÓLITO 1:1	75-95	120-160	80-115
ELETRÓLITO 1:2	150-180	220-300	160-220
ELETRÓLITO 1:3	220-260	340-420	290-350
ELETRÓLITO 1:4	290-330	-	-

Essas medidas de condutância juntamente com outros métodos tais como: métodos analíticos e estudos espectrais na região de infravermelho, entre outros, é que nos darão subsídios para a determinação de dados estruturais dos compostos e nos levará à conclusão sobre a existência ou não de íons coordenados ao metal.

Levando-se em conta os valores de condutância maior determinados para os complexos obtidos, cujos dados são apresentados na tabela 13, pode-se sugerir um comportamento não eletrolítico dos mesmos, o que é indicação de

que em solução os grupos nitrato se apresentam associados ao íon actinídico ou seja, no estado sólido esses iânions se encontram coordenados ao íon central.

TABELA 13 Valores de condutância molar dos compostos obtidos em solução de nitrometano.

COMPOSTOS	CONCENTRAÇÃO $\times 10^{-3} M$	ΛM ($\text{ohm}^{-1}, \text{cm}^2, \text{mol}^{-1}$)
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BMSE}$	1,18	53,40
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BESE}$	0,99	52,54
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BPSE}$	1,04	12,80

Os valores encontrados neste trabalho, estão em perfeito acordo com os valores encontrados por ALVEY E COLABORADORES ³⁹ para os complexos entre nitrato de tório(IV) e alguns monossulfôxidos.

4.6 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

4.6.1 - INTRODUÇÃO

A termogravimetria⁸¹ é um método analítico na qual se estuda a variação de massa de um sistema em função da temperatura. Uma determinada amostra quando é submetida à ação de calor, com temperatura aumentando em ritmo predefinido, libera produtos de decomposição voláteis, ocasionalmente uma perda de massa. Esta perda de massa é registrada por uma termobalança e os espectros térmicos (termogramas) são registrados.

Os termogramas caracterizam um sistema com base na variação das propriedades termodinâmicas e cinéticas das reações fisico-químicas. Neles encontram-se os patamares que indicam as fases estáveis (pêso) e as inflexões que significam a decomposição e/ou formação de compostos intermediários no correspondente intervalo de temperatura.

4.6.2 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS COMPOSTOS OBTIDOS

A análise termogravimétrica foi realizado num intervalo de temperatura de 20°C a 800°C, na atmosfera de nitrogênio, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

A tabela 14 mostra os valores dos intervalos de temperatura correspondentes às perdas de massas e aos percentuais dos dados estequiométricos, encontrados através dos patamares e inflexões dos termogramas.

Observando as curvas termogravimétricas (figuras

9, 10 e 11) para os dissulfóxidos complexos derivados do BMSE, BESE e BPSE, respectivamente, pode-se notar semelhanças entre elas. Estas curvas apresentam, numa análise global, dois patamares de decomposição. Para a primeira inflexão, os dados sugerem que seja proveniente da perda de massa de uma molécula do ligante dissulfóxido e a segunda inflexão oriunda da perda de massa de uma outra molécula do ligante. Já com o derivado do BPSE, a decomposição ocorre de modo mais indefinido, provavelmente por ter este derivado o radical alquila mais pesado. Estes dados mostram-se coerente com a formulação apresentada para esses complexos, quanto a relação metal-ligante, que é 1:2.

Como foi mencionado no item 3.2, é sugerido^{39,40} uma hidrólise do composto de tório antes de sua calcinação, para obtenção do ThO_2 como produto final. Na determinação termoanalítica, este procedimento não pode ser adotado em virtude da própria essência do estudo. Como pode ser verificado nas figuras, os compostos em estudo continuam perdendo massa com a elevação da temperatura. Pode-se supor que isto seja decorrente da decomposição do íon nitrato, a qual fornece como resíduo final uma mistura de ThO_2 com produtos de decomposição dos nitratos, ou mesmo o oxi-nitrato $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2$, cujo teor apresenta-se concordante com os cálculos teóricos obtidos a partir dos termogramas.

TABELA 14 Resultados das curvas termogravimétricas

COMPOSTOS	MASSA INICIAL (mg)	INTERVALO DE TEMPERATURA (K)	1ª PERDA DE MASSA (%) TEÓR - EXP.	INTERVALO DE TEMPERATURA (K)	2ª PERDA DE MASSA (%) TEÓR - EXP.	RESÍDUO (%) a TEÓR.-EXP.
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BMSE}$	0,694	456,4-490,0	19,56-21,50	656,6-692,0	39,12-38,80	47,18 48,10
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BESE}$	0,702	447,6-489,6	21,58-24,00	663,6-710,0	43,16-38,50	44,05 47,10
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BPSE}$	0,690	430,0-488,8	23,35-27,00	638,8-688,0	46,70-40,00	41,30 44,00

a - O cálculo do resíduo corresponde ao composto $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2$.

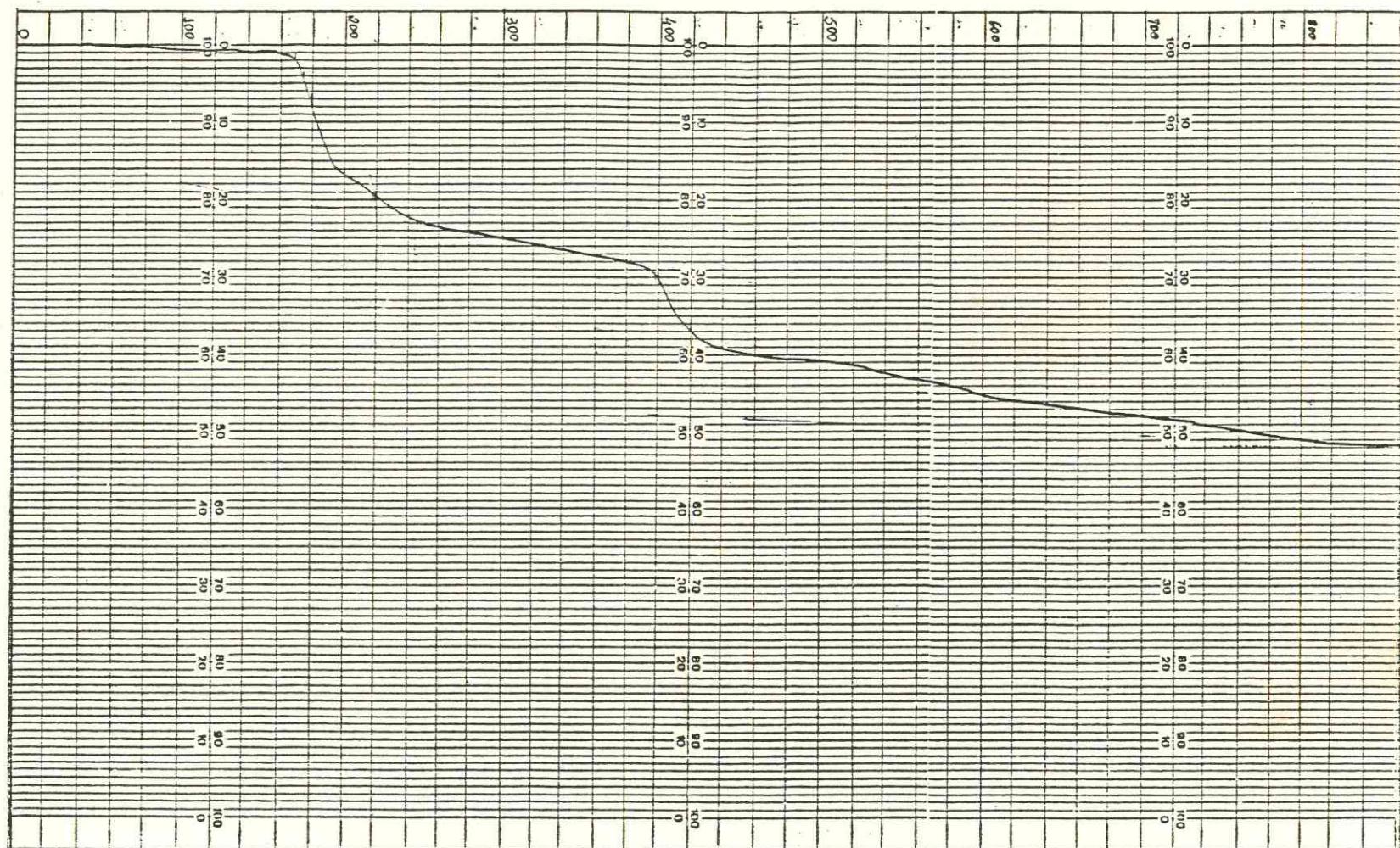


FIGURA 8 Curva termogravimétrica do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BMSE}$

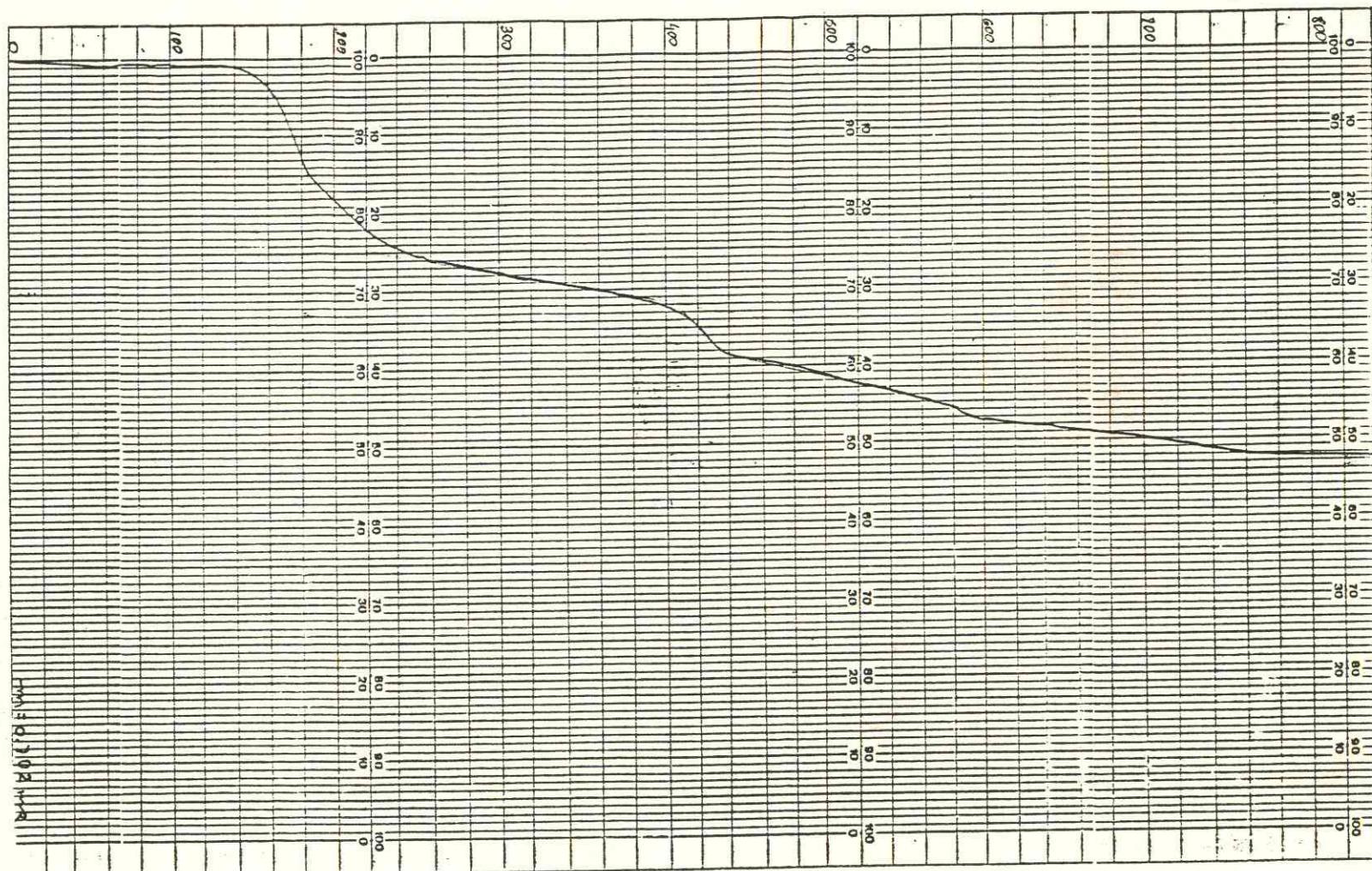


FIGURA 9 Curva termogravimétrica do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BESE}$

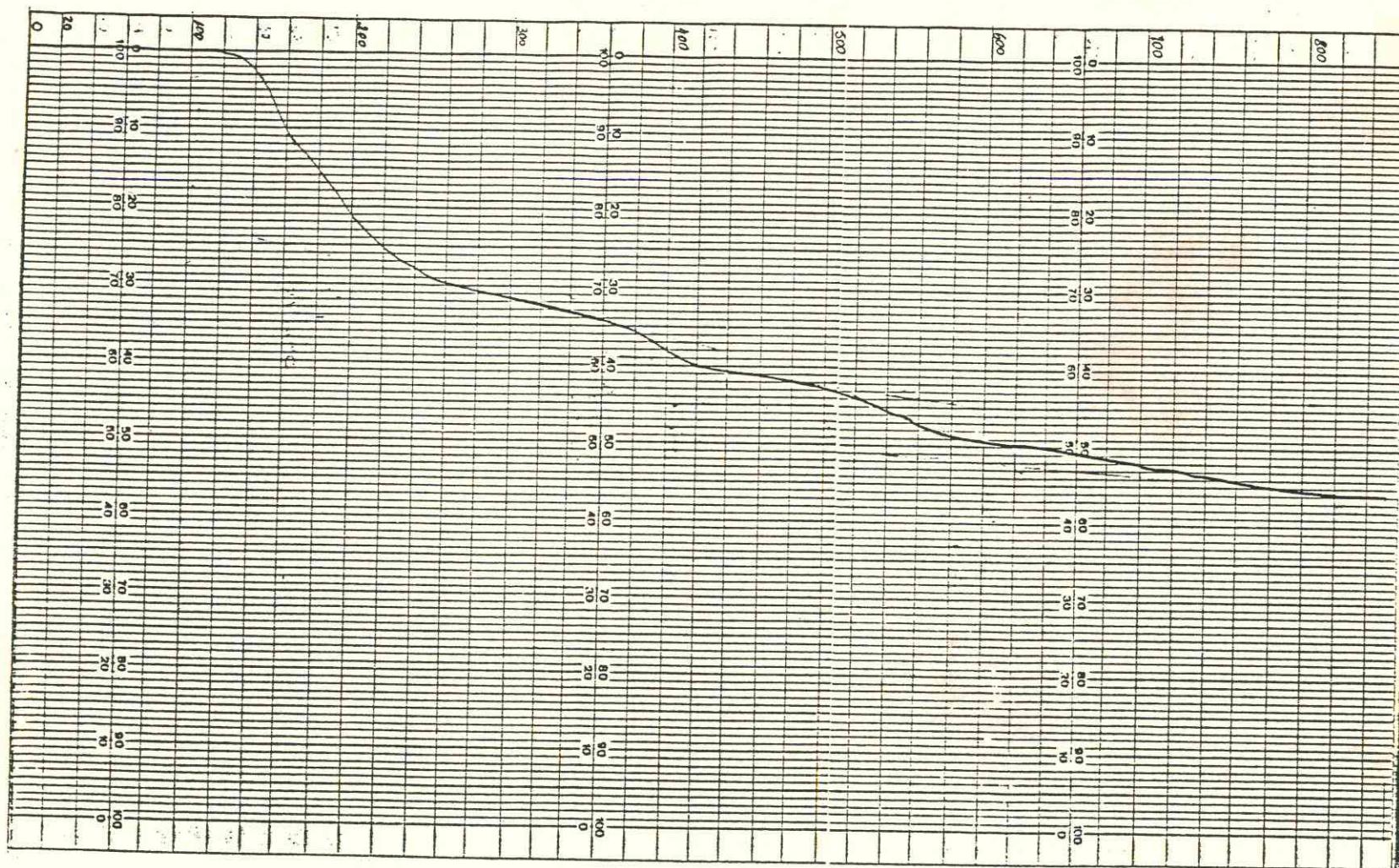


FIGURA 10 Curva termogravimétrica do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BPSE}$

4.7 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

4.7.1 - INTRODUÇÃO

Raios-X são radiações eletromagnéticas⁸² da mesma natureza que a luz, mas de comprimento de onda muito menor. A região de raios-X é geralmente considerada como a parte do espectro eletromagnético compreendida entre 10 a 10^4 pm (0,1 a 100 Å). Em termos de energia, a região de raios-X cobre o intervalo de 10^2 a 10^5 eV.

A difração de raios-X, utilizando o método em pó, tem amplas aplicações, entre elas as principais são:

- o método em pó proporciona uma forma de investigação da cristalografia dos cristais em pó, independente do tamanho destes.

- como os diagramas de difração de pó são característicos de substâncias cristalina, o método de pó pode ser usado como meio de identificação de cristais.

A técnica do método em pó é, em geral, simples, necessita de pouco material e é uma técnica não destrutiva. A amostra é preparada em forma de um pó fino, colocada num suporte com uma camada delgada (cerca de 1,0mm) e inserida no caminho dos raios-X. A amostra pulverizada contém tantas partículas que haverá algumas orientadas em cada posição possível, em relação ao feixe de raios-X. Portanto, haverá raios difratados correspondentes a todos os conjuntos de planos nos cristais.

4.7.2 - DIFRATOGRAMAS DOS COMPOSTOS OBTIDOS

Os valores obtidos dos diagramas de raios-X dos compostos obtidos são apresentados na tabela 15. Na confecção desta tabela utilizou-se os vinte pontos de maior intensidade, relacionando-os com as respectivas distâncias interplanares (d) em angstrons. As intensidades relativas (I/I_0) foram obtidas a partir das avaliações das posições das linhas nos difratogramas, sendo que atribuiu-se 100 a linha mais intensa (I_0).

Na literatura inexistem publicações relacionadas com os compostos em estudo, principalmente em se tratar de dissulfóxidos. Mesmo no J.C.P.D.S.⁸³ (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), não foi encontrado nada que pudesse correlacioná-los.

Observa-se que os difratogramas apresentados nas figuras 12, 13 e 14 resultaram bem diferentes para cada composto formado e que poucas linhas são coincidentes, o que atribui-se a arranjos cristalinos diferentes, para cada complexo estudado.

TABELA 15 Dados das distâncias interplanares e respectivas intensidades relativas

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BMSE}$		$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{BESE}$		$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{BPSE}$	
d (A)	I/I_0	d (A)	I/I_0	d (A)	I/I_0
8,72	100	9,78	31,4	12,69	66,4
8,31	14	9,19	90,4	12,30	79,4
7,55	78	8,77	47,3	11,35	100,0
7,20	33	8,48	69,6	8,94	29,9
6,87	61	8,17	67,4	8,42	23,2
6,27	20	7,69	16,0	7,24	24,1
5,15	08	7,36	68,3	7,08	27,6
4,97	16	7,04	100,0	6,53	17,0
4,70	08	6,71	21,5	6,44	14,3
4,45	10	6,52	28,3	4,37	24,1
4,39	22	6,27	16,0	4,29	15,6
4,34	43	5,24	19,7	4,00	16,6
4,12	22	5,01	13,2	3,95	17,6
4,08	15	4,94	19,2	3,91	14,1
3,81	32	4,79	16,6	2,95	13,2
3,73	08	4,68	17,9	2,79	14,8
3,61	13	4,59	10,5	2,63	14,8
3,41	07	4,16	28,3	2,55	11,2
3,38	06	3,99	24,1	1,98	10,6
3,31	12	3,87	23,0	1,94	11,4

SAMPLE NAME: BMSE

TARGET : Cu

VOL and CURR: 40KV 20nA

SLITS : DS 1 RG 15 55 1

SCAN SPEED: 4 DEG/MIN.

STEP/SAMPLE : 0.02 DEG

PRESET TIME: 0 SEC

FILE NAME : 16032100

OPERATOR : WAW

COMMENT : 1

DATE: 88.08.25

SMOOTHING NO.: 11

THRESH. INTEN.: 26 CPS

2nd DERIV.: 352 CPS/(DEGxDEG)

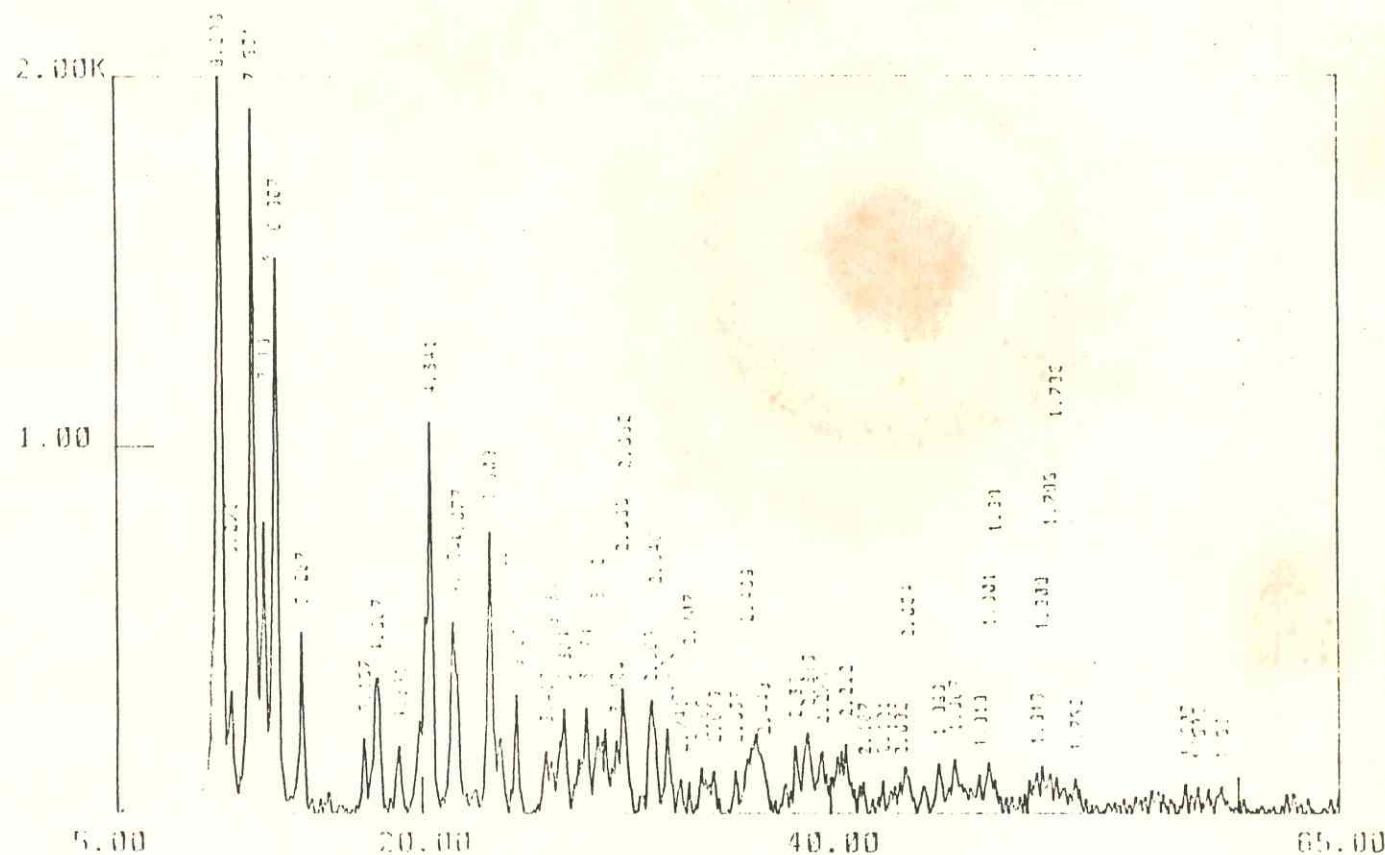
WIDTH: 1.12 DEG

B.G. ISAMP. I : 32

B.G. CYCLE: 32

OUTPUT FILE : 1

X-ray Diffractogram BMSE



GILBERT THOMAS BROWN

Table 1. Summary

VOL. AND UVR: TUM. RELAT.

A.115 1971 K. 15 55 1

Scallop SELLING IN THE U.S.

SIEBZIGSTE DER DRUG

ERIK H. HU, M.D.

Full Moon .013
New Moon .005

OPERATOR COMMUTATION

0411.03.03.22

SHOOTING NO. 13

SHREWDHORN, 100 CPS.

2nd DERIV. : 151 CP57 (DEGxDL)

WIDTH: 12 DUG

F. 1 : 32

B.G. (CYCLE) : 52

OUTPUT FILE .BEG

Sample Name : BESE

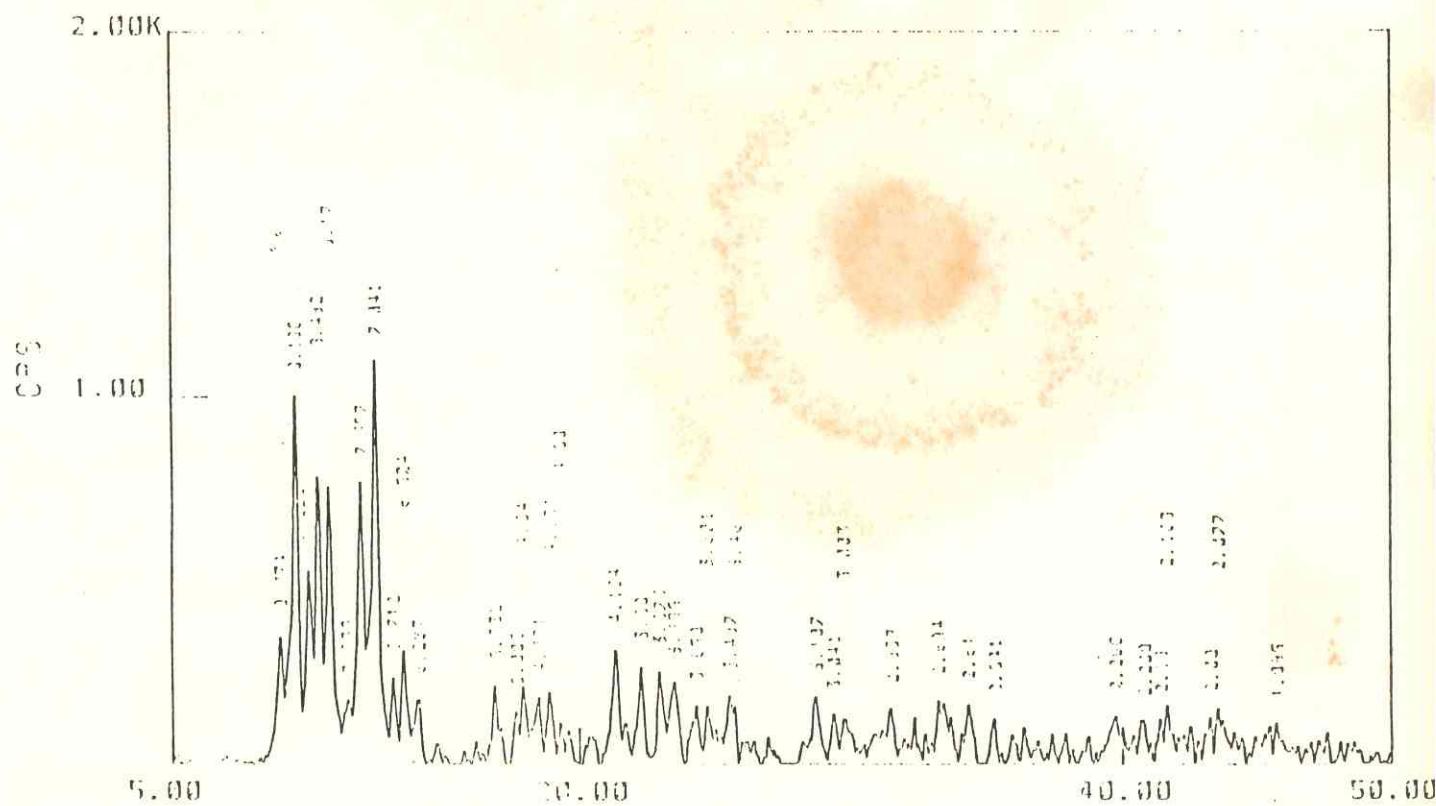


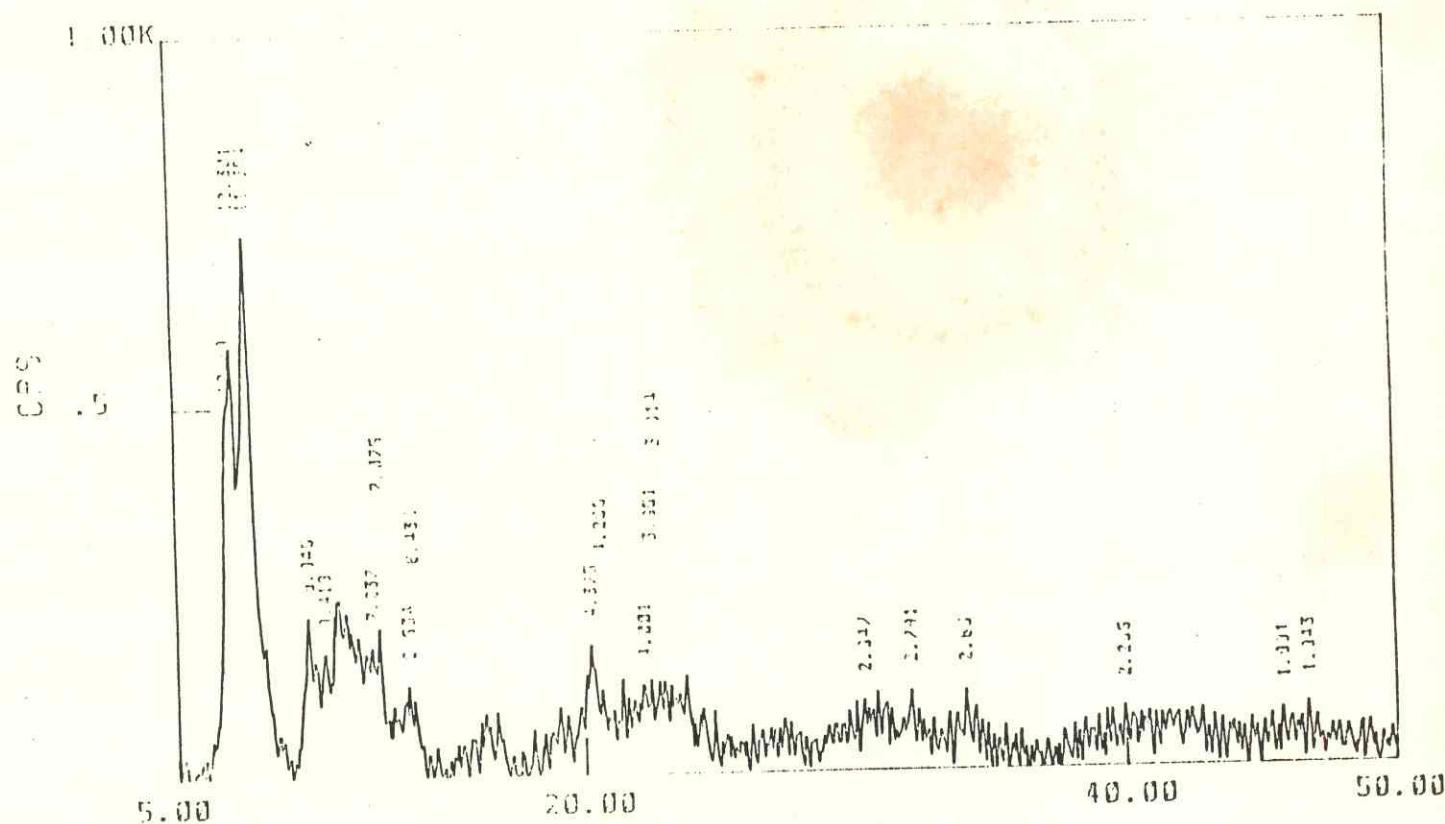
FIGURA 13 Difratograma de raios-X do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{BESE}$

SAMPLE NAME : BFSE
 TARGET : Co
 VOL and CURR : 40KV 10mA
 SLITS : DS 1 RS 15 SS 1
 SCAN SPEED: 4 DEG/MIN.
 STEP/SAMPLE : 0.02 DEG
 PRESET TIME: 0 SEC
 FILE NAME : 0035100
 OPERATOR : SIM
 COMMENT :

DATE: 68.08.25

SMOOTHING NO.: 11
 THRESH. INTEN.: 88 CPS
 2nd DERIV.: 352 CPS/(DEGxDEG)
 WIDTHS: 12 DEG
 B.G. ISHIFT: 32
 B.G. CYCLES: 32
 OUTPUT FILE : BFSE

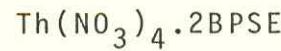
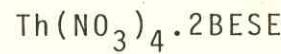
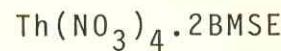
Sample Name : BFSE



5 - RESUMO

Foram estudados compostos sólidos formados a partir da interação entre nitrato de tório(IV) tetrahidratado e a forma meso dos dissulfóxidos 1,2-bis(metilsulfinil) etano (BMSE), 1,2-bis(etilsulfinil)etano (BESE) e 1,2-bis(propil sulfinil)etano (BPSE).

A análise de alguns constituintes destes complexos sugeriu as seguintes formulações:



Os compostos foram caracterizados por medidas do intervalo de fusão, solubilidade e de condutância molar eletrolítica, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica e difração de raios-X (método do pó).

Estes complexos apresentam decomposição sem fusão. São levemente higroscópicos e mostram-se solúveis em nitrometano e parcialmente solúveis em acetonitrila, etanol e metanol.

Medidas de condutância molar foram efetuadas em solução milimolar em nitrometano e indicam comportamento não eletrolítico.

Os espectros na região do infravermelho, obtidos em suspensão de Nujol e entre janelas de Iodeto de Césio, na faixa de $4000-200\text{cm}^{-1}$, mostraram em todos os complexos um

deslocamento da banda de estiramento ($S=0$) para região de menor frequência, em relação ao sulfóxido livre, evidenciando a coordenação através dos átomos de oxigênio. Não se pode atribuir com exatidão a banda referente à interação Th-O, por estas bandas (abaixo de 500cm^{-1}) apresentarem uma baixa intensidade e pouca resolução. As bandas relacionadas com o íon nitrato sugerem que o mesmo está coordenado ao íon metálico, provavelmente de modo bidentado. Consequentemente, um número de coordenação 12 é proposto para os três complexos.

Os dados da termogravimetria revelam dois patamares de decomposição, cuja estimativa sugere a liberação das duas moléculas do dissulfóxido, deixando como resíduo final provavelmente o $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2$.

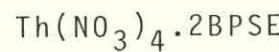
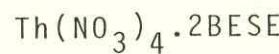
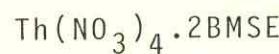
Os difratogramas de raios-X (método em pó) mostram que todos os compostos são cristalinos, embora exibam arranjos estruturais diferentes.

Levando-se em consideração a substituição do radical alquila nos complexos, não houve nenhuma característica marcante que pudesse correlacioná-los.

ABSTRACT

Solid compounds formed from interaction between thorium(IV) nitrate tetrahydrate and the disulfoxides: 1,2-bis(methylsulfinyl)ethane (BMSE); 1,2-bis(ethylsulfinyl)ethane (BESE) and 1,2-bis(propylsulfinyl)ethane (BPSE) all in the modification meso, were studied.

The chemical analysis of some their constituents are consistent with the following formulations:



These complexes were characterized by melting point, solubility, conductance measurements, infrared spectra, thermogravimetric analysis and diffraction powder patterns.

All of the complexes decompose without fusion. They are slightly hygroscopic and they are soluble in nitromethane and partially soluble in acetonitrile, ethanol and methanol.

Molar conductance measurements (milimolar solution in nitromethane) indicated that these complexes behave as non-electrolytes.

Infrared spectra in the region of $4000-200\text{cm}^{-1}$ (Nujol mulls, CsI windows) demonstrated that the stretching band S=O is shifted to lower frequency in all the com

plexes relative to free sulfoxide, implying coordination through oxygen atom. The Th-O band couldn't be assigned because the bands bellow 500cm^{-1} showed low intensity and poor resolution. The bands concerning to the nitrate ions suggest a coordination of this ion, probably a bidentate coordination. Consequently, a 12-coordination number is proposed for these three complexes.

The thermogravimetric data reveal two steps of decomposition, whose values suggest the liberation of the two disulfoxides molecules, leaving probably as final residue $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2$.

The x-ray diffraction powder patterns showed that all of the complexes are crystalline, although exhibit different structural arrangements.

Considering the substitution of alkyl radical in the complexes, we didn't find any characteristic which we could correlate them.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BACKER, H.J. E KEUNING, K.J. - Rec. Trav. Chim., 52, 499, 1933.
- 2 - OSÓRIO, V.K.L. E VANIN, J.A. - Quím. Nova, 6, 90, 1983.
- 3 - DUPREEZ, J.G.H.; STEYN, J.A. E BASSON, A.J. - J. South Afric. Chem. Inst., 21, 8, 1968.
- 4 - MADAN, S.K.; HULL, C.M. E HERMAN, L.J. - Inorg. Chem. 7, 491, 1968.
- 5 - MUSGRAVE, T.R. E KENT, G.D. - J. Coord. Chem., 2, 23, 1972.
- 6 - FILGUEIRAS, C.A.L.; CELSO, C.; COELHO, G.H. E JOHNSON, B.F.G. - Inorg. Nucl. Chem. Lett., 17, 283, 1981.
- 7 - FILGUEIRAS, C.A.L.; CELSO, C.; MARQUES, E.V. E JOHNSON, B.F.G. - Inorg. Chem. Acta, 59, 71, 1982.
- 8 - FILGUEIRAS, C.A.L. E CELSO, C. - Trans. Met. Chem. 9, 158, 1984.
- 9 - FILGUEIRAS, C.A.L. E MARQUES, E.V. - Trans. Met. Chem., 10, 241, 1985.
- 10 - ZIPP, A.P. E ZIPP, S.G. - J. Inorg. Chem., 42, 395, 1979.
- 11 - HOLANDA, J.A.P. - "Observações sobre a coordenação de íons lantanídios (III) com 1,2-bis(metilsulfinil)etano" Tese de Doutoramento, Universidade de São Paulo, 1978.
- 12 - HOLANDA, J.A.P.; ANDRADE, Z.M.; ALMEIDA, M.M.B.; CHAVES, J.T.V. E HOLANDA, M.I.D. - Anais do X Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo (São Paulo-Brasil), ACIESP, vol.1, 109, 1986.

- 13 - ANDRADE, Z.M. E HOLANDA, J.A.P. - Quim. Nova 9, 283, 1986.
- 14 - SÁ, E.B.P.; HOLANDA, M.I.D. E HOLANDA, J.A.P. - Inorg. Chim. Acta 139, 159, 1987.
- 15 - SÁ, E.B.P.; MELO, S.M. E HOLANDA, J.A.P. - Anais do 19º Congresso Iberoamericano de Química Inorgânica (Jalapa - México), 146-9, 1987.
- 16 - SÁ, E.B.P. - "Compostos de Coordenação entre o nitrato de dioxourânio(VI) e γ -dissulfóxidos" Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 1986.
- 17 - BELL, E.V. E BENNETT, G.M. - J. Chem. Soc. 3189, 1928.
- 18 - LOUW, R, E NIEUWENHUYSE, M. - Chem. Commun. 1511, 1968.
- 19 - CIQUINI, C.; COLONNA, S. E TADDEI, F. - Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 27, 231, 1969.
- 20 - HULL, M.C. E BARGAR, T.W. - J. Org. Chem. 40, 3152, 1975.
- 21 - ANDRADE, Z.M. " Compostos de Coordenação entre íons lantanídios(III) e o ligante 1,2-bis(propilsulfinil) etano, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 1984.
- 22 - HUANG, Z.; ZHENG, R.; WANG, J. E ZHANG, Z. - Wuji Huaxue 2(1), 54, 1986, CA 107:50767d.
- 23 - HUANG, Z. E ZHANG, Z. - Wuji Huaxue 2(2), 64, 1986, CA 107:50766c.
- 24 - ZHANG, K. E XUE, Q. - Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao 8(3), 204, 1987, CA 107:14638h.
- 25 - OSÓRIO, V.K.L.; GAMBARDELLA, M.T.P. E SANTOS, R.M.A. Simpósio Nacional de Química Inorgânica (IV), Rio de

- Janeiro (Brasil), 1988, p.15, Livro de Resumos.
- 26 - HOLANDA, J.A.P. E CHAVES, J,T.V. - Ciéncia e Cultura 40, 444, 1988. Suplemento.
- 27 - KATZ, J.J. E SEABORG, G.T. - "The Chemistry of the Actinide Elements", John Wiley & Sons. Inc., New York, 1960.
- 28 - FERRARO, J.R. - J. Molec. Spect., 4, 99, 1960.
- 29 - ADDISON, C.C.; LOGAN, N.; WALLWORK, S.C. E GARNER, C.D. - Quart. Rev. 25, 289, 1971.
- 30 - BROWN, D. - "The Chemistry of the Actinides" In: Comprehensive Inorganic Chemistry, Chapter 45, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- 31 - FERRARO, J.R.; KATZIN, L.I. E GIBSON, G. - J. Amer. Chem. Soc. 76, 909, 1954.
- 32 - FERRARO, J.R.; KATZIN, L.I. E GIBSON, G. - J. Amer. Chem. Soc. 77, 327, 1955.
- 33 - SCHMEISSER, M. E KOEHLER, G. - Angew. Chem. 77, 456, 1965.
- 34 - CASELLATO, U.; VIGATO, P.A. E VIDALI, M. - Coord. Chem. Rev. 36, 183, 1981.
- 35 - UEKI, T.; ZALKIN, A. E TEMPLETON, D.H. - Acta Cryst. 20, 836, 1966.
- 36 - TAYLOR, J.C.; MUELLER, M.H. E HITTERMAN Acta Cryst. 20, 842, 1966.
- 37 - FERRARO, J.R. E WALKER, A. - J. Chem. Phys., 45, 550, 1966.
- 38 - ALVEY, P.J.; BAGNALL, K.W. E BROWN, D. - J. Chem. Soc. Dalton Trans., 21, 2326, 1973.

- 39 - ALVEY, P.J.; BAGNALL, K.W. ; LOPES, O.V. E BROWN, D. -
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 13, 1277, 1975.
- 40 - BAGNALL, K.W.; BROWN, D. ; JONES, P.S. E ROBINSON, P.
S. - J. Chem. Soc. 2531, 1964.
- 41 - BAGNALL, K.W. E LOPES, O.V. - J. Chem. Soc. Dalton
Trans., 14, 1409, 1975.
- 42 - RICKARD, C.E.F. E WOOLLARD, D.C. - Inorg. Nucl. Chem.
Lett. 14, 207, 1978.
- 43 - DU PREZZ, J.G.M. E VAN VUUREN; C.P.J. - J. Chem. Soc.
Dalton Trans. 1548, 1975.
- 44 - BAGNALL, K.W. E WAKERLEY, M.W. - J. Chem. Soc. Dalton
Trans. 889, 1974.
- 45 - ALCOCK, N.W.; BAGNALL, K.W. E HSIAN-YUN, W. - J. Chem.
Soc. Dalton Trans. 638, 1978.
- 46 - AL-DAHER, A.G.; BAGNALL, K.W. E PAYNE, G.F. - J. Less
Comm. Met., 115, 287, 1986.
- 47 - AL-DAHER; A.G.; BAGNALL, K.W.; FORSELLINI, E.; BENE-
TOLLO, F. E BOMBIERI, G. - J. Chem. Soc. Dalton
Trans. 615, 1986.
- 48 - ALAN, A.C. - Chem. Rev. 60, 115, 1960.
- 49 - KOGAN, V.A.; OSIPOV, O.A. E GARNOVSKII, A.D.-Russian
J. Inorg. Chem., 9, 272, 1964.
- 50 - GARNOVSKII, A.D.; OSIPOV, O.A.; ISMAILOV, K.M. E
CHIKINA, M.L. - Russ. J. Inorg. Chem. 12, 80, 1967.
- 51 - MOLODKIN, A, K.; IVANOVA, O.M. E KOZINA, L.E. - Russ.
J. Inorg. Chem. 13, 1192, 1968.
- 52 - SMITH, B.C. E WASSEF, M.A. - J. Chem. Soc. Inorg.

- Phys. Teor., 1817, 1968.
- 53 - FURMAN, N.H. - "Stand Methods of Chemical Analysis"
6^a ed. vol. 1, 1975.
- 54 - WILSON, C.L. E WILSON, D.W. - "Comprehensive Analytical Chemistry" vol.1, Elsevier Publishing Company, New York, 1962.
- 55 - BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H. E MENDHAM, J. - "ANALISE INORGÂNICA QUANTITATIVA", 4^a edição, Guanabara Dois, Cap. XI, 1981.
- 56 - COTTON, F.A.; FRANCIS, R. E HORROCKS, W.D. - J.Amer. Chem. Soc. 64, 1584, 1960.
- 57 - SAVANT, V.V. E PATEL, C.C. - J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2319, 1969.
- 58 - BIRADAR, N.S.; PATIL, M.D. E GONDAR, T.P. - J.Inorg. Nucl. Chem. 37, 1437, 1975.
- 59 - FERRARO, J.R.; WALKER, A. E HORROCKS, W.D. - Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1, 5, 1965.
- 60 - CATTALINI, L.; MICHELON, G.; PELIZZI, G. E MARAGONI, G. - J. Chem. Soc. Dalton Trans. 96, 96, 1979.
- 61 - KRISHNANMURTHY, V.N. E SOUNDARARAJAN, S. - J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 517, 1967.
- 62 - ZIPP, A.P. E MADAN, S. K. - Inorg. Chim. Acta, 22, 49, 1977.
- 63 - DRIESSEN-FLEUR, A.H.M. E GROENEVELD, W.L. - Inorg. Chim. Acta 7, 139, 1973.
- 64 - BALAKRISHNAM, P.V.; PATIL, S.K.; SHARMA, H.D. E VENKATASETTY, H.V. - Can. J. Chem. 43, 2052, 1965.
- 65 - KRISHNAN, V. E PATEL, C.C. - J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2601, 1964.

- 66 - ALVEY, P.J.; BAGNALL, K.W.; BROWN, D. E EDWARDS; J. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2308, 1973.
- 67 - SZMANT, H.H. - Inorganic Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1971.
- 68 - NAKAMOTO, K. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" Wiley Interscience, 2nd ed. New York, 1970.
- 69 - DAVIES, J.A. - Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 24, 115, 1981.
- 70 - BERNEY; C.W. E WEBER, J.H. - Inorg. Chem. 7, 283, 1968.
- 71 - FERRARO, J.R. E WALKER, A. - J. Chem. Phys. 42, 1273, 1965.
- 72 - WALKER, A. E FERRARO, J.R. - J. Chem. Phys. 43, 2689, 1965.
- 73 - GATEHOUSE, B.M.; LEVINGSTONE, S.E. E NGHOLM, J. Chem. Soc. 4222, 1957.
- 74 - ROSENTHAL, M.R. - J. Chem. Ed. 50, 331, 1973.
- 75 - LEVER, A.B.P. - Inorg. Chem. 4, 1042, 1965.
- 76 - FORSBERG, J.H.; KUBIK, T.M.; MOELLER, T. E GUCWA, K. - Inorg. Chem. 10, 2656, 1971.
- 77 - BULLOCK, J.I. - J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2257, 1967.
- 78 - CURTIS, N.F. E CURTIS, J.M. - Inorg. Chem. 4, 804, 1965.
- 79 - JOHNSON, G.J.G. E WALTON, R.A. Spectrochim. Acta 22, 1853, 1966.
- 80 - GEARY, W.L. Coord. Chem. Rev. 7, 81, 1971.

- 81 - WILLARD, H.H., MERRITT, L.L. E DEAN, J.A.Jr. - "Análise Instrumental", Fundação Calouste Gubenkian, Lisboa 4^a edição, 1965.
- 82 - AZAROF, L.V. E BURGER, M.S. - "The powder Metthod in x-ray criystalography" Mcgraw-H,U Book Co., New York 1958.
- 83 - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Inorganic, Pennsylvania, 1973.